

Gazéification de biomasse en lit fluidisé : étude phénoménologique de l'agglomération liée à la fusion des cendres

Michael Balland

▶ **To cite this version:**

Michael Balland. Gazéification de biomasse en lit fluidisé : étude phénoménologique de l'agglomération liée à la fusion des cendres. Alimentation et Nutrition. Université d'Orléans, 2016. Français. NNT : 2016ORLE2020 . tel-01407243

HAL Id: tel-01407243
https://theses.hal.science/tel-01407243

Submitted on 1 Dec 2016

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.

Centre Val de Loire UNIVERSITÉ

UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

UNIVERSITE D'ORLEANS

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

Laboratoire de Thermo-Conversion des Bio-ressources
CEA Grenoble, LITEN

THÈSE présentée par :

Michael BALLAND

soutenue le **28 janvier 2016**

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

Spécialité : Sciences et technologies industrielles

Gazéification de biomasse en lit fluidisé : Etude phénoménologique de l'agglomération liée à la fusion des cendres

THÈSE dirigée par :

Jacques POIRIER	Professeur, CEMHTI, Université d'Orléans
Karine FROMENT	Ingénieur de recherche, LTCB, CEA LITEN

RAPPORTEURS :

Hervé JEANMART	Professeur, iMMC, Université Catholique de Louvain
Yann ROGAUME	Professeur, LERMAB, Université de Lorraine

JURY :

Frédéric MARIAS	Professeur, LaTEP, Université de Pau, Président du jury
Hervé JEANMART	Professeur, iMMC, Université Catholique de Louvain
Yann ROGAUME	Professeur, LERMAB, Université de Lorraine
Mazen AL HADDAD	R&D Departement Manager, Leroux & Lotz Technologies
Béatrice DREVET	Ingénieur de recherche, INES
Karine FROMENT	Ingénieur de recherche, LTCB, CEA LITEN
Yilmaz KARA	Ingénieur de recherche, CRIGEN, ENGIE
Jacques POIRIER	Professeur, CEMHTI, Université d'Orléans

« Quand on plonge un corps dans une baignoire, le téléphone sonne. »

Pierre Desproges

Remerciements

Ces travaux de recherche ont été réalisés au sein de l'institut LITEN du Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives de Grenoble avec la collaboration et le soutien financier d'ENGIE.

Je remercie en premier lieu Serge Ravel, chef du Laboratoire des Technologies Biomasse, puis son successeur, Isabelle Pamart, chef du Laboratoire de Thermo-Conversion des Bio-ressources, pour m'avoir chaleureusement accueilli dans leur équipe et soutenu tout au long de ce travail.

Je tiens également à remercier Olivier Guerrini, chef de projets R&D au Centre de Recherche sur le Gaz et les Energies Nouvelles d'ENGIE, pour m'avoir introduit au sein du projet GAYA et pour m'avoir présenté les différents partenaires.

J'adresse mes vifs remerciements à Frédéric Marias, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure en Génie des Technologies Industrielles de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, pour avoir accepté la présidence de mon jury de thèse.

Je suis très sensible à l'honneur que m'ont fait Hervé Jeanmart, Professeur à l'Université Catholique de Louvain, et Yann Rogaume, Professeur à l'École Nationale Supérieure des Technologies et Industries du Bois de l'Université de Lorraine, en acceptant de juger mes travaux en qualité de rapporteurs. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma reconnaissance pour l'intérêt qu'ils ont porté à cette étude et la qualité de leurs remarques et de leurs questions lors de la soutenance.

De même, je remercie Béatrice Drevet, Ingénieur de recherche à l'Institut National de l'Energie Solaire, et Mazen Al Haddad, Responsable du département R&D du pôle thermique à Leroux & Lotz Technologies, d'avoir bien voulu faire partie de mon jury de thèse. Les échanges que nous avons eus le jour de la soutenance ont été passionnants et passionnés.

J'exprime ma plus profonde gratitude à Karine Froment, Ingénieur de recherche au Laboratoire de Thermo-Conversion des Bio-ressources, pour m'avoir proposé cet ambitieux sujet de thèse et pour le soutien constant qu'elle m'a témoigné durant ces trois années de thèse. Je suis très heureux d'avoir pu travailler et m'élever à ses côtés. Ses qualités humaines ont été particulièrement appréciables, spécialement dans les moments difficiles inhérents à tout travail de recherche. Je lui suis plus que reconnaissant pour tout ce qu'elle m'a transmis. Enfin, je la remercie pour l'encadrement exceptionnel de ce travail qui a bénéficié de ses nombreuses compétences dans le domaine. Nos échanges quotidiens (sérieux ou autres) vont laisser un vide.

J'exprime également toute ma gratitude à Jacques Poirier, Professeur à l'école d'ingénieur Polytech'Orléans de l'Université d'Orléans, pour son encadrement et sa contribution scientifique à ce travail. Sa connaissance du comportement des matériaux à haute température, ses qualités de communicant et son expérience de la recherche ont été plus que bénéfiques. C'est grâce à lui, et à nos discussions diverses et variées depuis ma première année de cycle supérieur, que l'idée de la thèse a progressivement germé pour finalement cristalliser. Pour tout cela, et pour son soutien indéfectible, je lui suis reconnaissant.

Enfin, j'exprime ma vive gratitude à Yilmaz Kara et Bernard Marchand, Ingénieurs de recherche au Centre de Recherche sur le Gaz et les Energies Nouvelles d'ENGIE, pour leurs encouragements, leur soutien chaleureux et leur expertise technique dans le vaste domaine qu'est celui des lits fluidisés. Nos différentes discussions m'ont ouvert aux problématiques et aux enjeux industriels et ont été l'occasion pour moi d'apporter un nouvel éclairage sur ma recherche. Je ne saurai oublier votre bonne humeur permanente

et nos échanges de qualité. Qu'ils soient également remerciés d'avoir pris le temps d'encadrer ce travail de thèse malgré un emploi du temps parfois très chargé (surtout à la fin, merci Yilmaz).

Je tiens à remercier particulièrement l'ensemble des personnes qui ont participé au comité de pilotage et au suivi de ce travail de thèse. Je remercie Gilles Ratel pour m'avoir accueilli à de multiples reprises dans son bureau (parfois très tard), pour nos discussions sans fin, son suivi quasi-quotidien de mon travail expérimental et bien entendu son sens de l'humour et sa bonne humeur. Je remercie Sylvie Valin pour sa profonde sympathie, ses encouragements et sa maitrise des procédés de gazéification à lit fluidisé. Nos « virées » en CT GAYA vont me manquer énormément. Je remercie aussi Françoise Defoort pour son investissement, sa rigueur et ses connaissances sur les aspects inorganiques et thermodynamiques. Qu'elle soit vivement remerciée pour son apport conséquent à ce travail, que ce soit pendant mon stage sous son aile ou pendant la thèse. Je remercie bien évidemment Jean-Marie Seiler, pour ses questions incisives, son flair et pour son sens de la rigueur scientifique et de la synthèse qui n'est plus un secret pour personne. « Le diable est dans les détails » ou encore « Les ordres de grandeur ! » sont les deux messages que je retiendrai volontiers de notre rencontre. Je remercie aussi Serge Ravel pour son aide dans la réalisation de l'essai LFHT, pour nos échanges emprunts d'humour et pour ses nombreuses histoires d'alpinisme. Enfin je remercie Bertrand Spindler, avec qui j'ai eu le plaisir d'échanger sur l'aspect modélisation au début de ma thèse, avant que la République ne l'appelle à sa fonction de Maire.

Je remercie également les techniciens des laboratoires LTCB et LPB qui ont fait en sorte de rendre ce travail possible. Je remercie tout particulièrement Julien Roussely, colocataire de bureau et partenaire de « galère », pour sa contribution immense, ses talents de technicien, son amitié et son soutien sans faille durant ces trois années. Je remercie aussi Snoop Tripoli pour ses mains de « méca-gicien », Jacques Guillaudeau pour ses conseils toujours avisés, Christèle Verne pour son aide et sa disponibilité, Seb Thierry pour son génie dans la mise en œuvre des gaz (que Mac Gyver veille sur toi), Philippe Pons de Vincent pour sa bonne volonté et pour son aide lors de l'essai LFHT, Boris Grangier pour ses sages connaissances dans le monde obscure de l'informatique et de l'acquisition/traitement des signaux, et enfin, Hélène Miller pour son sourire, son calme communicatif et tous les petits services qu'elle a pu me rendre.

Je tiens à remercier Rudy Michel et Judit Kaknics du laboratoire CEMHTI du CNRS d'Orléans sans qui les essais à « chaud » n'auraient pas été possibles. Qu'ils soient ici remerciés pour leur disponibilité, leurs conseils de qualité et leur sympathie. Ils ont contribué à rendre les séjours orléanais plus qu'agréables.

Je remercie aussi Claude Chabrol et Olivier Sicardi pour m'avoir formé à la réalisation d'analyse DRX ainsi que pour leur disponibilité tout au long de ce travail. Je remercie également Stéphane Genevrier pour m'avoir expliqué le fonctionnement du MEB et de la sonde EDX et aussi pour son aide dans les moments délicats. Je remercie enfin Maguelone Grateau pour sa gentillesse et pour m'avoir formé à l'utilisation de la salle de préparation métallographique ainsi que Jacky Bancillon pour m'avoir formé à l'utilisation de la presse à main.

J'adresse également mes remerciements aux personnes que j'ai pu rencontrer au cours des réunions du projet GAYA, ou autres, pour les discussions enrichissantes autour de mes résultats, en particulier Denilson Da Silva Perez, Guillain Mauviel, Mehrdji Hémati, Etienne Basset et Julien Blondeau.

Je remercie vivement l'ensemble des équipes des laboratoires LTCB et LPB pour leur accueil chaleureux et agréable ainsi que pour les inoubliables pauses café matinales et autres déjeuners à H3 (ou H1). Parmi ceux que je n'ai pas encore cité (et sans ordre particulier d'importance), je tiens à remercier Guillaume Boissonnet pour ses sujets de discussion inépuisables (et pour la zik), Thierry Chataing pour sa belle philosophie de vie, Thierry Melkior pour sa passion partagée de la Belgique, Marc Perez pour ses histoires de saxophoniste d'une autre époque, Pierre Castelli pour son humour et ses sujets de discussions parfois

(souvent) provocateurs (et tant mieux), Capucine Dupont pour sa sympathie et notre pseudo-projet d'entreprise avorté, Geert Haarlemmer pour nos échanges sur le pays des tulipes et des moulins, Marine Peyrot pour sa sympathie et sa sociabilité (et les cafés à moitié terminés), Muriel Marchand pour son sourire et son réconfort, Isabelle Pamart pour son amabilité, son appui et ses histoires de voltige à couper le souffle, Anne Roubaud pour ses conseils et sa bienveillance et enfin Christian Perret pour toutes nos pauses cancérogènes et nos conversations très variées (voir plus) au pied du 10.05. Je remercie également P-A Setier pour son rire communicatif, Marie Lesbre pour le dévouement et l'attention permanente dont elle faisait preuve lorsqu'elle était encore secrétaire du LTB et enfin Sarah Loraux pour son aide lors de la préparation de la soutenance.

J'associe à ces remerciements les « petites mains » de la science, qui comme moi, se sont succédées au laboratoire : Coco Porte et Jon Texier pour tous les plaisirs grenoblois que nous avons partagés ensemble, Max Deniel le rocker d'Aphrodite et amateur de zinc, Jojo Billaud que j'ai appris à connaitre bien trop tardivement, El-bibi Rodriguez et Lucia Jimenez pour m'avoir fait voir la vie en rouge-jaune, Romain Boigelot le camarade des pauses clopes et des soirées de pur Hasard, Céline Hognon pour l'aventure hambourgeoise que nous avons partagée et enfin Natacha Buclourt pour sa sensibilité et nos longues conversations sur fond de H1. Je tiens également à remercier Timothée Nocquet pour ses conseils, Lucio Defusco pour nos échanges mais aussi : Guillaume Gauthier, Emanuela Peduzzi, Chamseddine Guizani, Maïté Huron, Marion Huet, Clément Vanneste-Ibarcq, Maria Gonzalez, Nathalie Cuccaro et tant d'autres.

Je n'oublie pas de remercier les personnes en coulisse qui ont contribué à rendre mon séjour à Grenoble, cette « ville apaisée », inoubliable. Présents dans les meilleurs moments comme dans les plus difficiles, je tiens à remercier Lyly, Sim, Gonz, Junior, CB, Flo, Julia, Lamine, JS, Aurèl, Juliette, Raph et Xav. J'associe également à ces remerciements le crew orléanais, amis de la première heure, pour leurs nombreux témoignages de soutien durant la thèse, en particulier Kovacs, Ricard, Loulou, Inès et Soso.

Afin de n'oublier personne, j'adresse de sincères remerciements à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de la thèse ainsi qu'aux bons souvenirs que je garderai de ces trois années.

Enfin, j'associe à ces remerciements mes parents, mes frères, mes belles-sœurs et plus généralement ma famille, pour leur soutien durant ce voyage initiatique et périlleux qu'est la thèse.

Table des matières

Liste des figures xvii
Liste des tableaux xxiii
Définitions et nomenclatures xxvii

Introduction générale 1

Chapitre 1. Etat de l'art 7
Introduction 7
1. Ressources biomasse 9
1.1. Cendres à bas point de fusion 9
1.2. Caractérisation de la fusibilité des cendres 11
1.3. Propriétés des cendres liquides 14
2. Technologie de gazéification à lit fluidisé 17
2.1. Les réacteurs de gazéification 17
2.1.1. Gazéifieur à lit fluidisé bouillonnant 19
2.1.2. Gazéifieur à lit fluidisé circulant 19
2.1.3. Gazéifieur de type hybride 19
2.2. Hydrodynamique des lits fluidisés 19
2.2.1. Régime de fluidisation 19
2.2.2. Evolution de la perte de charge 21
2.2.3. Influence des caractéristiques du solide 23
2.2.4. Caractéristiques des lits fluidisés bouillonnants 23
3. Phénomènes d'agglomération et défluidisation 25
3.1. Phénomène d'agglomération 25
3.1.1. Description 25
3.1.2. Paramètres influents 26
3.1.2.1. Mouillage 27
3.1.2.2. Pont liquide inter-particulaire 28
3.1.2.3. Description de la croissance des ponts liquides par flux visqueux 30
3.2. Conséquences sur le procédé et défluidisation 31
3.3. Paramètres influents sur le procédé 32
3.3.1. Taux de formation du liquide dans le lit 32
3.3.2. Taux de présence du liquide dans le lit 32
3.3.3. Vitesse superficielle de fluidisation 33
3.3.4. Distribution granulométrique 33
3.3.5. Autres paramètres 33

4. Modélisation physique de l'agglomération et défluidisation....34
4.1. Formation d'agglomérats par collisions inter-particulaires....35
4.2. Durée de fonctionnement avant agglomération....37
4.3. Vitesse superficielle limite de fluidisation....40
4.4. Synthèse des modélisations....43
5. Méthode de gestion de l'agglomération....46
5.1. Conditions opératoires....46
5.2. Additifs chimiques et matériaux de lit....46
5.3. Ressource....47
5.4. Méthodes de détection....47
Conclusion....49

Chapitre 2. Demarche expérimentale et théorique....51
Introduction....51
1. Campagne expérimentale en matériaux simulants à température ambiante....53
1.1. Choix des liquides simulants et matériaux modèles de lit....53
1.1.1. Liquides simulants....53
1.1.2. Lit de particules de verre....55
1.1.2.1. Propriétés physiques des lits de verre....55
1.1.2.2. Distribution granulométrique et sphéricité des lits de verre....55
1.1.2.3. Vitesse minimale de fluidisation des lits de verre....57
1.1.2.4. Qualité du mouillage du solide....58
1.1. Maquette hydrodynamique froide....59
1.1.1. Description du dispositif de Lit Fluidisé Basse Température (LFBT)....59
1.1.2. Distributeur de gaz....61
1.1.3. Système d'humidification du gaz....62
1.1.4. Système d'injection du liquide dans le lit....63
1.2. Description de la procédure expérimentale....63
2. Campagne expérimentale en matériaux réels à haute température (700-1000°C)....65
2.1. Cendres à bas point de fusion et matériau de lit....65
2.1.1. Cendres de paille de blé....65
2.1.1.1. Méthode de préparation....65
2.1.1.2. Propriétés physico-chimiques des cendres....66
2.1.1.3. Fusibilité....67
2.1.1.4. Distribution granulométrique des cendres....73
2.1.2. Lit de carbure de silicium (SiC)....74
2.1.2.1. Propriétés physico-chimiques....74
2.1.2.2. Distribution granulométrique et sphéricité des particules....75

2.1.2.3. Vitesse minimale de fluidisation en température 76
2.2. Maquette hydrodynamique « chaude » de lit fluidisé 77
2.3. Description des essais 79
3. Essai de gazéification en biomasse 81
3.1. Biomasse et matériaux de lit 81
3.1.1. Paille de blé 81
3.1.2. Lit de carbure de silicium 82
3.2. Réacteur pilote de gazéification LFHT 82
3.3. Description de l'essai 84
3.3.1. Conditions opératoires 84
3.3.2. Déroulement 85
Conclusion 86

Chapitre 3. Résultats en matériaux simulants à « froid » 87
Introduction 87
1. Plan d'expérience 88
2. L'agglomération des matériaux simulants utilisés 90
2.1. Description du mécanisme d'agglomération 90
2.2. Influence de l'injection du liquide sur le mécanisme d'agglomération 91
2.3. Influence de l'évaporation de l'eau 91
3. Conséquence du liquide sur l'hydrodynamique du lit 92
3.1. Description générale (essai de référence) 92
3.2. Influence des conditions opératoires 96
3.2.1. Rapport de forme de la couche fluidisée (H/D) 96
3.2.2. Vitesse superficielle du gaz de fluidisation 98
3.2.3. Paramètres d'injection du liquide 101
3.2.4. Localisation de l'injecteur 102
3.3. Influence des caractéristiques du matériau de lit 103
3.3.1. Forme et distribution granulométrique (calcin de verre) 103
3.3.2. Mouillabilité du solide 104
4. Synthèse 106
Conclusion 108

Chapitre 4. Résultats expérimentaux à haute température 109
Introduction 109
1. Essais en matériaux réels 110
1.1. Plan d'expérience 110
1.2. Conséquences de la fusion des cendres sur le comportement hydrodynamique 112

1.2.1. Influence de la quantité de liquide 112
1.2.2. Influence de la procédure de mélange des cendres 117
1.2.3. Influence du temps de séjour 118
1.2.4. Influence de l'atmosphère 120
1.2.5. Influence des additifs 122
1.2.5.1. Dolomie ($(CaMg(CO_3)_2)$) 122
1.2.5.2. Kaolin ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) 124
1.3. Synthèse et interprétation 126
1.3.1. Influence des conditions opératoires 126
1.3.2. Influence des additifs anti-agglomération 128
2. Essai de gazéification à échelle pilote 129
2.1. Evolution des grandeurs mesurées au cours d'un essai 129
2.2. Analyse post-mortem du lit 134
2.2.1. Analyse stratigraphique 134
2.2.2. Analyse granulométrique des prélèvements de lit 136
2.3. Synthèse et interprétation 137
3. Comparaison des résultats pour les différentes études 139
Conclusion 140

Chapitre 5. Analyse phénoménologique 141
Introduction 141
1. Phénomène d'agglomération des particules de lit 142
1.1. Influence des propriétés du liquide 142
1.1.1. Mouillage 143
1.1.2. Force d'adhésion inter-particulaire 145
1.1.3. Résistance à la rupture des agglomérats 148
1.1.4. Conclusion 150
1.2. Conséquences sur les propriétés physiques du matériau de lit 150
1.2.1. Distribution granulométrique 150
1.2.2. Masse volumique 151
1.2.3. Changement de classe dans la classification de Geldart 152
1.3. Phénomènes physiques importants 153
2. Phénomène de défluidisation du lit 155
2.1. Mélange/ségrégation du lit 155
2.2. Renardage brutal 158
3. Prédiction des phénomènes d'agglomération / défluidisation 159
3.1. Revue critique des modélisations physiques issues de la littérature 159
3.2. Démarche de mise au point de critères prédictifs 160

3.2.1. Critère d'agglomération 160
3.2.2. Critère de défluidisation 160
3.3. Proposition d'une approche de modélisation de la défluidisation 162
Conclusion 168

Conclusion générale et perspectives 169

Annexes 175
Annexe A : Maquette hydrodynamique « froide » 175
Annexe B : Outil de calcul thermodynamique 177
Annexe C : Caractérisation physico-chimique des cendres de paille de blé 181
Annexe D : Analyse granulométrique 185
Annexe E : Vitesse minimale de fluidisation du lit de SiC à « chaud » 186
Annexe F : Répétabilité des essais à « froid » 187
Annexe G : Additifs minéraux anti-agglomération 188
Annexe H : Répétabilité des essais en matériaux réels à « chaud » 190

Références bibliographiques 191

Liste des figures

Figure 1. Domaine de puissance des technologies à lit fixe et lit fluidisé (Lamarche, 2011) 3

Figure 2. Exemples d'unité de gazéification à lit fluidisé à échelle industrielle : a) Senden, Allemagne (14 MW_{th}); b) Oberwart, Autriche (9 MW_{th}) et c) Göteborg, Suède (32 MW_{th}) 3

Figure 3. Teneur en cendres de plusieurs types de biomasse (en % massique de biomasse sèche). D'après la base de données Phyllis2 développée par (ECN, 2015) 4

Figure 4. Exemple d'évolution de la quantité de liquide au cours de la fusion des cendres 10

Figure 5. Températures caractéristiques déterminées lors d'un test de fusibilité des cendres 12

Figure 6. Types de réacteurs de gazéification : a) lit fluidisé bouillonnant ; b) lit fluidisé circulant ; c) lit fluidisé hybride ou double 18

Figure 7. Régime de fluidisation adapté de (Kunii, 1991) : a) régime fixe ; b) minimum de fluidisation ; c) régime bouillonnant ; d) régime turbulent ; e) régime rapide ou transporté 20

Figure 8. Evolution de la perte de charge dans la couche fluidisée en fonction de la vitesse superficielle de fluidisation adaptée de (Shakourzadeh, 2002) 22

Figure 9. Classification de Geldart adaptée de (Kunii, 1991) avec le diamètre moyen du lit particules solides d_p en abscisse et la différence entre la masse volumique du solide ρ_S et celle du gaz de fluidisation ρ_G en ordonnée. 23

Figure 10. Mouvement de circulation du solide dans un lit fluidisé bouillonnant adapté de (Kunii, 1991) : a) H/D<1, U_g faible ; b) H/D<1, U_g élevée ; c) H/D≈1, U_g élevée ; d) H/D>1, U_g élevée ; e) lit de grosses particules (catégorie D) 24

Figure 11. Mécanismes d'agglomération adaptés de (Visser, 2008) : a) « Melt induced » ; b) « Coating induced » 26

Figure 12. Mouillage d'une surface solide par une goutte de liquide 27

Figure 13. Agglomérat binaire formé par un pont liquide adapté de (Saleh, 2009) 29

Figure 14. Croissance d'un pont liquide par migration du liquide 30

Figure 15. Photographie d'un lit aggloméré après refroidissement et extraction du réacteur (Llorente, 2006) 32

Figure 16. Photographie d'un gros agglomérat (Chirone, 2006) 32

Figure 17. Représentation schématique de la collision inter-particulaire (Jen, 1980) 35

Figure 18. Schéma de l'agglomérat binaire considéré dans le modèle de (Lin, 2003) 38

Figure 19. Illustration du cas modélisé par (Tardos, 1985) 41

Figure 20. Schéma de l'approche expérimentale utilisée 52

Figure 21. Mouillage d'une surface solide par une goutte de liquide 53

Figure 22. Distribution granulométrique du lit de microbilles de verre (lit idéal) utilisé lors des essais à « froid » (le diamètre des particules correspond ici au diamètre de corde) 56

Figure 23. Distribution granulométrique du lit de calcin de verre (lit réel) utilisé lors des essais à « froid » (le diamètre des particules correspond ici au diamètre de corde) 56

Figure 24. Observation à la loupe binoculaire de quelques particules pour chacun des lots de poudre : a) lit « idéal » (microbilles de verre), b) lit « réel » (calcin de verre) 57

Figure 25. Détermination de la vitesse minimale de fluidisation des lits de verre (microbilles, calcin) à partir de la mesure de l'évolution de la perte de charge du lit en fonction de la vitesse superficielle du gaz de fluidisation (baisse progressive) 58

Figure 26. Photographie du dispositif LFBT 59

Figure 27. Schéma du dispositif expérimental LFBT 60

Figure 28. Distributeur de gaz à tuyères : a) photographie du distributeur (vue de dessus), b) photographie de quelques tuyères avec leur grille antifuite de solide, c) schéma des tuyères 62

Figure 29. Photographies des pastilles de cendres : a) Non recuites, b) Recuites à 750°C, c) Recuites à 850°C, d) Recuites à 1200°C 68

Figure 30. Evolution de la fraction de liquide dans les cendres à trois températures d'essais déduites par analyse MEB et analyse DRX 70

Figure 31. Evolution de la fraction de liquide calculée à l'équilibre thermodynamique (en % massique de cendres en phase condensée) 71

Figure 32. Comparaison des compositions du liquide oxyde calculées à l'équilibre thermodynamique et mesurées par sonde EDX (moyenne de plusisuers zone EDX) pour diffétentes températures de recuit : a) 750°C, b) 850°C 71

Figure 33. Evolution de la perte de masse des cendres en température : comparaison des valeurs mesurées et calculées à l'équilibre thermodynamique (en % massique de cendres) 72

Figure 34. Distribution granulométrique des cendres de paille de blé 73

Figure 35. Vitesse terminale de chute libre des particules de cendres en fonction de leur diamètre à 850°C 74

Figure 36. Distribution granulométrique du lit de SiC obtenue par analyse CAMSIZER....75

Figure 37. Grains de SiC observés à la loupe binoculaire....75

Figure 38. Vitesse minimale de fluidisation du lit de SiC en température : comparaison des valeurs mesurées et calculées à partir de la relation de (Thonglimp et al., 1984a) 76

Figure 39. Photographie de la maquette hydrodynamique « chaude » : a) Montage complet du dispositif, b) Vue du réacteur avec le four tubulaire ouvert....77

Figure 40. Schéma de fonctionnement de la maquette hydrodynamique « chaude » 78

Figure 41. Evolution de la masse de liquide calculée à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température pour 1 kg de biomasse. L'évolution de la fraction liquide dans les cendres est également représentée. 82

Figure 42. Photographie du réacteur LFHT (sans son calorifugeage)....83

Figure 43. Schéma de l'installation LFHT....83

Figure 44. Gros agglomérats de particules de verre : a) Observation à la loupe binoculaire, b) Photographie de plusieurs gros agglomérats 91

Figure 45. Evolution de la perte de charge du lit fluidisé, totale (ΔP_{LF}) et par section (ΔP_1, ΔP_2), en fonction du volume d'eau injecté (V_L) dans la couche de solide au cours de l'essai (essai de référence : H/D=1, $U_g=2U_{mf}$, microbilles de verre). NB : les flèches indiquent l'axe de lecture des unités de chaque paramètre étudié....92

Figure 46. Photographies du lit fluidisé : a) Gros agglomérats fluidisés, b) Gros agglomérats ségrégés au fond du lit, c) Renardage du lit (vue de dessus) d) Renardage du lit (vue en paroi) (la couleur bleu des agglomérats provient de l'utilisation de colorant)....94

Figure 47. Evolution de la fraction de vide moyenne du lit fluidisé en fonction du volume d'eau injecté 94

Figure 48. Photographie du lit à H/D=0,5 : amas de particules immobiles 96

Figure 49. Evolution de la perte de charge totale du lit fluidisé (ΔP_{LF}) en fonction du volume d'eau injecté (V_L) dans la couche de solide au cours de l'essai (H/D=0,5, $U_g=2U_{mf}$, microbilles de verre). NB : les flèches indiquent l'axe de lecture des unités de chaque paramètre étudié. 97

Figure 50. Evolution de la perte de charge du lit fluidisé, totale (ΔP_{LF}) et partielles (ΔP_1,ΔP_2, ΔP_3) en fonction du volume d'eau injecté (V_L) dans la couche de solide au cours de l'essai (H/D=1,5, $U_g=2U_{mf}$, microbilles de verre). NB : les flèches indiquent l'axe de lecture des unités de chaque paramètre étudié. 98

Figure 51. Evolution de la perte de charge du lit fluidisé totale (ΔP_{LF}) et partielles (ΔP_1,ΔP_2, ΔP_3) en fonction du volume d'eau injecté (V_L) dans la couche de solide au cours de l'essai (H/D=1, $U_g=4U_{mf}$, microbilles de verre). NB : les flèches indiquent l'axe de lecture des unités de chaque paramètre étudié. 100

Figure 52. Photographies du lit fluidisé à Ug=4Umf : a) sans eau, b) couche ségrégée de gros agglomérats, c) renardage 100

Figure 53. Localisation de l'injecteur en position « immergé » 102

Figure 54. Evolution de la perte de charge du lit fluidisé totale (ΔP_{LF}) en fonction du volume d'eau injecté (V_L) dans la couche de solide au cours de l'essai (H/D=1, $U_g/U_{mf}=2$, calcin de verre). NB : les flèches indiquent l'axe de lecture des unités de chaque paramètre étudié. 103

Figure 55. Evolution de la perte de charge du lit fluidisé, totale (ΔP_{LF}) et par section (ΔP_1, ΔP_2), en fonction du volume d'eau injecté (V_L) dans la couche de solide au cours de l'essai (essai mauvais mouillage : H/D=1, $U_g=2U_{mf}$, microbilles de verre). NB : les flèches indiquent l'axe de lecture des unités de chaque paramètre étudié. 105

Figure 56. Photographie de la surface du lit après disparition du bullage 105

Figure 57. Evolution de la perte de charge du lit fluidisé au cours du temps : a) sans cendres à 850°C, b) avec cendres (0,4 % massique de lit) à 750°C et 850°C († : mélange manuel du lit à l'aide d'une tige métallique, cette opération est réalisée lorsque la défluidisation complète du lit est visuellement observée) 112

Figure 58. Photographies du lit fluidisé : a) Renardage en surface, b) Renardage en paroi, c) Couche ségrégée avec présence de renardage, d) Particules de lit collées en paroi du réacteur. Ces observations ont été réalisées pour une température opératoire de 850°C avec de l'air comme gaz de fluidisation (H/D=0,6, $U_g \approx 2U_{mf}$, $m_{cendres}=0,3g$). 114

Figure 59. Composition chimique de la phase liquide obtenue par mesure MEB-EDX (moyenne de plusieurs zones EDX) et par calculs thermodynamiques : a) 750°C, b) 850°C.....114

Figure 60. Photographies d'agglomérats observés à la loupe binoculaire : a) petits agglomérats de quelques particules, b) petits agglomérats de quelques particules et gros agglomérats millimétriques 115

Figure 61. Photographies d'agglomérats observés en coupe transversale par MEB issus des essais en matériaux réels à « chaud » (fusion des cendres de paille de blé dans un lit de SiC). Observations réalisées en contraste de phase chimique.....115

Figure 62. Evolution de la fraction de phase liquide oxyde en fonction de la température calculée à l'équilibre thermodynamique dans des conditions représentatives des essais à « chaud » (en %massique) 116

Figure 63. Evolution de la perte de charge du lit fluidisé après introduction des cendres (0,2 %massique de lit) en régime fluidisé à 850°C († : mélange manuel du lit à l'aide d'une tige métallique) 118

Figure 64. Evolution de la perte de charge du lit fluidisé pour un temps de séjour de 180 min à 850°C († : mélange manuel du lit) 119

Figure 65. Composition chimique de la phase liquide obtenue par mesure MEB-EDX (moyenne de plusieurs zones EDX) et par calculs thermodynamiques pour différents temps de séjour : a) 60 min, b) 180 min 120

Figure 66. Evolution de la perte de charge du lit fluidisé sous atmosphère neutre à 850°C.....121

Figure 67. Composition chimique de la phase liquide obtenue par mesure MEB-EDX (moyenne de plusieurs zones EDX) et par calculs thermodynamiques en fonction de l'atmosphère : a) neutre (azote), b) oxydante (air).....121

Figure 68. Evolution de la perte de charge du lit fluidisé en présence de dolomie à 850°C 123

Figure 69. Composition chimique de la phase liquide obtenue par mesure MEB-EDX (moyenne de plusieurs zones EDX) avec et sans dolomie dans le lit.....123

Figure 70. Coupe transversale d'un agglomérat observé au MEB (observation en contraste de phase) pour l'essai avec ajout de dolomie : a) vue d'ensemble, b) vue rapprochée.....124

Figure 71. Evolution de la perte de charge du lit fluidisé en présence de kaolin à 850°C 125

Figure 72. Localisation des thermocouples dans le lit (coupe axisymétrique).....129

Figure 73. Evolution des paramètres de fonctionnement du lit fluidisé au cours de l'essai de gazéification 130

Figure 74. Coupes transversales d'agglomérats observés par MEB et provenant de l'essai de gazéification de paille de blé à échelle pilote dans un lit de SiC (observations réalisées en contraste de phase chimique). 133

Figure 75. Composition chimique de la phase liquide obtenue par mesure MEB-EDX (moyenne de plusieurs zones EDX) et par calculs thermodynamiques (pour une température de 850°C) 133

Figure 76. Estimation à l'équilibre thermodynamique de l'évolution de la fraction volumique de liquide dans le lit au cours du temps lors de l'essai de gazéification de paille de blé.....134

Figure 77. Observation de la surface du lit après essai : a) observation générale, b) observation rapprochée à l'aide d'un endoscope.....135

Figure 78. Représentation schématique de l'analyse stratigraphique du lit après essai.....135

Figure 79. Photographie de plusieurs gros blocs prélevés au fond du réacteur 135

Figure 80. Observation à la loupe binoculaire de petits agglomérats contenus dans les carottes de lit effectués après l'essai de gazéification de paille de blé à échelle pilote. 136

Figure 81. Comparaison de la distribution granulométrique des prélèvements de lit après l'essai de gazéification de paille de blé à échelle pilote par rapport à la granulométrie initiale du lit : a) Répartition en volume par classe granulométrique, b) Répartition en volume cumulé. 137

Figure 82. Mouillage d'une surface solide par une goutte de liquide.....143

Figure 83. Evolution de l'énergie d'adhésion liquide/solide W_a en fonction de l'angle contact θ pour différentes valeurs de d'énergie de surface liquide/vapeur σ_{LV} (eau, cendres liquides). L'énergie d'adhésion est calculée à partir de la relation de Young-Dupré. Les différents systèmes étudiés expérimentalement sont également représentés.....144

Figure 84. Agglomérat binaire formé par un pont liquide (adapté de (Saleh and Guigon, 2009)).....145

Figure 85. Evolution du nombre capillaire visqueux Ca_{vis} en fonction de la vitesse relative des particules U_0 pour l'eau et les cendres liquides. 146

Figure 86. Coupe transversale d'un agglomérat observé au MEB 147

Figure 87. Estimation des forces capillaires et visqueuses en fonction de la vitesse relative entre les particules de lit U_0 dans le cas d'un pont liquide constitué d'eau et de cendres liquides. Ces forces ont été estimées en se basant sur l'analyse morphologique des agglomérats formés au cours des essais. 147

Figure 88. Comparaison des forces de rupture et d'adhésion des ponts liquides inter-particulaires : a) Evolution des forces de traînée en fonction de la vitesse caractéristique du gaz pour différents diamètres d'agglomérats, b) Evolution des forces d'adhésion des ponts liquides (capillaire, visqueuse) en fonction de la vitesse relative entre les particules de lit dans le cas d'un pont liquide constitué d'eau ou de cendres liquides. 149

Figure 89. Evolution de la masse volumique apparente des agglomérats en fonction du taux de saturation de liquide de sa porosité inter-particulaire ε 152

Figure 90. Classification des poudres selon Geldart (chapitre 1, §2.2.3) avec : groupe A, particules fines ; groupe B, particules de taille moyenne ; groupe D, particules de taille importante et groupe C, particules cohésives. Le diamètre moyen des particules d_p (m) est représenté en abscisse. La différence entre la masse volumique du solide ρ_S (kg/m^3) et celle du gaz ρ_G (kg/m^3) est représentée en ordonnée 153

Figure 91. Estimation de la vitesse minimale de fluidisation en fonction du diamètre et de la masse volumique des particules de lit. Les vitesses minimales de fluidisation sont calculées à partir de la relation de (Thonglimp et al., 1984a) en considérant l'air comme gaz de fluidisation à la température de 850°C. 154

Figure 92. Evolution de la vitesse minimale du gaz nécessaire pour assurer un bon mélange de la couche dans le cas d'un mélange binaire des particules solides de diamètre 300 µm et 800 µm et dont la masse volumique est de 2500 kg/m^3. Ces vitesses sont calculées à l'aide de la corrélation de (Thonglimp, 1984b) pour les mélanges binaires avec de l'air comme gaz de fluidisation à la température de 20°C et à pression atmosphérique.....156

Figure 93. Estimation du diamètre moyen critique du lit en fonction de la vitesse superficielle du gaz de fluidisation et pour différentes masses volumiques apparentes des agglomérats. 157

Figure 94. Evolution de la fraction de liquide dans le lit en fonction du ratio U_g/U_{mf} d'après les mesures réalisées à « froid » et de l'estimation à partir de calculs thermodynamiques lors de l'essai de gazéification. La symétrie d'axe est représentée par la droite en trait pointillé de couleur grise. 161

Figure 95. Comparaison des durées de fonctionnement avant défluidisation complète du lit mesurées lors des essais à « froid » et lors de l'essai de gazéification de biomasse avec les durées calculées à l'aide du modèle développé dans cette étude. La symétrie d'axe est représentée par la ligne en trait pointillé. 165

Figure 96. Vue en coupe d'une tuyère (vis à tête hexagonal M8) 175

Figure 97. Evolution de l'humidité relative du gaz de fluidisation au cours du temps 176

Figure 98. Bilan initial de l'essai recuit à 850°C sous air pendant 6h avec une pastille de cendres de 0,7 g 178

Figure 99. Bilan initial de l'essai en matériaux réels à « chaud » à 850°C sous air pendant 60 min avec une masse de cendres de 0,3 g 179

Figure 100. Bilan initial de l'essai de gazéification de paille de blé établie pour une durée de fonctionnement de 1 h 180

Figure 101. Diffractogramme des cendres obtenues après combustion de la paille de blé à 400°C sous air 182

Figure 102. Extrait du rapport d'analyse de SOCOR pour la mesure des températures de fusibilité des cendres 183

Figure 103. Représentation schématique du diamètre de corde des particules pour une particule 185

Figure 104. Détermination de la vitesse minimale de fluidisation du lit de SiC en température à partir de la mesure de l'évolution de la perte de charge du lit en fonction de la vitesse superficielle du gaz de fluidisation (baisse progressive) 186

Figure 105. Essai E7 : Evolution de la perte de charge du lit fluidisé, totale (ΔP_{LF}) et par section (ΔP_1, ΔP_2), en fonction du volume d'eau injecté (V_L) dans la couche de solide au cours de l'essai (essai de référence : H/D=1, $U_g=2U_{mf}$, microbilles de verre). NB : les flèches indiquent l'axe de lecture des unités de chaque paramètre étudié. 187

Figure 106. Essai E8 : Evolution de la perte de charge du lit fluidisé, totale (ΔP_{LF}) et par section (ΔP_1, ΔP_2), en fonction du volume d'eau injecté (V_L) dans la couche de solide au cours de l'essai (essai de référence : H/D=1, $U_g=2U_{mf}$, microbilles de verre). NB : les flèches indiquent l'axe de lecture des unités de chaque paramètre étudié. 187

Figure 107. Distribution granulométrique du lot de dolomie utilisé lors des essais en matériaux réels à « chaud » (le diamètre des particules correspond ici au diamètre de corde).....189

Figure 108. Distribution granulométrique du lot de kaolin utilisé lors des essais en matériaux réels à « chaud » (le diamètre des particules correspond ici au diamètre de corde).....189

Figure 109. Evolution de la perte de charge du lit fluidisé après introduction des cendres (0,4 %massique de lit) en régime fluidisé à 850°C sous air pendant 60 min pour deux essais différents († : mélange manuel du lit à l'aide d'une tige métallique) 190

Liste des tableaux

Tableau 1. Réactions chimiques de gazéification majeures 2

Tableau 2. Teneur et composition chimique des cendres pour différentes biomasses. Les compositions chimiques sont données pour des analyses effectuées sur des cendres produites à 550°C. L'oxygène est obtenu par calcul. Les compositions chimiques sont normalisées à 100% (données internes au laboratoire non publiées). 9

Tableau 3. Température de fusion pour des composés inorganiques à base de potassium 11

Tableau 4. Domaine de validité du modèle empirique de (Liliedahl, 2011) 13

Tableau 5. Exemple d'indices d'agglomération issus de la littérature 14

Tableau 6. Propriétés de quelques composés à base d'alcalins et de SiO_2. Les valeurs de la masse volumique, ρ_L, de la viscosité, η_L, et de l'énergie de surface liquide/vapeur, σ_{LV}, sont données pour la température de fusion, T_F 15

Tableau 7. Propriétés de quelques mélanges de silicates liquides à base d'alcalins (en %massique). Les valeurs de la viscosité, η_L, sont données pour la température, T. (Vargas, 2001) 15

Tableau 8. Comparaison des réacteurs à lit fluidisé bouillonnant et circulant (Basu, 2006) 18

Tableau 9. Synthèse des modélisations du phénomène d'agglomération issues de la littérature 44

Tableau 10. Propriétés physiques des liquides simulants considérés pour les essais à « froid ». Les valeurs de la viscosité dynamique η_L, de l'énergie de surface liquide/vapeur σ_{LV} et de la masse volumique ρ_L sont données à la température de 20°C 54

Tableau 11. Propriétés physiques des solides utilisés comme matériau de lit pour les essais à « froid » 55

Tableau 12. Composition chimique élémentaire des cendres de paille de blé d'après les mesures SOCOR (exprimée en % massique des cendres). La teneur en oxygène est obtenue par différence afin de boucler à 100%. 66

Tableau 13. Nature des composés inorganiques cristallins identifiés dans les cendres de paille de blé par diffraction des rayons-X 67

Tableau 14. Températures caractéristiques de fusibilité des cendres de paille de blé (atmosphère oxydante) 67

Tableau 15. Composition chimique type du SiC (d'après les données fournisseur) 74

Tableau 16. Taux de cendres et composition chimique élémentaire des cendres pour la paille de blé utilisées lors de l'essai en gazéification et lors de l'étude en matériaux réels à « chaud » (oxygène obtenu par différence afin de boucler à 100%, n.m: non mesuré) 81

Tableau 17. Conditions nominales de fonctionnement du procédé lors de l'essai de gazéification à échelle pilote 85

Tableau 18. Grille des essais en matériaux simulants à basse température (20°C) avec : H/D, le ratio d'aspect du lit ; m_{solide}, la masse de matériau de lit ; U_g, la vitesse superficielle du gaz de fluidisation ; θ, l'angle de contact liquide/solide ; V_{inj}, le volume de liquide introduit par injection ; Q_{inj}, le débit d'injection de liquide ; Δt_{inj}, l'intervalle de temps entre deux injections successives ; injection, la localisation de l'injecteur. 89

Tableau 19. Estimation des caractéristiques des gros agglomérats formés par les gouttes d'eau. Le diamètre, d_{agglo}, et la masse volumique, ρ_{agglo}, sont des valeurs moyennes obtenues à partir de l'analyse d'une trentaine d'agglomérats. Les incertitudes sont données pour un intervalle de confiance de 95%. La composition volumique des agglomérats est normalisée à 100%. 91

Tableau 20. Caractéristiques du lit après défluidisation complète pour plusieurs essais de référence réalisés dans les mêmes conditions expérimentales (H/D=1, U_g=2U_{mf}, microbilles de verre). Le tableau présente la fraction volumique d'eau totale dans le lit (eau dans le lit), le volume de gros agglomérats (Ø>1 mm) retrouvés dans la couche (gros agglomérats dans le lit) et la répartition relative de l'eau totale dans le lit entre les gros et les petits agglomérats (Ø<1 mm). 95

Tableau 21. Influence du rapport de forme H/D sur les caractéristiques du lit après défluidisation complète. Le tableau présente la fraction volumique d'eau totale dans le lit (eau dans le lit), le volume de gros agglomérats retrouvés dans la couche (gros agglomérats dans le lit) et la répartition relative de l'eau totale dans le lit entre les gros et les petits agglomérats (U_g=2U_{mf}, microbilles de verre). 98

Tableau 22. Influence de la vitesse superficielle du gaz de fluidisation (U_g/U_{mf}) sur les caractéristiques du lit après défluidisation complète. Le tableau présente la fraction volumique d'eau totale dans le lit (eau dans le lit), le volume de gros agglomérats retrouvés dans la couche (gros agglomérats dans le lit) et la répartition relative de l'eau totale dans le lit entre les gros et les petits agglomérats. 100

Tableau 23. Influence des paramètres d'injection de l'eau dans le lit sur les caractéristiques du lit après défluidisation complète. Le tableau présente la fraction volumique d'eau totale dans le lit (eau dans le lit), le volume de gros agglomérats retrouvés dans la couche (gros agglomérats dans le lit) et la répartition relative de l'eau totale dans le lit entre les gros et les petits agglomérats. 101

Tableau 24. Influence de la localisation de l'injecteur sur les caractéristiques du lit après défluidisation complète. Le tableau présente la fraction volumique d'eau totale dans le lit (eau dans le lit), le volume de gros agglomérats retrouvés dans la couche (gros agglomérats dans le lit) et la répartition relative de l'eau totale dans le lit entre les gros et les petits agglomérats. 102

Tableau 25. Influence de la nature du matériau de lit. Le tableau présente la fraction volumique d'eau totale dans le lit (eau dans le lit), le volume de gros agglomérats retrouvés dans la couche (gros agglomérats dans le lit) et la répartition relative de l'eau totale dans le lit entre les gros et les petits agglomérats. 104

Tableau 26. Grille des essais à « chaud » avec : H/D, ratio d'aspect du lit ; m_S, la masse de matériau de lit ; $m_{cendres}$, la masse de cendres ; U_g la vitesse superficielle du gaz de fluidisation ; U_g/U_{mf} le ratio entre la vitesse superficielle du gaz de fluidisation U_g et la vitesse minimale de fluidisation Umf et $m_{additif}$, la masse d'additifs. 111

Tableau 27. Taux d'agglomération en fonction de la température d'essai 115

Tableau 28. Taux d'agglomération en fonction du protocole d'introduction des cendres à 850°C 118

Tableau 29. Taux d'agglomération en fonction du temps de séjour à 850°C 119

Tableau 30. Taux d'agglomération en fonction de la nature de l'atmosphère à 850°C 121

Tableau 31. Taux d'agglomération avec et sans dolomie à 850°C 124

Tableau 32. Taux d'agglomération avec et sans kaolin à 850°C 125

Tableau 33. Récapitulatif des différentes études expérimentales réalisées 141

Tableau 34. Propriétés des liquides étudiés au cours des différentes études expérimentales avec η_L la viscosité dynamique du liquide, σ_{LV} l'énergiede surface liquide/gaz et ρ_L la masse volumique du liquide. Les ordres de grandeur pour les liquides silicates et sels fondus sont donnés dans le domaine de températures étudiée 700 – 1000°C (voir chapitre 1, §1.3) 143

Tableau 35. Comparaison des valeurs d'énergie de surface liquide/vapeur σ_{LV}, d'angle de contact θ et d'énergie d'adhésion liquide/solide W_a pour les différents systèmes étudiés expérimentalement. 144

Tableau 36. Paramètres utilisés pour calculées la durée de fonctionnement avant défluidisation complète du lit t_{op}^{def} lors des essais à « froid » et lors de l'essai de gazéification de paille de blé avec : ρ_S, la masse volumique du solide ; ρ_L, la masse volumique du liquide ; m_s, la masse de matériau de lit ; U_g, la vitesse

superficielle du gaz de fluidisation ; U_{mf}, la vitesse minimale de fluidisation ; $\tau_{cendres}$, le taux de cendres de la ressource ; $\chi_L(T_{op})$, la fraction massique de liquide formée à partir des cendres à la température opératoire T_{op} ; $Q_{biomasse}$, le débit d'alimentation de biomasse de l'unité. Les données associées à un exemple d'application pour une installation hypothétique de petite taille sont également présentées. 167

Tableau 37. Caractéristiques des tuyères du distributeur de gaz 175

Tableau 38. Données techniques relatives aux instruments utilisés 175

Tableau 39. Comparaison des composés solides identifiés par DRX avec ceux prédits à l'équilibre thermodynamique pour les recuites sous air pendant 6h à 750°C, 850°C et 1200°C. 184

Tableau 40. Composition chimique en % massique par élément de la dolomie et du kaolin estimée par MEB-EDX. 188

Définitions et nomenclatures

Définition

MEB	Microscopie Electronique à Balayage ;
DRX	Diffraction des Rayons-X ;
EDX	Energy Dispersive X-ray ;
HR	Humidité relative ;
CEA	Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives ;
CNR	Centre National de la Recherche Scientifique ;
PE	Pleine échelle
Fluidisation	Mise en suspension de particules solides dans un courant fluide ascendant ;
Agglomérat	Ensemble de particules solides agglomérées ;
Lit	Couche de particules solides, généralement peu épaisse ;
Température de fusion	Température à laquelle un corps pur passe d'un état solide à un état liquide ;
Solidus	Sur un diagramme d'équilibre thermodynamique, le lieu des points de température/composition dans un système à la température au-dessus de laquelle les phases solide et liquide sont en équilibres et en dessous de laquelle le système est complètement solide ;
Liquidus	Sur un diagramme d'équilibre thermodynamique, le lieu des points de température/composition représentant le maximum de solubilité de la phase solide dans la phase liquide. Au-delà de la température de liquidus, le système est complètement liquide ;
Fusibilité	Capacité d'un matériau à former une ou plusieurs phases liquides sous l'effet de la chaleur ;

Nomenclature

T	Température	°C
ρ	Masse volumique	kg/m^3
σ	Energie de surface	J/m^2
η	Viscosité dynamique	Pa.s
U_g	Vitesse superficielle du gaz de fluidisation	m/s
Re	Nombre de Reynolds	-
d_p	diamètre moyen des particules de lit	m
Ga	Nombre d'Archimède	-
U_t	Vitesse terminale de chute	m/s
U_{mf}	Vitesse minimale de fluidisation	m/s
ΔP	Perte de charge	Pa
H	Hauteur	M
ε	Taux de vide ou porosité	-
Φ_p	Sphéricité des particules	-
A	Section droite du lit	m^2
W_a	Energie d'adhésion du liquide sur le solide	J/m^2
θ	Angle de contact	°
U_0	Vitesse relative entre les particules	m/s
a	Distance de séparation inter-particulaire	m
ψ	Angle de remplissage du liquide	°
Ω	Contrainte mécanique	Pa

r_1	Rayon de courbure méridionale de l'interface liquide/gaz	m
r_2	Rayon du cou du pont liquide	m
m	Masse	kg
U	Vitesse	m/s
E_K	Energie cinétique	J
E_{visq}	Energie dissipée par effet visqueux	J
E_{cap}	Energie dissipée par effet capillaire	J
δ	Epaisseur du film liquide homogène en surface des particules	m
St_v	Nombre de Stokes visqueux	-
ξ	Coefficient de restitution	-
h_a	Hauteur caractéristique des aspérités de surface	m
t	Durée	min
t_{def}	Durée de fonctionnement avant agglomération/défluidisation	s
χ_L	Fraction de liquide dans les cendres	% massique
$\tau_{cendres}$	Taux de cendres sur biomasse sèche	% massique
D, Ø	Diamètre	m
Φ_b	Facteur de forme des bulles de gaz	-
ν	Coefficient de Poisson	-
G	Module de cisaillement	Pa
ΔP_∞	Perte de charge du lit fluidisé théorique	Pa
g	Accélération de pesanteur	9,81 m/s^2
ΔP_C	Dépression capillaire	Pa
Ca_{vis}	Nombre capillaire visqueux	-
F^S_{pont}	Force d'attraction statique d'un pont liquide	$kg.m/s^2$
F^V_{pont}	Force d'attraction dynamique d'un pont liquide	$kg.m/s^2$
$Q_{biomasse}$	Débit massique d'alimentation en biomasse	kg/s
H/D	Facteur de forme du lit fluidisé	-
$\tau^{critique}_L$	Fraction critique de liquide dans le lit à la défluidisation complète	% volumique
Q_L	Débit de formation des cendres liquides	m^3/h
V	Volume	m^3
t_{op}	Durée de fonctionnement	h
t^{def}_{op}	Durée de fonctionnement avant défluidisation complète	h
$T_{rosé}$	Température de rosé du gaz	°C

Indices

L	Liquide
S	Solide
g ou G	Gaz
F	Fusion
L/V	Liquide/vapeur
L/S	Liquide/solide
S/V	Solide/Vapeur
agglo	Agglomération
p	Particule
def	Défluidisation
LF	Lit fluidisé
mf	Minimum de fluidisation
inj	Injection

Introduction générale

La biomasse est considérée comme l'une des plus importantes sources d'énergies renouvelables dans le monde. Elle représentait à elle seule environ 12 % des ressources de la consommation énergétique mondiale en 2012 (IEA, 2014). On désigne par biomasse l'ensemble des matières organiques accessibles sur une base renouvelable et durable. La valorisation énergétique de la biomasse peut se faire sous diverses formes. Elle peut être utilisée pour produire de la chaleur, de l'électricité ou encore des biocarburants gazeux et liquides comme vecteur énergétique au sens large (méthane de synthèse, méthanol, DME…). En Europe, elle constitue l'une des voies importantes choisie par l'Union Européenne, et notamment la France, pour limiter la dépendance aux énergies fossiles (pétrole, gaz naturel, charbon) et lutter contre le réchauffement climatique (réduction des émissions de CO_2) (ADEME, 2013). En France, près de 60 % de l'énergie renouvelable produite (environ 9,6 MTep) provient de la biomasse (principalement sous forme de chaleur) et atteindra selon les prévisions, 17,1 MTep en 2020.

Les ressources biomasses mobilisables peuvent se regrouper en plusieurs catégories, selon leur origine et leur composition élémentaire, en particulier leur taux et nature des cendres qu'elles contiennent, qui peuvent avoir une influence sur le procédé de conversion utilisé. Ainsi, il est possible de définir six catégories distinctes de ressources :

- Le bois d'une manière générale (chêne, pin, épicéa…) ;
- Les sous-produits du bois : ils recouvrent l'ensemble des déchets produits par l'exploitation forestière (rémanents, écorces, sciure…) et par l'industrie de transformation du bois (scierie, menuiseries, ébénisteries…) ;
- Les sous-produits agricoles : ils regroupent l'ensemble des déchets produits par l'agriculture (paille, bagasse…) ;
- Les cultures énergétiques dédiées telles que les taillis à courte rotation (dits TCR : saules, triticale, miscanthus…) ou à très courte rotation (dits TTCR : peuplier…) ;
- Les résidus de l'industrie agroalimentaire (marc de raisin et de café, pulpes et pépins…) et certains résidus industriels tels que les boues issues de l'industrie du papier (liqueur noire) ;
- Les résidus organiques : ils recouvrent aussi bien les déchets urbains (boues d'épuration, ordures ménagères, CSR…) que les effluents animaliers ou agricoles.

La valorisation énergétique de la biomasse peut être réalisée selon deux grandes « familles » de procédés que sont la voie biologique, aussi appelée voie humide, et la voie thermochimique, aussi appelée voie sèche. La voie biologique est essentiellement dédiée à la production de biogaz (mélange majoritaire de CH_4 et de CO_2) par méthanisation (digestion anaérobique) ainsi qu'à la production d'huiles ou d'alcools par fermentation. Pour ces technologies, la transformation de la biomasse se déroule à des températures modérées (20 °C à 70 °C). La voie thermochimique exploite des transformations à haute température (500 °C à 1500 °C) et éventuellement à haute pression (jusqu'à 80 bar). Elle regroupe les technologies de combustion, de pyrolyse et de gazéification. La combustion permet de produire de la chaleur et/ou de l'électricité (cogénération) par oxydation complète de la ressource, en présence généralement d'un excès d'air. La pyrolyse correspond à la dévolatilisation de la biomasse sous l'action de la chaleur en atmosphère neutre. Elle conduit à la production d'un solide carboné (char), d'une huile (goudrons) et d'un gaz (mélange de CO, H_2, CO_2, CH_4…) combustible. Enfin, la gazéification permet de produire un gaz composé majoritairement de CO, H_2 et CH_4, appelé syngaz ou gaz de synthèse, par oxydation partielle de la biomasse en présence d'un agent de gazéification (vapeur d'eau ou défaut d'air). Ce gaz, après épuration, peut ensuite être valorisé par différentes synthèses en bioproduits liquides (biodiesels, méthanol, DME…), en gaz naturel de synthèse (bio-SNG), ou être brulé pour cogénérer chaleur et électricité.

Le contexte de notre étude est celui de la valorisation énergétique de la biomasse impliquant la technologie de gazéification pour une gamme de températures comprises entre 700°C et 1000°C. La gazéification de la ressource inclut une série de réactions chimiques endothermiques complexes dont les quatre réactions principales sont données dans le Tableau 1 suivant.

Type de réaction	Réaction
Réaction de gaz à l'eau	$C_{(s)} + H_2O_{(g)} \rightarrow H_{2(g)} + CO_{(g)}$
Réaction de Boudouard	$CO_{2(g)} + C_{(s)} \rightarrow 2CO_{(g)}$
Réaction de Shift	$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + H_{2(g)}$
Réaction de méthanation	$C_{(s)} + 2H_{2(g)} \rightarrow CH_{4(g)}$

Tableau 1. Réactions chimiques de gazéification majeures

L'apport de l'énergie nécessaire aux réactions de gazéification dépend du type de procédé utilisé. Pour les procédés autothermiques, cette énergie provient de la combustion partielle de la biomasse (réaction exothermique). Dans ce cas, une quantité sous-stœchiométrique d'oxydant est indispensable, comme par exemple de l'oxygène. C'est le cas de la plupart des procédés industriels. Dans les procédés allothermiques, l'énergie nécessaire à la gazéification est apportée par une source externe comme par exemple de l'électricité ou des réactifs autres que l'oxygène (syngaz, hydrogène, méthane…). Ce mode de fonctionnement est en général celui qui est adopté en laboratoire.

Deux types de technologies de gazéification peuvent être utilisés dans la gamme de températures étudiées (700°C à 1000°C) : les réacteurs à lit fixe et les réacteurs à lit fluidisé. Le choix de la technologie dépend avant tout de l'adéquation entre la ressource, le dimensionnement des installations et la valorisation finale du syngaz produit.

Les réacteurs à lit fixe sont généralement adaptés à des installations de taille relativement petite (<1,5 MW_{th}) (Figure 1). Ils sont simples de construction, mais leur principal inconvénient est la difficulté de changement d'échelle (difficulté à maintenir des réactions homogènes dans le lit). Les lits fixes sont principalement utilisés pour produire de la chaleur et de l'électricité (cogénération). Avec cette technologie, l'agent de gazéification (vapeur d'eau, air) circule à travers un lit fixe composé de particules de biomasse. Il existe plusieurs types de réacteurs à lit fixe en fonction de la direction d'écoulement des gaz et du solide. On distingue ainsi des réacteurs à lit fixe à tirage descendant ou co-courant, à tirage ascendant ou contre-courant et à tirage croisé ou transversal.

Les réacteurs à lit fluidisé, auxquels nous nous intéresserons plus particulièrement, sont adaptés à des installations de taille plus importante (de 1 MW_{th} jusqu'à 100 MW_{th}) (Figure 2). Ils se basent sur une technologie robuste et permettent d'accéder à une gamme d'application beaucoup plus large (chaleur, électricité, bio-SNG, biocarburants liquides, chimie verte...). Avec cette technologie, la biomasse est gazéifiée dans un lit de particules solides fluidisées par l'agent de gazéification. Il existe deux types de réacteurs à lit fluidisé en fonction du régime hydrodynamique utilisé. On distingue ainsi les réacteurs à lit fluidisé bouillonnant, ou dense, et à lit fluidisé circulant. Plusieurs unités industrielles sont déjà opérationnelles et fonctionnent à raison de 7500 h/an depuis 2002-2005. On pourra par exemple citer les installations de Senden en Allemagne (14 MW_{th}) (Figure 2a), d'Oberwart en Autriche (9 MW_{th}) (Figure 2b) ou encore de Göteborg en Suède (32 MW_{th}) (Figure 2c).

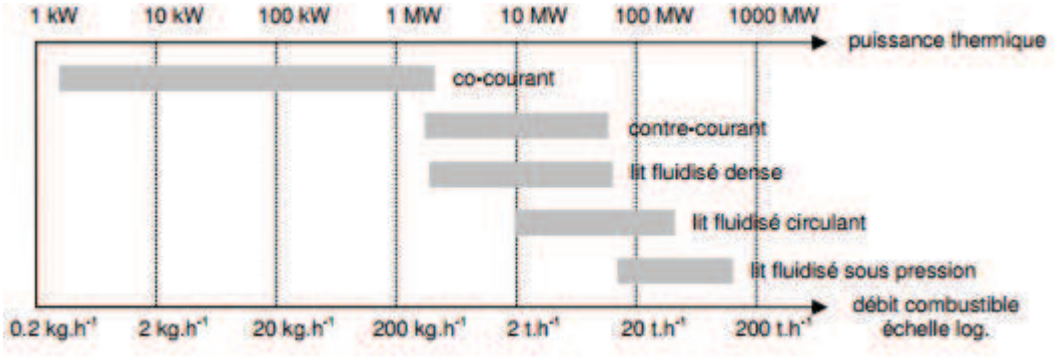


Figure 1. Domaine de puissance des technologies à lit fixe et lit fluidisé (Lamarche, 2011)



a) **b)** **c)**

Figure 2. Exemples d'unité de gazéification à lit fluidisé à échelle industrielle : a) Senden, Allemagne (14 MW_{th}); b) Oberwart, Autriche (9 MW_{th}) et c) Göteborg, Suède (32 MW_{th})

Comme pour les autres technologies, la gazéification en lit fluidisé présente des verrous technologiques ayant un impact sur les coûts opératoires de production du syngaz :

- En fonctionnement, la fluidisation du lit peut conduire à l'érosion et à une dégradation importante des installations, impliquant des arrêts de maintenance couteux, en particulier dans le cas des lits fluidisés circulants ;
- Par ailleurs, la gamme de températures opératoires implique la formation de goudrons dans le syngaz avec des teneurs plus ou moins significatives (de l'ordre de 10 à 20 g/Nm^3). Le syngaz produit nécessite ainsi une étape de nettoyage complexe et coûteuse avant de pouvoir être utilisé.
- Enfin, une difficulté importante est liée à la présence de matières minérales, aussi appelés matières inorganiques, contenues dans les cendres de la biomasse. Les cendres constituent la matière minérale résiduelle obtenue après thermo-conversion de la ressource. Elle peut conduire à l'agglomération des matériaux de lit.

La Figure 3 présente la teneur en cendres moyenne pour différentes biomasses (en % massique de biomasse sèche). Celle du charbon est donnée à titre comparatif. La teneur en cendres peut être très variable en fonction du type de biomasse utilisée, mais aussi selon le lieu de récolte et le mode de collecte. Elle est très faible dans le cas du bois (<1,5%), modérée dans le cas des résidus agricoles ou des cultures énergétiques (<10 %, herbes, plantes) et peut être très importante dans le cas des boues d'épuration ou encore des déchets municipaux (<50 %).

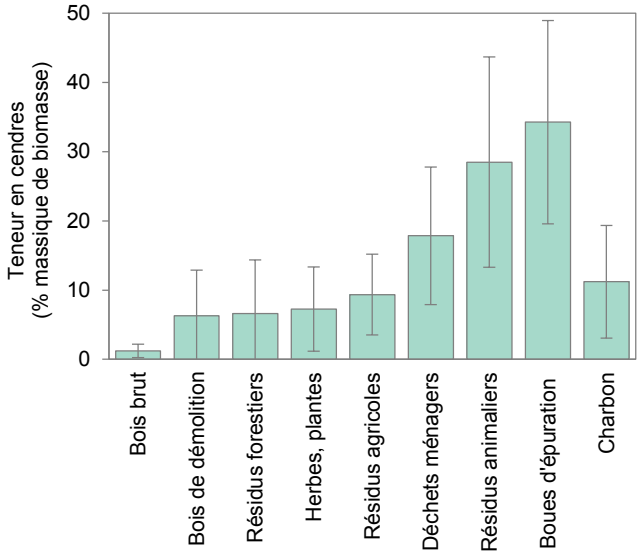


Figure 3. Teneur en cendres de plusieurs types de biomasse (en % massique de biomasse sèche). D'après la base de données Phyllis2 développée par (ECN, 2015)

En gazéification, la présence de ces espèces inorganiques peut conduire à la formation d'aérosols à l'origine d'une pollution du syngaz et d'une corrosion significative des parties métalliques de l'installation. Ces espèces inorganiques peuvent également interagir et former en partie des phases liquides capables de « coller » les particules solides de lit entre elles et conduire à la formation d'agglomérats. Ce phénomène d'agglomération du lit liée à la fusion des cendres entraine des dégradations du comportement hydrodynamique du réacteur à l'origine d'une baisse des rendements de production en syngaz et à terme, conduit au « blocage » de l'unité. Cette opération implique un arrêt coûteux et long réduisant la disponibilité et la rentabilité du procédé. Dans le futur, la rentabilisation de ce type de procédé impliquera forcement l'utilisation de ressources de moins en moins chères, et donc de plus en plus chargées en cendres, qui entrainera de fait une augmentation des risques de fusibilité.

L'étude décrite dans ce manuscrit porte sur le phénomène d'agglomération du lit liée à la fusion des cendres en réacteur à lit fluidisé bouillonnant à pression atmosphérique. L'objectif est d'améliorer la compréhension phénoménologique afin d'être capable de prédire et d'anticiper son occurrence à échelle industrielle. Ces travaux s'inscrivent partiellement dans le cadre du projet GAYA (production de biométhane de 2ème génération à partir de la gazéification de biomasse), coordonné par ENGIE et soutenu par l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie).

Les travaux réalisés s'articuleront de la manière suivante :

Le chapitre 1 présentera l'état de l'art sur le phénomène d'agglomération en lit fluidisé et permettra de définir plus en détails les objectifs de cette étude. Ce chapitre décrira les différents aspects du phénomène d'agglomération, des interactions physico-chimiques entre les cendres jusqu'au principe de fonctionnement des technologies à lit fluidisé. Il permettra également de faire l'inventaire des moyens actuels pour détecter et prévenir l'agglomération (méthode de mesure, modélisation physique…), ainsi que les stratégies actuellement employées pour en diminuer la fréquence.

Le chapitre 2 exposera la démarche expérimentale employée lors de cette étude ainsi que les trois dispositifs expérimentaux à lit fluidisé utilisés pour analyser le phénomène d'agglomération. Chacun de ces dispositifs fonctionne avec des conditions expérimentales (températures, matériaux) et des échelles différentes. Deux études ont été conduites à échelle laboratoire : la première a été réalisée à l'aide de matériaux simulants à « froid » (20°C) tandis que la seconde étude met en jeu des matériaux réels à

« chaud » (700 – 1000°C). Enfin, la dernière partie consiste en un essai de gazéification de biomasse de paille à 800°C à échelle pilote.

Les chapitres 3 et 4 présenteront respectivement les différents résultats obtenus lors de l'étude en matériaux simulants « à froid », puis ceux obtenus lors des essais à haute température (étude en matériaux réels à « chaud » et essai de gazéification).

Enfin, le chapitre 5 permettra d'analyser les différents phénomènes associés au phénomène d'agglomération du lit à partir de la mise en relation des résultats issus des différentes études expérimentales ainsi que ceux issus de la littérature. Les paramètres physiques majeurs et les conséquences de l'agglomération sur le comportement hydrodynamique du lit seront discutés et une approche de modélisation prédictive sera proposée.

Les résultats de ce travail seront présentés en conclusion.

Chapitre 1. Etat de l'art

Introduction

L'agglomération du lit liée aux cendres constitue un risque opérationnel majeur au cours de la conversion thermochimique de biomasse dans un réacteur à lit fluidisé (Bartels, 2008). Lorsque ce phénomène survient, les particules de lit adhèrent les unes aux autres et conduisent à l'apparition d'agglomérats. Le comportement hydrodynamique du lit se trouve alors fortement dégradé. Ce processus n'est souvent pas détecté avant la défluidisation soudaine, et aboutit la plupart du temps à un arrêt accidentel et coûteux de l'installation. Les phénomènes d'agglomération et de défluidisation des réacteurs pénalisent ainsi fortement les procédés à lit fluidisé (arrêt à « froid » de l'unité, remplacement de l'inventaire du lit ….). Un simple arrêt et redémarrage conduit à une indisponibilité d'au moins une semaine, soit une baisse de production *a minima* de 3% sur une année complète de fonctionnement (sur une base de 7500 h).

Le phénomène d'agglomération est directement lié à la fusibilité des cendres de la biomasse et à la quantité de liquide formée. Parmi le panel des biomasses exploitables, certaines ressources sont connues pour former des cendres à bas point de fusion (inférieur à 1000°C), capable de former une phase liquide dans les conditions normales de fonctionnement. Malheureusement, ces biomasses sont celles qui présentent également un fort intérêt économique car à bas coût et présentes en quantité importante. L'agglomération du lit peut également parfois résulter de phénomènes secondaires tels que du frittage en phase solide par exemple (Bartels, 2008).

La fusibilité des cendres dépend de leur composition chimique élémentaire et de la nature des composés inorganiques qu'elles contiennent. La nature de l'atmosphère (combustion, gazéification) et le matériau de lit peuvent également influencer la fusion des cendres. Les cendres de biomasse possèdent un large spectre en composition et en quantité, très variable en fonction du type de ressource, de la provenance géographique, de l'usage d'engrais et de la présence éventuelle de polluants minéraux externes (sable, terre…) (Vassilev, 2013). Elles sont composées majoritairement des éléments inorganiques suivants : Si, Ca, Mg, K, Na, P, Fe, et Al, ainsi que divers métaux à l'état de trace (Zn, Mn…). Les cendres peuvent également contenir les éléments Cl ou S, bien qu'en gazéification ces éléments soient majoritairement volatilisés (Froment, 2013). Les composés inorganiques formés à partir de ces éléments sont très variables et se trouvent principalement sous différentes formes oxydées. On peut ainsi trouver : des oxydes, des hydroxydes, des silicates, des carbonates, des sulfates, des phosphates ou bien encore des chlorures ou des sulfites (Vassilev, 2013).

La problématique d'agglomération du lit au cours de la conversion thermochimique de biomasse a fait l'objet de nombreux travaux dans la littérature. La plupart d'entre eux s'attachent à comprendre les processus physico-chimiques qui aboutissent à la formation d'agglomérats. L'étude des mécanismes globaux et des conséquences de l'agglomération sur l'hydrodynamique est en revanche peu abordée en dehors de quelques tentatives de modélisations physiques. Diverses stratégies de gestion ont par ailleurs été mises au point en vue de retarder ou réduire l'agglomération. Celles-ci se basent par exemple sur l'utilisation d'additifs minéraux anti-agglomération ou sur le soutirage partiel du lit en fonctionnement.

Ce premier chapitre a pour objectif de dresser un état de l'art des connaissances actuelles concernant le phénomène d'agglomération et de défluidisation lié à la fusion des cendres de biomasse. Les thématiques suivantes sont ainsi abordées :

- Caractéristiques de fusibilité des cendres de biomasse ;
- Présentation et principe de fonctionnement des réacteurs à lit fluidisé ;
- Description des processus d'agglomération, de défluidisation du lit et modélisation physique de ces phénomènes ;
- Panorama des stratégies de gestion de l'agglomération en lit fluidisé.

1. Ressources biomasse

1.1. Cendres à bas point de fusion

Au cours de leur gazéification, certaines ressources ont la particularité de former des cendres à bas point fusion, c'est-à-dire capables de fondre et de former une phase liquide dans la gamme de température opératoire visée (700-1000°C). Ces cendres sont caractérisées par une composition chimique riche en alcalins (potassium majoritairement et plus rarement sodium) (Van der Drift, 1999). Parmi ces ressources, il est possible de citer les déchets agricoles (paille de blé, d'orge…), certaines cultures énergétiques (miscanthus, triticale, fétuque…) ou encore certains déchets urbains (Combustibles Solide de Récupération…) ou forestiers (rémanents…). A titre d'exemple, la teneur et la composition chimique de différentes biomasses (hors C, O, H) sont données dans le Tableau 2 suivant. Le bois est ici donné à titre comparatif.

Type	Bois	Déchets forestiers	Résidus agricoles	Culture énergétique
Biomasse	Epicéa	Rémanent de peuplier	Paille de blé	Miscanthus
Taux de cendres (550°C) en % massique de biomasse sèche				
	0,9	3,3	6,7	8
Composition en %massique d'élément				
Si	6,6	3,1	**29,9**	**19,3**
Ca	**43,7**	**35,1**	5,6	8,6
Mg	2,3	4,9	1,2	1,9
K	3,9	**20,9**	**15,3**	**26,3**
Na	0,5	0,2	0,2	0,6
P	0,8	1,5	1,4	3,6
Al	1,8	0,9	0,2	0,8
Fe	2,8	1,6	0,2	0,4
S	2,2	1,1	1,3	0,3
Ti	0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Mn	0,3	0,5	< 0,1	< 0,1
O	34,9	30,4	44,6	38,2

Tableau 2. Teneur et composition chimique des cendres pour différentes biomasses. Les compositions chimiques sont données pour des analyses effectuées sur des cendres produites à 550°C. L'oxygène est obtenu par calcul. Les compositions chimiques sont normalisées à 100% (données internes au laboratoire non publiées).

La fusibilité des cendres varie considérablement d'une ressource à une autre. Elle dépend de la composition chimique des cendres, de la nature de ses composés inorganiques et de l'atmosphère dans laquelle elles sont formées (oxydante, réductrice). La fusion des cendres se produit généralement sur un large intervalle de température, appelé intervalle de fusion, dans lequel la phase solide est en présence avec sa phase liquide (Figure 4). La première fraction de liquide se forme à la température de solidus, $T_{solidus}$, tandis qu'à la température de liquidus, $T_{liquidus}$, les cendres sont entièrement liquides. Entre le solidus et le liquidus, la quantité de liquide évolue et augmente à mesure que la température croît. En pratique, le risque d'agglomération survient dès lors que la température de fonctionnement est supérieure à la température de solidus des cendres.

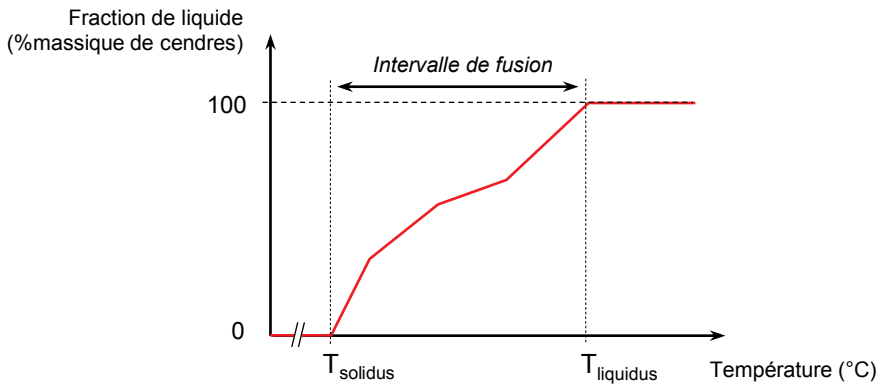


Figure 4. Exemple d'évolution de la quantité de liquide au cours de la fusion des cendres

La température de solidus des cendres est conditionnée par la nature de ses composés inorganiques. En présence d'une quantité significative des éléments inorganiques Si, P et Cl, les cendres riches en alcalins ont tendance à former spontanément des composés à bas point de fusion (T<1000°C), avec par exemple KCl ou KPO_3 (Tableau 3) (Sevonius, 2015, 2014; Van der Drift, 1999). Le mélange des composés inorganiques peut également conduire à l'apparition de compositions eutectiques, caractérisées par la formation d'une ou plusieurs phases liquides à une température bien en deçà de la température de fusion des composés pris individuellement, parfois dès 700°C. En fonction de la composition chimique des cendres, deux types de liquide peuvent se former aussi bien en atmosphère réductrice (gazéification) qu'oxydante (combustion) (Öhman, 2005; Van der Drift, 1999) :

- une phase liquide oxyde de type silicate de potassium ou silicate de potassium et de calcium[*], majoritairement observée dans la littérature ;
- une phase liquide de type sels fondus, par exemple de chlorure de potassium liquide, plus rarement observée dans la littérature ;
- Il est par ailleurs possible d'obtenir des démixtions à l'état liquide, c'est-à-dire la présence de deux liquides simultanément.

Il est à noter que les « chemins » de formation des phases liquides pour une composition de cendres donnée, complexes par nature, restent à ce jour difficile à décrire. En présence de silice (pollution ou matériau de lit), il semblerait par ailleurs que certains carbonates (K_2CO_3) ou phosphates (K_3PO_4) de potassium aient tendance à réagir avec celle-ci pour donner naissance à un liquide oxyde de type silicate de potassium à basse température (< 800°C) (Sevonius, 2015, 2014). Ce n'est en revanche *a priori* pas le cas pour les chlorures de potassium (KCl) et d'autres types de phosphates (KH_2PO_4), qui forment seuls une phase liquide.

La présence d'une teneur importante en soufre peut toutefois modifier la température de solidus des cendres. En combustion, le soufre forme préférentiellement des sulfates d'alcalins à haut point de fusion (ex : K_2SO_4) (Tableau 3), solides à la température de fonctionnement du réacteur (Sevonius, 2014), tandis qu'en gazéification, cet élément peut être en grande partie volatilisé (ex : H_2S…). En présence de phosphates de potassium ($K(PO_3)_2$), les sulfates d'alcalins peuvent cependant former un eutectique dès 720°C (Olofsson, 2002).

[*] Par la suite, la notation simplifiée du type « K-silicate » ou « K-Ca-silicate » sera préférée afin de faciliter la lecture.

Composés	T_{fusion} (°C)
KCl	770
K_2SO_4	1069
K_2CO_3	891
KPO_3	798
K_3PO_4	10
K_2O	565

Tableau 3. Température de fusion pour des composés inorganiques à base de potassium

La température de solidus des cendres peut parfois être abaissée en présence d'une pollution importante de la ressource par de la silice lors de sa récolte, ou l'utilisation d'un lit de sable. Certaines ressources dont les cendres possèdent une température de solidus élevée (T>1000°C) car riches en alcalins et en alcalino-terreux, peuvent former une phase liquide de type silicate de potassium et de calcium à basse température (~800°C) (Grimm, 2011). Ce phénomène est observé aussi bien en atmosphère réductrice (gazéification) qu'oxydante (combustion) (Öhman, 2005; Visser, 2008).

Contrairement à la température de solidus, la température de liquidus des cendres est rarement atteinte en lit fluidisé (>1000°C). Ceci s'explique par le large spectre en composition des cendres. Les cendres contiennent généralement une proportion, plus ou moins faible, de composés réfractaires à haut point de fusion (ex : $Ca_3(PO_4)_2$, Ca_2SiO_4…) (Sevonius, 2015).

La connaissance de la température de solidus des cendres et de l'évolution de la fraction de liquide en fonction de la température d'une ressource est donc primordiale pour évaluer sa prédisposition à l'agglomération dans les conditions de traitement considérées. La connaissance de la température de liquidus, bien que secondaire en lit fluidisé, permet de délimiter l'intervalle de fusion des cendres.

1.2. Caractérisation de la fusibilité des cendres

La fusibilité des cendres est difficile à mesurer en raison de la variabilité en composition des différentes ressources, de l'effet de l'atmosphère (oxydante, réductrice) et d'une éventuelle interaction physico-chimique avec d'autres matériaux en présence. Pour cette raison, de nombreuses méthodes expérimentales ainsi que des méthodes de calcul ont été développées pour « caractériser » l'intervalle de fusion des cendres (température de solidus, température de liquidus ainsi que l'évolution de la fraction de liquide) (Bartels, 2008). A l'heure actuelle, il n'existe toutefois pas de méthode de référence qui permettent d'obtenir des informations fiables et précises sur la fusibilité des cendres pour une ressource donnée.

Diverses méthodes expérimentales ont été mises au point par le passé. Une revue exhaustive de ces moyens a récemment été proposée par (Bartels, 2008). Ces méthodes reposent sur l'analyse ex-situ des cendres produites en laboratoire par combustion de la biomasse. Elles font appel à une grande diversité de dispositifs expérimentaux (fours spéciaux, cellules de compression en température…). Certaines de ces méthodes font par ailleurs l'objet de « normes » ou de « protocoles » utilisés par certains laboratoires de mesure (ex : SOCOR). Cependant, elles ne permettent généralement pas d'apprécier une éventuelle interaction entre les cendres et le matériau de lit (pas de prise en compte de ce dernier).

Le test de fusibilité des cendres normalisé (CEN/TS 15370-1), est une des méthodes expérimentales les plus couramment utilisée. Elle consiste à chauffer un échantillon de cendres sous une atmosphère contrôlée (oxydante ou réductrice) et à déterminer visuellement quatre températures caractéristiques (Figure 5). L'échantillon de cendres utilisé pour le test est obtenu par dégradation thermique de la ressource à 815°C sous air. Les températures caractéristiques déterminées à mesure que la température augmente sont :

- la température de contraction : approximation de la température de solidus ;
- la température de déformation ;
- la température hémisphérique ;
- la température d'écoulement : approximation de la température de liquidus.

En pratique, cette méthode s'avère peu précise dans de nombreux cas (Bartels, 2008). Sa répétabilité est généralement médiocre et peut donner lieu à des écarts significatifs entre les températures caractéristiques pour une même ressource.

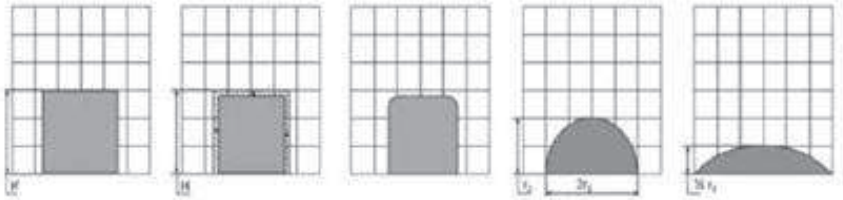


Figure 5. Températures caractéristiques déterminées lors d'un test de fusibilité des cendres

Parmi les autres méthodes expérimentales de caractérisation, il est possible de citer (Bartels, 2008) : l'analyse thermo-différentielle combinée à une analyse thermogravimétrique, l'analyse dilatométrique, l'analyse dilatométrique couplée à celle de la conductivité thermique ou encore l'analyse d'essais de compression en température. Les données collectées avec ces différentes méthodes sont cependant difficiles à interpréter dans la majorité des cas et dépendent fortement du protocole expérimental (rampe de chauffage…) et des caractéristiques de l'échantillon de cendres utilisé (porosité, granulométrie des particules,…).

Une alternative à ces méthodes concerne l'analyse par diffraction des rayons-X (DRX) associée à l'observation par microscopie électronique à balayage (MEB) d'échantillons de cendres préalablement recuits dans un four à différentes températures sous une atmosphère contrôlée (oxydante, réductrice), et avec ou sans matériau de lit. Cette méthode permet de caractériser la fusibilité des cendres de manière assez précise tout en permettant d'identifier une éventuelle interaction avec le matériau de lit. Elle présente en revanche le désavantage d'être fastidieuse à mettre en œuvre et d'être extrêmement chronophage.

D'une manière générale, ces méthodes expérimentales sont également influencées par la façon d'obtenir les cendres (combustion de la ressource sous air). La température de combustion de la ressource est déterminante sur la température solidus des cendres (Kaknics, 2014). Une température élevée peut conduire à une volatilisation importante de certains éléments inorganiques, et en particulier des alcalins. Leur volatilisation pourrait conduire à un appauvrissement en phase solide, et donc, à une élévation de la température de solidus. Pour réduire ce risque, il est préférable de préparer les cendres à basse température (~400°C) (Kaknics, 2014). Leur préparation en combustion peut influencer la température de solidus : le soufre précipite en phase solide en formant des composés à haut point de fusion (sulfates), ce qui a pour effet d'augmenter la température de solidus (chapitre 1, §1.1). En gazéification, ces composés solides ne se forment pas : le soufre se trouve surtout sous forme gazeuse (H_2S…). De plus, l'obtention de cendres « pures » en gazéification est difficile. En effet, pour une température inférieure à 800°C, des goudrons condensables sont formés en quantité importante, et peuvent polluer les cendres solides

obtenues. Le carbone organique peut également être retrouvé sous forme de char en raison des cinétiques de gazéification lentes à ces températures.

Une nouvelle approche expérimentale a récemment été proposée (Öhman, 1998). Elle consiste à réaliser un essai d'agglomération dans un réacteur à lit fluidisé de laboratoire au cours de la combustion ou gazéification de la ressource. Une certaine quantité de cendres est ainsi accumulée dans le lit à basse température (~700°C) par thermo-conversion de la ressource, puis l'alimentation en biomasse est interrompue. Le lit fluidisé est alors progressivement chauffé jusqu'à agglomération et défluidisation de celui-ci. La température à laquelle la défluidisation survient est appelée température « d'agglomération ». A la différence des mesures de laboratoire, ce type de méthode permet de se placer dans des conditions proches d'un fonctionnement réel (régime de fluidisation, atmosphère, interaction physico-chimique avec le matériau de lit). Cependant, la mesure de la température « d'agglomération » est très liée à la détection du phénomène et n'est, par conséquent, pas forcément très précise. Il se pourrait par ailleurs qu'une phase liquide se forme à une température de fonctionnement inférieure à la température d'agglomération. Cette méthode offre néanmoins une bonne indication du domaine de température à risque vis-à-vis de l'agglomération.

Des modèles empiriques ont été élaborés à partir de ces types de données expérimentales pour modéliser cette température « d'agglomération » (Gatternig, 2013; Liliedahl, 2011). Parmi ceux-ci, la relation proposée par (Liliedahl, 2011) permet de tenir compte de la pression, de la nature de l'atmosphère, et la composition chimique des cendres et de la nature du matériau de lit (Tableau 4). Cette relation est donnée par :

$$\begin{aligned} T_{agglo} = {} & -54P + [0.25(Ca + Mg) - 0.43(K + Na)]\ \tau_{\ cendres} - 54QS - 43OS \\ & - 24Do + 902air + 876steam\ \ (\pm 40^{\circ}\ C) \end{aligned} \quad (1)$$

Avec,

- T_{agglo} : température « d'agglomération » (°C) ;
- P : pression du réacteur (MPa) ;
- (Ca+Mg) : teneur totale en CaO et MgO dans les cendres (%massique de cendres) ;
- (K+Na) : teneur totale en K_2O et Na_2O dans les cendres (%massique de cendres) ;
- $\tau_{cendres}$: taux de cendres de la biomasse (%massique de biomasse sèche),
- QS=1 si le matériau de lit est composé de sable (sinon QS=0) ;
- OS=1 si le matériau de lit est composé d'olivine (sinon OS=0) ;
- Do=1 si le matériau de lit est composé de dolomie (sinon Do=0) ;
- air=1 si gazéification à l'air (sinon air=0) ;
- steam=1 si gazéification à la vapeur d'eau (sinon steam=0).

Paramètres	Domaine de validité
T_{agglo}	695 à 925°C
P	0,1 à 1,5 MPa
(Ca+Mg)	6 à 50 % massique de cendres
(K+Na)	3 à 30 % massique de cendres
Matériau de lit	Sable, olivine ou dolomie
Agent de gazéification	Air, vapeur d'eau

Tableau 4. Domaine de validité du modèle empirique de (Liliedahl, 2011)

En parallèle des moyens expérimentaux, divers indices théoriques ont été mis au point pour évaluer le risque de fusion des cendres à partir de la composition chimique des cendres ou de la ressource (Basu, 2010; Kaknics, 2014; Strömberg, 2006; Visser, 2004). Ces indices, obtenus de manière empirique pour des applications de combustion, établissent des rapports entre les teneurs de divers éléments inorganiques.

Bien que leur fiabilité soit discutable, ces indices peuvent servir de base pour évaluer la tendance des cendres d'une ressource à former une phase liquide. Leur validité en gazéification reste à confirmer. Le tableau ci-après présente quelques-uns de ces indices (Tableau 5).

Indice	Description	Référence
$\frac{K_2O + Na_2O}{SiO_2}$ *(fraction massique des cendres)*	Si >1 : risque d'agglomération sévère Si < 1 : risque d'agglomération faible	(Basu, 2010)
$\frac{2(K + Na)}{3Si}$ *(fraction molaire de la ressource)*	Si compris entre 0.5 et 1 : Risque important Si compris entre 0.2 et 0.5 et >1 : Risque modéré Si < 0.2 : Risque faible	(Strömberg, 2006)

Tableau 5. Exemple d'indices d'agglomération issus de la littérature

Plus récemment, (De Fusco, 2015) ont proposé une nouvelle approche pour prédire et évaluer la tendance d'une ressource donnée à causer des problèmes d'agglomération en lit fluidisé en combustion. La modélisation mise au point se base sur plusieurs corrélations et tient compte de la composition chimique des inorganiques de la ressource.

Un autre type de méthode se base sur des prédictions théoriques du comportement de fusibilité des cendres à l'aide de calculs effectués à l'équilibre thermodynamique. A partir de la composition chimique des cendres, ou de celle de la ressource, ainsi que des conditions opératoires (température, pression, composition de l'atmosphère), cette approche permet d'estimer, en supposant l'équilibre thermodynamique atteint, les températures de solidus et de liquidus ainsi que l'évolution de la fraction liquide en température (Bartels, 2008; Froment, 2013; Kaknics, 2014; Zevenhoven-Onderwater, 2001). Elle permet également de tenir compte de la composition chimique du lit et de déceler une éventuelle interaction physico-chimique avec les cendres (Fryda, 2008; Gatternig, 2013). Néanmoins, cette approche présente certaines limites. L'équilibre thermodynamique des cendres dans un procédé à lit fluidisé n'est probablement pas atteint en raison de la température de fonctionnement (700-1000°C) et des faibles fractions de cendres dans le lit. En outre, les bases de données thermodynamiques disponibles sont incomplètes (Kaknics, 2014). Malgré tout, cette approche peut permettre d'obtenir rapidement et simplement une approximation de la fusibilité des cendres, et notamment l'évolution de la fraction de liquide en température. Récemment, (Kaknics, 2014) a comparé cette approche à la mesure des températures caractéristiques de fusibilité pour des cendres de Miscanthus. Un bon accord est observé.

1.3. Propriétés des cendres liquides

Les cendres liquides, de type silicates ou sels fondus, sont des liquides ioniques stables qui se différencient par leur degré de polymérisation, plus important pour les silicates fondus (Hem Shanker, 2006). Ce sont des solvants inorganiques non aqueux de masse volumique élevée, de l'ordre de 2000 kg/m^3 (Tableau 6). Leurs propriétés physiques, telles que la viscosité et l'énergie de surface liquide/vapeur, sont des grandeurs importantes pour la compréhension du phénomène d'agglomération. Elles dépendent de la composition chimique du liquide, de la température et de l'atmosphère et tendent à diminuer au fur et à mesure que la température croît. Elles sont également influencées par la pression. Les propriétés des cendres liquides sont très peu étudiées dans la littérature, principalement à cause des difficultés de mesure associées aux hautes températures (Eustathopoulos, 1999; Vargas, 2001) et des enjeux économiques. L'évaluation de l'ordre de grandeur de ces paramètres peut néanmoins se faire à l'aide de données issues de la littérature pour des systèmes chimiques analogues.

Lorsqu'elles sont entièrement liquides ($T>T_{liquidus}$), les cendres possèdent un comportement rhéologique de type newtonien (viscosité indépendante de la vitesse de cisaillement) (Vargas, 2001). Dans le cas des silicates liquides, un comportement non-newtonien pourrait néanmoins exister pour des taux de cisaillement élevés (valeur non précisée mais le taux de cisaillement maximum étudié est de 8 s^{-1}). Ce paramètre est difficilement estimable en régime fluidisé bouillonnant. Dans un lit fluidisé en fonctionnement, les cendres ne sont toutefois pas totalement liquides, mais en réalité vraisemblablement composées d'un mélange de liquides et de cristaux solides. La présence de ces cristaux tend à conférer aux cendres liquides un comportement non-newtonien (Vargas, 2001). Ils ont également pour effet d'augmenter la viscosité apparente de la phase liquide.

De par leur teneur importante en silice (>50 % massique), les silicates fondus possèdent une viscosité très élevée, supérieure à 10^5 Pa.s (Tableau 6 & Tableau 7) (Vargas, 2001; Visser, 2008). Celle-ci tend toutefois à diminuer faiblement à mesure que la teneur en alcalins et/ou alcalino-terreux augmente. La viscosité peut également être modifiée sous l'influence de la nature de l'atmosphère (oxydante, réductrice) sans toutefois changer de manière importante son ordre de grandeur. Elle tend à diminuer en atmosphère réductrice, notamment lorsque le liquide présente une teneur significative en fer. La viscosité des silicates liquides (lorsque $T>T_{liquidus}$) peut être estimée à l'aide de modèles comme celui proposé par Urbain (Vargas et al., 2001). Ces modèles sont développés dans le cas où le liquide ne comporte pas de solide. La prise en compte du solide est proposée par (Barbé, 2000) dans le cas de l'étalement de liquide oxyde en cours de solidification. D'autres modèles existent et on récemment fait l'objet d'une revue (Vargas, 2001). Les sels fondus présentent une viscosité fortement inférieure aux silicates liquides, de l'ordre de 1 mPa.s (Tableau 6). Peu d'informations ont été trouvées sur l'effet de l'atmosphère et de la composition chimique sur ce paramètre. Aucun modèle n'a été trouvé pour estimer la viscosité de ce type de liquide.

Composés	**T_F (°C)**	**ρ_L (kg/m^3)**	**η_L (Pa.s)**	**σ_{LV} (J/m^2)**
KCl (Bouteillon, 1996)	770	1500	$0{,}97.10^{-3}$	0,095
K_2CO_3 (Bouteillon, 1996)	896	1810	$2{,}70.10^{-3}$	0,166
K_2O-2SiO_2 (Eustathopoulos, 1999)	1045	2200	8.0	0,220
SiO_2 (Eustathopoulos, 1999)	1720	2080	$10^{5,6}$	0,310
K_2O (Eustathopoulos, 1999)	980	2350	-	0.156 (1400°C)

Tableau 6. Propriétés de quelques composés à base d'alcalins et de SiO_2. Les valeurs de la masse volumique, ρ_L, de la viscosité, η_L, et de l'énergie de surface liquide/vapeur, σ_{LV}, sont données pour la température de fusion, T_F

Mélange	**T (°C)**	**η_L (Pa.s)**
98%SiO_2-8%K_2O	700	$10^{9,5}$
	850	10^7
68%SiO_2-15%Na_2O-6%K_2O-11%CaO-0,4%Al_2O_3	700	$10^{6,5}$
	1200	$10^{1,5}$

Tableau 7. Propriétés de quelques mélanges de silicates liquides à base d'alcalins (en %massique). Les valeurs de la viscosité, η_L, sont données pour la température, T. (Vargas, 2001)

L'énergie de surface liquide/vapeur des cendres liquides, qui correspond à l'énergie de cohésion du liquide, est élevée pour les deux types de liquide et supérieure à 100 mJ/m^2 (Tableau 6). Sa valeur est conditionnée par l'espèce liquide qui possède la plus haute valeur d'énergie de surface. La présence d'espèces tensio-actives, comme les alcalins ou le phosphore, a pour effet de faire diminuer cette valeur. Pour un liquide type silicate liquide, une atmosphère réductrice favorise la création de lacune d'oxygène à la surface du liquide, à l'origine de l'augmentation de la valeur de l'énergie de surface. Toutefois, comme pour la viscosité, l'influence de l'atmosphère est mineure et l'ordre de grandeur de l'énergie de surface n'est pas modifié (Eustathopoulos, 1999). Ce phénomène pourrait également se produire pour des sels fondus

contenant de l'oxygène, comme des carbonates de potassium liquides par exemple. Il est enfin possible d'estimer la valeur de l'énergie de surface à l'aide de modèles disponibles dans la littérature, comme par exemple dans le cas de silicates liquides (Gatternig, 2013).

En lit fluidisé, le renouvellement permanent de l'atmosphère, lié au flux gazeux, et le domaine de températures de fonctionnement (700-1000°C) peuvent conduire à la perte par volatilisation de certains éléments de la phase liquide, en particulier des alcalins. La composition du liquide pourrait ainsi évoluer entrainant une modification de ses propriétés physiques voire une diminution de la quantité de liquide formée. Néanmoins, l'influence d'un tel phénomène semble modérée. Dans le cas des liquides de type silicates, des études expérimentales montrent que pour des températures inférieures à 1000°C, la volatilisation des alcalins est mineure (Colombel, 2009; Kaknics, 2014). Leur vaporisation semble toutefois être favorisée en présence de vapeur d'eau (Colombel, 2009). Pour les liquides sels, une étude récente montre que sous un flux d'air, les chlorures de potassium liquides (KCl) ont tendance à se volatiliser de manière significative (>50 % massique entre 700 et 900°C) (Sevonius, 2014). En revanche, leur volatilisation est drastiquement réduite en présence de vapeur d'eau (20 % d'humidité relative). A l'inverse, les carbonates et phosphates de potassium ont peu tendance à se volatiliser quelle que soit l'atmosphère.

2. Technologie de gazéification à lit fluidisé

2.1. Les réacteurs de gazéification

Dans les réacteurs à lit fluidisé, la biomasse est gazéifiée dans un lit de particules solides à haute température, fluidisé par un agent de gazéification (H_2O ou CO_2 souvent mélangé à N_2 en laboratoire) (Figure 6). La quantité de biomasse mélangée au lit est généralement de l'ordre de quelques % massique de lit (Bartels, 2008).

Contrairement aux réacteurs à lit fixe, cette technique de mise en contact solide/gaz contribue à améliorer significativement les transferts thermiques et massiques entre l'agent de gazéification et les particules de biomasse, et permet d'obtenir un syngaz à haut pouvoir calorifique (Basu, 2006) ou un gaz « riche », car souvent plus riche en CH_4 du fait du niveau de température exploité. Par ailleurs, elle permet de faciliter la fluidisation de la biomasse et d'assurer un mélange rapide des solides, conférant au milieu réactionnel un profil radial de température uniforme. Les réactions de pyrolyse et gazéification se déroulent donc de manière homogène à travers l'ensemble du lit. La grande inertie thermique de la couche fluidisée offre aux lits fluidisés une flexibilité importante vis-à-vis des spécifications du combustible à gazéifier ainsi que sur ses propriétés (humidité, taux de cendres…) (Bartels, 2008). Par ailleurs, la ressource en entrée du réacteur ne requiert pas une préparation minutieuse : en effet, les réacteurs à lit fluidisé tolèrent une variation de forme ou de taille du combustible, généralement utilisé sous forme de plaquettes ou de granulés centimétriques (Basu, 2006). Enfin, ce type de réacteur permet une gestion aisée des solides en fonctionnement (Basu, 2006). Il est « facile » d'extraire les cendres solides du lit (non fondues) par un système de soutirage partiel à la base du lit, ou encore d'y ajouter des additifs chimiques solides (ex : chaux, dolomie) pour améliorer la qualité du syngaz en sortie du réacteur et/ou retarder l'agglomération. Il est également possible d'utiliser des matériaux de lit possédant des effets catalytiques (ex : olivine) ou non (ex : sable) avec un effet constaté sur la qualité du syngaz produit (Ballerini, 2011).

Toutefois, le syngaz produit contient un certain nombre d'impuretés et nécessite une étape d'épuration avant valorisation. La gamme de températures opératoires des lits fluidisés (700-1000°C) implique des teneurs non négligeables en goudrons (de l'ordre de quelques g/Nm^3) (Ballerini, 2011). Les fines particules de cendres peuvent également être transportées dans le flux gazeux (appelées cendres volantes). L'érosion et l'attrition des particules de lit au cours du temps peuvent en outre générer une quantité significative de fines, pouvant également être transportées par le flux gazeux, et impliquent un appoint continu de lit. La fluidisation du lit peut aussi conduire à une érosion mécanique et chimique et à une dégradation plus ou moins importante des installations au cours du temps, impliquant des coûts de maintenance significatifs.

Il existe deux grandes catégories de gazéifieurs à lit fluidisé qui diffèrent principalement par leur régime hydrodynamique et par leur mode de contact solide/gaz (Tableau 8) (Basu, 2006). Les régimes de fluidisation sont présentés dans la partie suivante. On distingue ainsi :

- Les gazéifieurs à lit fluidisé bouillonnant (Figure 6a) ;
- Les gazéifieurs à lit fluidisé circulant (Figure 6b) ;
- Les gazéifieurs hybrides, basés sur les deux concepts précédents (Figure 6c).

Propriétés	**Lit fluidisé bouillonnant**	**Lit fluidisé circulant**
Régime hydrodynamique	Bouillonnant	Rapide ou transporté
Taille moyenne des particules de lit (mm)	0,03 – 1	0,05 – 0,5
Vitesse superficielle du gaz de fluidisation (m/s)	~ 1 m/s	4 – 12 m/s
Mouvement du gaz	Ascendant	Ascendant
Mouvement du solide	Ascendant et descendant	Principalement ascendant
Taux de vide moyen du lit	0,5 – 0,85	0,85 – 0,99
Gradient de température	Très faible	Faible
Hauteur de lit	~ 1 m	10 – 30 m
Application	Moyenne capacité	Large capacité

Tableau 8. Comparaison des réacteurs à lit fluidisé bouillonnant et circulant (Basu, 2006)

Par rapport au lit fluidisé bouillonnant, les lits circulants, réputés pour leur excellent transfert thermique et massique et leur temps de séjour plus long, peuvent atteindre une meilleure conversion du carbone (Basu, 2006). Le contact solide/gaz est lui aussi nettement amélioré. Les régimes hydrodynamiques sont présentés plus en détails par la suite (chapitre1, §2.2.1).

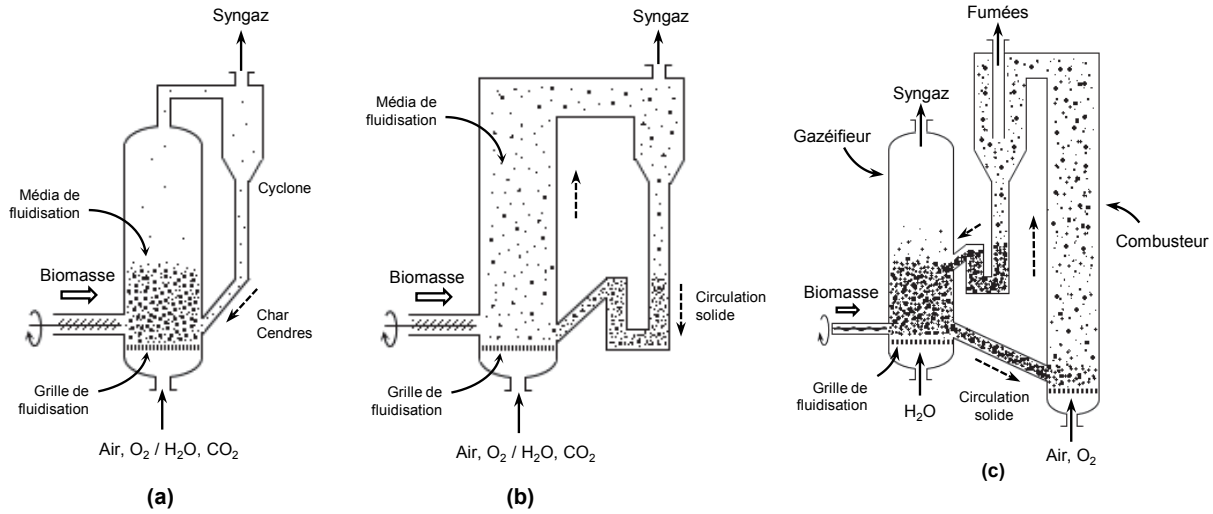


Figure 6. Types de réacteurs de gazéification : a) lit fluidisé bouillonnant ; b) lit fluidisé circulant ; c) lit fluidisé hybride ou double

2.1.1. Gazéifieur à lit fluidisé bouillonnant

Dans les lits fluidisés bouillonnants, le lit est maintenu captif dans l'enceinte du réacteur (Figure 6a). Le gaz réactif ascendant est injecté sous le lit à travers un distributeur (plaque poreuse, tuyères…) avec une vitesse constante et suffisante pour permettre la fluidisation de la couche de solide (~1 m/s). La biomasse est ensuite introduite dans le lit à l'aide d'un système de convoyage. Le gaz de synthèse obtenu est finalement collecté et évacué en tête de réacteur, au-dessus de la surface de lit.

2.1.2. Gazéifieur à lit fluidisé circulant

Dans le cas des lits fluidisés circulants, la biomasse est gazéifiée dans un lit de particules fluidisé sous un régime dit rapide ou transporté (Figure 6b). Dans ce type de réacteur, la vitesse du gaz de fluidisation est suffisamment élevée (4-12 m/s) pour entrainer l'ensemble des particules solides hors du réacteur (Basu, 2006). La majorité du solide est ensuite capturée par un séparateur gaz-solide pour être réintroduit à la base du réacteur. La vitesse de circulation du solide est suffisamment élevée pour assurer un bon mélange vertical du solide dans le réacteur. Le gaz de synthèse est collecté au niveau du séparateur gaz/solide.

2.1.3. Gazéifieur de type hybride

Il existe une troisième catégorie de lit fluidisé, dit hybride ou double, qui associe un réacteur à lit fluidisé bouillonnant et à lit circulant (Basu, 2006) (Figure 6c). Le lit fluidisé circulant est utilisé pour brûler le char (résidu carboné) provenant du gazéifieur en atmosphère oxydante. L'énergie générée par la combustion permet de chauffer les particules de lit qui sont ensuite réintroduites dans le gazéifieur à lit fluidisé bouillonnant. Cette opération permet ainsi de fournir la chaleur nécessaire aux réactions endothermiques de gazéification. Les deux réacteurs possèdent chacun leur propre extraction de gaz. Contrairement aux réacteurs bouillonnants ou circulants autothermiques, les fumées de combustion ne diluent pas le syngaz produit dans le gazéifieur, ce qui permet de produire un syngaz de haute qualité comme par exemple lorsque l'agent de gazéification se compose de vapeur d'eau.

2.2. Hydrodynamique des lits fluidisés

La fluidisation est l'opération par laquelle des particules solides sont transformées en un état semblable à celui d'un liquide par contact avec un gaz (Basu, 2006). Différents régimes hydrodynamiques existent, en fonction des propriétés physiques du solide utilisé (masse volumique du solide, taille de particules, forme…) (Kunii, 1991).

2.2.1. Régime de fluidisation

Lorsqu'un flux de gaz ascendant traverse un lit de particules de taille uniforme à faible débit, les particules restent immobiles et le gaz percole à travers les espaces vides interstitiels : la couche est à l'état fixe (Kunii, 1991). En augmentant le débit, les forces de frottement du gaz sur les particules augmentent et les particules se réorganisent afin d'offrir une résistance minimale au passage du gaz. On observe alors l'apparition de divers phénomènes à mesure que le débit croît. En pratique, la notion de vitesse superficielle de fluidisation U_g est préférée à celle de débit gazeux. Cette vitesse est égale au rapport entre le débit volumique du gaz et la section droite du lit (Shakourzadeh, 2002). Les différents régimes de fluidisation rencontrés en fonction de cette vitesse superficielle du gaz sont détaillés ci-après.

Avec l'augmentation progressive de la vitesse superficielle de fluidisation, il est possible de distinguer les différents régimes suivants (Figure 7) (Laguérie, 1988) :

- Aux très faibles vitesses de gaz, les particules sont immobiles. Aucune fluidisation ne se produit et le lit se comporte comme un milieu poreux (Figure 7a) ;
- Lorsque la vitesse superficielle de fluidisation atteint une valeur critique, appelée vitesse minimale de fluidisation, notée U_{mf}, les forces de traînée du gaz sur les particules compensent le poids

apparent du lit. Les particules bougent légèrement et se mettent en suspension. La couche de solide subit une expansion et le lit passe d'un état fixe à un état fluidisé uniforme et homogène. Le lit se comporte comme un liquide au repos (Figure 7b) ;

- Pour une vitesse légèrement supérieure à U_{mf}, des hétérogénéités apparaissent dans la couche fluidisée avec la formation de poches de gaz ascendantes de forme quasi-sphériques, appelées bulles. Cette vitesse caractéristique est appelée vitesse minimale de bullage et est notée U_{mb}. A l'exception de certains types de particules solides (§2.2.3), cette vitesse est très proche d'U_{mf}. Le lit se comporte alors comme un liquide en ébullition ;
- En augmentant la vitesse de gaz sur une large plage opératoire, le lit reste fluidisé et le bullage à travers la couche est maintenu. L'ascension des bulles provoque l'agitation et le mélange des solides de la couche. Ce régime de fonctionnement est appelé fluidisation bouillonnante. C'est le régime de fonctionnement des réacteurs de gazéification à lit fluidisé bouillonnant (Figure 7c);
- Au fur et à mesure que la vitesse de fluidisation augmente, la taille et le nombre des bulles croissent progressivement et l'agitation de la suspension devient de plus en plus violente. A des vitesses importantes, la forme des bulles devient irrégulière. Ce régime est appelé fluidisation turbulente (Figure 7d);
- Lorsque la vitesse de gaz devient supérieure à la vitesse terminale de chute libre des particules, notée U_t, celles-ci quittent le lit fluidisé avec le courant gazeux. Si ces particules sont récupérées pour les réintroduire dans le lit fluidisé, un nouveau régime s'établit. C'est le régime de fluidisation rapide ou lit transporté, qui est le régime de fonctionnement des réacteurs de gazéification à lit circulant (Figure 7e).

Dans la réalité, la distribution en taille des particules du lit est souvent très large. La transition entre l'état fixe et l'état fluidisé est alors progressive et s'opère sur un intervalle de vitesse superficielle du gaz plus ou moins grande (Kunii, 1991). A mesure que la vitesse superficielle du gaz croît, les particules les plus petites seront d'abord fluidisées tandis que les plus grosses resteront immobiles. Pour un lit constitué d'un mélange avec de très grosses particules (supérieures à 1mm), celles-ci tendront à ségréger et à sédimenter au fond du lit jusqu'à ce que la vitesse de fluidisation permette leur mise en suspension (Kunii, 1991).

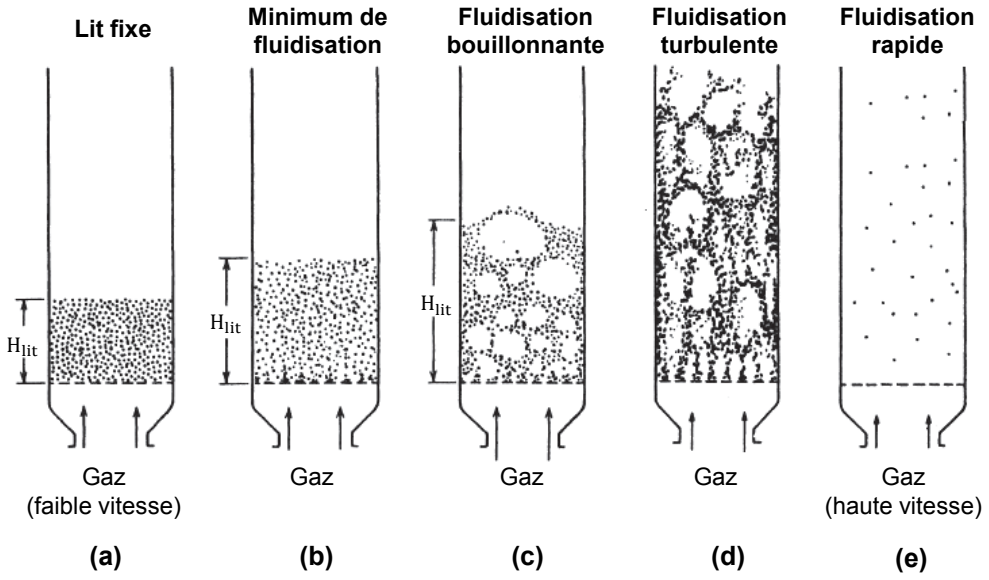


Figure 7. Régime de fluidisation adapté de (Kunii, 1991) : a) régime fixe ; b) minimum de fluidisation ; c) régime bouillonnant ; d) régime turbulent ; e) régime rapide ou transporté

Différentes corrélations ont été mises au point pour estimer la vitesse minimale de fluidisation et la vitesse terminale de chute libre d'un lit de particules solides à l'état fluidisé. On pourra citer les corrélations mises au point par (Thonglimp, 1984). La vitesse minimale de fluidisation U_{mf} d'un lit de particules dépend principalement de ses propriétés (taille et masse volumique des particules) ainsi que des propriétés du gaz (viscosité, masse volumique). Ainsi, plus la particule aura une taille et une masse volumique importante, plus la vitesse minimale de fluidisation sera importante. Pour des particules de diamètre uniforme d_p, U_{mf} peut s'obtenir à partir de l'estimation du nombre de Reynolds au minimum de fluidisation Re_{mf} et du nombre de Galilée Ga, soit :

$$Re_{mf} = \frac{d_p U_{mf} \rho_g}{\mu_g}$$
$$avec\ Re_{mf} = \sqrt{31{,}6^2 + 0{,}0425 Ga} - 31{,}6\ et\ Ga = \frac{d_p^3 \rho_g (\rho_s - \rho_g) g}{\mu_g^2} \quad (2)$$

Avec,

- U_{mf} : vitesse minimale de fluidisation (m/s)
- d_p : diamètre moyen du lit de particules solides (m)
- ρ_g : masse volumique du gaz de fluidisation (kg/m^3)
- ρ_s : masse volumique du solide (kg/m^3)
- μ_g : viscosité dynamique du gaz de fluidisation (Pa.s)
- g : accélération de la pesanteur (~9,81 m/s^2)

La vitesse terminale de chute libre des particules U_t, ou vitesse d'entrainement, peut être estimée par :

- dans le cas ou Re (nombre de Reynolds particulaire : $Re = \frac{d_p U \rho_g}{\mu_g}$) est inférieur à 0,4 :

$$U_t = \frac{d_p^2 (\rho_s - \rho_g) g}{18 \mu_g} \quad (3)$$

- dans le cas ou Re est compris entre 0,4 et 500 :

$$U_t = \left[0{,}0178 \frac{d_p^3 (\rho_s - \rho_g)^2 g^2}{\rho_g \mu_g} \right]^{1/3} \quad (4)$$

2.2.2. Evolution de la perte de charge

L'hydrodynamique des lits fluidisés est caractérisée par l'évolution de la perte de charge subie par le gaz à la traversée de la couche de solide en fonction de la vitesse superficielle de fluidisation. Ce paramètre est notamment utilisé pour piloter le fonctionnement des réacteurs à lit fluidisé. Il est également utilisé pour mesurer le minimum de fluidisation d'un lit de solide (Kunii, 1991).

Le diagramme ci-après représente les variations de pression à travers la couche fluidisée en fonction de la vitesse de gaz dans le cas où les particules ont une distribution de taille resserrée autour d'une valeur unique (transition lit fixe à lit fluidisé instantanée) (Figure 8) (Shakourzadeh, 2002).

.

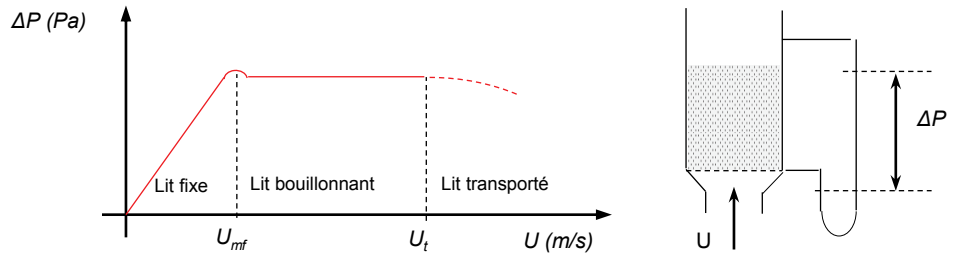


Figure 8. Evolution de la perte de charge dans la couche fluidisée en fonction de la vitesse superficielle de fluidisation adaptée de (Shakourzadeh, 2002)

En régime fixe (U_g<U_{mf}), la perte de charge est proportionnelle à la vitesse superficielle jusqu'à la vitesse minimale de fluidisation U_{mf} (Figure 8). Pour un lit de particules de diamètre uniforme d_p et de taux de vide ε, la perte de charge linéique, $\Delta P/H_{lit}$, au travers du lit peut être estimée d'après la relation semi-empirique établie par (Ergun, 1949) :

$$\frac{\Delta P}{H_{lit}} = 150\frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3}\frac{\mu_g U_g}{(\phi_p d_p)^2} + 1{,}75\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3}\frac{\rho_g {U_g}^2}{\phi_P d_p} \quad (5)$$

Avec,

- ΔP : perte de charge au travers du lit (Pa)
- H_{lit} : hauteur de lit (m)
- d_p : diamètre moyen du lit de particules solides (m)
- U_g : vitesse superficielle du gaz de fluidisation (m/s)
- ε : taux de vide du lit au repos (-)
- Φ_p : sphéricité des particules (-)
- μ_g : viscosité dynamique du gaz de fluidisation (Pa.s)
- ρ_g : masse volumique du gaz de fluidisation (kg/m^3)

Au minimum de fluidisation, la perte de charge atteint un palier et reste constante jusqu'à ce que la vitesse terminale de chute libre des particules U_t soit atteinte (Figure 8). Ce phénomène est lié au fait que la pression nécessaire pour maintenir le lit à l'état fluidisé compense le poids apparent du lit. En général, le profil de pression suivant la hauteur de la couche de lit fluidisé est linéaire. Au-delà de la vitesse U_t, la perte de charge du lit baisse légèrement. La perte de charge ΔP d'un lit à l'état fluidisé (régime bouillonnant ou turbulent) peut ainsi être estimée par la relation suivante :

$$\Delta P_\infty = \frac{m_{lit} g}{A} = (1-\varepsilon_{LF})\left(\rho_s - \rho_g\right) g H_{lit} \quad (6)$$

Avec,

- ΔP_∞ : perte de charge au travers du lit fluidisé (Pa)
- m_{lit} : inventaire des particules solides (kg)
- g : accélération de la pesanteur (~9,81 m/s2)
- A : section droite du lit (m^2)
- ε_{LF} : taux de vide moyen de la couche à l'état fluidisé (-)
- ρ_g : masse volumique du gaz de fluidisation (kg/m^3)
- ρ_s : masse volumique du solide (kg/m^3)
- H_{lit} : hauteur de lit (m)

2.2.3. Influence des caractéristiques du solide

Le comportement hydrodynamique des lits fluidisés est fortement influencé par les caractéristiques physiques des particules. A partir d'observations expérimentales, Geldart propose une classification empirique des particules selon leur aptitude à se fluidiser (Kunii, 1991). Elle se base sur la masse volumique des particules et sur leur diamètre moyen. Cette classification distingue quatre groupes A, B, D et C (Figure 9) (Kunii, 1991) définis par :

- Groupe A : particules fines (20 µm < d_p < 150 µm) de faible masse volumique (ρ_s < 1400 kg/m^3). Ce groupe concerne les particules qui se fluidisent facilement avec une expansion considérable de la couche avant l'apparition du bullage (U_{mf} << U_{mb}). Le bullage se caractérise par de petites bulles ;
- Groupe B : particules de tailles moyennes (40 µm < d_p < 800 µm) et de masses volumiques intermédiaires (1400 kg/m^3 <ρ_s< 4000 kg/m^3). Ces solides se fluidisent très bien. Un bullage vigoureux apparait dès le minimum de fluidisation, caractérisé par la formation de grosses bulles dans la couche fluidisée. Les média de fluidisation utilisés dans les réacteurs de gazéification à lit fluidisé bouillonnant et circulant appartiennent généralement à cette catégorie. Les solides de ce groupe sont également les plus répandus dans les procédés à lits fluidisés industriels ;
- Groupe D : particules de tailles importantes (d_p > 800µm) et de masses volumiques souvent élevées. Ces solides sont difficiles à fluidiser et se comportent de manière irrégulière. Ce groupe est caractérisé par la formation de très grosses bulles, parfois de renardage à travers la couche (formation de chemins de gaz préférentiels) voir la formation de jet si la distribution du gaz dans la couche est vraiment très inégal ;
- Groupe C : particules cohésives ou très fines (d_p < 20 µm) de faibles masses volumiques. Ce groupe concerne les particules qui sont extrêmement difficiles à fluidiser en raison des forces inter-particulaires (type Van der Walls, électrostatique…) qui sont du même ordre de grandeur que les forces de traînée gaz-particule. Ces particules ont tendance à s'agglomérer tandis que le gaz renarde préférentiellement à travers le lit (formation de cheminée).

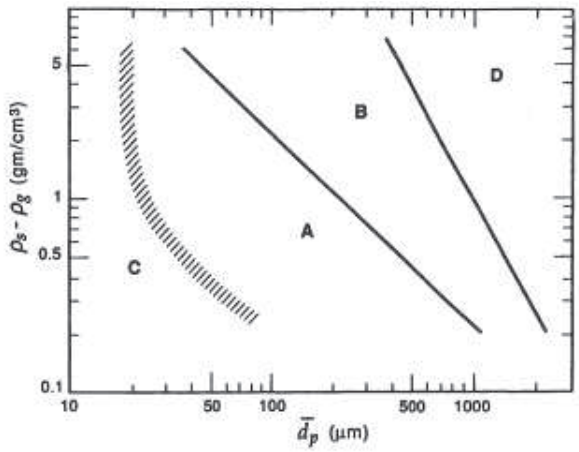


Figure 9. Classification de Geldart adaptée de (Kunii, 1991) avec le diamètre moyen du lit particules solides d_p en abscisse et la différence entre la masse volumique du solide ρ_S et celle du gaz de fluidisation ρ_G en ordonnée.

2.2.4. Caractéristiques des lits fluidisés bouillonnants

Un lit fluidisé bouillonnant peut être décrit comme un milieu diphasique constitué d'une phase discontinue de très faible masse volumique, les bulles de gaz, et d'une phase continue de plus grande masse volumique, la phase émulsion ou phase dense, qui représente le reste de la suspension solide (Kunii, 1991). Les bulles se forment au voisinage du distributeur de gaz puis grossissent et coalescent à mesure de leur ascension dans la phase dense pour finalement exploser à la surface du lit. Le débit gazeux au travers du lit se répartit ainsi entre ces deux phases de telle sorte que la vitesse du gaz dans la phase émulsion

corresponde approximativement à la vitesse minimale de fluidisation du lit. Le reste du gaz en excès contribue à former des bulles. Ainsi, la taille et le nombre de bulles dans la couche fluidisée augmentent avec la vitesse superficielle du gaz. Il est à noter qu'en réalité, la vitesse du gaz dans la phase dense est toujours sensiblement supérieure à la vitesse minimale de fluidisation. Cela est dû au fait que le taux de vide de la couche fluidisée augmente légèrement avec l'augmentation de la vitesse superficielle de fluidisation au-delà du minimum de fluidisation.

Le mélange du solide en régime bouillonnant résulte du brassage vigoureux de la phase émulsion provoqué par le bullage (Kunii, 1991). Plusieurs phénomènes en sont à l'origine. Lors de leur ascension, les bulles entrainent un déplacement de la phase émulsion. Par ailleurs, elles transportent un sillage de particules solides de la base du lit jusqu'à sa surface. Bien que les particules du sillage soient renouvelées dans une certaine mesure par d'autres particules de la phase émulsion au cours de leur progression, ce phénomène provoque une descente du solide en dehors du chemin des bulles. Enfin, l'hétérogénéité de distribution des bulles dans le lit induit des mouvements de circulation du solide qui vont essentiellement dépendre des caractéristiques du lit tel le ratio d'aspect du lit H/D, rapport entre le diamètre et la hauteur du lit tassé, ainsi que de la vitesse superficielle de fluidisation (Figure 10) et du type de particules utilisé (cf. §2.2.3 classification de Geldart). Ce phénomène de mélange du solide est à l'origine de phénomène de friction et de collision entre les particules solides.

Pour des petites particules (catégorie A et B selon Geldart), il est possible de distinguer différents modes de circulation du solide en fonction de H/D et de la vitesse superficielle de gaz :

- Pour une valeur de H/D proche mais inférieure à 1 : à faible vitesse superficielle de gaz, la circulation du solide forme un vortex avec une circulation ascendante aux parois et descendante au niveau de l'axe du lit (Figure 10a). Pour des vitesses de gaz plus élevées, cette configuration d'écoulement s'inverse en raison du plus grand nombre de bulles dans le lit (Figure 10b) ;
- Pour une valeur de H/D égale à 1 : le solide commence à circuler le long des parois en direction du centre de la surface libre du lit fluidisé (Figure 10c) ;
- Pour une valeur de H/D supérieure à 1 : un second vortex se forme au-dessus du vortex initial, avec une circulation ascendante suivant l'axe du lit (Figure 10d). Pour des vitesses de gaz plus grandes, la circulation du solide dans le vortex supérieur devient plus rapide et domine le mouvement général de la phase émulsion.

Pour des particules de grandes dimensions (catégorie D), le solide ne montre pas de configuration d'écoulement particulier (Figure 10e). De longues cavités lenticulaires se forment au voisinage du distributeur et progressent doucement à travers la phase émulsion jusqu'à former des bulles quasi-sphériques à proximité de la surface du lit. L'ascension de ces bulles est rapide et ne semble pas suivre de chemin préférentiel.

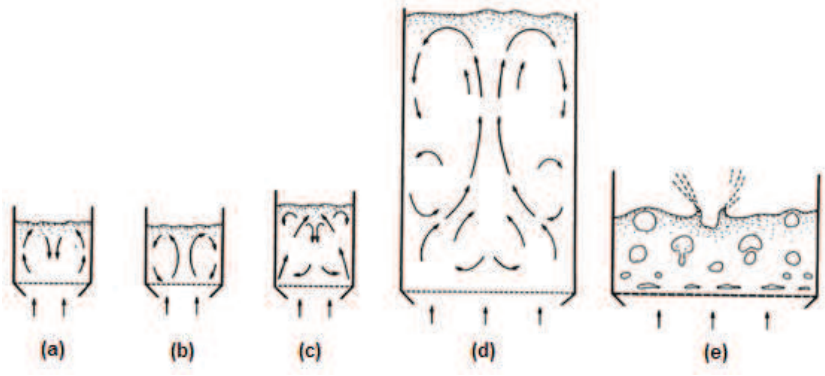


Figure 10. Mouvement de circulation du solide dans un lit fluidisé bouillonnant adapté de (Kunii, 1991) : a) H/D<1, U_g faible ; b) H/D<1, U_g élevée ; c) H/D≈1, U_g élevée ; d) H/D>1, U_g élevée ; e) lit de grosses particules (catégorie D)

3. Phénomènes d'agglomération et défluidisation

L'agglomération et la défluidisation sont des phénomènes interdépendants complexes. Ils surviennent à des échelles de temps variables, en fonction des caractéristiques de fusibilité des cendres de la ressource, de la nature du matériau de lit, et des conditions opératoires du réacteur. Le phénomène d'agglomération du lit provoque une perturbation du mélange solide dans le lit, une dégradation des transferts thermiques ainsi que des hétérogénéités de température à l'origine de gradients thermiques dans la couche fluidisée. A terme, on observe une perte progressive de la fluidisation du lit appelée défluidisation.

3.1. Phénomène d'agglomération

3.1.1. Description

Le phénomène d'agglomération désigne le mécanisme d'agrégation des particules de lit engendré par la présence des cendres liquides. Il conduit à la formation de grosses particules, appelés agglomérats (Bartels, 2008). En gazéification comme en combustion, les cendres liquides ont tendance à former des films liquides en surface des particules de lit. Sous l'action des collisions inter-particulaires, des ponts liquides se forment et lient les particules entre-elles. Les ponts liquides inter-particulaires sont connus pour être à l'origine de forces d'adhésion, ou d'attraction, entre les grains (Seville, 2000). Ce phénomène conduit ainsi à la formation d'agglomérats au sein de la couche fluidisée.

Deux types de mécanismes d'agglomération « modèle » sont communément cités pour décrire l'interaction entre les cendres et les particules de lit (Figure 11) (Visser, 2008). Ils se différencient uniquement par le chemin de formation du film liquide en surface des grains de lit. Ces mécanismes sont :

- « *Melt induced agglomeration* » : la fusion naturelle des cendres dans le réacteur provoque la formation d'un film liquide en surface des grains (sels fondus ou silicates fondus) (Figure 11a);
- « *Coating induced agglomeration* » : une interaction physico-chimique entre les particules de cendres solides et la surface des particules de lit provoque la formation d'un film liquide en surface des grains (silicates liquides). La condensation d'espèces inorganiques gazeuses en surface des grains a également été proposée comme processus alternatif mais une étude récente montre que ce phénomène est négligeable (Kaknics, 2014) (Figure 11b).

Dans la littérature, ces deux mécanismes sont généralement considérés comme très différents : l'agglomération des matériaux de lit est supposée se dérouler selon des phénomènes physiques distincts bien qu'aucune justification ne soit présentée. Or, il semble évident que la phase liquide, indépendamment de son chemin de formation, conduise à l'agglomération des matériaux de lit selon les mêmes phénomènes physiques qui sont le mouillage des grains de lit puis la formation de ponts liquides adhésifs inter-particulaires.

Le type de mécanisme rencontré dépend de l'adéquation entre la ressource et le matériau de lit employé. En toute rigueur, il n'est pas exclu que ces deux mécanismes puissent se produire de manière simultanée dans le réacteur. Toutefois, le mécanisme « *Coating induced agglomeration* » pourrait nécessiter un temps de séjour plus important pour se produire (Fryda, 2008). La température opératoire pourrait également avoir une influence sur le type de mécanisme rencontré. Son élévation pourrait ainsi favoriser le mécanisme « *Melt induced agglomeration* » au détriment du mécanisme « *Coating induced agglomeration* » (Fryda, 2008). Aucune donnée expérimentale ne permet toutefois de corroborer ces hypothèses. Par ailleurs, il est important de noter que le mécanisme « *Coating induced agglomeration* » a été observé uniquement sur des lits de sable. Il n'est pas fait état de son occurrence avec d'autres matériaux de lit (olivine…). Ce dernier mécanisme s'avère en réalité plus complexe qu'il n'y parait. Les éléments inorganiques des particules de cendre en surface des grains ont tendance à se ségréger en une superposition de plusieurs couches de

compositions différentes. La phase liquide se forme à l'interface avec le matériau de lit tandis que les couches superficielles sont constituées de particules solides de cendres réfractaires. La formation des ponts liquides est supposée se produire par érosion ou dissolution des couches superficielles. Les processus exacts ne sont toutefois pas connus. Enfin, il n'est pas exclu que le mécanisme « *Melt induced agglomeration* » entraine une interaction physico-chimique entre le film liquide et la surface du grain de lit. Plus généralement, la formation d'un pont liquide entre deux particules ne requiert pas obligatoirement l'existence d'un film liquide continu et homogène sur chaque grain.

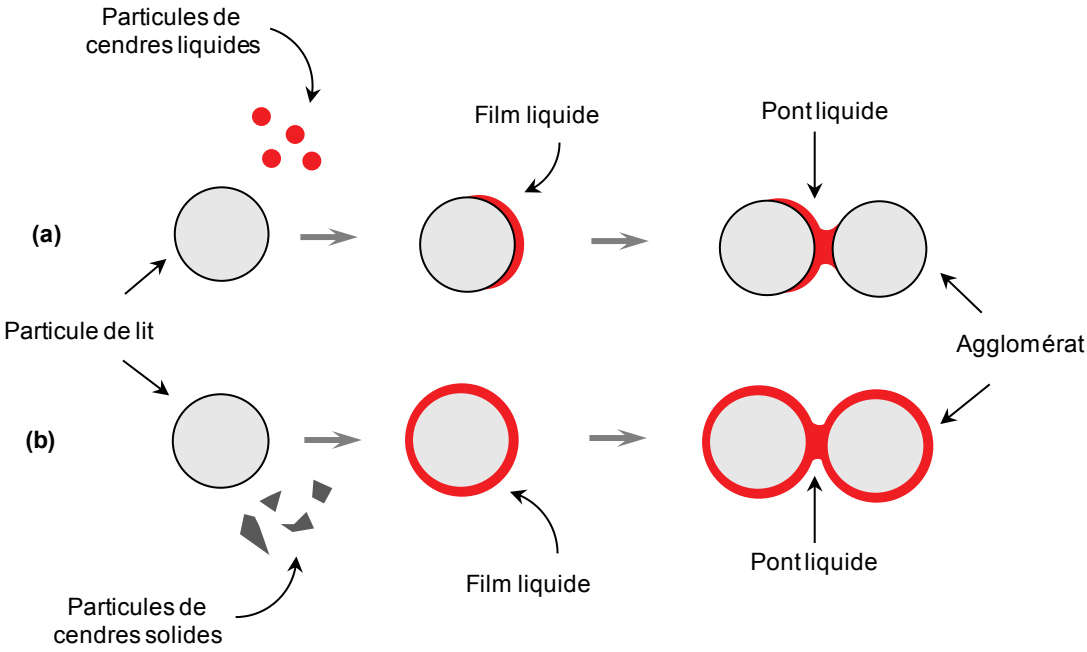


Figure 11. Mécanismes d'agglomération adaptés de (Visser, 2008) : a) « Melt induced » ; b) « Coating induced »

3.1.2. Paramètres influents

Le processus d'agglomération est fortement influencé par le mouillage à haute température des grains par les cendres liquides (Kaknics, 2014) ainsi que par la force d'adhésion associée aux ponts liquides (Seville, 2000).

La mouillabilité du matériau de lit définit l'aptitude du liquide à créer des forces d'interactions adhésives entre le solide et le liquide et à s'étaler sur celui-ci. Elle est fonction des propriétés physiques du solide et du liquide. La formation d'agglomérats n'est en outre possible que lorsque les forces d'adhésion inter-particulaires exercées par le liquide deviennent supérieures à celle de rupture, exercées par le lit fluidisé (Saleh, 2009). La résistance des ponts liquides dépend essentiellement des propriétés du liquide, des caractéristiques de mouillage solide-liquide, et du volume de liquide qui les compose. Pour un pont donné, il existe donc un volume de liquide critique pour lequel le pont sera suffisamment résistant pour ne pas rompre. Pour certains auteurs, l'épaisseur des films liquides en surface des particules doit ainsi atteindre une valeur critique pour qu'un pont suffisamment résistant puisse se former (Visser, 2008). Cette épaisseur critique est toutefois inconnue. La force d'adhésion peut par ailleurs s'amplifier au cours du temps en raison du grossissement par migration du film liquide vers le pont de sorte à minimiser l'énergie de surface du liquide. Dans le cas des liquides de nature silicates fondus, la viscosité importante du liquide provoque une lente migration du film liquide vers le pont au cours du temps. Ce dernier mécanisme est appelé mécanisme d'écoulement visqueux, ou d'écoulement par flux visqueux.

3.1.2.1. Mouillage

Le phénomène de mouillage dépend à la fois des propriétés du solide et du liquide. Le mouillage d'une surface solide par un liquide est défini par l'équilibre entre les forces de tensions de surfaces solide, liquide et gazeuse (Figure 12) au point de contact de ces trois phases (Eustathopoulos, 1999). Cet équilibre est exprimé à travers la relation de Young :

$$\sigma_{SV} - \sigma_{SL} - \sigma_{LV}\cos\theta = 0 \quad (7)$$

Avec,

- σ_{SL} : énergie de surface entre la phase solide et la phase liquide (J/m^2)
- σ_{SV} : énergie de surface entre la phase solide et la phase gaz (J/m^2)
- σ_{LV} : énergie de surface entre la phase liquide et la phase gaz (J/m^2)
- θ : angle de contact de la phase liquide sur la surface solide (°)

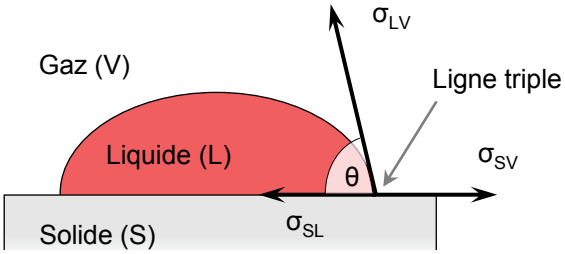


Figure 12. Mouillage d'une surface solide par une goutte de liquide

Le comportement de mouillage d'un liquide est généralement décrit à l'aide de l'angle de contact Θ. Un angle de contact inférieur à 90° indique un bon mouillage, tandis qu'un angle de contact supérieur à 90° indique un mauvais mouillage.

L'énergie d'adhésion W_a entre les deux phases, correspondant à l'énergie nécessaire à fournir pour leur séparation, est exprimée à l'aide de la relation de Dupré :

$$W_a = \sigma_{LV} + \sigma_{SV} - \sigma_{SL} \quad (8)$$

Avec,

- W_a : énergie d'adhésion entre la phase liquide et solide (J/m^2)
- σ_{SL} : énergie de surface entre la phase solide et la phase liquide (J/m^2)
- σ_{SV} : énergie de surface entre la phase solide et la phase gaz (J/m^2)
- σ_{LV} : énergie de surface entre la phase liquide et la phase gaz (J/m^2)

En combinant les relations (7) et (8) précédentes, on obtient la relation de Young-Dupré :

$$W_a = \sigma_{LV}(\cos\theta + 1) \quad (9)$$

Avec,

- W_a : énergie d'adhésion entre la phase liquide et solide (J/m^2)
- σ_{LV} : énergie de surface liquide/vapeur (J/m^2)
- θ : angle de contact de la phase liquide sur la surface solide (°)

Cette équation montre que l'angle de contact résulte de la compétition entre deux types de forces : les forces de cohésion du liquide qui se traduisent par la valeur de σ_{LV}, et les forces d'adhésion entre le liquide et le solide (ex : liaison de type Van der Waals, silane ou ionique…) qui se traduisent par la valeur de W_a. Ainsi, pour une énergie de surface liquide/vapeur donnée, l'énergie d'adhésion augmente à mesure que

l'angle de contact décroit. Dans le cas des cendres liquides, un bon mouillage est ainsi requis pour que le liquide puisse former un film en surface des particules de lit.

En pratique, le mouillage des matériaux de lit par les cendres liquides est impossible à mesurer. Néanmoins, le mouillage est supposé bon du fait de la similitude de nature entre la phase liquide et la phase solide (Eustathopoulos, 1999). Certaines observations d'agglomérats par MEB corroborent cette hypothèse (Visser, 2000). La rugosité naturelle en surface des particules tend en outre à améliorer davantage le mouillage du solide par le liquide. Toutefois, la viscosité dynamique élevée des cendres peut considérablement ralentir la cinétique d'étalement du liquide sur le solide, influençant ainsi l'énergie d'adhésion solide/liquide au cours du temps.

En théorie, le mouillage du solide pourrait également s'accompagner d'une dissolution du solide dans le liquide (mouillage réactif) (Eustathopoulos, 1999). Cela pourrait induire une modification locale de la composition chimique du liquide et par conséquent une modification de sa valeur d'énergie de surface liquide/vapeur et de l'angle de mouillage solide/liquide. Au vu des éléments énoncés précédemment, l'influence d'un tel mécanisme semble toutefois mineure sur le phénomène d'agglomération.

En complément, il est intéressant de noter que le mouillage du char par les silicates liquides et sels fondus est vraisemblablement très mauvais (Mehta, 2003). Ce phénomène a été mis en évidence au cours de la combustion de charbon.

3.1.2.2. Pont liquide inter-particulaire

Dans un milieu en mouvement, comme c'est le cas en lit fluidisé, la résistance des ponts liquides est conditionnée à la fois par des forces statiques attractives, conservatives en énergie, et des forces dynamiques résistives, dissipatives en énergie (Seville, 2000). La force attractive d'un pont liquide résulte de deux effets (Saleh, 2009) :

- Celui provenant de la dépression capillaire ΔP_c au sein du pont liquide ; décrit par la loi de Laplace ;
- Celui de la tension superficielle qui tend à rapprocher les deux lignes d'attache (aussi appelée ligne triple) de l'interface liquide/vapeur sur chaque particule.

La force dynamique, aussi appelée force de dissipation visqueuse, dépend fortement de la viscosité dynamique du liquide (Saleh, 2009). Elle a pour effet de dissiper l'énergie cinétique des particules lors de leur collision ou de leur séparation par frottement liquide-liquide et liquide-solide. A la différence de la force attractive, cette force s'oppose toujours aux mouvements relatifs des particules.

Dans le cas simplifié d'un agglomérat constitué de deux particules sphériques de taille identique, reliées entre elles par un pont liquide et séparées par une distance a (Figure 13) (cas où le mouillage est bon), la force d'attraction statique F^s_{pont} est exprimée par :

$$F^S_{pont} = 2\pi r_2 \sigma_{LV} + \pi r_1^2 \Delta P_c \text{ avec } \Delta P_c = \sigma_{LV}\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) \quad (10)$$

Avec,

- ΔP_c : dépression capillaire au sein du pont liquide (Pa)
- r_1 : rayon de courbure méridionale de l'interface liquide/gaz (m)
- r_2 : rayon du cou du pont liquide (m)
- σ_{LV} : énergie de surface à l'interface liquide/gaz (J/m^2)

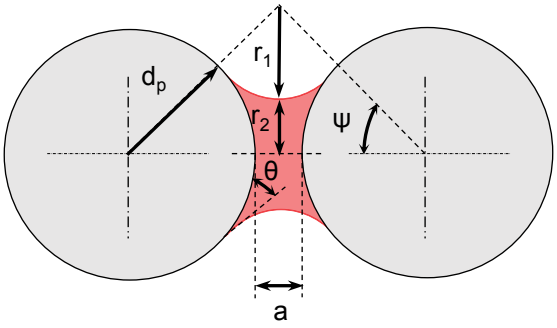


Figure 13. Agglomérat binaire formé par un pont liquide adapté de (Saleh, 2009)

Cette force est difficile à calculer de manière exacte, même pour des sphères, car le pont forme une interface liquide/gaz de courbure constante afin de satisfaire l'équation de Laplace (Seville, 2000). Il existe différentes approximations géométriques qui permettent toutefois d'estimer l'ordre de grandeur de la force. On pourra citer l'approximation toroïdale (ou circulaire) où les rayons r_1 et r_2 sont pris comme constants. Les rayons de courbure r_1 et r_2 peuvent alors s'exprimer à partir de considérations géométriques :

$$r_1 = \frac{d_p(1-\psi)+a}{2\cos(\psi+\theta)} \quad \text{et} \quad r_2 = r_1[1-\sin(\psi+\theta)] - \frac{d_p \sin\psi}{2} \tag{11}$$

Avec,

- d_p : taille des particules (m)
- θ : angle de contact liquide/solide (°)
- ψ : angle de remplissage du liquide (°) tel que présenté sur la Figure 13
- a : distance de séparation entre les particules (m)

La force d'attraction dynamique peut être obtenue à partir de l'équation de Reynolds qui décrit la pression générée dans un film liquide visqueux au cours de son déplacement entre deux surfaces solides. Ainsi, en faisant l'hypothèse d'une quantité de liquide infinie et d'un liquide à comportement newtonien, la force F^V_{pont} peut s'exprimer par (Seville, 2000) :

$$F^V_{pont} = -\frac{3}{4}\pi\eta_L d_p^2 \frac{1}{a} U_0 \tag{12}$$

Avec,

- η_L : viscosité dynamique du liquide (Pa.s)
- d_p : taille des particules (m)
- a : distance de séparation entre les particules (m)
- U_0 : vitesse relative entre les particules (m/s)

La contribution relative entre ces forces peut s'estimer à l'aide du nombre capillaire visqueux, Ca_{vis}, défini comme le rapport entre les forces de friction dues à la présence de liquide et celle de type capillaire (Saleh, 2009) :

$$Ca_{vis} = \frac{U_0 \eta_L}{\sigma_{LV}} \tag{13}$$

Avec,

- η_L : viscosité dynamique du liquide (Pa.s)
- U_0 : vitesse relative entre les particules (m/s)
- σ_{LV} : énergie de surface liquide/vapeur (J/m^2)

Lorsque Ca_{vis} est inférieur à 10^{-3}, les forces dynamiques sont négligeables par rapport à celles de type capillaire. L'adhésion des particules se fait par capillarité. Dans le cas contraire, les forces de type dynamique prédominent sur les forces de type capillaire. Dans le cas des cendres liquides, la viscosité élevée implique que les forces dynamiques doivent être considérées dans l'estimation de la résistance des ponts à la rupture.

3.1.2.3. Description de la croissance des ponts liquides par flux visqueux

Lorsqu'un pont liquide se forme entre deux particules recouvertes d'un film liquide, la différence de pression de part et d'autre de l'interface courbe liquide/gaz du pont induit une contrainte Ω à l'origine de la migration du liquide vers son cou (Figure 14). Cet écoulement a pour effet d'accroitre la taille du pont liquide et de fait, d'augmenter sa force d'adhésion. La contrainte induite est de la forme (Boch, 2001) :

$$\Omega \propto \frac{\sigma_{LV}}{r_2} \tag{14}$$

Avec,

- Ω : contrainte mécanique exercée sur le liquide (Pa)
- σ_{LV} : énergie de surface liquide/vapeur (J/m^2)
- r_2 : rayon du cou du pont liquide (m)

Pour un liquide très peu visqueux, comme pour les liquides de sels fondus, ce phénomène est très rapide. En revanche, lorsque le liquide est très visqueux, comme pour les liquides de silicates fondus, l'écoulement dépend du temps. La migration du liquide est contrôlée par la viscosité dynamique du liquide. Son déplacement dε/dt peut s'exprimer par :

$$\frac{d\varepsilon}{dt} \propto \frac{\Omega}{\eta_L} \sim \frac{\sigma_{LV}}{\eta_L r_2} \tag{15}$$

Avec,

- dε/dt : déplacement de la phase liquide visqueuse (m/s)
- Ω : contrainte mécanique exercée sur le liquide (Pa)
- σ_{LV} : énergie de surface liquide/vapeur (J/m^2)
- r_2 : rayon du cou du pont liquide (m)
- η_L : viscosité dynamique du liquide (Pa.s)

Il en résulte une croissance progressive de la taille du pont au cours du temps. Ce phénomène est ainsi susceptible de se produire entre les particules au moment de leur agglomération et implique une augmentation au cours du temps de la force d'adhésion. Dans la littérature, ce phénomène est souvent présenté comme le mécanisme majeur contrôlant l'agglomération des particules. Néanmoins, pour qu'un pont liquide se forme et qu'il puisse grossir via ce mécanisme, les conditions précédentes se doivent d'abord d'être respectées.

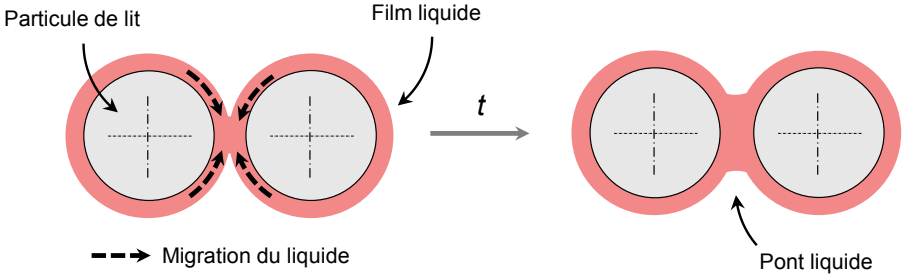


Figure 14. Croissance d'un pont liquide par migration du liquide

3.2. Conséquences sur le procédé et défluidisation

Dans un procédé à lit fluidisé, les cendres sont vigoureusement mélangées au matériau de lit. En cas de fusion, les cendres liquides peuvent ainsi coller facilement les particules de lit entre-elles et former des agglomérats. Les particules peuvent également se « coller » sur les parois internes du réacteur. En raison de l'alimentation en continu de la ressource, l'accumulation des cendres liquides tend à accroitre la population d'agglomérats dans le lit et à favoriser leur croissance. Un soutirage en continu des matériaux de lit avec remplacement par du lit « frais » peut toutefois limiter ou retarder ce phénomène. Il en résulte ainsi une augmentation de la taille effective moyenne des particules de lit (Bartels, 2008; Mettanant, 2009). La formation des agglomérats peut toutefois être limitée par les forces de cisaillement induites par le bullage à travers le lit ainsi que par les forces de friction inter-particulaires. Ces phénomènes peuvent entrainer l'abrasion, l'érosion voir même la rupture des agglomérats (Mettanant, 2009) ce qui pourrait contrer l'effet de l'agglomération sur l'augmentation de la taille effective des particules de lit. Par ailleurs, la résistance mécanique des agglomérats joue un rôle déterminant sur la cinétique de croissance ainsi que sur la taille des agglomérats formés (Saleh, 2009). L'influence de ces paramètres n'a toutefois pas été étudiée expérimentalement.

L'aggravation du phénomène d'agglomération conduit à une dégradation du mélange des solides et initie la défluidisation du lit (baisse de la quantité de matériaux de lit à l'état fluidisé) (Mettanant, 2009). Les transferts de chaleur deviennent irréguliers et des gradients thermiques apparaissent au sein de la couche fluidisée. En combustion, la réaction fortement exothermique d'oxydation du char peut conduire à des augmentations locales de la température, très supérieures à la température du reste du lit (Bartels, 2008). En conséquence, la quantité de liquide peut localement croitre encore plus, favorisant davantage l'agglomération du lit. En gazéification, l'occurrence d'un tel phénomène est peu probable. Bien qu'une faible quantité de la ressource puisse être brûlée dans les procédés autothermiques, la gazéification endothermique du char, pourrait avoir un effet inverse et conduire à la formation de « puits » de chaleur à travers le lit, et potentiellement abaisser localement la température du lit.

A cause de l'accroissement de la granulométrie des particules de lit, la vitesse minimale de fluidisation du lit augmente (Gatternig, 2015). Les gros agglomérats, de moins en moins fluidisables, semblent se sédimenter progressivement dans la partie inférieure du réacteur (Bartels, 2008). La perte de charge au travers du lit n'est alors plus stable et baisse graduellement à mesure que ce phénomène de ségrégation s'accentue. La ségrégation favorise en outre davantage l'hétérogénéité de température dans le lit. Les processus de ségrégation et de défluidisation observés lors de la thermo-conversion des ressources ne sont toutefois pas détaillés dans la littérature. La relation entre les propriétés des agglomérats et leur ségrégation/défluidisation n'est pas précisée. L'influence de la quantité et/ou des propriétés physiques du liquide sur ce phénomène n'a pas été étudiée. De même, l'implication de la ségrégation sur les modifications du comportement hydrodynamique du lit est inconnue.

Pour des raisons inexpliquées et non étudiées dans la littérature, et à mesure que le lit se ségrége, le gaz de fluidisation forme soudainement des canaux à travers le lit et ne contribue plus à fluidiser le lit. Ce phénomène, appelé renardage, provoque la défluidisation totale du réacteur. Ce phénomène s'accompagne toujours d'une chute brutale de la perte de charge. A ce stade, le réacteur n'est plus opérationnel et le lit doit être remplacé.

Après refroidissement, des agglomérats de formes et de tailles très diverses sont généralement retrouvés dans le lit (Figure 15 ; Figure 16). Ils peuvent être sphériques ou sous forme de blocs et possèdent des tailles allant du millimètre à plusieurs centimètres. Leur résistance mécanique est elle aussi très variable. Les agglomérats peuvent être très fragiles et se désintégrer facilement au toucher, ou au contraire très durs. Dans certains cas extrêmes, le lit s'avère être entièrement pris en masse et ne forme plus qu'un unique bloc

(Chirone, 2006). Son extraction nécessite parfois l'emploi d'outillage lourd (barre à mine, marteau piqueur…). Pour ces raisons, il est très difficile d'analyser l'évolution de la granulométrie du lit après agglomération et défluidisation du réacteur.



Figure 15. Photographie d'un lit aggloméré après refroidissement et extraction du réacteur (Llorente, 2006)



Figure 16. Photographie d'un gros agglomérat (Chirone, 2006)

3.3. Paramètres influents sur le procédé

3.3.1. Taux de formation du liquide dans le lit

Le taux de formation du liquide au cours du temps, défini comme la quantité de liquide formée, n'est pas évoqué de manière explicite dans la littérature. Ce paramètre dépend du débit d'alimentation de la biomasse, de la teneur en cendres de la ressource et de la température de fonctionnement de l'unité. Ce paramètre a pourtant un rôle déterminant sur l'évolution temporelle des phénomènes d'agglomération et de défluidisation. Plus sa valeur sera faible, plus ces phénomènes s'étaleront dans le temps et inversement. Des études mettent en évidence de manière indirecte l'influence de ce paramètre. Une élévation de la température, qui se traduit par une augmentation du taux de formation et de la quantité de liquide, accélère drastiquement le processus d'agglomération et de défluidisation (Mettanant, 2009). A contrario, une diminution de la température tend à les retarder. Le taux d'accumulation des cendres dans le lit au cours du temps, qui dépend du débit d'alimentation en biomasse du réacteur, semble avoir un effet similaire à celui de la température. Les méconnaissances de la fusibilité des cendres et du taux d'accumulation de cendres dans le lit au cours du temps rendent toutefois ce paramètre difficilement accessible.

3.3.2. Taux de présence du liquide dans le lit

Le taux de présence du liquide dans le lit, défini comme le ratio entre le volume de liquide et le volume de lit à un instant t, influence directement le phénomène d'agglomération. Il n'existe pourtant pas à l'heure actuelle de lien évident entre ce paramètre et la quantité ou la taille des agglomérats formés dans le réacteur. Plus le taux de présence du liquide croît, plus le lit « s'agglomère » et plus l'hydrodynamique de réacteur se dégrade. Des études analogues réalisées en laboratoire à température ambiante montrent que

l'augmentation progressive de la quantité d'un liquide non volatil au sein d'un lit fluidisé bouillonnant aboutit aux mêmes phénomènes que ceux observés au cours de la gazéification ou combustion de biomasse à l'échelle du lit (Gluckman, 1976; Seville, 1984). De plus, elles tendent à montrer qu'il existe un taux de présence critique du liquide, pour lequel la défluidisation du lit se produit. Sa valeur est influencée par la quantité de matériau de lit ainsi que par la vitesse superficielle de fluidisation. Les effets des propriétés de la phase liquide ne sont en revanche pas connus. Dans le cas de la gazéification ou combustion de biomasse, cette quantité de liquide critique est inconnue.

3.3.3. Vitesse superficielle de fluidisation

Des études montrent qu'une élévation de la vitesse superficielle de fluidisation tend à retarder, dans une certaine mesure, le début de défluidisation du réacteur (Mettanant, 2009). Son effet n'est toutefois pas clairement établi. L'augmentation de la vitesse du gaz peut contribuer à améliorer le mélange du lit et des agglomérats dans le réacteur. Il peut également favoriser la rupture des agglomérats formés. A l'inverse, le rapprochement de la vitesse de gaz vers la vitesse minimale de fluidisation du lit tend à accélérer la défluidisation du réacteur. Une étude analogue, réalisée à température ambiante avec ajout progressif d'un liquide non volatil dans le lit fluidisé, montre que plus la vitesse du gaz est élevée, plus le taux de présence du liquide dans le lit pour lequel la défluidisation apparait est grand (Gluckman, 1976).

3.3.4. Distribution granulométrique

Il a été signalé que ce paramètre a un effet sur le phénomène d'agglomération (Mettanant, 2009; Öhman, 1998). Les études réalisées ne permettent toutefois pas de conclure quant à l'influence exacte de ce paramètre. En effet, ces études comparent l'effet de différentes distributions granulométriques à vitesse de gaz fixe sans tenir compte de leur vitesse minimale de fluidisation. Ainsi, le ratio U/U_{mf} n'est pas constant et il n'est pas possible de conclure quant aux observations des auteurs.

3.3.5. Autres paramètres

L'atmosphère ne semble pas avoir d'effet significatif sur ces phénomènes. La seule influence évidente concerne la fusibilité des cendres à bas point de fusion riches en soufre qui peut être très différente en combustion et en gazéification (formation de sulfates solides en combustion et plutôt de H_2S en gazéification), modifiant ainsi la température de solidus des cendres et donc le taux de formation de la phase liquide à la température opératoire (chapitre 1, §1.1).

Bien que peu étudié, la pression de fonctionnement semble également avoir un effet marginal sur la quantité de liquide formée et de fait sur le phénomène d'agglomération, et ce même pour des pressions élevées (jusqu'à 15 bar) (Olofsson, 2002; Zevenhoven-Onderwater, 2001).

4. Modélisation physique de l'agglomération et défluidisation

La prédiction des phénomènes d'agglomération et de défluidisation du lit fluidisé liés à la fusion des cendres est essentielle afin d'optimiser au mieux le fonctionnement du procédé et d'augmenter, ou *a minima* maintenir, la disponibilité de l'unité. A l'heure actuelle, il n'existe toutefois pas de modèle physique de référence pour prédire l'occurrence des phénomènes d'agglomération et de défluidisation au cours de la gazéification ou de la combustion de biomasse en régime fluidisé bouillonnant. La difficulté de modélisation s'explique principalement par la superposition d'un nombre important de phénomènes ainsi que par le caractère aléatoire de l'agglomération du lit et la nature chaotique du phénomène de fluidisation.

Différentes approches théoriques simplifiées ont tenté d'établir, pour le processus d'agglomération inter-particulaire et l'hydrodynamique des lit fluidisés, une compréhension mécanistique de la relation entre les propriétés du solide et celles de la phase liquide. Ces approches n'offrent cependant qu'une description partielle des phénomènes. La plupart de ces approches ont été mises au point dans le cadre de la combustion de biomasse ou de charbon, et plus rarement, dans le cadre de procédé de granulation de poudre à l'aide d'une phase liquide visqueuse ou du traitement de déchets plastiques.

Malgré la diversité des modèles, l'effet de l'agglomération sur l'hydrodynamique du lit n'est pas clairement établi. Bien que le processus d'agglomération entre les particules de lit soit davantage décrit, l'effet d'adhésion capillaire y est la plupart du temps négligé. Par ailleurs, l'effet du flux gazeux sur ce processus est souvent décrit par une relation de proportionnalité empirique avec la vitesse superficielle du gaz de fluidisation. La majorité des modèles font l'hypothèse que l'ensemble des particules sont enrobées par un film liquide homogène et continu. Néanmoins, ce n'est très probablement pas le cas dans la réalité (Khadilkar, 2014). Aucune modélisation n'a été trouvée dans la littérature pour décrire les phénomènes de défluidisation et de renardage à l'échelle macroscopique (couche fluidisée).

Les phénomènes modélisés varient entre les différents travaux. Ils peuvent se regrouper en trois grandes catégories :

- Les modèles qui décrivent le processus d'agglomération des particules de lit au cours de leur collision ;
- Les modèles qui prédisent une durée de fonctionnement au bout de laquelle la quantité de liquide accumulée dans le lit fluidisé provoque agglomération et défluidisation complète du lit ;
- Les modèles qui prédisent une vitesse superficielle limite de fluidisation, en dessous de laquelle l'agglomération du lit se produira.

A titre informatif, il existe par ailleurs d'autres modèles d'agglomération en lit fluidisé dans la littérature pour décrire d'autres modes d'agglomération tels que l'adhésion inter-particulaire liée à un frittage en phase solide (Knight, 2000), à un frittage par flux visqueux entre des particules amorphes en températures (Seville, 1998) ou bien à l'agglomération de gouttes de liquide visqueux (Scharff, 1982).

4.1. Formation d'agglomérats par collisions inter-particulaires

Différents modèles ont été proposés pour décrire l'agglomération entre deux particules solides en mouvement et mouillées par un film liquide visqueux. Lorsque ces particules entrent en collision, les films liquides coalescent et forment un pont liquide inter-particulaire. Le pont liquide peut alors « retenir » les particules entre-elles, ou se rompre et laisser les particules rebondir l'une sur l'autre.

Selon le modèle de (Jen, 1980) le travail des forces d'adhésion du pont liquide favorise la dissipation de l'énergie cinétique des particules. Le travail des forces d'adhésion provient à la fois des forces de type visqueuse et de type capillaire. Cette dernière peut toutefois être négligée dans le cas d'un fluide très visqueux (Rehmat, 1988). Si l'énergie cinétique des particules en collision est entièrement dissipée, les particules s'agglomèrent. Dans le cas contraire, elles se séparent et le pont liquide se rompt. Ainsi, l'agglomération se produit si le bilan énergétique du système vérifie la relation :

$$E_K \leq E_{Visq} + E_{Cap} \tag{16}$$

Avec,

- E_k : énergie cinétique relative des particules en collision (J)
- E_{visq} : énergie dissipée par le travail des forces visqueuses du pont liquide (J)
- E_{cap} : énergie dissipée par le travail des forces capillaires du pont liquide (J)

Le modèle de (Jen, 1980) décrit la collision frontale entre deux particules sphériques de diamètres $d_{p,1}$ et $d_{p,2}$, avec $d_{p,1}$ supérieur à $d_{p,2}$, et mouillées respectivement d'un film liquide homogène d'épaisseur $\delta_{l,1}$ et $\delta_{l,2}$ (Figure 17). Le film liquide est modélisé par un fluide de Stokes (fluide où les effets visqueux prédominent sur les effets inertiels) et les particules solides par des sphères parfaitement élastiques. Ce modèle a été développé pour décrire l'agglomération des particules de cendres de charbon partiellement fondues en lit fluidisé bouillonnant.

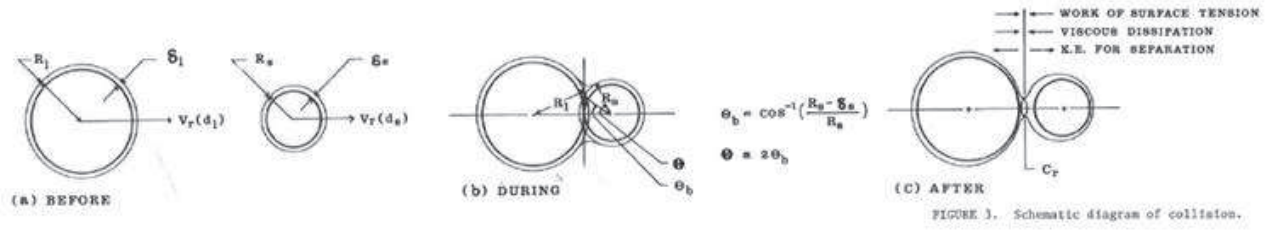


Figure 17. Représentation schématique de la collision inter-particulaire (Jen, 1980)

L'énergie cinétique relative des particules en collision, E_K, peut être exprimée par (Rehmat, 1988) :

$$E_K = \frac{1}{2}\frac{m_{p,1}m_{p,2}}{m_{p,1}+m_{p,2}}\left(U_{p,1}-U_{p,2}\right)^2 \tag{17}$$

Avec,

- $U_{p,1}$: vitesse de la particule n°1 (m/s)
- $U_{p,2}$: vitesse de la particule n°2 (m/s)
- $m_{p,1}$: masse de la particule n°1 (kg)
- $m_{p,2}$: masse de la particule n°2 (kg)

L'énergie dissipée par le travail des forces de type capillaire, E_{cap}, et celle dissipée par le travail des forces de types visqueuses, E_{visq}, sont exprimées par :

$$E_{Cap} = 2\pi\sigma_{LV}\left(\delta_{L,1} + \delta_{L,2}\right)\sqrt{\left(\frac{d_{p,1}}{2}\right)^2 - \left(\frac{d_{p,1}}{2} - \delta_{L,2}\right)^2} \quad (18)$$

$$E_{Visq} = 3\pi\eta_L\left(\frac{m_{p,1}U_{p,1} + m_{p,2}U_{p,2}}{m_{p,1} + m_{p,2}}\right)\left(\frac{d_{p,2}}{2}\right)^2\left(\frac{5}{4} - \cos\psi - \cos^4\psi + \frac{\sin^4\psi}{4}\right) \quad (19)$$

Avec,

- $d_{p,1}$: diamètre de la particule n°1 (m)
- $d_{p,2}$: diamètre de la particule n°2 (m)
- $\delta_{L,1}$: épaisseur du film liquide sur la particule n°1 (m)
- δ_{L2} : épaisseur du film liquide sur la particule n°2 (m)
- σ_{LV} : énergie de surface liquide/vapeur (J/m^2)
- η_L : viscosité dynamique du liquide (Pa.s)
- ψ : angle de remplissage du liquide (°) tel que présenté sur la Figure 13

L'énergie dissipée par effet visqueux E_{visq} peut toutefois s'exprimer plus simplement grâce à la relation proposée par (Rehmat, 1988) :

$$E_{visq} = 3\pi\eta_L\left|U_{p,1} - U_{p,2}\right|\left(\frac{\delta_{l,1} + \delta_{l,2}}{2}\right)^2 \quad (20)$$

Plus récemment, (Ennis, 1991) ont défini le nombre de Stokes visqueux, noté St_v, qui représente le rapport entre l'énergie cinétique des particules en collision et la dissipation visqueuse du pont liquide. Comme pour (Rehmat, 1988) les forces de type capillaire sont négligées en raison de la viscosité importante du liquide. Ce modèle a été développé pour décrire l'agglomération de poudres en présence d'un liquide dans les procédés de granulations (lit fluidisé…). Le nombre de Stokes visqueux est exprimé par :

$$St_v = \frac{9\rho_p d_p U_0}{18\eta_L} \quad (21)$$

Avec,

- ρ_p : masse volumique des particules (kg/m^3)
- d_p : diamètre des particules (m)
- U_0 : vitesse relative des particules avant collision (m/s)
- η_L : viscosité dynamique du liquide (Pa.s)

Si la valeur du nombre de Stokes visqueux devient supérieure à une valeur critique St_v^*, les particules en collision ne s'agglomèrent pas entre elles.

$$St_v^* = \left(1 + \frac{1}{\xi}\right)\ln\left(\frac{\delta_L}{h_a}\right) \quad (22)$$

Avec,

- ξ : coefficient de restitution (rapport entre la vitesse relative finale et initiale des particules en collision) (-)
- δ_L : épaisseur du film liquide en surface des particules (m)
- h_a : hauteur caractéristique des aspérités de la surface (m)

Cette approche prédit que plus l'épaisseur du film liquide et/ou la viscosité du liquide seront élevées, plus les particules auront tendance à s'agglomérer. (Ennis, 1991) ont ainsi établi trois régimes d'agglomération, basés sur la valeur du nombre de Stokes visqueux :

- $St_v << St_v^*$: régime non inertiel, l'agglomération des particules a lieu. L'adhésion des particules est alors indépendante de la viscosité du liquide et de l'énergie cinétique ;
- $St_v \approx St_v^*$: régime inertiel, où même si certaines collisions aboutissent à l'agglomération, la majorité des particules en collision rebondissent. Dans ce cas, une augmentation de la viscosité ou une diminution de la vitesse du gaz entrainent la formation d'agglomérats plus gros ;
- $St_v >> St_v^*$: régime d'enrobage où l'agglomération des particules ne se produit pas.

Bien que ces modèles n'aient pas été développés pour décrire l'agglomération du matériau de lit par des cendres liquides, ces approches permettent d'établir un critère d'agglomération réaliste entre les particules de lit. Elles soulèvent toutefois des difficultés majeures. Elles requièrent la connaissance de paramètres difficilement accessibles tels que l'épaisseur des films liquides sur les particules, sa distribution à l'échelle du lit, ou encore la vitesse des particules en collision au sein de la phase dense. Ces modèles ne comportent pas la description de la formation de la phase liquide à partir des cendres ou une éventuelle interaction des cendres avec le matériau de lit. La conséquence de la formation d'agglomérats sur l'hydrodynamique ainsi que la rupture des agglomérats ne sont par ailleurs pas décris. Dans le cas du modèle de (Ennis, 1991), la confrontation entre des résultats expérimentaux de granulation de poudres et ceux prédits par ce modèle montre qu'il surestime la taille des agglomérats formés (valeur non précisée) (Saleh, 2009). De plus, le modèle est basé sur un mouillage complet et uniforme de la surface des particules de lit et la détermination de la dimension des aspérités de surface ainsi que du coefficient de restitution reste difficile.

A notre connaissance, ce type de modèle, pouvant être intéressant pour comprendre de manière très analytique le mécanisme d'agglomération, n'a jamais été utilisé pour décrire l'agglomération de lit liée à la fusion des cendres de biomasse. Cependant, le nombre de Stokes visqueux a récemment été proposé comme critère d'agglomération des particules de cendres au cours de la combustion de charbon en lit fluidisé pour prévoir ce phénomène à l'aide d'un code de calcul de type CFD (Computational Fluid Dynamics) (Khadilkar, 2015). Aucune validation de cette approche n'a été publiée pour le moment.

4.2. Durée de fonctionnement avant agglomération

(Lin, 2003) ont proposé une modélisation semi-empirique pour décrire la durée de fonctionnement au cours de la combustion de biomasse avant agglomération du lit liée à la fusion des cendres et à l'accumulation de la phase liquide dans le lit. Le modèle est mis au point dans le cas où les cendres forment une phase liquide visqueuse de type K-silicates liquides sans interaction avec le matériau de lit. Dans cette approche, les cendres liquides mouillent parfaitement et uniformément l'ensemble des particules de lit. L'épaisseur des films liquides, identique pour chaque particule, dépend de la quantité de liquide formée dans le lit à mesure que la biomasse est brulée. Le taux de présence du liquide dans le lit au cours du temps est supposé proportionnel à la teneur en alcalins de la ressource ainsi qu'au débit d'alimentation de la biomasse dans le réacteur. Sous l'effet des collisions, les films liquides coalescent et forment des ponts liquides inter-particulaires. Les particules de lit s'agglomèrent si les forces d'adhésion des ponts liquides, proportionnelles à l'épaisseur des films liquides, sont supérieures aux forces de rupture induites par le bullage à travers le lit. La force d'adhésion dépend également de la taille des ponts liquides, susceptible de croitre par un effet d'écoulement visqueux. La force de rupture est supposée proportionnelle à la vitesse de fluidisation en excès par rapport à la vitesse minimale de fluidisation. Ainsi, au bout d'une durée de fonctionnement, t_{def}, les films liquides atteignent une épaisseur telle que les ponts liquides formés ne peuvent plus être rompus. Le lit est alors entièrement défluidisé. Le modèle est mis au point en considérant l'agglomération entre deux particules de lit (Figure 18).

L'expression obtenue par (Lin, 2003) est la suivante :

$$t_{def} = C\,\eta_L \sqrt{\frac{U_g - U_{mf}}{d_p}} \qquad (23)$$

Avec,

- t_{def} : durée avant agglomération et défluidisation (s)
- C : paramètre ajustable
- U_g : vitesse superficielle du gaz de fluidisation (m/s)
- U_{mf} : vitesse minimale de fluidisation (m/s)
- d_p : taille des particules de lit (m)
- η_L : viscosité dynamique de la phase liquide à la température du lit (Pa.s)

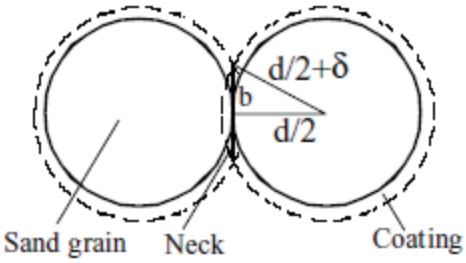


Figure 18. Schéma de l'agglomérat binaire considéré dans le modèle de (Lin, 2003)

Ce modèle rend compte de l'influence de la vitesse superficielle de gaz sur la durée avant défluidisation du lit. L'effet de la taille des particules reste en revanche à démontrer. L'influence de la viscosité dans cette modélisation est pour le moins étonnante. Plus la viscosité du liquide augmente, plus la durée avant agglomération sera grande. Ce phénomène est en contradiction avec la description du mécanisme d'agglomération des particules de lit qui montre que pour un pont liquide donné, plus la viscosité du liquide sera élevée, plus la force d'adhésion du pont sera grande et plus il sera résistant à la rupture.

Un désavantage majeur de cette approche est que le modèle nécessite d'être ajusté sur des données expérimentales provenant d'essais d'agglomération et de défluidisation en lit fluidisé. Le modèle a été validé à l'aide d'un lit fluidisé de laboratoire et restitue correctement les résultats expérimentaux des auteurs. Toutefois, il semble difficile d'utiliser ce même modèle à une échelle industrielle (Khadilkar, 2014). Par ailleurs, l'expression des forces d'adhésion et de rupture manque de description et de justification physique. Son applicabilité à d'autres ressources semble également limitée et reste à démontrer. L'expression de la viscosité de la phase liquide constitue elle aussi un problème d'extrapolation. De plus, ce modèle ne permet pas d'apprécier une éventuelle interaction entre les cendres et le matériau de lit et il ne décrit pas le phénomène de défluidisation à l'échelle du lit.

Pour améliorer ce modèle, (Lin, 2006) ont proposé d'exprimer la force de rupture des ponts liquides à partir du débit massique moyen de circulation du solide dans le lit. Cette modification n'entraine toutefois pas d'amélioration significative des prédictions du modèle. Dans une démarche similaire, (Li, 2010) propose de relier la force d'adhésion inter-particulaire au taux de présence du liquide dans le lit. Ce choix de modélisation n'est toutefois pas justifié et dépossède le modèle de tout sens physique. Le modèle obtenu est par conséquent contestable. Néanmoins, ces auteurs évaluent le taux de présence du liquide dans le lit en fonction de la température de manière plus réaliste que (Lin, 2003). Ce paramètre est obtenu à l'aide de calcul à l'équilibre thermodynamique à partir de la composition chimique des cendres de la ressource et de celle du matériau de lit. L'atmosphère n'est toutefois pas considérée. Cette approche modifiée permet également de tenir compte d'une éventuelle interaction entre les cendres et le lit. La viscosité de la phase

liquide est estimée à l'aide du modèle d'Urbain à partir de la composition de la phase liquide prédite à l'équilibre thermodynamique pour une température donnée. Plus récemment, (Chaivatamaset, 2013) ont tenté de généraliser le modèle de (Lin, 2003) pour d'autres ressources. Toutefois, les modifications apportées au modèle n'améliorent pas la modélisation des forces d'adhésion et de rupture, et n'offrent pas d'amélioration notable de la prédictibilité du modèle.

Pour modéliser la durée avant agglomération et défluidisation du réacteur en combustion de biomasse, (Chaivatamaset, 2013) ont adopté une approche différente de celle de (Lin, 2003), bien que le concept théorique soit identique. Le modèle est développé en se basant sur une analyse adimensionnelle des variables physiques impliquées dans les forces d'adhésion et de rupture des ponts liquides. Le modèle fait apparaitre de nouveaux paramètres comme les dimensions du réacteur ou la fraction de liquide dans le lit. La durée avant agglomération et défluidisation t_{def}, est alors exprimée par :

$$t_{def} = C_0 \left(\frac{m_{lit}}{Q_{biomasse}}\right) \left(\frac{\eta_L}{\eta_g}\right)^{C1} \left(\frac{U_g}{U_{mf}}\right)^{C2} \left(\frac{d_p}{D_{lit}}\right)^{C3} \left(\frac{H_{lit}}{D_{lit}}\right)^{C4} (\chi_L \, \tau_{cendres})^{C5} \qquad (24)$$

Avec :

- t_{def} : : durée avant agglomération et défluidisation (s)
- m_{lit} : masse des particules solides de lit (kg)
- $Q_{biomasse}$: débit massique d'alimentation de biomasse dans le réacteur (kg/s)
- η_L : viscosité dynamique de la phase liquide à la température du lit (Pa.s)
- η_g : viscosité dynamique du gaz de fluidisation à la température du lit (Pa.s)
- U_g : vitesse superficielle du gaz de fluidisation (m/s)
- U_{mf} : vitesse minimale de fluidisation (m/s)
- d_p : diamètre des particules de lit (m)
- D_{lit} : diamètre du lit (m)
- H_{lit} : hauteur du lit tassé (m)
- χ_L : fraction de liquide des cendres à la température de lit (% massique de cendres)
- $\tau_{cendres}$: taux de cendres de la biomasse (% massique de biomasse)
- C_0, C_1, C_2, C_3, C_4, C_5 : paramètres ajustables

Ce modèle comporte toutefois un nombre considérable de paramètres ajustables et nécessite, comme pour le modèle de (Lin, 2003), d'être ajusté à l'aide de données expérimentales. Par la même, il semble difficile d'utiliser ce modèle à une échelle industrielle. De même que pour le modèle de (Lin, 2003), la durée avant agglomération et défluidisation est proportionnelle à la viscosité. En revanche, l'effet de la taille des particules de lit est inversé. La fraction de liquide des cendres en température est estimée grâce à la thermodynamique. Le modèle a été validé à l'aide d'un lit fluidisé de laboratoire et de données issues de la littérature. Il restitue correctement les résultats expérimentaux, avec une amélioration mineure mais significative de la précision du modèle par rapport au modèle de (Lin, 2003). Cet effet peut toutefois provenir du nombre important de paramètres ajustables.

D'une manière similaire, (Arena, 2001) ont proposé un modèle pour décrire la durée de fonctionnement au cours de la pyrolyse de déchets plastiques avant agglomération liée à la « fusion » des polymères. L'approche est identique à celle de (Lin, 2003) à l'exception que le mécanisme d'agglomération est décrit lors de la collision de deux particules de lit. La force d'adhésion inter-particulaire est modélisée par une force de type visqueuse associée à la formation d'un pont liquide (force capillaire négligée). Elle est fonction de l'épaisseur des films liquides en surface des particules, qui elle-même dépend de la quantité de liquide dans le lit au cours du temps. Lorsque le film atteint une épaisseur critique, le lit est supposé s'agglomérer et se défluidiser. Le modèle restitue approximativement les données expérimentales des auteurs. L'approche est néanmoins intéressante bien que difficilement utilisable en l'état. Le modèle nécessite la connaissance des

vitesses de collision entre les particules. Une transposition à la problématique étudiée ici est également nécessaire.

Plus récemment, (Gatternig, 2013) ont proposé une approche semblable à celle de (Lin, 2003) avec toutefois quelques différences fondamentales. Le modèle est mis au point dans le cas où les cendres interagissent avec le matériau de lit (sable) au cours de la combustion de biomasse. L'épaisseur des films liquides sur les particules de lit est estimée d'après la quantité de liquide prédite à l'équilibre thermodynamique pour une durée de fonctionnement donnée. Les calculs sont effectués à la température opératoire du lit en tenant compte du taux d'accumulation de cendres dans le lit, de la quantité de lit, de la composition chimique des cendres et du lit ainsi que de l'atmosphère de combustion. Comme pour (Lin, 2003), cette approche modélise l'interaction entre deux particules de lit mouillées et en contact. La force d'adhésion est modélisée par des forces de types capillaire et visqueux. La géométrie du pont liquide est calculée de sorte à maximiser les forces de type capillaire. La force de rupture du pont liquide est modélisée par la force de trainée exercée par le gaz de fluidisation sur une particule de lit. La viscosité et l'énergie de surface liquide/vapeur de la phase liquide sont calculées à partir de la composition chimique du liquide prédite à l'équilibre thermodynamique. Selon les auteurs, les ponts liquides inter-particulaires ne peuvent se créer que lorsque la force capillaire est supérieure ou égale à la force visqueuse. Si cette condition est satisfaite et si la force d'adhésion du pont liquide est supérieure ou égale à la force de rupture, alors le lit s'agglomérera et se défluidisera. A la différence du modèle de (Lin et al., 2003), ce modèle n'établit pas une relation directement utilisable pour décrire l'agglomération du lit au cours du temps de fonctionnement. Le calcul de l'ensemble des paramètres doit être repris au fur et à mesure que la biomasse est brulée et que le taux de cendres croit dans le lit. Cette démarche est intéressante et constitue de loin l'approche la plus aboutie pour ces types de modèles. Elle ne fait intervenir aucun paramètre ajustable et pourrait vraisemblablement être transposable à échelle industrielle. Malgré tout, le modèle montre un accord moyen avec les résultats expérimentaux. Le critère sur la formation ou non du pont liquide est discutable. La création d'un pont liquide à partir des films liquides dépend avant du tout du phénomène de coalescence entre les films, et non de la force d'adhésion de type visqueuse. Par ailleurs, la force de traînée est calculée pour une particule de lit seule or celle-ci devrait être calculée en tenant compte des deux particules agglomérées.

4.3. Vitesse superficielle limite de fluidisation

L'approche adoptée par (Tardos, 1985) considère que l'agglomération et la défluidisation du lit peuvent être évitées par l'utilisation d'une vitesse superficielle de fluidisation adéquate, appelée vitesse superficielle limite de fluidisation. Pour modéliser cette vitesse limite, le modèle se place dans un cas extrême où le lit est supposé être aggloméré dans sa quasi-totalité par une phase liquide (Figure 19). Cet agglomérat est susceptible de se rompre si la pression qu'exerce le bullage sur celui-ci est supérieure à la résistance mécanique de l'agglomérat. L'agglomérat est modélisé par un cylindre de diamètre et de hauteur équivalente au diamètre du lit, localisé au voisinage du distributeur de gaz. Les particules de lit sont décrites par des sphères de taille uniforme. La phase liquide est supposée bien mouiller les particules de lit en créant des ponts liquides inter-particulaires. La résistance mécanique de l'agglomérat provient des forces de type capillaire. Les forces de types visqueuses ne sont pas considérées. La pression exercée par le bullage sur la face inférieure de l'agglomérat est supposée proportionnelle à la vitesse de fluidisation. Selon les auteurs, le modèle est valide pour une quantité de liquide dans le lit allant jusqu'à 20 % massique du lit. Ainsi, il existe une vitesse superficielle limite U_g^* capable de rompre ce gros agglomérat, et à fortiori, d'empêcher sa formation. Cette vitesse est donnée par :

$$\frac{U_g^* - U_{mf}}{U} = \left[\frac{C\left(0.1/g^{1/2}\right) D_{lit}(1-\varepsilon)^2 \sigma_{LV}}{\varepsilon^{7/2} m_L g}\right]\left(\frac{\rho_g D_{ag} D_{lit}}{\rho_s}\right)\left[\frac{m_l}{\rho_l\left(d_p^3 D_b^3 \Phi_b\right)^{0.5}}\right] \qquad (25)$$

Avec,

- U_g^* : vitesse superficielle limite de fluidisation (m/s)
- U_{mf} : vitesse minimum de fluidisation (m/s)
- ε : taux de vide de l'agglomérat (-)
- σ_{LV} : énergie de surface liquide/vapeur (J/m^2)
- m_{lit} : masse de lit (kg)
- m_L : masse de liquide dans l'agglomérat (kg)
- g : accélération de la pesanteur (~9,81 m/s^2)
- ρ_g : masse volumique du gaz de fluidisation à la température du lit (kg/m^3)
- D_{ag} : diamètre de l'agglomérat (m)
- D_b : diamètre des bulles (m)
- ρ_s: masse volumique du solide (m)
- ρ_m: masse volumique du liquide (m)
- D_p : diamètre des particules de lit (m)
- D_{lit} : diamètre lit (m)
- Φ_b : facteur de forme des bulles
- C : paramètre ajustable

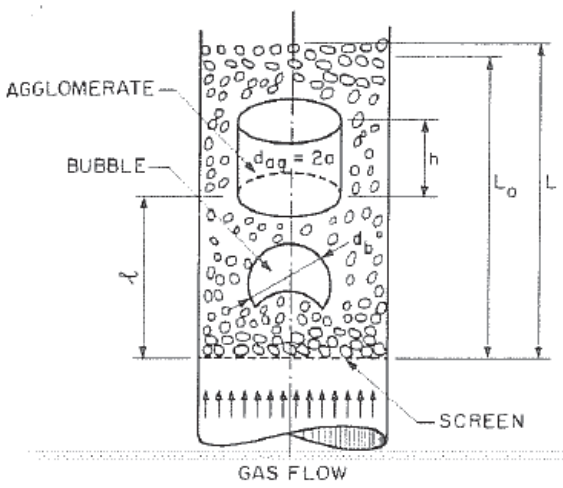


Figure 19. Illustration du cas modélisé par (Tardos, 1985)

Comme pour les modélisations précédentes, ce modèle nécessite d'être ajusté sur des données expérimentales pour pouvoir être utilisé. Néanmoins, le modèle restitue correctement les résultats expérimentaux obtenus par les auteurs. Selon les auteurs, le modèle semble applicable uniquement aux lits fluidisés de faible dimension où un gros agglomérat peut facilement bloquer la section du réacteur. Pour les lits plus larges, il est possible et très probable que cette approche ne soit pas applicable. Le concept théorique présenté par les auteurs demeure toutefois discutable. Si l'agglomérat repose au voisinage du distributeur, il est très probable qu'il n'y ait pas de bullage au sens propre entre l'agglomérat et le distributeur de gaz et que le gaz circule majoritairement par des chemins préférentiels autour de l'agglomérat. Dans ce cas, la modélisation de la pression exercée par le bullage sur l'agglomérat n'a pas vraiment de sens physique.

(Moseley, 1993) ont également développé un modèle pour prédire une vitesse superficielle limite de fluidisation, susceptible d'empêcher l'agglomération des particules de cendres de charbon liquides au cours de leur collision en lit fluidisé. L'approche adoptée est très similaire à celle présentée précédemment (chapitre 1, §4.1). La description physique du mécanisme d'agglomération y est toutefois bien plus limitée : la force d'adhésion inter-particulaire est décrite par une simple relation empirique impliquant un « coefficient d'adhésivité ». En revanche, les auteurs ont intégré à ce modèle le concept d'énergie granulaire pour décrire

le comportement des particules en régime fluidisé. Ce concept, dérivé des simulations de dynamique moléculaire, permet d'estimer une vitesse moyenne pour les particules de lit en phase dense à partir de la vitesse superficielle de fluidisation. Ainsi, le modèle permet de prédire une vitesse de fluidisation limite, U_g^*, au-delà de laquelle les ponts liquides se rompront au cours des collisions inter-particulaires :

$$U_g^* > U_{mf} + 40\frac{(1-\varepsilon_{LF})^{1/2}(1-\upsilon_p)^2}{G_p(C\rho_g)^{1/2}}K_A^{5/2} \quad (26)$$

Avec,

- U_g^* : vitesse superficielle de fluidisation limite (m/s)
- U_{mf} : vitesse minimale de fluidisation (m/s)
- ε_{LF} : taux de vide de la couche fluidisé (-)
- v_p : coefficient de Poisson des cendres liquides (-)
- G_p : module de cisaillement des cendres liquides (Pa)
- ρ_g : masse volumique du gaz de fluidisation à la température du lit (kg/m^3)
- K_A : coefficient d'adhésivité (J/m^2)
- C : paramètre ajustable

Ce modèle nécessite aussi d'être ajusté sur des données expérimentales. Il ne restitue qu'approximativement les donnes expérimentales des auteurs, particulièrement entre 700 et 1000°C. La connaissance des paramètres tels que le module de cisaillement ou le coefficient de Poisson pour les cendres liquides est par ailleurs hors d'atteinte. Malgré l'approche intéressante utilisée ici, ce modèle semble peu exploitable.

4.4. Synthèse des modélisations

Le tableau ci-après (Tableau 9) fait la synthèse des modèles présentés précédemment avec les avantages et les inconvénients dans chacun des cas. Les modèles sont regroupés par catégorie :

- Les modèles qui prédisent une durée de fonctionnement au bout de laquelle la quantité de liquide accumulée dans le lit fluidisé provoque agglomération et défluidisation du lit ;
- Les modèles qui décrivent le processus d'agglomération des particules de lit au cours de leur collision ;
- Les modèles qui prédisent une vitesse superficielle limite de fluidisation, en dessous de laquelle l'agglomération du lit se produira.

Tableau 9. Synthèse des modélisations du phénomène d'agglomération issues de la littérature

Catégorie	Auteurs	Avantages	Inconvénients
Durée de fonctionnement avant agglomération et défluidisation	(Lin, 2003) (Lin, 2006) (Chaivatamaset, 2013)	- Approche microscopique (échelle particule) - Lien implicite entre la quantité de liquide et la défluidisation du lit	- Difficilement utilisable à échelle industrielle - Ajustement sur données expérimentales nécessaires - Hypothèse de mouillage uniforme de l'ensemble du lit peu réaliste - Description physique peu justifiée - Influence de certains paramètres discutables (formation de la phase liquide, influence de la viscosité…) - Absence de description du phénomène de ségrégation et de renardage
	(Li, 2010)	- Estimation de la quantité de liquide dans le lit à partir de calculs thermodynamiques (prise en compte d'une interaction éventuelle entre les cendres et le lit) - Estimation de la viscosité du liquide à l'aide du modèle d'Urbain	- Aucun sens physique
	(Chaivatamaset, 2013)	- Approche microscopique (échelle particule) - Estimation de la quantité de liquide dans le lit à partir de calculs thermodynamiques (prise en compte d'une interaction éventuelle entre les cendres et le lit) - Lien entre la quantité de liquide dans le lit et la défluidisation - Liste exhaustive de paramètres physiques impliqués	- Difficilement utilisable à échelle industrielle - Compréhension physique absente (approche adimensionnelle) - Hypothèse de mouillage uniforme de l'ensemble du lit peu réaliste - Ajustement sur données expérimentales nécessaires
	(Arena, 2001)	- Approche microscopique (échelle particule) - Compréhension mécanistique de l'agglomération	- Modification impérative avant utilisation éventuelle (formation liquide…) - Hypothèse de mouillage uniforme de l'ensemble du lit peu réaliste - Connaissance difficile de certains paramètres (vitesse des particules, épaisseur film…) - Absence de description du phénomène de ségrégation et de renardage - Mauvaise prédictibilité
	(Gatternig, 2013)	- Approche microscopique (échelle particule) - Compréhension mécanistique de l'adhésion des particules de cendres solides en surface des particules de lit - Compréhension mécanistique de l'agglomération - Estimation de la quantité de liquide dans le lit à partir de calculs thermodynamiques (prise en compte d'une interaction éventuelle entre les cendres et le lit) - Estimation des propriétés du liquide à l'aide de modèles complémentaires	- Hypothèse de mouillage uniforme de l'ensemble du lit peu réaliste - Absence de description du phénomène de ségrégation et de renardage - Mauvaise prédictibilité

Tableau 9 (Suite). Synthèse des modélisations du phénomène d'agglomération issues de la littérature

Catégorie	Auteurs	Avantages	Inconvénients
Formation d'agglomérats par collision inter-particulaire	(Jen, 1980) (Rehmat, 1988) (Ennis, 1991)	- Approche microscopique (échelle particule) - Compréhension mécanistique de l'agglomération - Modèle simple	- Pas directement utilisable - Hypothèse de mouillage uniforme de l'ensemble du lit peu réaliste - Connaissance difficile de certains paramètres (vitesse des particules, épaisseur film…) - Absence de description de la formation de phase liquide - Absence de description du phénomène de ségrégation ou de renardage
Vitesse superficielle limite de fluidisation	(Tardos, 1985)	- Approche macroscopique (échelle lit) - Applicable aux lits de très faibles diamètres uniquement	- Modèle difficilement utilisable à échelle industrielle - Ajustement sur données expérimentales nécessaire - Situation modélisée peu réaliste - Mauvaise prédictibilité
	(Moseley, 1993)	- Approche macroscopique (échelle lit)	- Modèle difficilement utilisable à échelle industrielle - Ajustement sur données expérimentales nécessaire - Compréhension physique limitée du mécanisme d'agglomération - Mauvaise prédictibilité (entre 700 et 1000°C)

5. Méthode de gestion de l'agglomération

Différents moyens de gestion ont été proposés pour gérer au mieux le problème d'agglomération et de défluidisation des procédés à lit fluidisé. Une revue exhaustive de ces méthodes est disponible dans la littérature (Bartels, 2008). Parmi les leviers d'action envisageables, il est possible de citer les conditions de fonctionnement de l'installation, l'utilisation d'additifs ou de matériaux de lit spécifiques ou encore la gazéification d'un mélange de différentes ressources (appelée co-gazéification). Les moyens de détection actuels (température, perte de charge du lit) ne permettent toutefois pas d'anticiper suffisamment le phénomène d'agglomération à l'avance.

5.1. Conditions opératoires

Une solution très simple pour empêcher l'agglomération du lit serait d'abaisser la température opératoire en dessous de la température de solidus des cendres (Bartels, 2008). Une diminution trop importante de la température de fonctionnement (<700°C) est en revanche indésirable car elle conduit à une diminution de la conversion du carbone ainsi qu'à une augmentation de la teneur en goudrons dans le syngaz (Bartels, 2008).

Une augmentation temporaire de la vitesse superficielle du gaz de fluidisation pour contrecarrer l'agglomération et la défluidisation du lit n'est pas mentionnée de manière explicite dans la littérature (Bartels, 2008). A l'échelle laboratoire, il est occasionnellement rapporté qu'un début d'agglomération pourrait être empêché par cette méthode. On pourrait penser qu'une élévation de la vitesse superficielle de gaz permettrait de retarder le phénomène de défluidisation. Comme mentionné précédemment (chapitre 1, §3.3.3), l'effet exact de la vitesse de gaz sur le phénomène d'agglomération et de défluidisation demeure en revanche inconnu.

Le soutirage et le renouvellement en continu du matériau de lit est probablement la méthode la plus fréquemment utilisée à l'échelle industrielle pour éviter ou réduire l'agglomération du lit (Bartels, 2008). Le lit est généralement soutiré au niveau du distributeur de gaz. Ce système peut également être associé à un système de tamisage pour séparer les agglomérats du reste du lit et permettre ainsi de recycler une partie du matériau de lit tout en assurant le maintien de la bonne granulométrie de celui-ci. Ce sont des techniques robustes. Toutefois, un taux de renouvellement important du lit a des conséquences économiques non négligeables et contribue à augmenter le coût du retraitement des déchets (cendres, agglomérats …).

5.2. Additifs chimiques et matériaux de lit

Des additifs chimiques, sous la forme de minéraux, peuvent être utilisés pour retarder ou empêcher l'agglomération du lit (Bartels, 2008). Certains d'entre eux sont couramment utilisés à échelle industrielle, notamment au cours de la combustion de ressources difficiles. Leur utilisation demeure généralement confidentielle. Ces additifs, principalement sous forme de poudre, sont introduits avec la biomasse, ou de manière séparée, et sont directement mélangés dans le réacteur au reste du lit. Différentes catégories d'additifs existent en fonction de leur moyen d'action (Van der Drift and Olsen, 1999). Certains matériaux (chaux, dolomie, magnésie…) modifient les propriétés de surface des cendres liquides, réduisant l'aptitude du liquide à agglomérer le lit (limitation physique du phénomène de mouillage). D'autres au contraire vont empêcher la fusion des cendres en réagissant préférentiellement avec les alcalins pour former des composés solides à haut point de fusion (kaolin, bauxite, aluminosilicates…). Le coût de ces additifs peut toutefois constituer un frein à leur utilisation.

L'utilisation de matériau de lit alternatif, à la place du sable couramment utilisé, peut constituer un moyen efficace pour lutter contre l'agglomération du lit lorsque la phase liquide se forme principalement par

interaction entre les cendres et le lit (Bartels, 2008). Cette méthode est également répandue à l'échelle industrielle pour la combustion de biomasses à risque. L'objectif est alors de réduire la quantité de silice disponible dans le lit pour éviter la formation de composés à bas point de fusion et ainsi réduire la formation du liquide. Des matériaux tels que l'alumine, la magnésie, la bauxite ou encore l'olivine ont été utilisés dans la littérature avec succès. Il est à noter que les alcalins des cendres ne semblent pas réagir avec ces matériaux de lit pour former ces composés à haut point de fusion.

5.3. Ressource

Une solution simple consiste à limiter le panel des biomasses exploitables par les procédés à lit fluidisé aux biomasses pauvres en alcalins. Bien qu'efficace, cette méthode interdit l'utilisation des biomasses à risque malgré leur forte attractivité économique.

Une alternative à l'utilisation d'additifs chimiques est de gazéifier un mélange de deux ressources de composition chimique en cendres très différentes, avec d'une part une ressource « à risque » avec des cendres à bas point de fusion riches en alcalins, et de l'autre, une ressource avec des cendres à haut point de fusion et pauvres en alcalins (Bartels, 2008). Cette dernière ressource peut être une biomasse (ex : bois…) ou du charbon. Cette méthode permet d'effectuer une « dilution » de la ressource difficile. Lors de leur conversion dans le réacteur, les cendres peuvent alors réagir ensemble et former des composés à haut point de fusion permettant d'éviter la formation en quantité importante de phase liquide. Les types de biomasses qu'il est possible de mélanger ainsi que les proportions de mélange restent toutefois à définir. A notre connaissance, cette méthode est encore au stade de la recherche.

5.4. Méthodes de détection

En opération, les mesures de la perte de charge du lit et de la température à divers endroit de la couche fluidisée permettent de détecter un début d'agglomération et de défluidisation du réacteur. En revanche, une fois les dérives constatées, il est bien souvent trop tard pour prendre des mesures compensatoires et enrayer l'agglomération du lit.

Diverses méthodes sont actuellement à l'étude pour tenter de détecter le plus tôt possible des signes avant-coureurs d'agglomération du lit en analysant le comportement hydrodynamique du réacteur. Une revue exhaustive leur a été récemment consacrée (Bartels, 2008). Ces méthodes requièrent néanmoins une analyse complexe des signaux mesurés.

Parmi les plus encourageantes, il est possible de citer une méthode mise au point par ECN (Energy research Centre of the Netherlands) et baptisée EARS (Early Agglomeration Recognition System) (Korbee, 2004). Cette technique se base sur la mesure en continu des fluctuations de pression hautes fréquences au sein du lit afin de détecter des changements significatifs du comportement hydrodynamique du réacteur. A l'aide de techniques d'analyse non-linéaire, l'EARS permet d'identifier un changement de la granulométrie du lit ainsi qu'un début d'agglomération du réacteur en comparant le comportement du lit en fonctionnement à un comportement stable de référence (i.e. sans agglomération). Cette méthode offre en outre l'avantage d'être relativement insensible aux variations de la vitesse superficielle du gaz de fluidisation et de la hauteur de lit (<10%), fréquemment rencontrées à échelle industrielle. Ce dispositif a été validé avec succès pour la gazéification ou combustion de biomasses sur un lit fluidisé bouillonnant de laboratoire. EARS a permis de détecter l'agglomération du lit plusieurs dizaines de minutes (30 à 60 min) avant de constater la dégradation sévère de l'hydrodynamique. Le dispositif a également été validé à échelle industrielle sur une installation de combustion à lit fluidisé bouillonnant ($80MW_{th}$) et a permis une réduction significative du renouvellement du lit par soutirage (~30%) sur une semaine d'essai. Il est prévu prochainement de tester EARS sur un lit fluidisé circulant. A notre connaissance, ce dispositif n'est pas encore commercialisé.

D'autres variantes de cette méthode ont été également mises au point. Elles se basent sur la mesure en continu des émissions acoustiques ou vibratoires du lit fluidisé en fonctionnement. De la même manière que pour l'EARS, ces méthodes permettent, à l'aide d'outils d'analyse non linéaire, de détecter une modification du comportement hydrodynamique du réacteur, et notamment une évolution de la distribution granulométrique du lit. Ces techniques sont toutefois encore au stade du développement et ont été testées uniquement sur maquettes « froides » de lit fluidisé. Les résultats sont encourageants mais la faisabilité d'un tel dispositif à échelle pilote ou industrielle et à haute température (700-1000°C) reste à démontrer. La mesure pourrait en outre être parasitée par des équipements auxiliaires (pompe, vis de convoyage…).

Conclusion

Les phénomènes d'agglomération et de défluidisation liées à la fusion des cendres de biomasse sont des processus particulièrement complexes, consistant en une superposition de plusieurs phénomènes physiques et physico-chimiques. Malgré le nombre important d'études consacrées à cette problématique, la compréhension générale et la prédiction de ces phénomènes restent peu maitrisées. Les méthodes de gestion proposées ne donnent par ailleurs pas de piste sur la marche à suivre en cas de début d'agglomération et de défluidisation du lit.

Les biomasses les plus à risque sont celles qui possèdent des cendres en quantité importante et riches en alcalins. En fonction de la ressource, les cendres peuvent former une phase liquide avec ou sans interactions physico-chimiques avec le matériau de lit. Les moyens expérimentaux actuels de prédiction de la fusibilité des cendres ne permettent toutefois pas d'obtenir des informations fiables et précises. L'estimation de la fusibilité théorique des cendres à l'équilibre thermodynamique constitue une alternative simple et intéressante aux moyens expérimentaux, mais requiert un enrichissement des bases de données, actuellement incomplètes. Elle permet par ailleurs d'accéder à l'évolution de la fraction de liquide des cendres en fonction de la température.

L'influence de la phase liquide (quantité, propriétés) sur le phénomène d'agglomération et ses conséquences sur l'hydrodynamique du lit fluidisé n'est pas clairement établie. A l'échelle de la particule de lit, les mécanismes physiques à l'origine de l'agglomération sont identifiés (mouillage, formation de ponts liquides inter-particulaires) et s'avèrent indépendants du chemin de formation de la phase liquide (interaction ou non avec le matériau de lit). A l'échelle du lit, les processus physiques associés à la défluidisation et au renardage du lit n'ont fait l'objet d'aucune étude spécifique. Il apparait que la défluidisation résulte de l'augmentation de la taille des agglomérats. Le lien entre leur taille et leur défluidisation n'est toutefois pas établi.

Par ailleurs, l'effet de l'hydrodynamique sur la taille des agglomérats (rupture), souvent cité dans la littérature, n'a jamais été étudié. Les conséquences de la défluidisation des agglomérats sur l'hydrodynamique du lit (bullage, circulation du solide, écoulement du gaz…) ne sont également pas bien connues. Ces phénomènes dépendent en premier lieu de la quantité de liquide dans le lit, et dans une moindre mesure de l'hydrodynamique du réacteur. Toutefois, la relation entre la quantité du liquide dans le lit et la quantité ainsi que la taille des agglomérats formés demeure inconnue. Il en est de même concernant l'évolution du comportement hydrodynamique du réacteur et en particulier vis-à-vis du phénomène de défluidisation.

Les modélisations disponibles ne permettent pas de prédire correctement l'apparition de l'agglomération et de la défluidisation dans le réacteur. Ces modèles se concentrent uniquement sur le phénomène d'agglomération à l'échelle de la particule de lit et ne décrivent pas le processus de défluidisation qui se produit à l'échelle du lit. Les descriptions physiques de l'agglomération sont peu nombreuses et bon nombre de modèles ont recourt à des relations empiriques.

Il apparait clairement que les connaissances actuelles des phénomènes d'agglomération et de défluidisation sont insuffisantes pour élaborer une modélisation prédictive utile à une gestion industrielle afin d'anticiper les limites de fonctionnement du procédé. L'agglomération est souvent perçue comme un phénomène néfaste qu'il est nécessaire d'éviter à tout prix. Toutefois, une maitrise de celui-ci pourrait permettre d'extraire de manière contrôlée les cendres liquides formées en fonctionnement et ainsi permettre de convertir des ressources à risque.

Les travaux présentés ici ont pour objectif de mieux comprendre l'implication du phénomène d'agglomération sur le comportement hydrodynamique des réacteurs de gazéification à lit fluidisé bouillonnant, en particulier l'effet de la phase liquide sur l'agglomération et la défluidisation. Il va s'agir de comprendre l'influence de la quantité et des propriétés de liquide sur l'hydrodynamique du lit fluidisé et d'identifier les paramètres et les phénomènes physiques dominant le processus d'agglomération. On souhaite également comprendre le comportement des agglomérats en régime fluidisé (rupture, ségrégation) et leur rôle dans le processus de défluidisation et de renardage. Enfin, l'influence des conditions opératoires, telle que la vitesse superficielle de fluidisation, sur les phénomènes d'agglomération et de défluidisation sera étudiée.

D'une manière générale, ces travaux ont pour but d'identifier, à travers la compréhension du phénomène, un ou plusieurs critères importants (ex : quantité de liquide dans le lit) susceptibles de déclencher les phénomènes d'agglomération et de défluidisation afin de pouvoir modéliser ces derniers.

Chapitre 2. Demarche expérimentale et théorique

Introduction

Afin d'atteindre les objectifs cités à la fin du chapitre précédent, la démarche adoptée consiste à décrire le phénomène d'agglomération à partir de différentes approches expérimentales. Trois dispositifs expérimentaux complémentaires de lit fluidisé bouillonnant ont ainsi été utilisés en laboratoire afin d'étudier le phénomène d'agglomération avec différents niveaux de simplification (Figure 20). L'utilisation de dispositifs simplifiés et de petites tailles permet de se focaliser sur les aspects physiques du phénomène d'agglomération en limitant l'effet des paramètres difficilement accessibles (interaction physico-chimique…).

La première partie de l'étude expérimentale a pour objectif d'observer et d'étudier de manière analytique l'influence de la proportion de liquide et des conditions opératoires, sur le phénomène d'agglomération et sur le comportement hydrodynamique du lit. Ces essais, appelés essais à « froid », sont réalisées à température ambiante avec des matériaux simulants adéquats (liquide simulant, matériau de lit inerte) dans une maquette hydrodynamique de lit fluidisé transparente. Cette approche permet de simplifier l'étude en éliminant des variables complexes liées à la température (fusibilité des cendres, formation et accumulation du liquide, interactions physico-chimiques…) : la quantité et les propriétés du liquide simulant (viscosité, énergie de surface liquide/vapeur, mouillabilité du matériau de lit) sont connues pour chaque essai à température ambiante. Néanmoins, cette approche est limitée notamment par le fait qu'il est très difficile de trouver un liquide modèle capable de simuler correctement à température ambiante toutes les propriétés des cendres liquides à haute température.

La seconde partie, appelée essais à « chaud », est réalisée à haute température (700-1000°C) avec des matériaux réels (cendres à bas point de fusion, matériau de lit) dans une maquette hydrodynamique de lit fluidisé en verre de silice transparente. Ces essais ont pour objectif d'observer et d'identifier les phénomènes et les mécanismes physiques importants associés aux phénomènes d'agglomération dans des conditions proches de la réalité (haute température, nature et propriété de la phase liquide). Cette approche est indispensable afin de vérifier la transposition de la phénoménologie observée à « froid ». Toutefois, les effets systèmes liés à la petite taille du dispositif, les hautes températures et la méconnaissance de la proportion de liquide formée en température à partir des cendres rendent une étude analytique plus difficile qu'avec les simulants.

La troisième partie consiste à analyser le phénomène d'agglomération au cours d'un essai de gazéification de biomasse riche en cendres à bas point de fusion dans un lit fluidisé à échelle pilote (quelques kg/h). Bien que cette approche soit la plus réaliste des trois, la description et la compréhension physique des phénomènes sont plus difficilement accessibles. Comme pour les essais à « chaud », la formation et l'accumulation du liquide dans le lit au cours de la gazéification n'est pas estimable avec précision. Par ailleurs, il n'est pas possible d'observer la couche fluidisée et de réaliser des prélèvements du lit in-situ sur l'installation utilisée, limitant ainsi de manière importante la compréhension fondamentale du phénomène d'agglomération.

Des calculs thermodynamiques ont été utilisés dans le cadre des essais à haute température (essais à « chaud », gazéification) afin d'estimer la fraction de liquide formée à partir des cendres en température. Le logiciel et les bases de données utilisés dans cette étude sont décrits en annexe (voir Annexe B).

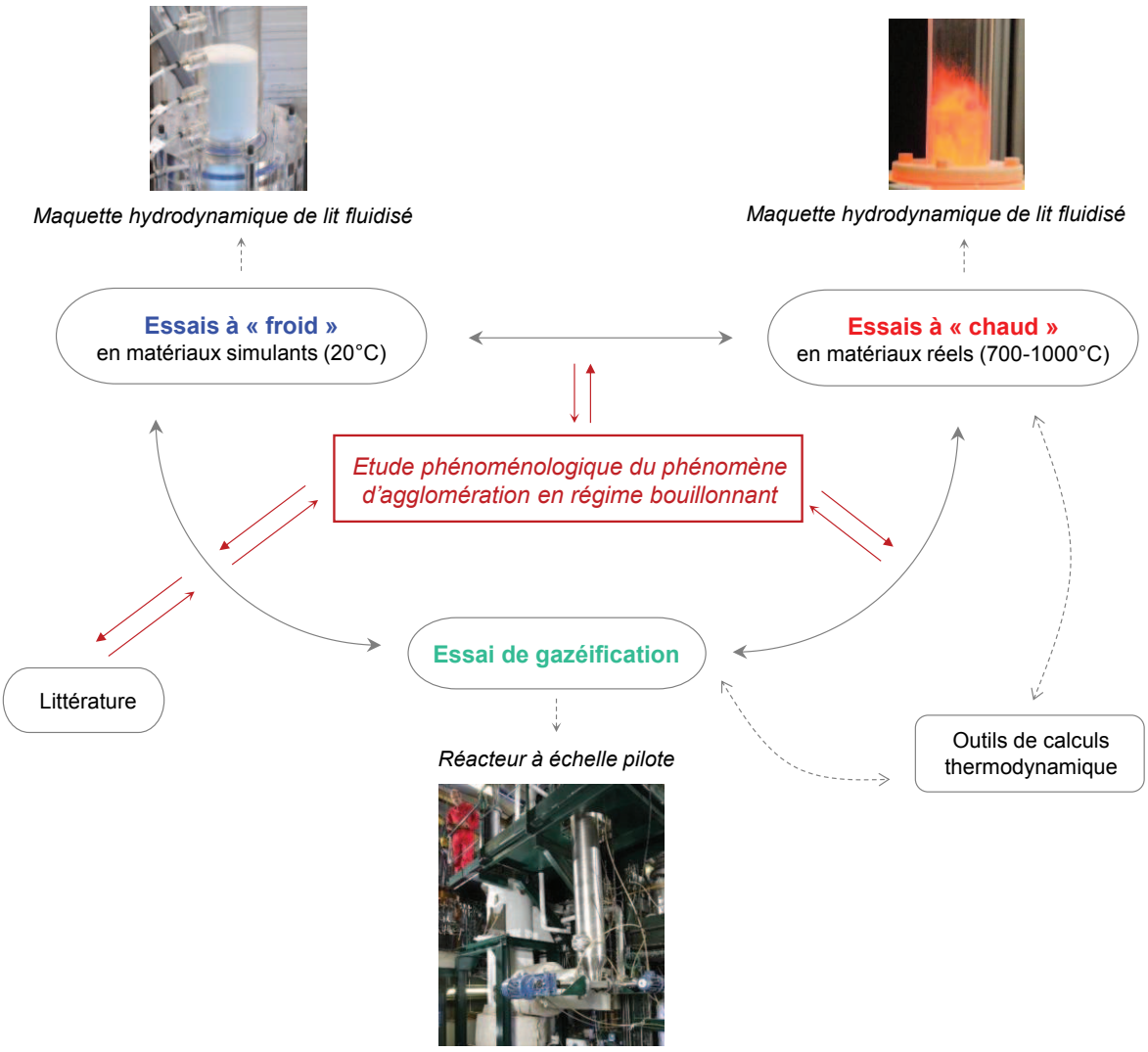


Figure 20. Schéma de l'approche expérimentale utilisée

A l'échelle laboratoire, pour les essais à « froid » et à « chaud » on s'intéresse à l'interaction d'un liquide au contact des matériaux céramiques du lit. L'objectif est d'étudier les interactions physiques à « froid » d'un liquide non réactif et à « chaud », les interactions physico-chimiques des cendres de la biomasse au contact du matériau de lit. Dans le réacteur pilote de gazéification, l'approche est élargie, on étudie l'interaction de la biomasse avec les matériaux du lit.

Ce chapitre décrit les différents dispositifs expérimentaux utilisés, donne la démarche et les propriétés des matériaux employés pour chacun des trois types d'essais.

1. Campagne expérimentale en matériaux simulants à température ambiante

Ces essais ont été réalisés sur la maquette hydrodynamique « froide » de lit fluidisé localisée au laboratoire LTCB (Laboratoire de Thermo-Conversion des Bio-ressources) du CEA Grenoble.

1.1. Choix des liquides simulants et matériaux modèles de lit

1.1.1. Liquides simulants

Nous avons recherché un liquide représentant le mieux possible, à température ambiante, les propriétés des cendres liquides (viscosité, énergie de surface liquide/vapeur, masse volumique) afin de pouvoir simuler leur comportement et d'étudier la phénoménologie de l'agglomération.

Les critères de choix d'un liquide se sont basés d'après les observations réalisées sur des agglomérats, la littérature ainsi que la facilité de manipulation. L'identification des phases liquides s'est basée sur les critères simples suivants :

- Propriétés physiques stables et connues (viscosité, énergie de surface liquide/vapeur) ;
- Comportement rhéologique newtonien (viscosité indépendante du taux de cisaillement) ;
- Bonne aptitude à mouiller le matériau de lit (verre, voir chapitre 2, §1.1.2) pour favoriser la création d'agglomérats ;
- Liquide peu ou pas volatil pour éviter une variation excessive du volume de liquide dans le lit ;
- Liquide chimiquement inerte vis-à-vis du matériau de lit et des matériaux structuraux du dispositif (parois, joints…) ;
- Liquide facilement manipulable et mélangeable au lit ;
- Liquide facilement séparable du matériau de lit pour permettre une réutilisation ultérieure de ce dernier;
- Sans danger pour l'expérimentateur.

Comme expliqué au chapitre précédent, le mouillage du solide par le liquide est un paramètre clef du processus d'agglomération. Il est néanmoins difficile de mesurer ce paramètre expérimentalement dans le cas de solides granulaires de très faibles dimensions comme c'est le cas pour le matériau de lit. Diverses méthodes de mesure, directes ou indirectes, existent. On pourra se référer à (Pont, 2001) pour plus d'informations. Dans notre approche, nous avons simplement évalué la tendance du mouillage du solide par le liquide grâce au test de la goutte posée (méthode directe). Il s'agit de déposer une goutte de liquide sur une surface plane du matériau solide considéré, ici du verre, et d'évaluer l'angle de contact à la ligne triple par analyse d'image (Figure 21). Une approche analogue a récemment été utilisée pour évaluer la tendance des cendres liquides à mouiller différents substrats de matériau de lit à haute température (Kaknics, 2015).

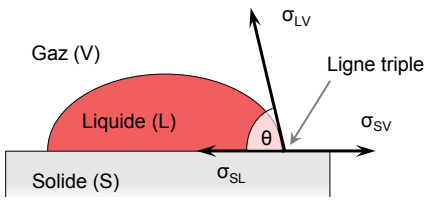


Figure 21. Mouillage d'une surface solide par une goutte de liquide

A partir des critères précédents, nous avons considéré dans cette étude deux types de liquide simple : d'une part l'huile de silicone (huile inorganique) et d'autre part, l'eau liquide. Les avantages et les inconvénients de chacun sont énoncés par la suite. Les propriétés physiques sont rassemblées dans le tableau ci-après (Tableau 10).

Phase liquide	Aspect	Rhéologie	η_L (Pa.s)	σ_{LV} (J/m^2)	ρ_L (kg/m^3)
Huile silicone	Transparent	Newtonien	0,001 à 1	0,019 à 0,021	760 à 970
Eau	Transparent	Newtonien	0,001	0,070	1000

Tableau 10. Propriétés physiques des liquides simulants considérés pour les essais à « froid ». Les valeurs de la viscosité dynamique η_L, de l'énergie de surface liquide/vapeur σ_{LV} et de la masse volumique ρ_L sont données à la température de 20°C.

L'huile silicone est un liquide stable, newtonien, avec des propriétés bien définies et très peu volatile à température ambiante. De plus, ce liquide est disponible sur une gamme de viscosité allant de 0,001 à 1 Pa.s et tend à très bien mouiller le verre ($\theta<10°$). Néanmoins, sa valeur d'énergie de surface est relativement faible (~0,020 J/m^2) et ce type de liquide est uniquement miscible dans l'acétone, l'éther, les solvants chlorés ou encore certains hydrocarbures (toluène, xylène…), compliquant ainsi le nettoyage du matériau de lit et du dispositif expérimental après essai. En outre, ces solvants ont tendance à dégrader les parois en PMMA (Polyméthacrylate de méthyle) de la maquette hydrodynamique (dissolution, fragilisation…). Il est à noter que les huiles silicones sont pratiquement insolubles dans l'eau ou l'alcool.

L'eau possède des propriétés bien connues et un comportement rhéologique newtonien à température ambiante. Bien que sa viscosité soit très faible, de l'ordre de 0,001 Pa.s, sa valeur d'énergie de surface liquide/vapeur est supérieure à celle des huiles silicones (~0,070 J/m^2). Ce liquide mouille également bien le matériau de lit utilisé ($\theta\approx40°$) et offre par ailleurs la possibilité d'être facilement colorée pour faciliter les observations (ex : colorants alimentaires). Cette particularité n'est pas possible avec l'huile silicone. Il est à noter que l'influence des colorants alimentaires sur l'énergie de surface de l'eau est faible (dilution importante du colorant dans l'eau). En revanche, l'eau s'évapore facilement à l'air libre, et d'autant plus sous un flux d'air, ce qui implique de saturer en humidité le gaz de fluidisation au préalable pour réduire et éviter ce problème. Cette caractéristique permet cependant un nettoyage et une récupération aisée du matériau de lit après essai.

Des essais préliminaires effectués avec ces deux types de liquides ont mis en évidence des difficultés importantes liées à l'utilisation de l'huile silicone comme liquide simulant. Malgré les efforts déployés, il n'a pas été possible d'extraire la totalité de l'huile du reste lit, rendant par conséquent impossible sa réutilisation. Par ailleurs, l'usage de solvants lors de cette étape entraine une dégradation importante de la mouillabilité des particules de lit (fort décapage de la surface des particules de lit) ce qui soulève des problèmes d'un point de vue phénoménologique en cas de réutilisation. Enfin, le nettoyage du dispositif expérimental s'est également avéré problématique. C'est pourquoi nous avons retenu en première approche l'eau comme liquide simulant en tenant compte des différences de propriétés (viscosité en particulier). Nous avons utilisé de l'eau distillée produite au laboratoire pour ces essais.

1.1.2. Lit de particules de verre

De la même manière que pour le liquide simulant, nous avons cherché à identifier un matériau de lit capable de simplifier l'approche expérimentale tout en garantissant l'établissement d'un régime de fluidisation bouillonnant analogue à celui rencontré industriellement. Pour cette étude, nous avons choisi d'utiliser comme matériau de lit deux lots différents de particules de verre non poreuses et inertes afin d'étudier l'influence de la forme et de la distribution granulométrique des particules sur la phénoménologie. Ces lots de poudres possèdent des caractéristiques similaires aux matériaux de lit rencontrés dans les procédés de gazéification à lit fluidisé (taille des particules, masse volumique, classification de Geldart).

1.1.2.1. Propriétés physiques des lits de verre

Le premier lot s'apparente à un lit modèle ou idéal, dans la mesure où il se compose de microbilles sphériques calibrées. Cette poudre a été fournie par la société GRANULOSHOP. La majorité des essais a été réalisée avec cette poudre comme matériau de lit. Le second lot se rapproche davantage d'un lit réel. Il se compose de particules de verre broyé de formes aléatoires et qui possèdent des tailles plus variables, appelé calcin de verre. Ce matériau a été fourni par la société SOVITEC. Le lit a dû être préalablement tamisé au laboratoire pour en extraire les fines (<< 200 µm) présentes en grande quantité. Quelques caractéristiques physiques de chacun des lots sont présentées dans le tableau ci-après (Tableau 11).

Lit	Nature	Forme	ρ_P (kg/m^3)
Idéal	Microbilles de verre	Sphérique	2450
Réaliste	Calcin de verre	Aléatoire	2400

Tableau 11. Propriétés physiques des solides utilisés comme matériau de lit pour les essais à « froid »

1.1.2.2. Distribution granulométrique et sphéricité des lits de verre

La distribution granulométrique de chaque lot a été mesurée par méthode optique à l'aide d'un analyseur CAMSIZER (HORIBA) disponible au laboratoire. Le fonctionnement de cet appareil se base sur l'analyse dynamique d'images 2D des particules solides. Ce dispositif permet également de mesurer la sphéricité des particules. Les mesures ont été effectuées après un échantillonnage de chaque lot à l'aide d'un échantillonneur de type diviseur rotatif tubulaire (RETSCH).

Les figures suivantes représentent la distribution granulométrique du lit idéal de microbilles de verre (Figure 22) et celle du lit de calcin de verre (Figure 23). La taille des particules représentées ici correspond au diamètre de corde des particules analysées. Une définition de ce diamètre spécifique est donnée en annexe (voir annexe D). Son utilisation permet d'obtenir une distribution granulométrique analogue à celle qu'on aurait pu obtenir par tamisage du matériau. La distribution granulométrique de chaque lot est représentée par répartition en volume par classe granulométrique ainsi qu'en volume cumulé de l'échantillon analysé.

Pour les microbilles de verre (Figure 22), la distribution granulométrique s'effectue selon une loi normale entre des diamètres de particules allant de 230 µm à 350 µm. Le d_{10} et d_{90} de la population, respectivement de 250 µm et de 300 µm, indiquent une distribution très resserrée. Le diamètre médian d_{50} est de 270 µm. Dans le cas du calcin de verre (Figure 23), la distribution granulométrique s'étend sur une gamme beaucoup plus large, toujours selon une loi normale, entre des diamètres de particules allant de 100 µm à 600 µm. Le d_{10} et d_{90} sont respectivement de 150 µm et de 420 µm. Le d_{50} est de 320 µm. Les différents diamètres d_{10}, d_{50} et d_{90} sont définis en annexe (voir Annexe D).

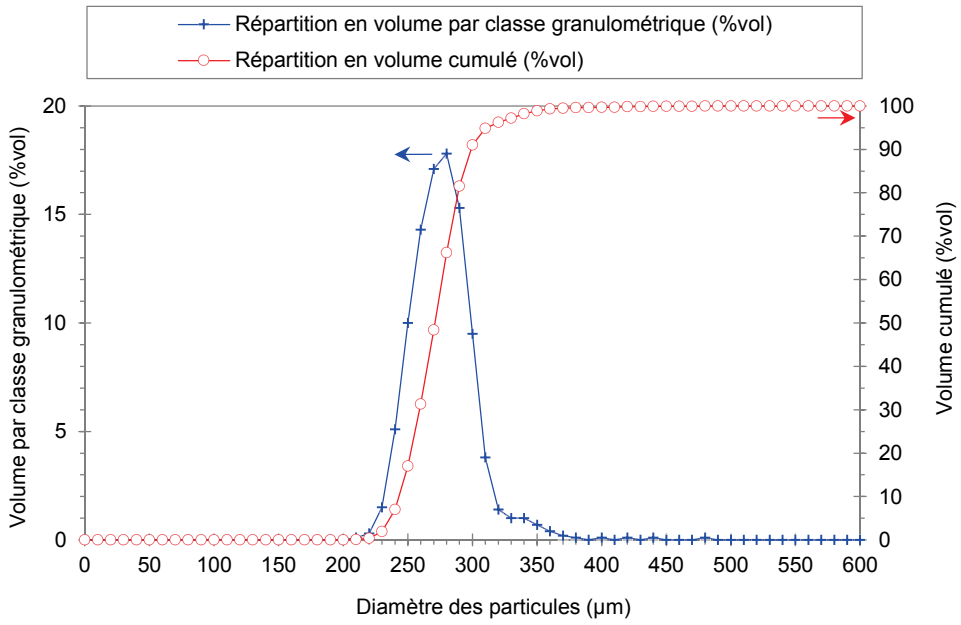


Figure 22. Distribution granulométrique du lit de microbilles de verre (lit idéal) utilisé lors des essais à « froid » (le diamètre des particules correspond ici au diamètre de corde)

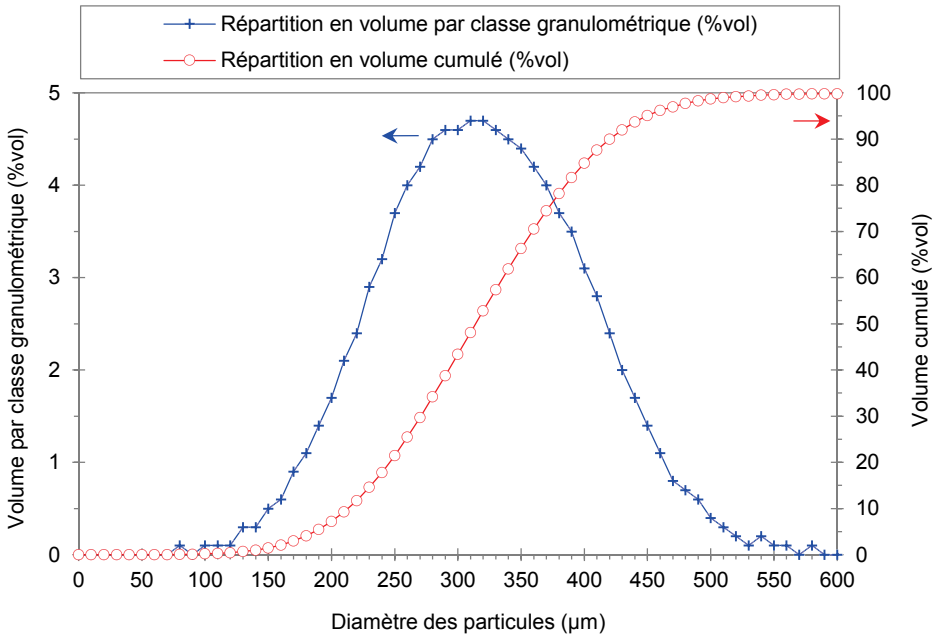
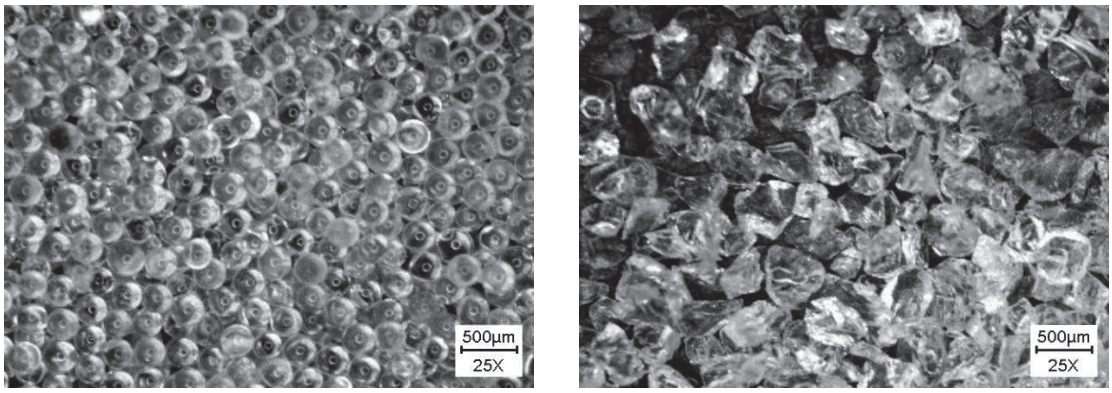


Figure 23. Distribution granulométrique du lit de calcin de verre (lit réel) utilisé lors des essais à « froid » (le diamètre des particules correspond ici au diamètre de corde)

La sphéricité des particules ϕ_S a été déterminée pour chaque classe granulométrique à partir du ratio entre la mesure de l'aire projetée de la particule et la mesure de la circonférence projetée de la particule. Pour une particule parfaitement sphérique celle-ci est égale à 1. Sinon, elle est comprise entre 0 et 1. La sphéricité moyenne du lot de microbilles de verre est de 0,84 tandis que celle du calcin de verre est de 0,76. La figure suivante (Figure 24) présente des images de quelques particules pour chaque lot de matériaux. On distingue bien la forme sphérique des microbilles de verre et celle plus angulaire et aléatoire du calcin de verre.



a) **b)**

Figure 24. Observation à la loupe binoculaire de quelques particules pour chacun des lots de poudre : a) lit « idéal » (microbilles de verre), b) lit « réel » (calcin de verre)

1.1.2.3. Vitesse minimale de fluidisation des lits de verre

La vitesse minimale de fluidisation pour chaque lit a été mesurée selon la méthode proposée par (Kunii, 1991) à l'aide du dispositif décrit plus loin (cf. chapitre 2, §1.1) et d'un distributeur de gaz de type plaque plane poreuse. Cette vitesse caractéristique est déterminée à partir de l'évolution de la perte de charge à travers le lit en fonction de la vitesse superficielle de fluidisation, lorsque celle-ci est progressivement diminuée. Pour rappel, la vitesse minimale de fluidisation correspond à l'intersection entre les tangentes caractérisant d'une part, le régime fixe (courbe droite inclinée) et d'autre part, le régime fluidisé (courbe droite horizontale, sensiblement égal au poids de la colonne par unité de section droite du lit) (voir Figure 8 au chapitre 1). Ces vitesses ont ensuite été comparées à celles calculées à l'aide de la corrélation de (Thonglimp, 1984) (voir chapitre 1, §2.2.1).

Pour réaliser le calcul de la vitesse minimale de fluidisation des deux lits de verre, le diamètre moyen des particules de lit d_p, également appelé diamètre surface/volume, a été préalablement calculé à partir de la distribution granulométrique de chaque poudre. Le diamètre moyen d'une distribution granulométrique correspond à la taille de particules ayant la même surface par unité de volume que l'ensemble de toutes les particules (Kunii, 1991). Ce diamètre est employé dans certains cas (perte de charge, écoulement, fluidisation…) car il permet de donner de l'importance à la surface des particules. Il est déterminé par la relation suivante (Kunii, 1991) :

$$d_p = \frac{1}{\sum_i \frac{w_i}{d_{pi}}} \qquad (27)$$

Avec,

- d_p : diamètre moyen du lit (m)
- w_i : fraction massique (ou volumique) de la classe granulométrique i de diamètre d_{pi} (m)

Dans le cas du lit de microbilles de verre, le diamètre moyen de la distribution granulométrique est de 275 µm. Pour le calcin de verre, il est de 298 µm.

La figure suivante représente l'évolution de la perte de charge obtenue pour le lit idéal de microbilles de verre et celui de calcin de verre en fonction de la vitesse superficielle de gaz (Figure 25). Les pertes de charge sont normalisées par rapport à la perte de charge théorique du lit fluidisé ΔP_∞, calculée à l'aide de la relation (6) présentée au chapitre 1 (§2.2.2). L'écart entre la perte de charge mesurée et celle théorique (~10 %) est attribué à la présence d'une faible hauteur de lit (~1 cm) non détectée par le capteur de pression. Celle-ci correspond à la tranche située entre le distributeur et la première prise de pression. Ce

problème est lié à un défaut de conception avec l'utilisation d'une plaque poreuse comme distributeur de gaz. Cela n'a pas d'incidence notable sur les mesures.

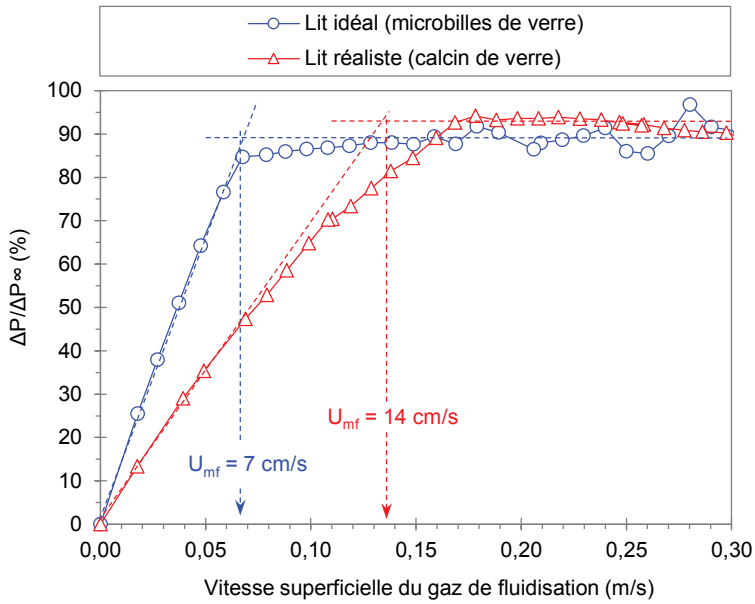


Figure 25. Détermination de la vitesse minimale de fluidisation des lits de verre (microbilles, calcin) à partir de la mesure de l'évolution de la perte de charge du lit en fonction de la vitesse superficielle du gaz de fluidisation (baisse progressive)

Le lit de microbilles possède une vitesse minimale de fluidisation égale à 7 cm/s. En revanche, pour le lit de calcin, celle-ci est plus difficile à déterminer en raison de la distribution granulométrique élargie de la poudre. Elle est de l'ordre de 14 cm/s. La vitesse calculée à l'aide de la relation de (Thonglimp, 1984) est en très bon accord avec les mesures expérimentales pour le cas du lit de microbilles de verre (6,6 cm/s). Néanmoins elle montre un désaccord pour le lit de calcin, où la vitesse calculée est deux fois moins élevée que celle mesurée (7,7cm/s). Cet écart provient une fois de plus de la distribution granulométrique élargie du lit de calcin et dont le diamètre moyen calculé, ne permet sans doute pas de représenter correctement le comportement de la couche à la fluidisation à l'aide de cette corrélation.

Par ailleurs, la vitesse terminale de chute libre des deux lits de particules de verre, calculée à l'aide des relations (3) et (4) présentées au chapitre 1 (§2.2.1) et du diamètre moyen d_p de chaque lot, est largement supérieure à 1 m/s. Il est à noter que le dispositif ne permet pas de déterminer cette vitesse expérimentalement.

1.1.2.4. Qualité du mouillage du solide

La surface des particules de verre peut être traitée à l'aide de produits chimiques de manière à faire varier le mouillage du solide par le liquide simulant (bon $\theta<90°$ ou mauvais $\theta>90°$). Ici, le lit idéal de microbilles de verre a subi, pour certains essais, un traitement spécifique afin d'abaisser le travail d'adhésion du liquide sur le solide et ainsi d'augmenter la valeur de l'angle de contact θ : initialement d'environ 40°, l'angle de contact après traitement est d'environ 110°. Un imperméabilisant issu du commerce a été pulvérisé manuellement sous forme de microgouttelettes à la surface des microbilles de verre.

1.1. Maquette hydrodynamique froide

1.1.1. Description du dispositif de Lit Fluidisé Basse Température (LFBT)

La maquette hydrodynamique de lit fluidisé utilisée pour les expérimentations à basse température a été conçue par le CEA et réalisée par la société UFP. L'ensemble du dispositif, fabriqué en PMMA (polyméthacrylate de méthyle), est transparent et est prévu pour fonctionner à pression atmosphérique et à température ambiante (Figure 26). Le dispositif a été aménagé pour les besoins de l'étude.

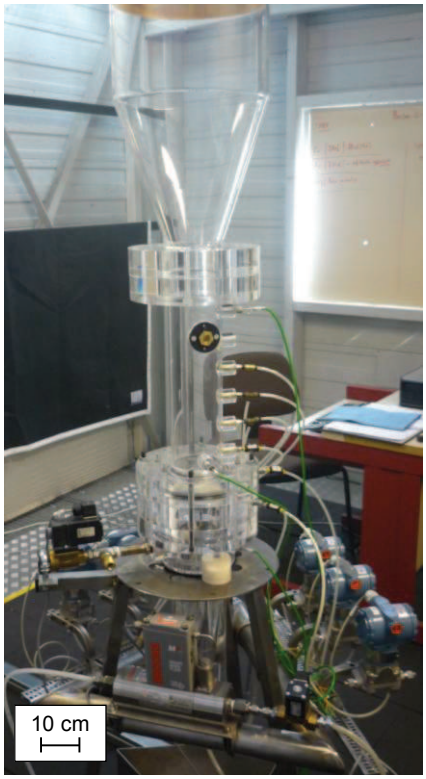


Figure 26. Photographie du dispositif LFBT

La maquette de lit fluidisé se compose d'une colonne centrale cylindrique d'un diamètre interne de 100 mm et d'une hauteur de 400 mm (Figure 27). La fluidisation est assurée par un distributeur de gaz à tuyères localisé à la base de la colonne et décrit par la suite (chapitre 2, §1.1.2). Celui-ci peut être facilement démonté et remplacé par un autre type de distributeur (ex : plaque plane poreuse…). Cet ensemble repose sur une chambre d'entrée du gaz de fluidisation, appelée plenum, de section conique et d'une hauteur de 500 mm. La forme et la hauteur du plénum permettent d'assurer une bonne distribution du flux gazeux sous le distributeur (champs de vitesse relativement uniforme sur la section droite du distributeur). La colonne centrale est coiffée d'une zone de désengagement des particules solides, dont le diamètre important permet de « casser » la vitesse du gaz de fluidisation et d'empêcher l'entrainement des particules les plus fines hors du dispositif. L'ensemble du dispositif est entièrement démontable. L'étanchéité entre les divers éléments est garantie par un système de joints toriques et de brides de serrage. Ainsi, la colonne et le distributeur de gaz peuvent facilement être désolidarisés du plénum pour permettre de vidanger le lit après essai.

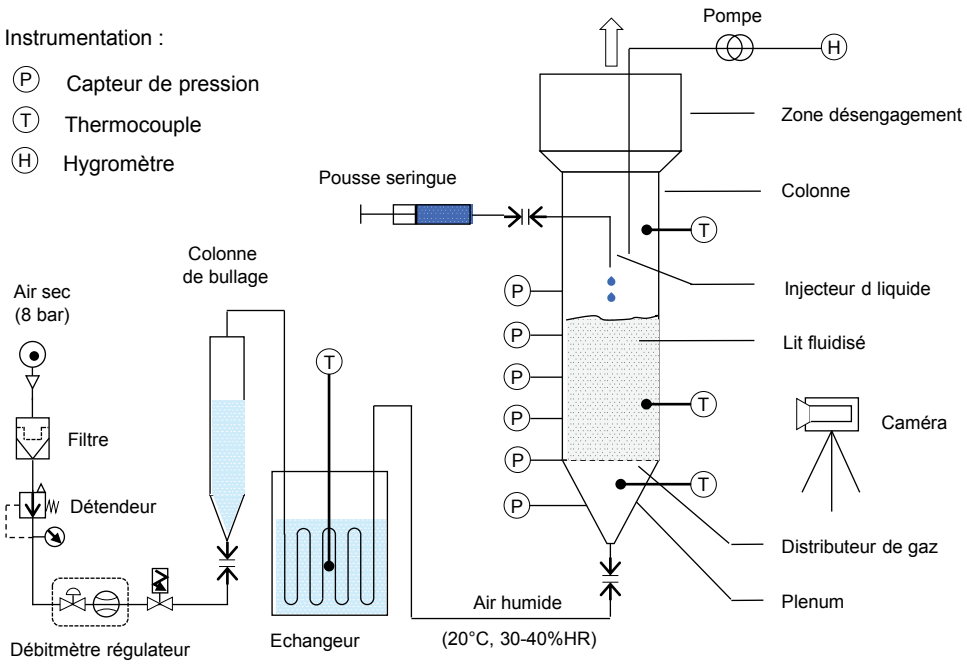


Figure 27. Schéma du dispositif expérimental LFBT

De l'air sec propre issu du réseau d'air comprimé du laboratoire est utilisé comme gaz de fluidisation. Le débit gazeux est contrôlé par un débitmètre massique (Brooks MF53S, 0-400 Nl/min ± 0,70 %). La vitesse superficielle de fluidisation maximale atteignable est de 0,90 m/s. Avant d'entrer dans la maquette, l'air est préalablement humidifié afin de limiter l'évaporation du liquide simulant (eau) et de supprimer les interactions électrostatiques entre les particules de lit (Williams, 1989). Toutefois, si l'humidité relative du gaz excède 50 %, l'eau en phase gaz peut se condenser dans le lit et favoriser la formation de ponts liquides inter-particulaires (Bertho, 2003). Par ailleurs, lorsque l'humidité relative est de l'ordre de 70 %, un phénomène de condensation de l'eau est observé en sortie des tuyères (compression/détente du gaz). Pour ces différentes raisons, il n'est donc pas possible d'atteindre la pression de vapeur saturante à température ambiante pour empêcher l'évaporation de l'eau lors des essais. Le système d'humidification utilisé permet ainsi d'obtenir un gaz à une température proche de 20°C et une humidité relative comprise entre 30 et 40 %. Le système mis au point est décrit par la suite (chapitre 2, §1.1.3). Il est à noter que l'utilisation de ce système limite la vitesse du gaz maximale atteignable à 0,40 m/s. Au-delà, l'humidité relative du gaz n'est pas stable au cours du temps (chapitre 2, §1.1.3).

Le liquide simulant est introduit dans le lit de manière contrôlée à l'aide d'un pousse seringue programmable (KDS 200). Ce dispositif utilise des seringues d'un volume de 60 ml pouvant délivrer un volume minimum de 1 ml. Il peut également accueillir différents formats de seringues. L'ouverture de la seringue est reliée à un injecteur métallique situé dans la maquette à l'aide d'un tube souple transparent. L'injecteur est localisé au centre de la colonne et au-dessus de la surface du lit. Le système d'injection est entièrement démontable. Différents modes d'injection (continu, discontinu) ainsi que différents paramètres d'injection (volume par injection, débit d'injection) sont possibles. L'injection du liquide peut également être réalisée directement au sein du lit fluidisé. Ce système est décrit plus en détail par la suite (chapitre 2, §1.1.4).

L'implantation de capteurs de pression capacitifs (Rosemount 3051CD, 0-600 mbar ± 0,15 %) à différentes hauteurs le long de la paroi de la colonne permet de mesurer la perte de charge totale du lit fluidisé ainsi que le gradient des pertes de charge différentielles par tranche de 6 cm (4 tranches) au-dessus du distributeur. Les capteurs sont positionnés dans des prises d'un diamètre d'ouverture de 1 mm. Pour éviter la fuite des particules solides du lit vers les capteurs, des grilles de maille 100 µm sont installées à

l'entrée de chaque piquage. La pression atmosphérique est également mesurée à l'aide d'un capteur disposé à proximité du montage expérimental. Trois thermocouples de type K permettent de mesurer la température du gaz dans le plénum, dans la couche fluidisée et au-dessus de celle-ci. Les thermocouples, protégés par une gaine en acier inoxydable, sont insérés dans la maquette à travers la paroi du dispositif (à environ 1,5 cm de la paroi interne). L'hygrométrie du gaz de fluidisation dans la colonne est mesurée in-situ à l'aide d'un hygromètre à miroir refroidi (Hygromètre M4, GENERAL EASTERN) dans les conditions de température et de pression de l'essai. Une pompe à membrane est utilisée pour prélever le gaz de fluidisation dans la colonne et l'envoyer vers l'hygromètre. La teneur en humidité relative du gaz est calculée à partir du point de rosée mesuré, de la température du lit fluidisé et de la pression atmosphérique du jour de l'essai. Un appareil photo numérique est utilisé pour photographier et filmer la couche fluidisée au cours des essais. La hauteur de la colonne est également graduée pour mesurer la hauteur du lit en régime fluidisé.

Une centrale de contrôle et d'acquisition CompacRIO (National Instrument) est utilisée à la fois pour commander le débitmètre régulateur (débit gazeux) et le pousse seringue (injection de liquide), et pour acquérir de manière synchrone l'ensemble des variables physiques mesurées (pression, température, débit gazeux, volume de liquide injecté). La supervision est réalisée grâce à un programme LabVIEW installé sur un micro-ordinateur et relié à la centrale. La fréquence d'échantillonnage maximale avec ce système est de 7 Hz. Il est à noter que l'hygromètre n'est pas relié au système d'acquisition du dispositif expérimental.

L'ensemble des données relatives aux instruments implantés sur le dispositif est disponible en annexe (voir annexe A).

1.1.2. Distributeur de gaz

La qualité de la fluidisation dépend du type de distributeur de gaz utilisé (plaque plane poreuse ou perforée, distributeur à tuyères…). Le distributeur doit supporter la masse de matériau de lit à l'arrêt et résister à l'érosion tout en minimisant l'attrition des particules. En particulier, il doit pouvoir distribuer le gaz uniformément sur toute la section droite du lit en empêchant la formation de zones mortes (zones non fluidisées), avec une perte de charge minimale (comprise entre 10 et 30 % de la perte de charge totale du lit à l'état fluidisé et à la vitesse superficielle de gaz utilisée), tout en minimisant le pleurage (ou fuite) des particules solides vers le plénum (Shakourzadeh, 2002).

Une étude précédemment réalisée au laboratoire a montré que les plaques poreuses présentent généralement une distribution hétérogène du gaz plus ou moins importante sur sa surface (répartition de la porosité difficilement contrôlable, bouchage des pores par des poussières…). Les plaques perforées présentent le risque de pouvoir « percer le lit » (formation de jets de gaz verticaux dans le lit) et ainsi de limiter le bullage à travers la couche tout en favorisant l'attrition du matériau solide. Les pertes de solides peuvent être par ailleurs très significatives. Pour cette étude, nous avons choisi d'utiliser un distributeur à tuyères avec introduction horizontale du gaz. Ce type de distributeur, largement utilisé à échelle industrielle, permet de réduire les effets d'attrition du solide, d'empêcher le passage du solide vers le plenum et d'éviter une montée trop rapide des bulles vers la surface du lit (Shakourzadeh, 2002).

Le distributeur a été fabriqué au laboratoire selon la méthode énoncée par (Kunii, 1991). Il se compose de 7 tuyères de 6 orifices horizontaux chacune, vissées sur une plaque support en PVC (polychlorure de vinyle) et réparties avec une maille hexagonale (espacement de 2 cm) (Figure 28). Pour empêcher un éventuel écoulement du solide vers le plénum au repos, une grille de maille de 100 µm est disposée à la base de chaque tuyère. Différents jeux de tuyères ont été dimensionnés afin de garantir une perte de charge suffisamment élevée (> 30 % de la perte de charge du lit fluidisé) et des vitesses de jets en sortie des orifices modérées (< 30 m/s) tout en tenant compte de la gamme de débits gazeux envisagé et de la masse de lit. Les tuyères sont fabriquées à partir de vis à tête hexagonale M8 en laiton. Pour éviter que les jets

entre les tuyères ne se touchent les uns des autres (formation de grosses bulles), celles-ci sont disposées de telle sorte que les jets ne se trouvent pas en vis-à-vis. Les caractéristiques des buses mises au point sont disponibles en annexe (voir annexe A).

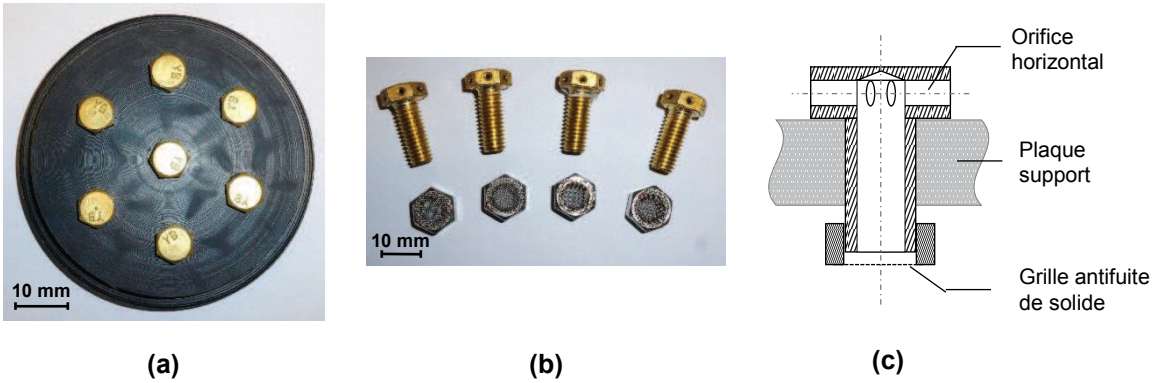


Figure 28. Distributeur de gaz à tuyères : a) photographie du distributeur (vue de dessus), b) photographie de quelques tuyères avec leur grille antifuite de solide, c) schéma des tuyères

1.1.3. Système d'humidification du gaz

Le système d'humidification mis au point pour cette étude a pour objectif de fournir un gaz de fluidisation avec une humidité relative comprise entre 30 et 40% à une température contrôlée de 20°C en sortie du distributeur de gaz. Le système se compose d'une petite colonne de bullage remplie d'eau distillée et reliée à un échangeur de chaleur immergé dans une cuve isolante fermée remplie d'eau chaude. La colonne, fabriquée en PMMA, possède un diamètre intérieur de 80 mm et une hauteur de 350 mm. L'échangeur de chaleur est composé d'un tube en cuivre d'une longueur de 3 m plié en forme d'accordéon. Le tube possède un diamètre intérieur de 6 mm et une épaisseur de 1 mm. La cuve contient un volume d'eau d'environ 17 l. La température de l'eau est ajustée en mélangeant un volume d'eau chaude (~ 40°C) avec un volume d'eau froide (~10°C). La température est mesurée au centre de la cuve à l'aide d'un thermocouple de type K protégé par une gaine en acier inoxydable et relié à un thermomètre portable à microprocesseur (HANNAH HI 935002). L'isolation de la cuve permet de ralentir le refroidissement de l'eau et ainsi de garantir un niveau de température suffisamment constant au cours des essais (<1 h).

L'air sec en sortie du débitmètre régulateur circule dans la colonne à travers un mélange d'eau distillée et de billes de verre (diamètre de 1 à 4 mm). Pour chaque essai, la colonne est remplie d'un volume d'eau de 80 ml (volume maximal). Au-delà de ce volume, une partie de l'eau est directement entrainée par le gaz de fluidisation hors de la colonne du fait de la faible hauteur de celle-ci. Les billes de verre permettent d'améliorer le mélange et les contacts entre l'eau et le gaz. En sortie de colonne, le gaz possède une humidité relative supérieure à 50 % et une température inférieure à 15°C. Le gaz humide froid circule ensuite à travers l'échangeur afin d'être réchauffé. La température de l'eau dans la cuve de l'échangeur est fixée en fonction de la température ambiante du laboratoire pour viser une température de 20°C dans la maquette. Elle est généralement comprise entre 23 et 28°C afin de compenser les pertes thermiques liées à la circulation du gaz dans les tubes jusqu'à la maquette. La température de la cuve est fixe et stable. La stabilité au cours du temps de la température et l'hygrométrie du gaz dans la colonne sont vérifiées avant chaque essai.

Lorsque la vitesse superficielle de gaz est inférieure à 40 cm/s, un régime stable est atteint au bout de 20 min. Celui-ci peut être maintenu pendant encore 40 min avant que l'humidité relative ne baisse progressivement (diminution du volume d'eau dans la colonne sans possibilité de compenser l'évaporation). En revanche, pour des vitesses égales ou supérieures à 40 cm/s, le débit gazeux devient trop important pour les dimensions de la colonne de bullage et aucun régime stable n'est atteint. Un exemple d'évolution de l'humidité du gaz de fluidisation au cours du temps est donné en annexe (voir annexe A)

1.1.4. Système d'injection du liquide dans le lit

Le système d'injection utilisé permet d'introduire le liquide au goutte-à-goutte dans le lit. Le diamètre des gouttes est de l'ordre de 3 à 4 mm. L'injecteur est fabriqué à partir d'un tube métallique en acier inoxydable coudé de diamètre intérieur 1 mm. Celui-ci peut être remplacé par un tube identique mais plus long afin d'immerger l'injecteur dans la couche fluidisé et ainsi permettre d'étudier l'influence de la localisation de l'injecteur. Le débit d'injection est réglable (de 0,26 ml/s à 1 ml/s). Par défaut, l'injection du liquide se fait à plusieurs centimètres de la surface libre du lit fluidisé.

Un second système a été testé pour introduire le liquide simulant (eau) directement dans le lit sous la forme d'un spray de microgouttelettes. Plusieurs tentatives ont été effectuées à l'aide d'un générateur d'aérosols (AGK 2000). Toutefois, du fait de la très faible taille des gouttelettes (micrométrique) et de l'impossibilité de saturer en humidité le gaz de fluidisation, la majorité de l'eau injectée s'évapore instantanément au sein du lit. Ce système a donc été abandonné. L'utilisation d'un atomiseur de liquide pour introduire des microgouttelettes d'eau en surface du lit, bien que non étudié ici, aurait probablement rencontré le même problème.

1.2. Description de la procédure expérimentale

Les essais consistent à mélanger progressivement une quantité croissante de liquide au lit fluidisé bouillonnant dans des conditions opératoires stables (volume de lit, vitesse superficielle du gaz). Le but est d'analyser l'évolution du comportement hydrodynamique à partir de l'observation du lit fluidisé, de la mesure de la perte de charge à travers le lit, des sections et de la hauteur du lit au cours du temps jusqu'à la défluidisation complète de la couche. Il s'agit également de déterminer la quantité de liquide critique pour laquelle la défluidisation complète se produit et d'étudier sa répartition dans le lit après essai. L'étude paramétrique réalisée est décrite au chapitre 3.

Pour chaque expérience, le distributeur de gaz est installé avec les tuyères adaptées à la vitesse superficielle du gaz étudiée. Les piquages de pression sont par ailleurs inspectés pour déceler un éventuel bouchage des grilles de protection.

Dans un premier temps, le système d'injection du liquide est installé dans la maquette. Une seringue d'un volume de 60 ml est remplie d'eau (colorée ou non) puis disposée sur le pousse-seringue. La seringue est ensuite raccordée au tube et à l'injecteur métallique, préalablement nettoyés et séchés. Le tube et l'injecteur sont ensuite lentement remplis d'eau jusqu'à ce que le liquide ressorte au niveau de la colonne. L'eau en excès est récupérée en dehors de la maquette. Le matériau de lit sec est ensuite précautionneusement introduit dans la colonne par l'intermédiaire d'un entonnoir placé au-dessus de celle-ci. La quantité de lit est déterminée en fonction du ratio d'aspect H/D considéré pour l'essai (ratio entre la hauteur et le diamètre du lit au repos).

Avant d'injecter le gaz de fluidisation dans la maquette, l'air sec circule seul dans le système d'humidification pendant 20 min de manière à obtenir un gaz en sortie avec une hygrométrie et une température stable. Le débit gazeux est fixé en fonction de la vitesse superficielle du gaz de fluidisation définie pour l'essai, puis le système d'humidification est raccordé à la maquette. Le lit passe alors soudainement d'un régime fixe à un régime fluidisé bouillonnant. La température de la couche fluidisée et l'hygrométrie du gaz de fluidisation dans la colonne sont mesurées afin de garantir une température de lit de 20°C et une humidité relative comprise entre 30 et 40 %.

L'acquisition temporelle des variables physiques (pression, température, vitesse superficielle du gaz de fluidisation, volume d'eau injecté) et l'enregistrement vidéo de la couche fluidisée (hauteur de lit, comportement visuel) sont démarrés pendant la phase de stabilisation du régime général. L'acquisition des

données est réalisée avec une fréquence d'échantillonnage de 1 Hz. Un « blanc » d'une durée d'environ 5 min est effectué entre le démarrage de l'acquisition et le début de l'injection du liquide. Ce « blanc » permet de caractériser l'état de référence du lit sans liquide (perte de charge, comportement….). Le liquide est ensuite progressivement introduit et mélangé à la couche fluidisée. Des volumes égaux de liquide (V_{inj}) sont injectés successivement dans le lit avec un débit volumique (Q_{inj}) et un intervalle de temps inter-injections (Δt_{inj}) fixes. Cet intervalle de temps permet au liquide de se mélanger au lit fluidisé. Ce processus est poursuivi jusqu'à observer la défluidisation totale du lit fluidisé (régime fixe). Il est à noter que des prélèvements in-situ du matériau de lit sont possibles au cours des essais. En fin d'essai, la circulation du gaz de fluidisation est arrêtée et l'acquisition des données et de la vidéo est stoppée. Le dispositif est rapidement démonté puis la colonne est prudemment vidangée dans un récipient. La quantité de matériau de lit collé en paroi de la colonne au cours de la vidange, bien que négligeable, est récupérée. L'opération de démontage et de vidange est effectuée le plus rapidement possible après l'essai afin de limiter les pertes en eau par évaporation. Le volume total d'eau injectée dans le lit au cours de l'essai est déterminé à partir de la différence de masse du système d'injection du liquide (seringue remplie d'eau, tube, injecteur métallique) avant et après essai. Le volume d'eau total réellement présent dans le lit est lui aussi obtenu à partir de la différence de masse du lit avant et après essai. La perte de masse en solide liée aux manipulations (chargement, déchargement de la colonne) est négligeable (< 0,1 % massique de lit sec). L'ensemble des pesées sont réalisées à l'aide d'une balance (1 g - 10 kg ± 0,1 g). Le volume total d'eau évaporée au cours de l'essai est évalué par la différence entre ces deux grandeurs.

Afin de pouvoir caractériser le lit aggloméré (quantité et taille d'agglomérats, distribution de l'eau dans le lit et dans les agglomérats…), le lit obtenu est rapidement placé dans un congélateur à -18°C pendant 12 h. Le récipient contenant le lit est préalablement fermé. La solidification de l'eau liquide dispersée dans le lit permet ainsi de pouvoir séparer les éventuels agglomérats formés du reste du lit. Il est à noter que cette séparation est impossible à réaliser à température ambiante lorsque l'eau est à l'état liquide à cause de la dislocation des agglomérats. Par ailleurs, l'étape de congélation n'entraine pas une variation mesurable du volume d'eau dans le lit. La masse de lit est identique avant et après la congélation. Une fois congelé, le lit est passé manuellement à travers un tamis d'ouverture 850 µm afin de séparer les gros agglomérats du reste du lit. L'utilisation de tamis de trop petites ouvertures empêche de tamiser rapidement le lit en raison d'un bouchage des mailles et d'un début de fusion de la glace. Il est à noter qu'il est très difficile de mesurer la distribution granulométrique du lit après essai. Chaque partie du lit ainsi divisé est ensuite séchée à l'étuve pendant 4 h à une température de 100°C afin d'en évaporer l'eau. Le volume d'eau et la quantité de particules de lit présents dans chaque partie (gros agglomérats, reste du lit) sont déterminés à partir de la différence de masse avant et après séchage. La perte de masse en solide liée à l'opération de tamisage du lit est généralement très faible (< 0,5 % massique de lit sec). Lorsque de l'eau colorée est utilisée, le lit est nettoyé dans un filtre Büchner avec un mélange d'eau distillée et d'éthanol puis rincé abondamment à l'eau distillée. Le lit est ensuite de nouveau placé à l'étuve pendant 4h. Après nettoyage, le matériau de lit est réutilisé.

L'observation de la morphologie des agglomérats formés est réalisée à l'aide d'une loupe binoculaire munie d'une caméra permettant la prise de photographies. La mesure de la distribution en taille des agglomérats est effectuée par analyse d'image.

2. Campagne expérimentale en matériaux réels à haute température (700-1000°C)

Ces essais ont été réalisés sur la maquette hydrodynamique « chaude » de lit fluidisé localisée au laboratoire CEMHTI (Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation) du CRNS d'Orléans (Centre National de la Recherche Scientifique).

2.1. Cendres à bas point de fusion et matériau de lit

Le matériau de lit et les cendres de biomasse ont été sélectionnés de manière à reproduire le plus fidèlement possible le phénomène d'agglomération entre les cendres et le lit dans des conditions réelles, simples et maitrisées. L'emploi de matériaux de lit conventionnels, comme le sable ou l'olivine, provoque généralement des interactions physico-chimiques complexes avec les cendres. Afin d'éviter ce phénomène et de simplifier l'approche expérimentale, le matériau de lit a été choisi de manière à ce qu'il soit très peu réactif vis-à-vis des cendres à haute température. Il s'agit de carbure de silicium. Les cendres de biomasse ont été sélectionnées pour former une phase liquide entre 700°C et 1000°C de type silicate de potassium liquide (majoritairement rencontré dans la littérature).

En tenant compte de ces critères, nous avons sélectionné pour cette étude, un lit de carbure de silicium et des cendres de paille de blé. Leurs propriétés et caractéristiques sont décrites par la suite.

2.1.1. Cendres de paille de blé

Parmi le panel des biomasses problématiques vis-à-vis de l'agglomération, la paille de blé est une ressource connue pour former des cendres à bas point de fusion (chapitre 1, §1.1). La fusion de ces cendres, riches en Si et K, provoque l'apparition d'une phase liquide de type oxydes (K-silicates liquides) et ce, quelle que soit l'atmosphère rencontrée (oxydante, réductrice).

Les cendres utilisées dans cette étude ont été obtenues à partir de paille de blé fournie par l'institut technologique FCBA (Forêt Cellulose Bois-construction Ameublement). Cette biomasse est issue du projet AMAZON (Adéquation Multiressources à la gAZéificatiON). La ressource se présente sous la forme de broyats millimétriques pré-séchés (humidité inférieure à 10 % massique de biomasse). Elle a été précédemment caractérisée par le laboratoire SOCOR. Son taux de cendres à 550°C est de 7,6 % massique de biomasse sèche.

2.1.1.1. Méthode de préparation

Les cendres ont été produites par combustion de la ressource à 400°C sous air. La température modérée de combustion a été choisie afin d'éliminer la plupart de la matrice organique sans causer de modification significative de la phase inorganique, en particulier vis-à-vis de la volatilisation des alcalins. On a vu en effet qu'au chapitre 1, la température de solidus des cendres était très dépendante de leur teneur en phase solide (chapitre 1, §1.1). La pertinence de cette méthode de production de cendres a été démontrée dans les travaux de (Kaknics, 2014). La norme de production des cendres utilise une température de combustion plus élevée, égale à 515°C. Ainsi, on peut supposer que l'abaissement de cette température ne peut que réduire la volatilisation de certaines espèces inorganiques.

La procédure consiste à réaliser la combustion de la ressource dans un creuset en alumine placé dans un four à moufle ouvert (PARMILLEUX type FD 1200) pendant 6 h. La quantité maximale de biomasse contenue dans le creuset est d'environ 400 g. Le lit de biomasse a été régulièrement mélangé de sorte à homogénéiser sa combustion. Il est à noter que l'élévation de la température au centre du lit, liée à l'exothermicité de la réaction de combustion, est demeurée inférieure à 500°C au cours de l'opération. Cette

température a été mesurée à l'aide d'une sonde thermocouple de type K (doigt de gant en inconel) reliée à un thermomètre à microprocesseur portable. Au total, environ 2 kg de paille de blé constituant un lot homogène ont ainsi été brûlés jusqu'à obtenir une quantité de cendres suffisante (~150 g). Le lot de cendres a ensuite été broyé manuellement dans un mortier en agate puis homogénéisé pendant 1 h à l'aide d'un mélangeur de poudre tridimensionnel (TURBULA).

2.1.1.2. Propriétés physico-chimiques des cendres

La composition chimique des cendres de paille de blé obtenues à 400°C a été mesurée par le laboratoire SOCOR. Le rapport d'analyse est disponible en annexe (voir annexe C). La composition chimique présentée dans le Tableau 12 est exprimée sous forme élémentaire en % massique de cendres. Les cendres de paille de blé sont riches en silicium et en potassium (teneur supérieure à 40 % massique en cumulé) et dans une moindre mesure en calcium, phosphore, chlore et soufre. La teneur en carbone résiduel est relativement faible (4 % massique).

Elément	%massique de cendres sèches
Si	21,1
K	21,9
Na	0,1
Ca	5,9
Mg	1,4
P	2,4
Cl	3,3
S	2,0
Al	0,2
Fe	0,2
Mn	0,2
C	4,2
O	36,6

Tableau 12. Composition chimique élémentaire des cendres de paille de blé d'après les mesures SOCOR (exprimée en % massique des cendres). La teneur en oxygène est obtenue par différence afin de boucler à 100%.

La nature des composés inorganiques cristallins présents dans les cendres a été déterminée par diffraction des rayons-X d'un échantillon de cendres. L'analyse a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre D8 ADVANCE (BRUCKER) et du logiciel d'identification de phases EVA (BRUCKER). Le diffractogramme obtenu est disponible en annexe (voir annexe C). Les composés inorganiques identifiés sont présentés dans le Tableau 13. Les cendres contiennent principalement des chlorures de potassium (KCl) ainsi que des sulfates, carbonates et phosphates à base de potassium. La présence de silice et d'un K-Mg-silicate a également été constatée. Certains composés, dont la proportion demeure inconnue, n'ont toutefois pas pu être identifiés du fait de la complexité du diffractogramme obtenu. L'existence d'une phase amorphe solide (bosse de diffusion de faible amplitude sur le diffractogramme) pourrait être liée à la présence de silice amorphe (SiO_2) dans l'échantillon et ainsi expliquer la faible représentativité des composés cristallisés identifiés à base de silicium dans les cendres alors que celles-ci sont initialement très riches en Si.

Nature	Composés
Chlorure	KCl
Oxyde	SiO_2
Carbonate	K_2CO_3, $CaCO_3$, $K_2Ca(CO_3)_2$
Phosphate	$KMgPO_4$, $KCaPO_4$
Sulfate	K_2SO_4
Silicate	K_2MgSiO_4

Tableau 13. Nature des composés inorganiques cristallins identifiés dans les cendres de paille de blé par diffraction des rayons-X

2.1.1.3. Fusibilité

Comme expliqué au chapitre précédent, il n'existe pas de méthodologie de référence pour obtenir des informations fiables et précises sur la fusibilité des cendres. Dans le cas des cendres de paille de blé, nous avons essayé de décrire leur comportement à partir de la mesure des températures caractéristiques de fusibilité et de la mesure de l'évolution de la proportion de liquide en fonction de la température. Ces données ont également été comparées à des prédictions de la fraction de liquide en température obtenues par calculs thermodynamiques. Cette double approche permet également d'évaluer l'écart à l'équilibre thermodynamique et ainsi de nous renseigner sur le niveau de confiance que l'on peut accorder aux prédictions thermodynamiques dans le cadre de cette étude.

- ***Test de fusibilité***

Les températures caractéristiques de fusibilité ont été mesurées au cours d'un test de fusibilité réalisé par le laboratoire SOCOR. Ce test est décrit dans le chapitre précédent (voir chapitre 1, §1.2). Deux natures d'atmosphère différentes ont été considérées (oxydante, réductrice). Les résultats obtenus en atmosphère oxydante sont présentés dans le Tableau 14. Les températures de solidus et de liquidus mesurées sont approximativement de 700°C et 1100°C. Les températures caractéristiques mesurées en atmosphère réductrice sont très similaires (températures légèrement supérieures en atmosphère réductrice). Le rapport d'analyse contenant les données en atmosphère oxydante et réductrice est disponible en annexe (voir annexe C).

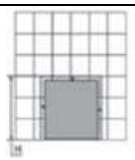
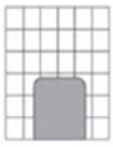
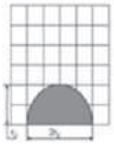
Température de contraction	Température de déformation	Température hémisphérique	Température d'écoulement
			
686°C	841°C	1077°C	1132°C

Tableau 14. Températures caractéristiques de fusibilité des cendres de paille de blé (atmosphère oxydante)

- ***Mesure de la proportion de liquide en température***

Par ailleurs, l'évolution de la fraction de liquide en température a été mesurée dans une installation expérimentale spécifique au laboratoire, à partir de pastilles de cendres recuites sous air à haute température pendant 6 h, puis trempées à l'air (refroidissement brutal). Le dispositif est décrit plus loin. Deux méthodes différentes de quantification de la fraction de liquide ont été comparées : ces méthodes sont estimatives et qualitatives. Elles sont décrites par la suite. La durée importante du recuit permet aux cendres d'atteindre un équilibre chimique et thermique. La trempe sert ensuite à figer la microstructure obtenue pour éviter toute modification lors du refroidissement (ex : cristallisation du liquide). Lors de la trempe, la phase liquide se transforme ainsi en une phase amorphe solide (verre). Trois recuits ont été effectués à des températures comprises dans l'intervalle de fusion précédemment mesuré (700-1100°C) : à 750°C, 850°C et à 1200°C, température légèrement supérieure à celle de la température de liquidus approchée des cendres.

Les pastilles obtenues après traitement thermique présentent des aspects très différents (Figure 29). A 750°C, la pastille est comparable à celle avant recuit (Figure 29b). En revanche à 850°C, la pastille est partiellement fondue (Figure 29c). Un net gonflement lié à la présence d'un nombre important de bulles de gaz dans la pastille est également observable. Ce phénomène pourrait s'expliquer par une viscosité élevée du liquide (riche en silice) qui rend difficile le relâchement du gaz (volatilisation d'espèces inorganiques, combustion du carbone résiduel) vers l'extérieur. A 1200°C, les cendres sont entièrement liquides et forment, après trempe, un verre transparent violacé (Figure 29d).

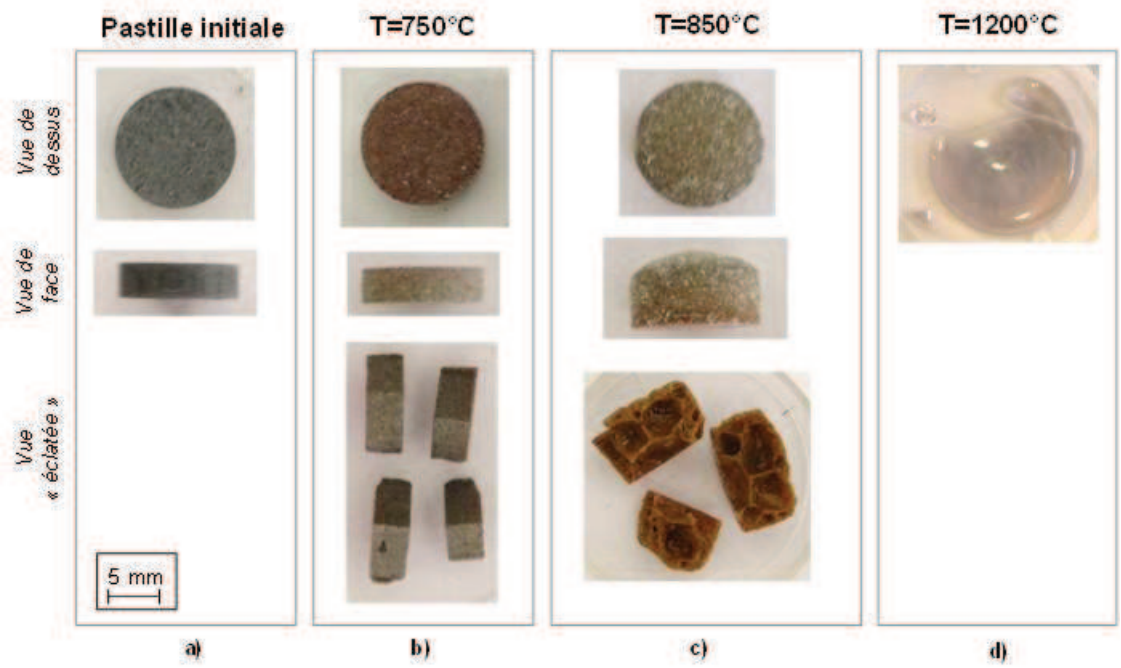


Figure 29. Photographies des pastilles de cendres : a) Non recuites, b) Recuites à 750°C, c) Recuites à 850°C, d) Recuites à 1200°C

Le montage expérimental utilisé pour les recuits se compose d'un four tubulaire vertical (NABATHERM, 30-1300°C) de diamètre intérieur de 50 mm et de longueur de chauffage homogène de 100 mm. Pour chaque température de recuit, deux pastilles de cendres sont placées au centre du four à l'aide d'un dispositif amovible muni de deux nacelles superposées. Les pastilles sont placées dans des coupelles en platine (Pt 5wt%Au) de sorte à limiter les interactions physico-chimiques avec le porte échantillon. La masse de cendres dans chaque pastille est de 0,7 g. Les extrémités du four sont fermées avec des bouchons en alumine. Le centre de chaque bouchon est percé (Ø=4 mm) pour permettre le renouvellement régulier du volume d'air dans l'enceinte du four. Dans le cas des températures étudiées, ce renouvellement est estimé à

environ une fois le volume du four par heure. Chacune des deux pastilles recuites est ensuite analysée avec une méthode de mesure différente.

La première méthode de mesure se base sur l'analyse des contrastes de phases obtenus sur des observations MEB de la microstructure des cendres recuites (échelle micrométrique). Ces images ont été réalisées sur la coupe transversale des pastilles préalablement enrobées dans de la résine puis polies sans eau de manière à empêcher la dissolution d'éventuels espèces (ex : Cl, K …). Cette méthode consiste à identifier les contrastes associés à chaque phase (solide, liquide) pour ensuite déterminer la fraction surfacique puis volumique de chacune d'entre-elles. Les différentes phases ont été identifiées lors de l'observation MEB par croisement de plusieurs techniques (observation en contraste de phase, mesure de la composition chimique semi-quantitative par sonde EDX). Des logiciels de traitement d'images adaptés ont ensuite été utilisés pour isoler et mesurer la surface de chacune des phases. Les fractions surfaciques sont converties en fraction volumique en faisant l'hypothèse que les deux sont égales entre elles. En émettant une seconde hypothèse que les différentes phases possèdent la même masse volumique, il devient alors possible d'obtenir la fraction massique du liquide et du solide. Pour chaque température de recuit, l'analyse est effectuée sur trois zones d'observation distinctes de manière à obtenir des fractions volumiques moyennes représentatives de l'échantillon analysé. Néanmoins, il est important de noter que la marge d'erreur associée à cette méthode est relativement importante. La masse volumique de chaque phase n'est pas prise en compte. Celle-ci pourrait varier de 1500 à 2500 kg/m^3. Des approximations sont également faites lorsque les contrastes de la photographie sont trop faibles pour pouvoir différencier les phases entre elles.

La seconde méthode se base sur la mesure semi-quantitative de la quantité de matière amorphe contenue dans les cendres recuites par diffraction des rayons-X (échelle macroscopique). La présence d'une phase amorphe provoque l'apparition d'une « bosse » de diffusion sur le diffractogramme, dont l'aire dépend de la proportion de matière amorphe dans l'échantillon analysé. En supposant que la totalité de la matière amorphe dans l'échantillon est liée à la solidification de la phase liquide lors de la trempe, il devient ainsi possible d'évaluer une proportion de liquide à la température de recuit. La fraction volumique d'amorphe dans un échantillon de cendres partiellement fondues est estimée à partir du ratio des aires sous « bosse » mesurées sur cet échantillon, et sur un second échantillon de cendres entièrement fondues et trempées (100 % amorphe). Dans notre cas, les proportions de liquide à 750°C et 850°C ont été déterminées par rapport au recuit à 1200°C, considéré comme totalement liquide ($T>T_{liquidus}$). L'absence visible de matière cristalline sur le diffractogramme de cet échantillon valide cette hypothèse. Les logiciels EVA et TOPAZ ont été respectivement utilisés pour post-traiter les diffractogrammes et mesurer les aires sous « bosse ». Cette méthode n'est toutefois possible que si l'on suppose que la composition chimique est similaire entre les différents échantillons analysés. On suppose également que l'ensemble de la matière amorphe reflète la phase liquide trempée. Une partie de la matière amorphe pourrait toutefois rester à haute température sous la forme de composés solides (ex : silice amorphe).

La Figure 30 présente l'évolution de la fraction de liquide mesurée dans les cendres en fonction des différentes températures de recuit étudiées. L'analyse des résultats montre un désaccord entre les deux méthodes utilisées pour l'essai à 750°C. La proportion de liquide déterminée par diffraction des rayons-X augmente avec la température de recuit. Elle passe d'environ 50 % à 750°C à 70 % à 850°C. Ce n'est en revanche pas le cas pour la fraction de liquide déterminée par MEB. Celle-ci est très similaire aux deux températures (~70 %). A 1200°C, les cendres sont entièrement liquides pour les deux méthodes. Il est important de noter que les incertitudes associées à chaque méthode ne sont pas connues (difficilement quantifiables en l'état). Celles-ci pourraient toutefois être estimées à l'aide de mélanges modèles dans le cadre d'une étude ultérieure.

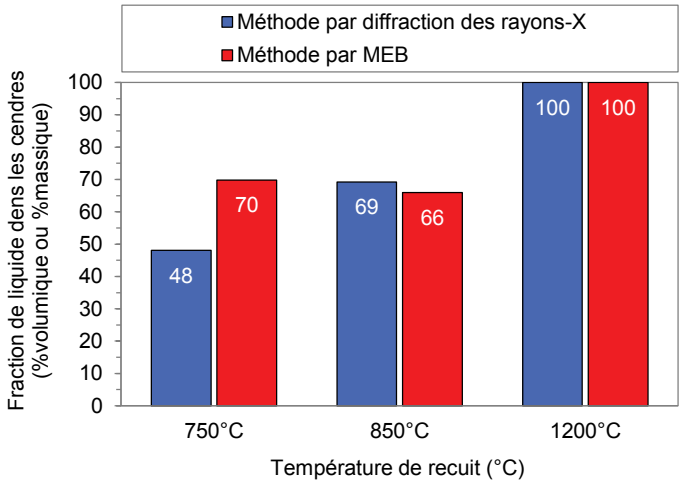


Figure 30. Evolution de la fraction de liquide dans les cendres à trois températures d'essais déduites par analyse MEB et analyse DRX

- ***Prédictions thermodynamiques***

Les résultats expérimentaux ont été comparés à l'évolution en température de la fraction de liquide des cendres prédite à l'équilibre thermodynamique dans des conditions représentatives des essais de recuit. La fraction calculée correspond à une estimation de la fraction de liquide maximale qu'il est possible d'atteindre. La méthodologie associée aux calculs thermodynamiques (bases de données, bilan de masse initial…) est présentée en annexe (voir annexe B). Les calculs ont été réalisés en tenant compte de la composition et de la quantité des cendres ainsi que de la composition et du volume total d'air « vu » par chaque pastille au cours du recuit (soit 7 l).

La Figure 31 représente l'évolution de la fraction liquide calculée à l'équilibre thermodynamique, exprimée en % massique de cendres en phase condensée (phase liquide et solide), en fonction de la température (500-1200°C). La coexistence de deux phases liquides de natures différentes est prédite par les calculs :

- une phase liquide majoritaire de type oxydes ;
- une phase liquide minoritaire de type sels fondus.

La courbe de la fraction liquide totale correspond à la somme de ces deux liquides. Les mesures expérimentales de la fraction de liquide figurent également sur cette figure.

La température de solidus calculée est d'environ 550°C. La température de liquidus en revanche est très supérieure à 1200°C (~1600°C). Le liquide de sels fondus, riche en K, Cl, S et O, est le premier à apparaitre lorsque la température croit. Sa proportion dans les cendres est relativement faible (< 20 % massique) et tend à disparaitre au profit du liquide oxyde à très haute température (1200°C). L'analyse MEB des échantillons de cendres recuits à 750°C et à 850°C n'a pas révélé l'existence d'un tel liquide. Néanmoins, la présence locale de KCl, vraisemblablement liquide en température, a été observée à 850°C. Son existence à l'équilibre semble dépendre du volume d'air en équilibre avec les cendres. Des calculs complémentaires montrent que le liquide de sels fondus tend à disparaitre complètement au profit du liquide oxyde avec l'augmentation du volume. On peut ainsi s'attendre à ce que ce liquide disparaisse totalement en condition de fluidisation. La température d'apparition du liquide oxyde reste en revanche inchangée.

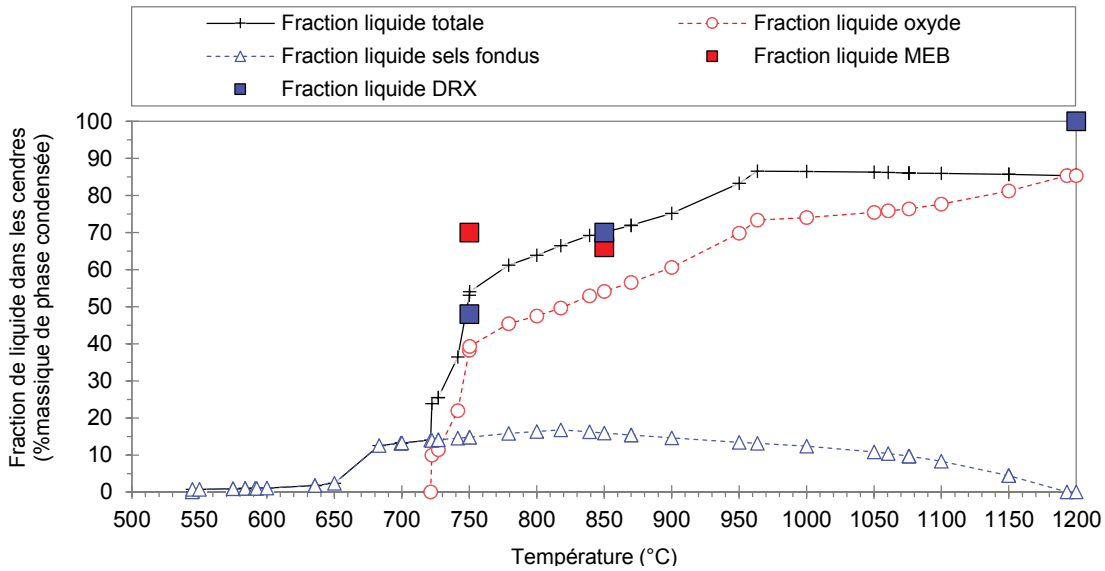


Figure 31. Evolution de la fraction de liquide calculée à l'équilibre thermodynamique (en % massique de cendres en phase condensée)

Le liquide oxyde, riche en Si, K et O, se forme à une température plus élevée que le liquide de sels fondus (720°C). Sa proportion dans les cendres augmente brutalement sur un faible intervalle de température (~10 % massique par °C) jusqu'à atteindre 40 % massique à 750°C. Au-delà de cette température, la quantité de liquide croît de manière plus modérée (~10 % massique tous les 100°C). L'existence de ce liquide est confirmée expérimentalement sur l'ensemble des échantillons de cendres recuits observés au MEB. La figure ci-après compare la composition du liquide oxyde prédite par la thermodynamique avec celle mesurée sur les échantillons de cendres recuits à 750°C et 850°C (Figure 32). Un bon accord est observé entre les données expérimentales et celles calculées. Dans chaque cas, on retrouve bien une phase liquide oxyde de type silicate de potassium liquide, de compositions similaires. La teneur en Ca est toutefois légèrement inférieure dans le cas des calculs thermodynamiques en comparaison aux mesures.

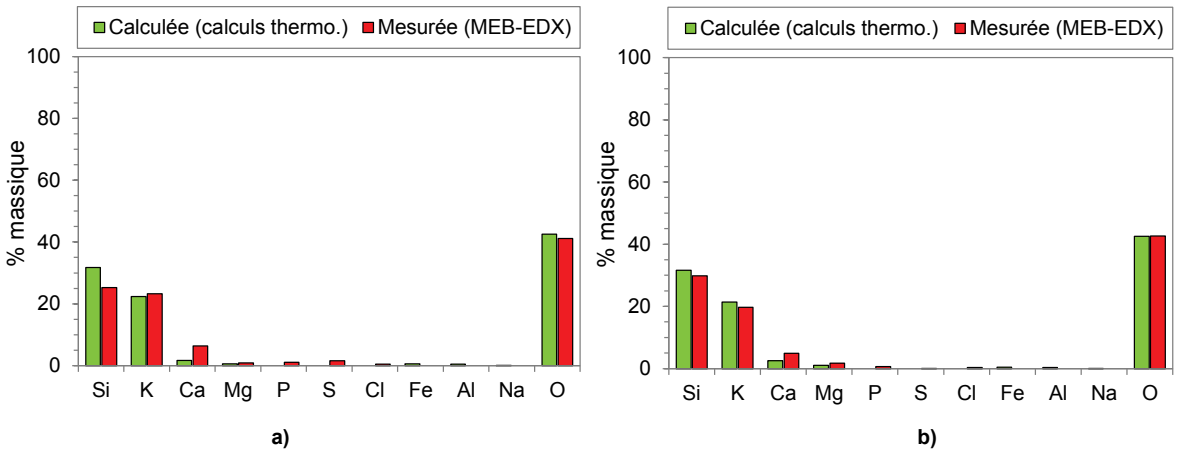


Figure 32. Comparaison des compositions du liquide oxyde calculées à l'équilibre thermodynamique et mesurées par sonde EDX (moyenne de plusisuers zone EDX) pour diffétentes températures de recuit : a) 750°C, b) 850°C

En ce qui concerne la phase solide, la comparaison des composés cristallins identifiés par diffraction des rayons X et ceux prédits par les calculs à l'équilibre thermodynamique aux différentes températures de recuit montre un accord médiocre. Leur comparaison est donnée en annexe (voir Annexe C). Ces différences semblent plus provenir d'une mauvaise description des bases de données utilisées que d'un écart à

l'équilibre thermodynamique. Elles ne semblent toutefois pas avoir d'influence sur la prédiction associée à la phase liquide.

Les températures caractéristiques obtenues à l'aide du test de fusibilité (Tableau 14) montrent un bon accord avec l'évolution de la fraction de liquide à l'équilibre thermodynamique en température (Figure 31). Bien que la température de solidus calculée soit inférieure de plus de 200°C à celle mesurée, la proportion de liquide prédite par la thermodynamique ne devient significative qu'aux environs de 700°C (~10 %massique), soit la température de contraction estimée expérimentalement. Cette température est par ailleurs très proche de la température de formation de la phase liquide oxyde. En ce qui concerne la température de liquidus, les calculs thermodynamiques prédisent un liquidus à très haute température (>1500°C) tandis que les mesures donnent une température d'écoulement aux alentours de 1100°C. Néanmoins, la fraction de liquide à l'équilibre thermodynamique à cette température est élevée (80 % massique), ce qui reste cohérent avec le test de fusibilité dans lequel ces températures sont déterminées par observation visuelle des modifications du solide. Le niveau très élevé de la température de liquidus calculée provient vraisemblablement d'une mauvaise description des composés dans les bases de données.

La comparaison des estimations expérimentales de la fraction de liquide avec les calculs montre un meilleur accord avec la méthode par diffraction des rayons-X que par la méthode MEB. Cela peut s'expliquer par la différence d'échelle à laquelle sont pratiquées les analyses entre les deux approches. Dans l'approche par diffraction des rayons-X, la proportion de liquide est estimée sur l'échantillon entier tandis que pour l'approche MEB, elle est extrapolée à partir d'analyses locales micrométriques. En conclusion, on peut dire que les calculs thermodynamiques sont en accord avec les résultats pour les compositions étudiées, ce qui nous permet de pouvoir utiliser les calculs thermodynamiques dans la suite avec un degré de confiance adapté à notre étude afin d'estimer la quantité de liquide formées à partir de la composition des cendres.

- ***Perte de masse***

Une perte de masse est mesurée lors des recuits de cendres. Celle-ci provient de la volatilisation de certaines espèces inorganiques en température ainsi que de la combustion du carbone résiduel contenu dans les cendres (formation de CO_2). La figure suivante représente l'évolution de la perte de masse des cendres mesurée au cours des recuits en fonction de la température (750°C, 850°C, 1200°C) (Figure 33). Les données issues des essais de recuit sont comparées aux prédictions thermodynamiques obtenues précédemment. Les pertes de masse expérimentales sont déterminées par pesée des échantillons de cendres avant et après recuit à l'aide d'une balance de précision (m ± 0,0001 g). La perte de masse des cendres, bien que non négligeable, reste faible pour les trois températures étudiées. Elle est inférieure à 20 % massique de cendres à 750 et 850°C. A 1200°C, elle est de 26 % massique de cendres. L'accord avec les pertes de masse calculées est correct.

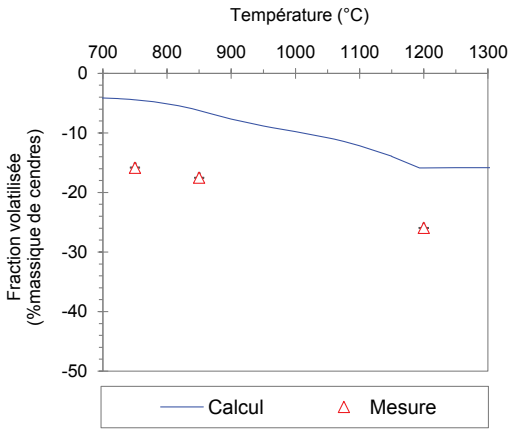


Figure 33. Evolution de la perte de masse des cendres en température : comparaison des valeurs mesurées et calculées à l'équilibre thermodynamique (en % massique de cendres)

2.1.1.4. Distribution granulométrique des cendres

La distribution granulométrique du lot de cendres est présentée sur la figure suivante (Figure 34). Celle-ci a été mesurée par le CAMSIZER (HORIBA) (dispositif et méthode présentés précédemment au chapitre 2, §1.1.2.2). La taille des particules est donnée par le diamètre de corde des particules analysées. La distribution granulométrique est représentée par répartition en volume par classe granulométrique ainsi qu'en volume cumulé de l'échantillon analysé. On peut constater que la poudre est très fine par rapport aux grains de SiC utilisés comme matériau de lit. La majorité des particules de cendres possèdent des diamètres allant de 10 µm à 50 µm. Le diamètre médian d_{50} est d'environ 20 µm.

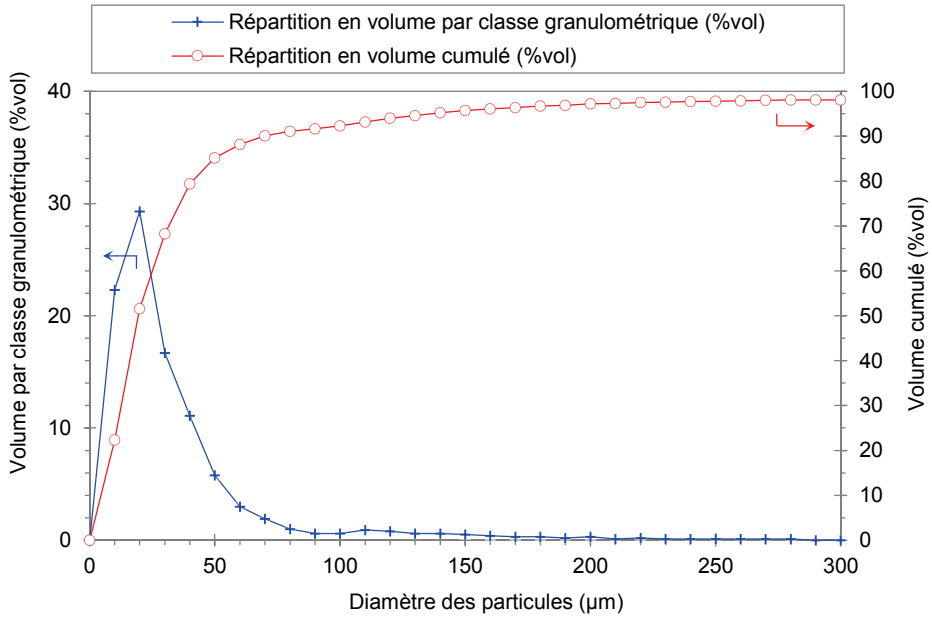


Figure 34. Distribution granulométrique des cendres de paille de blé

Du fait de leur très faible taille, il est possible qu'une fraction des particules de cendre puisse être entrainée par le flux gazeux hors de la couche fluidisée au cours des expérimentations. La figure ci-après (Figure 35) présente la vitesse terminale de chute libre ainsi que la distribution granulométrique des cendres en volume cumulé en fonction du diamètre des particules (jusqu'à 100 µm). La vitesse terminale de chute libre est calculée pour chaque classe granulométrique, et pour une température et une pression respectives de 850°C et de 1.10^5 Pa, à l'aide de la relation présentée au chapitre précédent (voir chapitre 1, §2.2.1). D'après ce graphique, environ 80 % volumique des particules de cendres possèdent une vitesse terminale de chute libre inférieure à 5 cm/s, soit une vitesse en dessous de la vitesse minimale de fluidisation du lit de SiC. Il est à noter qu'entre 700 et 1000°C, la température n'a pas d'influence notable sur la vitesse terminale de chute libre des particules. Il est donc crucial de prendre des précautions au moment du mélange des particules de cendre au reste du lit pour limiter au maximum l'envol des cendres.

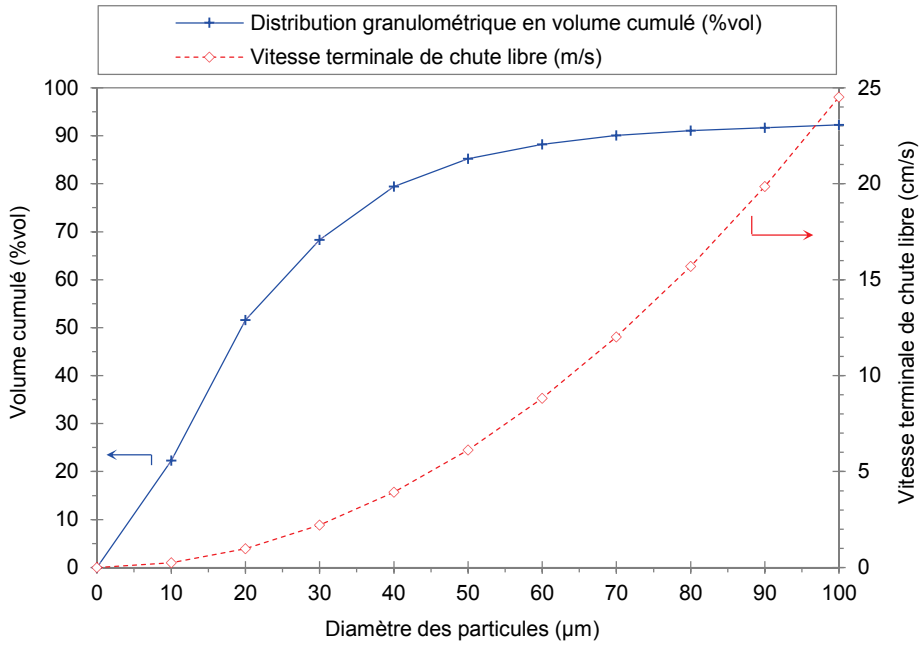


Figure 35. Vitesse terminale de chute libre des particules de cendres en fonction de leur diamètre à 850°C

2.1.2. Lit de carbure de silicium (SiC)

Le lit de SiC utilisé pour ces essais a été fourni par la société MINERALEX. Le SiC est fréquemment utilisé au laboratoire LTCB du CEA Grenoble comme agent fluidisant « inerte » en remplacement du sable lors des essais de gazéification de biomasse à échelle pilote.

2.1.2.1. Propriétés physico-chimiques

Le carbure de silicium (SiC) est une matière première réfractaire non friable qui se décompose à très haute température (T=2300°C). La composition chimique du SiC utilisé est présentée dans le tableau suivant (Tableau 15). Elle est donnée par le fournisseur en % massique de matière. Le SiC est pur à 99 %. Il contient des traces (<0,15 % massique) de carbone libre, de silicium ou encore de silice (SiO_2) et d'oxyde de fer (Fe_2O_3). La masse volumique du SiC est de 3210 kg/m^3.

Composés	% massique de matière
SiC	99,00
C libre	0,15
Si libre	0,07
SiO_2	0,30
Fe_2O_3	0,03

Tableau 15. Composition chimique type du SiC (d'après les données fournisseur)

Ce matériau possède un comportement chimiquement neutre vis-à-vis des cendres de biomasse ainsi qu'une très bonne mouillabilité par les liquides oxydes ($\theta << 90°$) (mouillage non réactif). Sa résistance à l'oxydation est par ailleurs très élevée. En présence d'air à température ambiante, une fine couche d'oxyde (SiO_2) se forme naturellement à sa surface (Maillart, 2010). Le SiC n'est donc pas chimiquement inerte. Son épaisseur nanométrique tend à augmenter légèrement avec la température, en particulier à très haute température ($T \geq 1000°C$) (Roy, 2014). L'existence de ce film d'oxyde explique la bonne mouillabilité du SiC par les liquides oxydes (similitude des phases en présence, voir chapitre 1, §1.3).

La très faible réactivité chimique du SiC en atmosphère oxydante a néanmoins été vérifiée dans des conditions expérimentales représentatives des essais réalisés (fluidisation à haute température sous flux

d'air). Un échantillon de SiC calciné, fluidisé à 850°C avec un débit d'air de 7,4 Nl/min pendant 2 h, a été comparé à un échantillon de SiC de référence (non calciné). Aucune transformation significative de la phase cristalline n'a été constatée après analyse par diffraction des rayons-X des deux échantillons. De même, l'observation au MEB des grains de SiC après calcination ne révèle pas de zone d'oxydation en surface (échelle micrométrique).

2.1.2.2. Distribution granulométrique et sphéricité des particules

La granulométrie de la poudre a été choisie de manière à appartenir à la catégorie B de la classification de Geldart (chapitre 1, §2.2.3). Pour rappel, c'est cette catégorie de poudre qui est généralement utilisée dans les procédés de gazéification à lit fluidisé.

La distribution granulométrique du lit de SiC est présentée dans la Figure 36. Celle-ci a été mesurée par le CAMSIZER (HORIBA) (dispositif et méthode présentés précédemment, chapitre 2, §1.1.2.2). La taille des particules représentées ici correspond au diamètre de corde des particules analysées. La distribution granulométrique est représentée par répartition en volume par classe granulométrique ainsi qu'en volume cumulé de l'échantillon analysé.

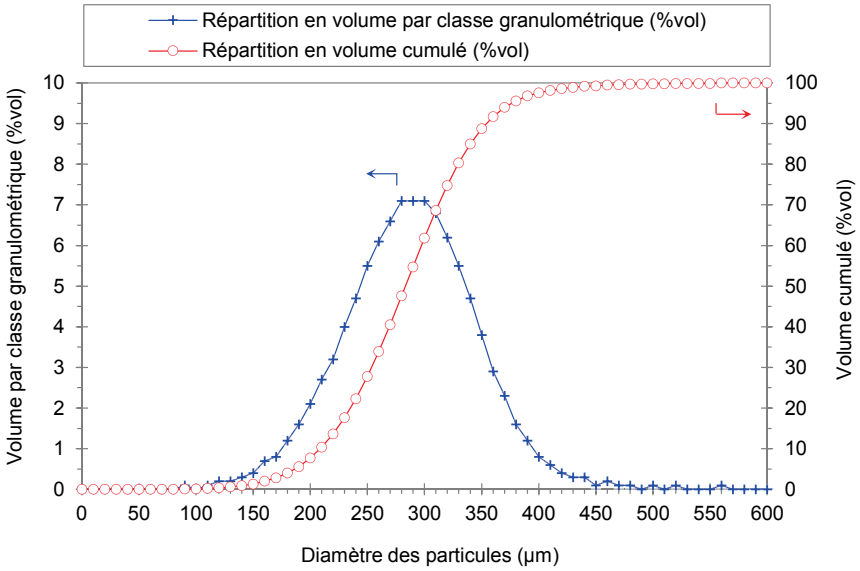


Figure 36. Distribution granulométrique du lit de SiC obtenue par analyse CAMSIZER

La distribution granulométrique de la poudre suit une loi normale entre des diamètres de particules allant de 100 µm à 520 µm. Néanmoins, le d_{10} et d_{90} de la poudre, respectivement de 275 µm et de 435 µm, indiquent une distribution relativement resserrée. Le diamètre médian d_{50} est de 340 µm. Les particules de SiC possèdent des formes aléatoires anguleuses (Figure 37). La sphéricité moyenne du lot de poudre est de 0,76.

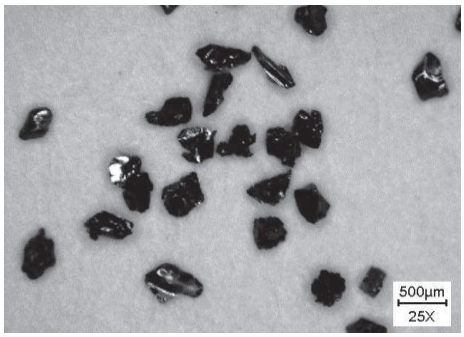


Figure 37. Grains de SiC observés à la loupe binoculaire

2.1.2.3. Vitesse minimale de fluidisation en température

La vitesse minimale de fluidisation, U_{mf}, du lit de SiC a été déterminée expérimentalement à haute température à l'aide de la maquette hydrodynamique « chaude ». Ce dispositif est décrit plus loin (chapitre 2, §2.2). La méthode utilisée est la même que celle employée dans le cadre des essais à basse température (chapitre 2, §1.1.2.3). Ces vitesses ont ensuite été comparées à celles calculées à l'aide de la corrélation de (Thonglimp, 1984) dans les conditions de mesure. La procédure de calcul utilisée est décrite précédemment (chapitre 1, §2.2.1). Le diamètre moyen de la distribution granulométrique du lit de SiC est de 275 µm. L'évolution des propriétés du gaz de fluidisation en température (viscosité, masse volumique) a été également considérée dans le calcul.

La vitesse minimale de fluidisation a été mesurée respectivement à 750°C et 850°C par diminution progressive de la vitesse superficielle de gaz U_g jusqu'à zéro. Ces mesures ont été couplées à l'observation de la surface du lit fluidisé. Il est néanmoins important de noter que le système de régulation du débit gazeux monté sur le dispositif ne permet pas de diminuer la vitesse de gaz avec un pas ΔU_g suffisamment fin pour déterminer avec précision la vitesse minimale de fluidisation du lit de SiC (ex : ΔU_g= 6 à 8 cm/s à 850°C). De fait, les vitesses mesurées ne doivent être considérée que comme une approximation des « vraies » vitesses minimales de fluidisation. Les diagrammes d'évolution de la perte de charge du lit en fonction de la vitesse superficielle de gaz sont disponibles en annexe (voir annexe E).

La figure suivante compare les vitesses minimales de fluidisation mesurées et calculées en fonction de la température de lit (Figure 38). Un écart significatif existe entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées. Les vitesses mesurées à 750°C et 850°C, respectivement de 16 et 18 cm/s, sont supérieures aux vitesses calculées à l'aide de la corrélation de (Thonglimp, 1984) (~4 cm/s). Des écarts semblables ont été observés sur ce même dispositif en comparant la vitesse minimale de fluidisation d'un lit d'olivine mesurée à celle calculée avec une corrélation différente (corrélation de Wen & Yu) (Kaknics, 2014).

D'une manière générale, il est communément accepté que les méthodes d'estimation par calcul donnent un bon aperçu de l'ordre de grandeur de la vitesse minimale de fluidisation en température. Comme discuté précédemment, l'écart constaté ici est principalement attribuable au manque de précision du système de régulation du débit qui conduit à une surestimation de la vitesse minimale de fluidisation. Les effets de bord liés au faible diamètre du lit (4 cm) pourraient également induire un biais dans la mesure. Pour des raisons pratiques, on considérera par la suite les vitesses minimales de fluidisation mesurées pour la mise au point des essais tout en sachant que celles-ci présentent une approximation importante.

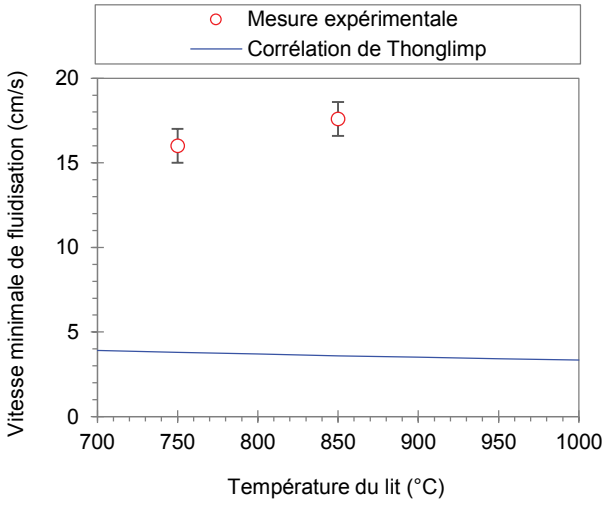


Figure 38. Vitesse minimale de fluidisation du lit de SiC en température : comparaison des valeurs mesurées et calculées à partir de la relation de (Thonglimp et al., 1984a)

Par ailleurs, la vitesse terminale de chute libre du lit de SiC, calculée à l'aide de la relation présentée au chapitre 1 (§2.2.1) et du diamètre moyen d_p du lot de SiC, est de l'ordre de 3 m/s pour une température de lit comprise entre 700 et 1000°C. Il est à noter que le dispositif ne permet pas de déterminer cette vitesse expérimentalement.

2.2. Maquette hydrodynamique « chaude » de lit fluidisé

La maquette hydrodynamique de lit fluidisé utilisée pour les essais à haute température a été mise au point dans le cadre du projet GAMECO (Gazéification Améliorée pour des Applications Cogénération-ANR-01/12/2010-30/11/2015). Le dispositif se compose d'un réacteur transparent en silice vitreuse enveloppé d'un four tubulaire mobile. L'ensemble du dispositif est fixé sur un bâti métallique. Le réacteur est conçu pour fonctionner à haute température (jusqu'à 1000°C) et à pression atmosphérique (Figure 39).

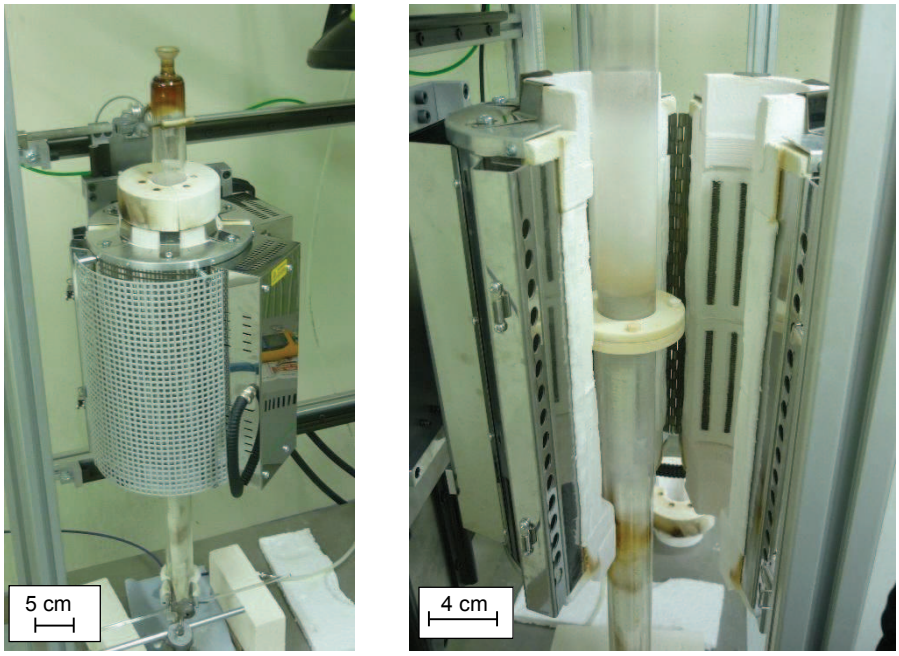


Figure 39. Photographie de la maquette hydrodynamique « chaude » : a) Montage complet du dispositif, b) Vue du réacteur avec le four tubulaire ouvert

Le réacteur se compose de deux tubes superposés d'un diamètre intérieur de 43 mm et de hauteurs respectives de 600 et 400 mm (Figure 40). La fluidisation est assurée par un fritté en quartz (diamètre des pores d'environ 50 µm) localisé à la jonction entre ces deux tubes. La mesure de la perte de charge générée par le fritté a montré que celle-ci est suffisante pour garantir une bonne fluidisation du lit (>30% de la perte de charge du lit fluidisé). L'ensemble est maintenu par un système de brides et de vis en céramique démontable. L'étanchéité du montage est assurée par l'utilisation d'une « graisse » haute température (ceramic paste) fournie par la société MARLY. Cette « graisse » est capable de résister jusqu'à 1100°C.

De l'air sec propre issu du réseau d'air comprimé du laboratoire est utilisé comme gaz de fluidisation (atmosphère oxydante). Celui-ci est injecté directement au bas du tube inférieur. Le débit gazeux est régulé manuellement à l'aide d'un débitmètre à flotteur étalonné pour de l'air (Platon NG, 1-23 Nl/min, ± 1,25 % PE). D'autres types de gaz peuvent être directement employés (azote, oxygène…) à l'exception des gaz réducteurs qui nécessitent des modifications importantes de l'installation pour des raisons de sécurité (CO, H_2…). Une hotte aspirante collecte le gaz en sortie du dispositif.

Le four tubulaire (Carbolite TVS, 30°C-1200°C) utilisé pour chauffer le lit fluidisé dispose d'une longueur de chauffage homogène de 300 mm et d'un diamètre interne de 110 mm. Le chauffage de la zone fluidisée se fait principalement par rayonnement. Ce four a la particularité d'être articulé de manière à pourvoir s'ouvrir sur sa longueur, facilitant le montage et démontage du dispositif. Il peut également se déplacer verticalement et horizontalement. Le four peut ainsi être momentanément descendu au cours des essais permettant de réaliser une observation in-situ de la couche fluidisée. Le reste du temps, l'ouverture supérieure du four autour du réacteur est fermée à l'aide d'un chapeau calorifugé de façon à éviter les fluctuations de température. Des réfractaires en alumine poreuse (capacité thermique élevée) sont disposés dans le tube inférieur de manière à préchauffer le gaz de fluidisation.

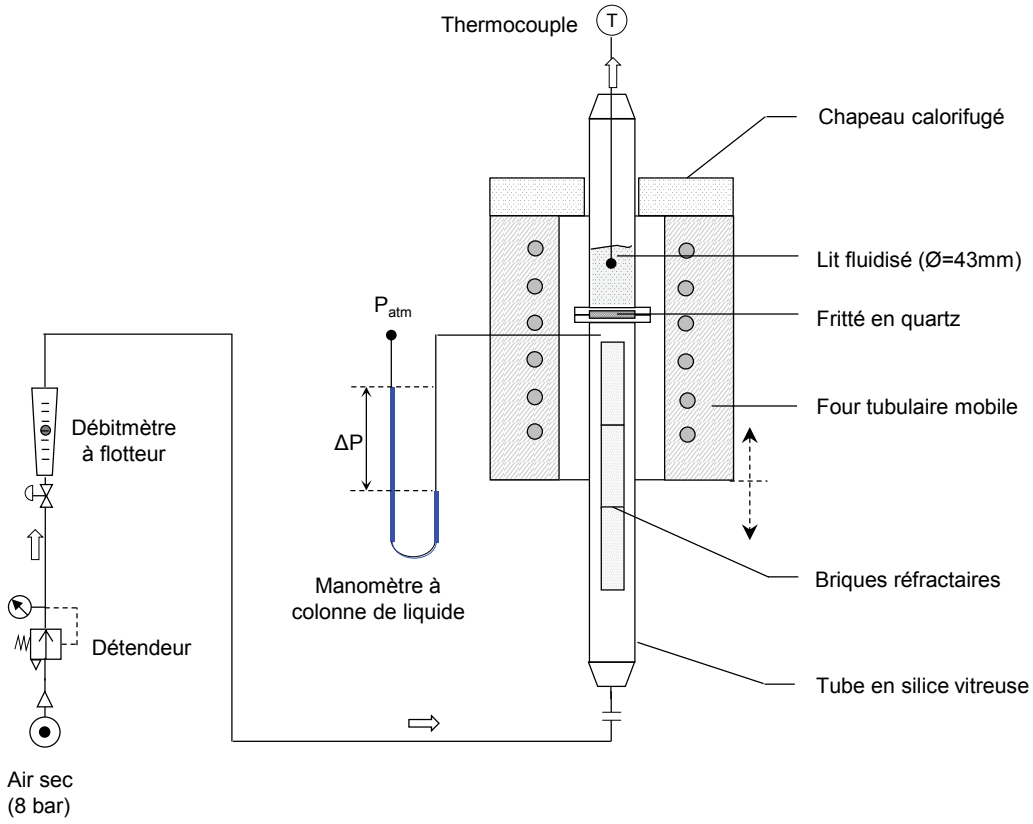


Figure 40. Schéma de fonctionnement de la maquette hydrodynamique « chaude »

Au cours des essais, la température du lit est mesurée à l'aide d'un thermocouple type K immergé dans la couche fluidisée et relié à un thermomètre numérique portable. Le thermocouple est protégé par un doigt de gant en inconel de diamètre 3 mm. Un manomètre à colonne de liquide (0-500 mbar ± 0,5 mbar, KIMO) est utilisé afin de mesurer la perte de charge générée par la zone fluidisée (fritté en quartz + lit fluidisé). La prise de pression est localisée sous le distributeur (piquage en paroi impossible). La perte de charge dans le lit fluidisé peut être obtenue par différence entre la perte de charge mesurée au cours de l'essai (avec lit) et celle du réacteur à vide (sans lit) mesurée dans les mêmes conditions opératoires (débit gazeux et température) avant l'essai.

2.3. Description des essais

Les essais consistent à mélanger et à faire interagir une quantité de cendres de paille de blé dans le lit fluidisé de carbure de silicium chauffé à haute température (700-1000°C). Le but est d'identifier les phénomènes et mécanismes physiques majeurs associés au phénomène d'agglomération. L'étude paramétrique réalisée est décrite dans le chapitre 4.

Pour chaque expérience, un lit de SiC de 80 g est utilisé de sorte à obtenir un ratio d'aspect du lit H/D inférieur à 1 (H/D=0,7). Du fait des effets de bord liés au faible diamètre du lit, l'usage d'un ratio d'aspect plus grand (H/D≥1) pourrait conduire à transformer le régime de bullage vers un régime de pistonnage très différent de celui étudié (dimensions des bulles comparables au diamètre de la colonne). Une faible fraction de SiC (20 % massique) est séparée du reste du lit puis mélangée minutieusement avec les cendres de paille de blé. Une faible masse de cendres de 0,3 g (0,4 % massique de lit) est utilisée afin d'éviter une agglomération massive du lit au cours des essais.

Le dispositif vide (sans lit) est d'abord chauffé jusqu'à atteindre la température opératoire définie pour l'essai (rampe de 10°C/min). Le lit de SiC sans les cendres est ensuite disposé dans le réacteur puis fluidisé pendant plusieurs minutes jusqu'à ce qu'il atteigne lui aussi la température opératoire. Le débit gazeux est alors coupé et le reste du lit contenant les cendres est délicatement introduit à la surface du lit de SiC déjà présent dans le réacteur. Un tube métallique amovible ($Ø_{intérieur}$=1cm), inséré dans la partie supérieure du montage, est utilisé afin d'introduire les différents matériaux dans le dispositif. Le lit est maintenu dans cet état pendant 2 min de manière à initier la fusion des cendres et le mouillage des grains de SiC et ainsi limiter au maximum l'envol des particules de cendres lors du mélange de la couche par fluidisation. Puis, le débit gazeux est progressivement augmenté jusqu'à atteindre la vitesse superficielle de gaz désirée.

Un second protocole d'introduction des cendres a également été testé. Il s'agit d'introduire directement les cendres au sein de la couche fluidisée en profitant des mouvements de circulation du solide en phase dense pour favoriser le mélange des cendres au reste du lit. Il est à noter que cette procédure peut conduire à un envol partiel des cendres. Après que le lit fluidisé de SiC sans les cendres ait atteint la température opératoire, la vitesse superficielle du gaz de fluidisation est abaissée de sorte à être légèrement supérieure à la vitesse minimale de fluidisation. Un tube d'injection conçu au laboratoire est ensuite inséré dans la partie supérieure du montage puis immergé dans le lit fluidisé à environ la moitié de sa hauteur. Le tube en inconel a un diamètre intérieur de 5 mm et une épaisseur de 0,5 mm. La partie immergée du tube possède une forme légèrement cintrée de sorte à introduire les matériaux vers la paroi du réacteur. Les cendres et le reste de lit sont ensuite introduits délicatement dans le lit fluidisé de la même manière que précédemment. Puis, le tube est lentement retiré du lit et la vitesse superficielle du gaz est progressivement augmentée jusqu'à atteindre la vitesse superficielle de gaz désirée.

Quel que soit le protocole d'introduction utilisé, la vitesse superficielle du gaz est ensuite maintenue constante pendant toutes la durée de l'essai. L'évolution de la perte de charge de la couche fluidisée est notée toute les minutes tandis que la température du lit est contrôlée ponctuellement. Au cours de l'essai, l'aspect visuel de la surface du lit fluidisé est fréquemment observée (vue de dessus). Le lit est également régulièrement sondé à l'aide d'une tige métallique de manière à observer un éventuel phénomène de ségrégation du lit. Enfin, une sonde permet d'effectuer des prélèvements in situ de faibles volumes directement dans la couche fluidisée. Les prélèvements sont trempés à l'air (refroidissement brutal).

A la fin de l'essai, le four tubulaire est descendu le long du réacteur de manière à rendre visible les parois du lit. La couche fluidisée est filmée pendant 30 s à l'aide d'une caméra. Le chauffage du four est ensuite coupé. Le débit gazeux est maintenu de sorte à accélérer le refroidissement du lit (trempe à l'air) tout en continuant à fluidiser la couche. La baisse rapide de la température provoque toutefois une diminution de la

vitesse du gaz de fluidisation dans le réacteur en dessous du minimum de fluidisation ainsi qu'une dégradation de l'étanchéité entre le fritté et les tubes en silice vitreuse (fissuration du joint céramique). Après le refroidissement complet du dispositif, le débit gazeux est arrêté et le réacteur est démonté avec soin afin de collecter le lit.

Les matériaux de lit (SiC et cendres) sont pesés avant et après essai à l'aide d'une balance de précision (m ± 0,0001 g). La perte de masse au cours des essais est relativement faible (< 1 % massique de lit). Celle-ci peut provenir de l'envol d'une partie des particules de cendres dans le flux gazeux, de la volatilisation de certains composés inorganiques des cendres ou encore de la perte de quelques grains de lit lors du la récupération des matériaux de lit. Il est à noter que l'envol des particules de cendres n'est pas quantifié au cours de ces essais (gaz directement aspiré par la hotte en sortie de dispositif).

Afin de décrire la tendance à l'agglomération du lit vis-à-vis des conditions expérimentales étudiées, un taux d'agglomération du lit est évalué après chaque essai. Ce taux est défini comme le ratio massique entre les agglomérats formés et les particules de lit initial. Le lit est ainsi « délicatement » tamisé de manière à séparer les agglomérats du reste du lit. Un tamis d'ouverture 450 µm est utilisé afin de ne laisser passer que les particules de SiC non agglomérées (voir la courbe distribution granulométrique du SiC, chapitre 2, §2.1.2.2). Le taux d'agglomération est obtenu par la relation :

$$\tau_{\text{agglo}} = \frac{m_{d>450\mu m}}{m_{\text{lit initial}}} \times 100 \qquad (28)$$

Avec,

- τ_{agglo} : taux d'agglomération du lit (% massique de lit initial)
- $m_{lit\ initial}$: masse de particules constituant le lit initial (kg)
- $m_{d>450\mu m}$: masse de particules ayant une taille supérieure à 450 µm (agglomérats) (kg)

Toutefois, il est important de noter que les agglomérats collectés sont la plupart du temps très friables à température ambiante et ont tendance à se casser lors du tamisage. Ainsi, le taux d'agglomération mesuré présente de fait une incertitude importante (difficilement quantifiable). Ce paramètre devrait donc être utilisé de manière uniquement qualitative pour décrire la tendance à l'agglomération du lit et, en particulier pour estimer indirectement la présence de liquide dans le lit. Par ailleurs, il est important de remarquer que la grande friabilité des agglomérats empêche toute analyse de la distribution granulométrique du lit après essai par tamisage.

Les prélèvements de lit et les agglomérats collectés ont été observés à la loupe binoculaire ainsi qu'au MEB afin d'analyser leur morphologie. Des coupes transversales d'agglomérats ont également été observées et analysées par MEB-EDX. Celles-ci ont été préparées par enrobage des agglomérats dans de la résine à chaud puis par polissage sans eau (afin d'éviter la solubilisation de certaines espèces comme le KCl par exemple).

3. Essai de gazéification en biomasse

L'essai de gazéification a été conduit sur le réacteur pilote de gazéification à lit fluidisé LFHT (Lit Fluidisé Haute Température) du laboratoire LTCB (Laboratoire de Thermo-Conversion des Bio-ressources) du CEA Grenoble.

3.1. Biomasse et matériaux de lit

La ressource et le lit utilisé pour l'essai ont été sélectionnés de sorte à être le plus proche des matériaux utilisés lors des essais à « chaud ». Il est à noter que la paille de blé utilisée ici n'est pas strictement la même que celle utilisée pour les essais à « chaud » (différence de composition chimique en inorganiques).

3.1.1. Paille de blé

La paille de blé gazéifiée au cours de l'essai provient du projet INVERTO (INnovation en chimie VERTte par la tOrréfaction). Elle est étudiée dans les travaux de (Rodriguez Alonso, 2015). La biomasse se présente sous la forme de granulés centimétriques pré-séchés (humidité inférieure à 10 % massique de biomasse). La composition chimique en éléments inorganiques et la teneur en cendres ont été mesurées à 550°C par le laboratoire SOCOR dans le cadre du projet. Les résultats sont présentés dans le Tableau 16. La composition chimique des cendres utilisées lors de l'étude en matériaux réels à « chaud » est également rappelée.

Les cendres sont riches en silicium et en potassium et contiennent dans une moindre mesure du calcium. En comparaison à la composition des cendres des essais à « chaud », celles-ci sont plus riches en silicium et plus pauvres en potassium. En dépit de cette différence, on peut s'attendre à des caractéristiques de fusibilité similaires entre les deux cendres de paille de blé. Ici, les proportions de liquide seront néanmoins plus faibles que celles obtenues avec les cendres de paille de blé analysées précédemment (chapitre 2, §2.1.1.3) à températures équivalentes.

Etude	Essai de gazéification	Matériaux réels à « chaud »
Taux de cendres à 550°C (en % massique de biomasse)		
	7,5	7,6
Composition élémentaire (en % massique de cendres)		
Si	33,3	21,1
K	11,6	21,9
Na	0,4	0,1
Ca	5,4	5,9
Mg	1,0	1,4
P	1,6	2,4
Cl	n.m.	3,3
S	n.m.	2,0
Al	0,4	0,2
Fe	0,4	0,2
Mn	n.m.	0,2
C	n.m.	4,2
O	46,6	36,6

Tableau 16. Taux de cendres et composition chimique élémentaire des cendres pour la paille de blé utilisées lors de l'essai en gazéification et lors de l'étude en matériaux réels à « chaud » (oxygène obtenu par différence afin de boucler à 100%, n.m: non mesuré)

La Figure 41 représente l'évolution de la fraction de liquide maximale calculée à l'équilibre thermodynamique dans des conditions représentatives de l'essai de gazéification (voir plus loin, chapitre 2,

§3.3). Les calculs ont été effectués en tenant compte de la composition et de la quantité des cendres pour 1 kg de biomasse ainsi que de la composition et de la quantité du gaz de fluidisation pour une durée de fonctionnement d'une heure (soit pour 1kg/h de biomasse). Le bilan matière initial est disponible en annexe (voir annexe B).

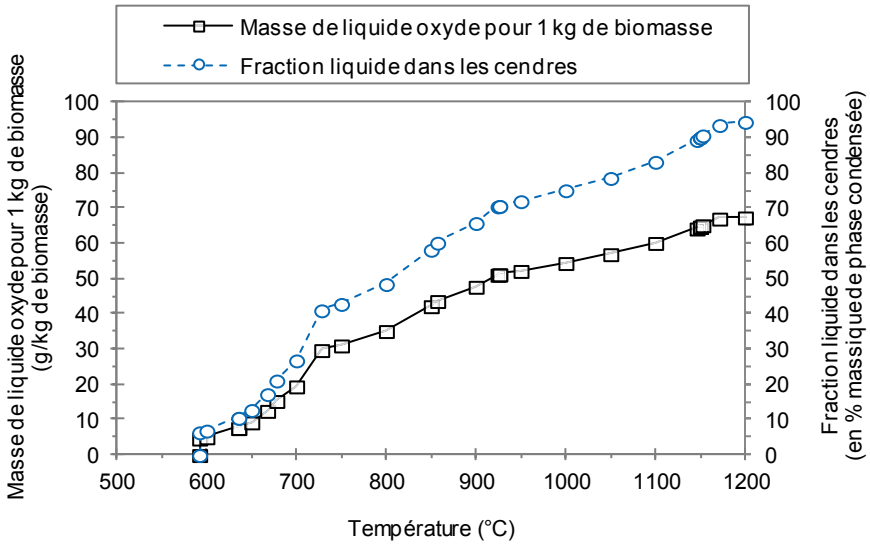


Figure 41. Evolution de la masse de liquide calculée à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température pour 1 kg de biomasse. L'évolution de la fraction liquide dans les cendres est également représentée.

Comme attendu, les calculs à l'équilibre thermodynamique prédisent la formation d'un liquide oxyde, riche en silicium et potassium, dans la gamme des températures de fonctionnement du lit fluidisé. Celle-ci apparait néanmoins à une température relativement basse de 600°C ($T_{solidus}$=591°C). La température de liquidus calculée est de 1250°C. Entre ces deux températures, l'évolution de la fraction de liquide est relativement linéaire.

3.1.2. Lit de carbure de silicium

Le lit de carbure de silicium utilisé au cours de cet essai est le même que celui employé pour les essais en matériaux réels à haute température. Ses propriétés sont décrites précédemment (chapitre 2, §2.1.2). Néanmoins, en ce qui concerne la vitesse minimale de fluidisation, celle-ci a été prise comme égale à celle prédite par la relation de Thomglimp (~ 4 cm/s).

3.2. Réacteur pilote de gazéification LFHT

Le réacteur pilote de gazéification LFHT (Lit Fluidisé Haute Température) est conçu pour étudier la gazéification de la biomasse en présence de vapeur d'eau jusqu'à 1000°C et 40 bar absolus (Figure 42). Le débit maximal d'alimentation en biomasse est de l'ordre de 5 kg/h. Le chauffage du lit fluidisé est assuré par une série de résistances électriques. En pratique, la température de gazéification se situe entre 700°C et 950°C et la pression de l'enceinte entre 1,5 et 15 bars absolus. Le schéma ci-dessous décrit succinctement les différents éléments de l'installation (Figure 43).

Le réacteur est constitué d'un four à double paroi d'une hauteur de 4,35 m. La paroi interne est composée d'éléments travaillant à haute température (1100°C maximum) tandis que la paroi externe (calandre) est dimensionnée pour supporter les contraintes mécaniques (jusqu'à 40 bar) à plus basse température (300°C maximum). L'enceinte de la calandre est remplie d'argon, dont la pression est régulée de façon à y maintenir une légère surpression (~ 0,5 bar) par rapport à l'intérieur du réacteur. Le chauffage est assuré par 11 éléments chauffants régulés indépendamment les uns des autres.



Figure 42. Photographie du réacteur LFHT (sans son calorifugeage)

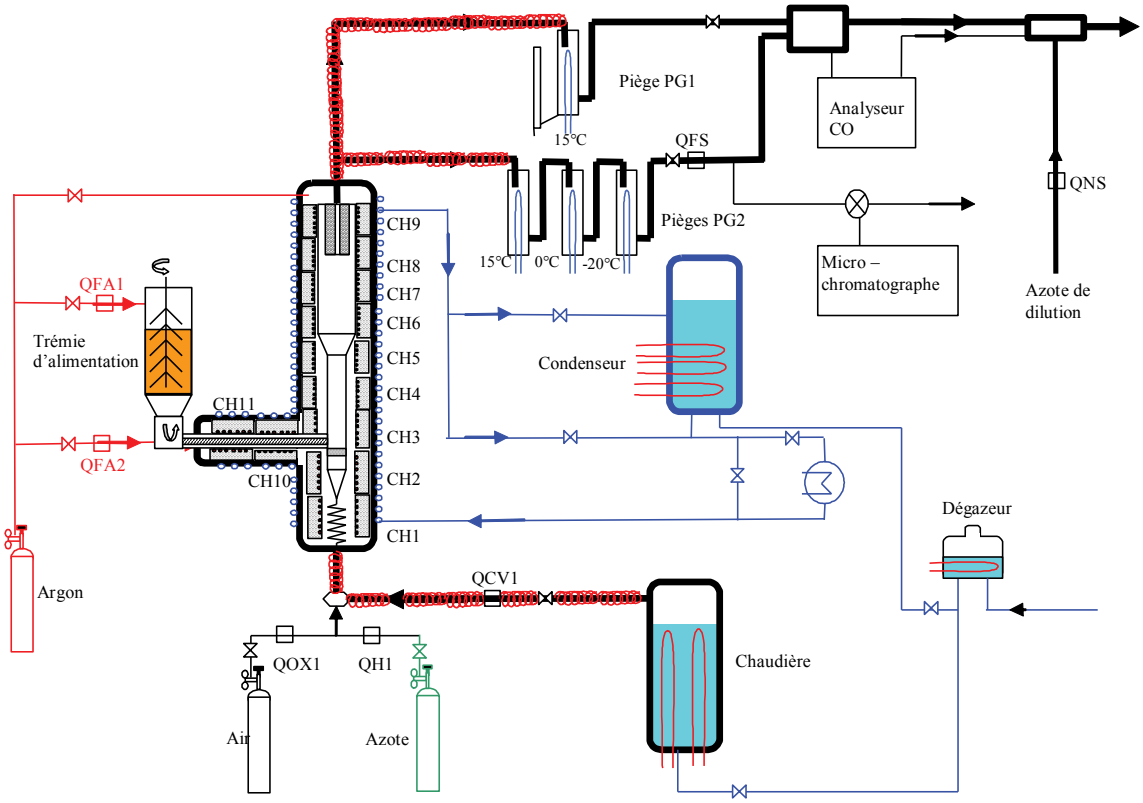


Figure 43. Schéma de l'installation LFHT

La partie interne du réacteur, où la biomasse est injectée, fluidisée et gazéifiée, est composée d'une colonne cylindrique d'un diamètre interne de 125 mm et une hauteur de 840 mm. Celle-ci est prolongée par une zone de désengagement d'un diamètre de 200 mm et d'une hauteur de 1540 mm. La fluidisation est

assurée par un distributeur de gaz à tuyères à jets horizontaux localisé à la base de la colonne. Le plénum sous le distributeur se compose d'un diffuseur de gaz de forme conique. L'ensemble est fabriqué en acier spécial (HR230). L'homogénéité en température du lit fluidisé est mesurée à l'aide de trois thermocouples type K protégés par des doigts de gants. Ceux-ci sont disposés au centre de la section du lit à différentes hauteurs par rapport au distributeur de gaz (60, 80 et 100 mm). La perte de charge du lit fluidisé et du distributeur de gaz est mesurée entre le plénum et le haut du réacteur à l'aide d'un capteur de pression différentielle (SIEMENS SITRANS 0-600mbar). Le gaz de fluidisation, qui consiste en un mélange de vapeur d'eau et d'azote, est préalablement surchauffé dans un serpentin avant d'être injecté dans le réacteur. Sa composition et son débit d'injection sont modulables à l'aide de débitmètres régulateurs indépendants pour chaque gaz. Il est à noter que le réacteur n'est pas pourvu d'un système de soutirage et de remplacement en continu du lit. Par conséquent, le char et les cendres s'accumulent dans la couche fluidisée tout au long de l'essai.

Le réacteur est alimenté en biomasse pré-séchée par un système d'alimentation composé d'une trémie cylindrique verticale de stockage et d'un système de deux vis sans fin horizontales d'une longueur de 2,30 m. Une vis de convoyage en inconel assure la liaison entre la trémie et le lit fluidisé. Celle-ci permet de réguler le débit d'alimentation, de préchauffer et de pyrolyser la ressource avant qu'elle ne pénètre dans le réacteur. La biomasse est introduite dans le lit fluidisé à quelques centimètres au-dessus du distributeur de gaz. Par ailleurs, un faible débit d'argon (0,5 g/s) est injecté dans la trémie de stockage et le long de la vis principale d'alimentation afin d'éviter une remontée du lit et des gaz réactifs dans le système.

Les produits issus de la réaction de pyrolyse et de gazéification sont entrainés par le flux gazeux en tête du réacteur vers un système de filtration à haute température afin de séparer le gaz des particules solides (cendres, char, suies). Trois cartouches de filtration en inconel appelées chandelles assurent cette fonction. Le gaz chaud passe ensuite par trois pièges en série, refroidis respectivement à 15°C, 0°C et -20°C, destinés à piéger l'eau et les goudrons. Avant d'être dilué à l'azote et envoyé vers l'extérieur, le gaz sec est analysé par un micro-chromatographe pour mesurer les concentrations des différentes espèces gazeuses (H_2, CO, CO_2, CH_4, N_2, Ar…).

L'installation est pilotée et monitorée à distance depuis une salle de contrôle. Une centrale d'acquisition permet d'enregistrer l'ensemble des variables physiques mesurées (températures, pressions, débits gaz…) (fréquence d'échantillonnage de 10 Hz).

3.3. Description de l'essai

L'essai consiste à gazéifier la ressource à un niveau de température suffisant pour provoquer la fusion des cendres et l'agglomération du lit jusqu'à défluidisation complète du réacteur.

3.3.1. Conditions opératoires

Les conditions opératoires de gazéification ont été définies afin de ne pas former massivement un liquide dans le lit et pouvoir « observer » une agglomération progressive de celui-ci. La température opératoire et le débit d'alimentation en biomasse du réacteur ont été déterminés d'après des calculs de la quantité de liquide formée à partir des cendres en température présentés précédemment (chapitre 2, §3.1.1). Les conditions nominales de fonctionnement du réacteur sont rassemblées dans le Tableau 17.

L'essai a été réalisé à une température de lit de 800°C et une pression dans le réacteur de 2 bar absolus. La masse du lit de SiC utilisé est de 5 kg soit l'équivalent d'un ratio d'aspect du lit H/D de 2. Le mélange de vapeur d'eau et d'azote a été défini de manière à se placer dans des conditions les plus représentatives possibles de gazéification en vapeur d'eau et de sorte à assurer une bonne fluidisation du lit. Nous avons donc choisi une répartition de 55 % volumique de vapeur d'eau et 45 % volumique d'azote pour obtenir un

compromis entre un rapport S/B (rapport vapeur d'eau sur biomasse) limité en dessous de 5 (en général, il est plutôt de l'ordre de 0,5 à 1) et un taux de dilution de la vapeur d'eau par l'azote inférieur à 0,5.

Les débits de chaque gaz ont été ajustés de sorte à obtenir une vitesse superficielle de fluidisation dans la couche de lit de 0,20 m/s ($4U_{mf}$). Une masse de 10 kg de granulés de paille de blé a été chargée dans la trémie de stockage de biomasse. Le débit d'alimentation du réacteur en biomasse a été fixé à 0,5 kg/h.

Température (°C)	Pression (bar abs)	Alimentation biomasse (kg/h)	U_g/U_{mf}	H/D
800	2	0,5	4	2

Tableau 17. Conditions nominales de fonctionnement du procédé lors de l'essai de gazéification à échelle pilote

3.3.2. Déroulement

Le lit fluidisé a d'abord été chauffé puis pressurisé jusqu'à atteindre la température et la pression opératoires. Après ajustement de la vitesse superficielle du gaz de fluidisation, la biomasse a commencé à être introduite dans le réacteur. La ressource a été gazéifiée jusqu'à observer une défluidisation sévère de la couche fluidisée. Celle-ci a été déterminée à partir du suivi en temps réel de la perte de charge et de l'homogénéité en température du lit (voir chapitre 1, §5.4). Les températures et pressions du réacteur ainsi que la composition des gaz produits ont été mesurées en continu.

La vitesse superficielle du gaz de fluidisation a été ponctuellement variée au cours de l'essai, avant et après défluidisation, afin d'évaluer l'influence de ce paramètre sur le comportement hydrodynamique du lit aggloméré (évolution de la perte de charge, homogénéité en température du lit). La variation de la vitesse superficielle de fluidisation est effectuée en modifiant le débit d'azote (débit de vapeur d'eau constant au cours de l'essai).

A la fin de l'essai, l'alimentation en biomasse, le débit du gaz de fluidisation, et le chauffage du réacteur ont été arrêtés. Après refroidissement complet de l'installation, le réacteur a été ouvert et le lit analysé.

La surface du lit a été observée à l'aide d'un endoscope. La granulométrie du lit a été analysée par méthode optique (CAMSIZER) à partir de deux carottes de lit prélevées sur une partie de la hauteur de la couche. La méthode d'analyse utilisée est décrite précédemment (chapitre 2, §1.1.2.3). Un dispositif de prélèvement a été spécialement conçu au laboratoire de manière à limiter au maximum le risque de fracturer les agglomérats formés lors de leur prélèvement. Une analyse stratigraphique de la couche de lit défluidisée a également été réalisée. Pour y parvenir, le lit a été progressivement aspiré depuis sa surface jusqu'au niveau du distributeur. Des agglomérats, prélevés de manière isolée, ont par la suite été caractérisés par MEB-EDX après enrobage dans de la résine et polissage sans eau.

La masse de biomasse théoriquement gazéifiée a été évaluée par la différence de masse de granulés dans la trémie avant et après essai. De cette manière, il est possible d'estimer, à partir du taux de cendres de la ressource, la masse de cendres théoriquement accumulée dans le lit au cours de l'essai et d'évaluer le taux de présence du liquide dans le lit final par calculs thermodynamiques. Toutefois, il est important de noter que la masse de cendres réellement accumulée peut être sensiblement différente en raison notamment d'une quantité significative de char résiduel dans le lit (conversion du carbone incomplète) et de l'envol des cendres volantes au cours de l'essai.

Conclusion

L'approche expérimentale mise en place pour mieux comprendre le phénomène d'agglomération et de ses conséquences sur l'hydrodynamique se base sur l'utilisation de trois dispositifs expérimentaux complémentaires :

- Une étude en matériaux simulants dans une maquette hydrodynamique « froide » à échelle laboratoire (20°C) ;
- Une étude en matériaux réels dans une maquette hydrodynamique « chaude » à échelle laboratoire (700-1000°C) ;
- Une étude en conditions réelles dans un réacteur de gazéification à échelle pilote (800°C).

L'étude en matériaux simulants à « froid » consiste à analyser le phénomène d'agglomération à partir de l'interaction physique d'un liquide aux propriétés connues (eau) au contact d'un matériau de lit inerte (verre) à température ambiante. Cette approche, très simplifiée, permet d'observer et d'étudier de manière analytique l'influence de la quantité de liquide dans le lit sur le phénomène d'agglomération et de son influence sur le comportement hydrodynamique du lit.

L'étude en matériaux réels à « chaud » consiste à étudier le phénomène d'agglomération à partir de l'interaction physico-chimique des cendres de paille de blé au contact d'un matériau de lit de très faible réactivité chimique à haute température (700-1000°C). Bien que plus difficile à mettre en œuvre que l'étude en matériaux simulants, cette approche permet :

- de garantir la phénoménologie observée à « froid » ;
- d'observer et d'identifier les phénomènes et mécanismes principaux dans des conditions d'essai proches de la réalité.

Enfin, l'étude au cours d'un essai de gazéification consiste à étudier le phénomène d'agglomération à partir de l'interaction physico-chimique des inorganiques contenus dans la biomasse, ici de la paille de blé, au contact d'un matériau de lit de très faible réactivité chimique dans des conditions de gazéification. En comparaison aux deux autres approches, celle-ci est davantage difficile à interpréter et à analyser. Elle permet toutefois :

- d'étudier l'influence de l'accumulation des cendres liquides sur le comportement hydrodynamique dans des conditions réelles ;
- de valider la phénoménologie observée au cours des études à échelle laboratoire.

Les deux chapitres suivants sont consacrés à la description des différents essais réalisés dans les trois dispositifs décrits.

Chapitre 3. Résultats en matériaux simulants à « froid »

Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation et l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus sur la maquette « froide » et en présence de matériaux simulants. Il sera composé de trois parties. On présentera tout d'abord les différents essais réalisés. Puis, on décrira le mécanisme d'agglomération entre les particules tel qu'observé à partir de l'examen morphologique des agglomérats formés lors des essais, de manière séparée des conséquences de l'agglomération sur le comportement hydrodynamique du lit. Dans la troisième partie, le comportement hydrodynamique du lit sera examiné, ainsi que l'influence des différents paramètres expérimentaux étudiés sur celui-ci.

1. Plan d'expérience

Une étude paramétrique a été conduite afin de comprendre l'influence d'un certain nombre de paramètres sur la phénoménologie de l'agglomération et sur la quantité critique de liquide pour laquelle la défluidisation complète du lit se produit.

Les paramètres examinés sont les suivants :

- le rapport de forme H/D : étude de l'influence du volume de matériau de lit et des mouvements de circulation du solide en phase dense causés par le bullage ;
- la vitesse superficielle du gaz de fluidisation (U_g) : étude de l'influence de l'augmentation de la vitesse superficielle de gaz par rapport à la vitesse minimale de fluidisation U_{mf} ;
- le type de matériau de lit utilisé (lit idéal versus lit réel) : étude de l'influence de la distribution granulométrique et de la forme des particules ;
- la qualité du mouillage du solide par le liquide : étude de l'influence d'un bon mouillage ($\theta<90°$) et d'un mauvais mouillage ($\theta>90°$) des matériaux de lit par le liquide ;
- les paramètres d'injection du liquide : étude de l'influence du volume d'eau injecté, du débit d'injection d'eau et de la durée entre deux injections successives. En particulier, la durée inter-injection pourrait avoir un effet sur le mélange du liquide au matériau de lit ;
- la localisation de l'injecteur par rapport à la couche fluidisée (hors lit, dans lit) : étude de l'influence du mode d'injection du liquide.

La grille des essais réalisés dans cette étude est présentée dans le Tableau 18. Les différents paramètres sont comparés à un essai de référence effectué avec un lit de microbilles de verre fluidisé à une vitesse superficielle de gaz modérée. Ces essais ont été réalisés dans les limites de fonctionnement définies précédemment pour ce dispositif expérimental, en particulier en ce qui concerne la vitesse superficielle du gaz de fluidisation.

Paramètre étudié	Conditions opératoires									
	Lit	H/D	m_{solide} (kg)	U_g (m/s)	U/U_{mf}	θ (°)	V_{inj} (ml)	Q_{inj} (ml/s)	Δt_{inj} (min)	Injection
Référence	Idéal	1	1,160	0,15	2	~40	4	0,26	2	Hors lit
Volume de liquide injecté	Idéal	1	1,160	0,15	2	~40	4	0,26	2	Hors lit
							8			
Débit d'injection du liquide	Idéal	1	1,160	0,15	2	~40	4	0,26	2	Hors lit
								1		
Durée inter-injection de liquide	Idéal	1	1,160	0,15	2	~40	4	0,26	0,5	Hors lit
									2	
									4	
									6	
Localisation injecteur	Idéal	1	1,160	0,15	2	~40	4	0,26	2	Hors lit
										Dans lit
Volume de lit	Idéal	0,5		0,15	2	~40	4	0,26	2	Hors lit
		1	1,160							
		1,5	1,700							
		2								
Vitesse superficielle de gaz	Idéal	1	1,160	0,15	2	~40	4	0,26	2	Hors lit
				0,30	4					
Type de lit	Idéal	1	1,160	0,15	2	~40	4	0,26	2	Hors lit
	Réel			0,30						
Mouillage	Idéal	1	1,160	0,15	2	~40	4	0,26	2	Hors lit
						~110				

Tableau 18. Grille des essais en matériaux simulants à basse température (20°C) avec : H/D, le ratio d'aspect du lit ; m_{solide}, la masse de matériau de lit ; U_g, la vitesse superficielle du gaz de fluidisation ; θ, l'angle de contact liquide/solide ; V_{inj}, le volume de liquide introduit par injection ; Q_{inj}, le débit d'injection de liquide ; Δt_{inj}, l'intervalle de temps entre deux injections successives ; injection, la localisation de l'injecteur.

2. L'agglomération des matériaux simulants utilisés

Cette partie décrit le mécanisme d'agglomération du lit observé lors des essais ainsi que l'influence des conditions d'injection du liquide ou de l'évaporation sur ce processus.

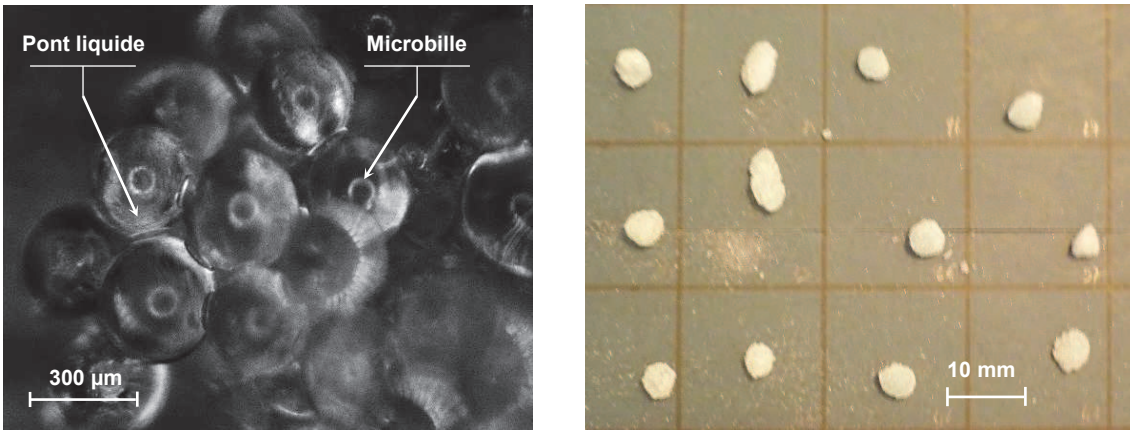
2.1. Description du mécanisme d'agglomération

Le mélange de l'eau au lit fluidisé conduit au mouillage des particules de verre et à la formation de ponts liquides inter-particulaires à l'origine de la création d'agglomérats. Deux processus de formation d'agglomérats ont été observés lors des essais. L'un conduit à la formation de gros agglomérats (plusieurs millimètres de diamètre), facilement observables dans la couche fluidisée, et l'autre à des agglomérats beaucoup plus petits (de quelques particules au millimètre de diamètre) qui ne sont pas observés de manière directe. Notons au passage que ces processus existent pour les deux types de matériau de lit étudiés (microbilles et calcin de verre).

Durant les essais, l'incorporation de l'eau au lit fluidisé s'effectue sous la forme d'une succession d'introduction de gouttes, dont le diamètre (3-4 mm) est nettement supérieur à ceux des particules de lit (250-300 µm). De fait, lorsqu'une goutte entre en contact avec le lit, celle-ci mouille un amas de particules solides et crée des ponts liquides inter-particulaires qui ont un volume de l'ordre de 0,1 μm^3 (Figure 44a). Ce phénomène contribue ainsi à former de manière quasi-instantanée des gros agglomérats de forme quasi-sphérique et dont les caractéristiques (taille, masse volumique…) sont généralement très similaires d'un agglomérat à l'autre (Figure 44b). Certaines de leurs caractéristiques sont présentées dans le Tableau 19. La fraction volumique de l'espace interstitiel occupé par le liquide est modérée (40 % volumique), ce qui confirme que l'eau forme majoritairement des ponts liquides entres les particules de lit (Saleh, 2009). Notons au passage que leur masse volumique est deux fois moins importante que celle des particules de lit initial. Une fois formé, chaque agglomérat se comporte de manière indépendante dans le lit fluidisé. Aucun phénomène de croissance par coalescence de plusieurs agglomérats ou de rupture de ces derniers en fluidisation n'a été constaté au cours des essais. Ce sont ces agglomérats qui peuvent être collectés après congélation et tamisage du lit à la fin des essais.

En parallèle des gros agglomérats, des agglomérats plus petits apparaissent dans la couche fluidisée en présence d'eau. Ces agglomérats se forment vraisemblablement par migration du liquide des gros agglomérats vers le reste du lit ou par arrachement de quelques particules mouillées en surface des gros agglomérats. Bien que ces petits agglomérats ne soient pas directement observables dans la couche fluidisée lors des essais, des prélèvements réalisés à l'aide d'un panier mobile immergé dans le lit révèlent leur existence. Leur taille semble très variable (de quelques particules jusqu'à un diamètre de l'ordre du millimètre). Le tamisage du lit après congélation ne permet toutefois pas de les isoler du reste du lit, soit parce qu'ils possèdent une taille inférieure à celle de l'ouverture du tamis (850 µm), soit parce qu'ils sont très fragiles et se cassent au cours de cette opération. Après les essais, un faible volume d'eau résiduelle est toujours mesuré parmi le reste du matériau de lit (< 15 % volumique de l'eau injectée non évaporée). Des essais complémentaires ont également montré que ce volume d'eau croît à mesure que le volume d'eau injecté augmente au cours des essais. Ainsi, cette quantité d'eau résiduelle provient certainement des petits agglomérats présents dans la couche, et peut alors être considérée, dans une certaine mesure, comme reflétant leur proportion dans le lit.

Par la suite, nous ferons la distinction entre gros agglomérats, dont le diamètre est supérieur à un millimètre, et reste du lit avec les petits agglomérats dont le diamètre est inférieur à 1 mm, afin de mieux comprendre le rôle de la taille des agglomérats sur le comportement hydrodynamique.



a) b)

Figure 44. Gros agglomérats de particules de verre : a) Observation à la loupe binoculaire, b) Photographie de plusieurs gros agglomérats

d_{agglo} (mm)	ρ_{agglo} (kg/m^3)	Composition des agglomérats (%volumique)		
		Solide	Liquide	Vide
9,7 ± 0,4	1088 ±153	30	20	50

Tableau 19. Estimation des caractéristiques des gros agglomérats formés par les gouttes d'eau. Le diamètre, d_{agglo}, et la masse volumique, ρ_{agglo}, sont des valeurs moyennes obtenues à partir de l'analyse d'une trentaine d'agglomérats. Les incertitudes sont données pour un intervalle de confiance de 95%. La composition volumique des agglomérats est normalisée à 100%.

2.2. Influence de l'injection du liquide sur le mécanisme d'agglomération

Les paramètres d'injection du liquide (débit, volume, durée inter-injection) et la localisation de l'injecteur (en surface du lit, immergé dans le lit) n'ont pas d'incidence sur le mécanisme d'agglomération et les processus de formation des agglomérats présentés précédemment. A chaque fois, des petits et gros agglomérats sont présents dans la couche fluidisée. Pour rappel, les conditions opératoires sont présentées au début du chapitre (chapitre 3, §1).

2.3. Influence de l'évaporation de l'eau

Bien que limitée par la pré-humidification du gaz de fluidisation (30-40 % d'Humidité Relative, noté HR), une partie de l'eau mélangée à la couche fluidisée s'évapore au cours des essais. D'une manière générale, la quantité d'eau évaporée par essai est comprise entre 10 et 15 % volumique de l'eau totale injectée. Les paramètres d'injection, tels le volume d'injection ou la durée inter injection, ont une influence sur l'évaporation de la phase liquide. L'augmentation de la durée inter-injection contribue à augmenter la quantité d'eau évaporée au cours de l'essai tandis que l'augmentation du volume de liquide tend à la réduire. Les écarts mesurés sont toutefois limités (25 % volumique de l'eau totale injectée au maximum quand on fait varier ces paramètres entre 30 s et 6 min). Même si la fraction d'eau évaporée est relativement faible, ce phénomène contribue inévitablement à fragiliser les ponts liquides inter-particulaires voire à faire disparaitre certains d'entre eux. Par conséquent, on peut penser que certains agglomérats disparaissent au cours des essais, par exemple les petits agglomérats, et/ou que leurs caractéristiques soient modifiées (taille, masse volumique). En pratique, l'influence de l'évaporation de l'eau sur le comportement hydrodynamique du lit au cours des essais s'avère peu significative. Elle sera donc négligée par la suite.

3. Conséquence du liquide sur l'hydrodynamique du lit

Les modifications du comportement hydrodynamique du lit fluidisé liées à la présence de liquide ainsi que l'influence des conditions opératoires (rapport de forme, vitesse superficielle de gaz, paramètres d'injection et localisation de l'injecteur du liquide) ont été étudiées avec un lit idéal de microbilles de verre. L'influence des caractéristiques du lit de particules (forme, distribution granulométrique, mouillabilité) a également été examinée. Pour la plupart des essais, l'injection de l'eau est réalisée à la surface du lit fluidisé avec des paramètres d'injection identiques. La grille des essais est disponible au début du chapitre (§1). Les résultats obtenus pour ces différents essais sont détaillés par la suite.

3.1. Description générale (essai de référence)

L'influence de la proportion de liquide sur le comportement hydrodynamique du lit a été examinée dans le cas d'un lit de rapport de forme unitaire (H/D=1) et d'une vitesse superficielle de gaz égale à $U_g=2U_{mf}$.

La Figure 45 représente l'évolution de la perte de charge du lit fluidisé, totale (ΔP_{LF}) et par section de lit (ΔP_1, ΔP_2), au cours du temps dans le cas d'un essai typique. L'évolution du volume d'eau injecté dans le lit (V_L) au cours de l'essai est également présentée. Pour rappel, la quantité d'eau réellement présente dans le lit au cours des essais n'est pas connue avec précision du fait de son évaporation non quantifiable. Les pertes de charge sont normalisées par rapport à la perte de charge théorique du lit fluidisé ΔP_∞, calculée à l'aide de la relation (6) présentée précédemment (voir chapitre 1, §2.2.2).

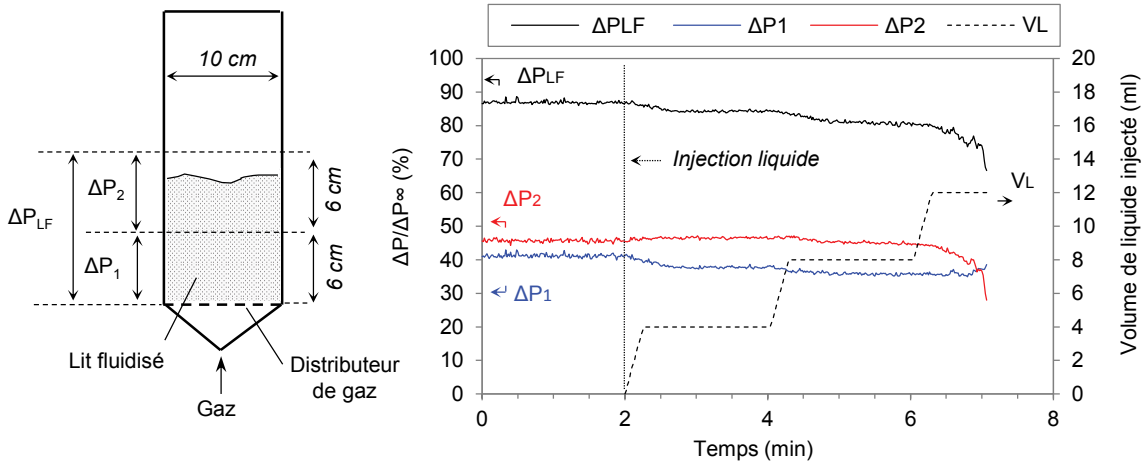


Figure 45. Evolution de la perte de charge du lit fluidisé, totale (ΔP_{LF}) et par section (ΔP_1, ΔP_2), en fonction du volume d'eau injecté (V_L) dans la couche de solide au cours de l'essai (essai de référence : H/D=1, $U_g=2U_{mf}$, microbilles de verre). NB : les flèches indiquent l'axe de lecture des unités de chaque paramètre étudié.

En l'absence de liquide (t<2 min), la perte de charge à travers le lit fluidisé est stable. La couche est bien fluidisée. Le bullage est homogène à la surface libre du lit. La circulation du solide forme un vortex, observable à l'œil, avec un mouvement ascendant au niveau de l'axe du lit et descendant aux parois. L'écart entre la perte de charge mesurée et théorique (14 %) est attribué à la présence de zones non fluidisées (zones mortes) entre les buses du distributeur de gaz (moins de 10 % volumique de particules solides sont piégées). Ce phénomène est lié à une répartition non optimale du gaz de fluidisation en sortie des buses. Cela n'a cependant pas d'incidence sur le déroulement de l'essai.

Avec l'augmentation progressive de la quantité de liquide dans le lit, il est possible d'observer les phénomènes suivants :

- Immédiatement après l'injection de quelques gouttes de liquide (t > 2 min), on constate une diminution progressive de la perte de charge totale du lit fluidisé liée à l'agglomération du lit. Cette baisse se produit au niveau de la section inférieure du lit (ΔP_1). Aucune perturbation n'est observée dans la couche supérieure. Certains gros agglomérats se déplacent dans le lit selon les mouvements de circulation de la phase dense (Figure 46a).
- A mesure que le volume de liquide augmente (2 min < t < 6 min), la perte de charge dans la section inférieure du lit fluidisé continue de baisser. La proportion d'agglomérats par rapport aux particules de lit initial augmente et l'aspect du lit devient de moins en moins fluide. Les gros agglomérats visibles sont de plus en plus nombreux. Le bullage se concentre préférentiellement au centre de la surface libre du lit tandis que le débit de circulation du solide ralentit visuellement. Une quantité croissante de gros agglomérats se ségrége et s'accumule de manière non uniforme au-dessus du distributeur (Figure 46b) : seule une partie de la section du distributeur de gaz est occupée par cette couche d'agglomérats, l'autre partie du lit demeure plus ou moins bien fluidisée. L'accumulation apparait se produire préférentiellement à proximité des parois ainsi qu'au centre du lit, ce qui semble cohérent avec les mouvements de circulation du solide en phase dense décrits au chapitre 1 (voir §2.2.4) (mouvement ascendant du solide suivant l'axe et descendant en paroi). Leur amoncellement forme un lit fixe en-dessous du lit fluidisé. Le volume de vide interstitiel entre les agglomérats de cette couche inférieure est nettement plus important que celui de la couche supérieure. Il en résulte des perturbations hydrodynamiques locales, avec une circulation préférentielle du gaz à travers l'empilement suivi de la formation de bulles dans la couche fluidisée. On constate également que le volume de lit, dans lequel la circulation du solide se produit, diminue progressivement. Un front de séparation entre un lit fixe, composé de gros et de petits agglomérats, et un lit fluidisé se forme à la base du lit et tend à progresser vers la surface, jusqu'à une hauteur équivalente à environ la moitié de celle du lit fluidisé. La présence de cavités lenticulaires en paroi est parfois observée dans la partie supérieure du lit.
- L'augmentation progressive du volume de liquide provoque également une légère augmentation de la hauteur apparente du lit fluidisé. L'estimation du taux de vide du lit fluidisé par calcul (volume du lit au repos rapporté au volume apparent de la couche fluidisé) montre que celui-ci augmente faiblement (Figure 47), signe que la structure du lit est plus « ouverte ». Cette légère augmentation pourrait provenir de la couche des gros agglomérats ségrégés dont le volume de vide interstitiel entre les agglomérats est bien plus grand que celui du reste du lit.
- En augmentant encore le volume de liquide (t > 6 min), la perte de charge de la section inférieure du lit, presque entièrement à l'état fixe, se stabilise tandis que la perte de charge de la section supérieure, encore fluidisée, diminue à son tour rapidement. La circulation de solide dans la section supérieure est de plus en plus lente.
- Pour un certain volume de liquide difficilement estimable à cause de l'évaporation (t ≈ 7min), la perte de charge totale du lit chute brutalement et de manière significative. Cette chute se produit au niveau de la section supérieure du lit (ΔP_2). Une légère augmentation de la perte de charge dans la couche inférieure est également observable. A l'échelle du lit, on constate la formation de renardage ainsi qu'une défluidisation visible de la majorité, voire de la totalité, de la couche de solide (Figure 46c & d). Le lit est alors à l'état fixe (non fluidisé). Par la suite, on parlera de défluidisation complète, ou totale, du lit fluidisé. Un tassement partiel du lit est visible lors de la défluidisation mais celui-ci n'entraine pas de variation remarquable de la hauteur du niveau de la couche. Ce dernier phénomène pourrait toutefois expliquer l'augmentation de la perte de charge dans la section inférieure du lit fluidisé. Le renardage se produit lorsque la hauteur de la couche ségrégée est supérieure à la moitié de la hauteur du lit ;
- Le renardage se caractérise par l'apparition d'un ou plusieurs canaux de gaz qui tendent à former des réseaux de galeries de sections variables. Leur diamètre d'ouverture en surface est

généralement de l'ordre du centimètre. Ces structures sont la plupart du temps instables et tendent à s'effondrer pour se reformer ailleurs dans la couche. La circulation du gaz dans les canaux provoque également l'entrainement d'une quantité significative de particules solides se traduisant par la formation d'un jet de solides à la surface du lit ainsi qu'un mouvement descendant très lent des solides en paroi ;

- Après défluidisation complète, la couche se refluidise lentement si le gaz de fluidisation est maintenu pendant un temps suffisant (supérieur à quelques minutes). Ce phénomène est attribué à la disparition progressive du volume d'eau dans la couche par évaporation à l'origine de la « désagglomération » du lit. Il est à noter que l'augmentation de la vitesse superficielle du gaz de fluidisation ne permet pas de rétablir un régime de fluidisation bouillonnant homogène dans l'immédiat.
- Par contre, l'augmentation du débit gazeux conduit à augmenter la taille des canaux jusqu'à provoquer leur effondrement. Un régime mixte s'installe ensuite, caractérisé par la coexistence de zones fluidisées, défluidisées et de renardages intermittents dans la couche.
- Après défluidisation complète et arrêt du gaz de fluidisation, la couche de solides forme généralement un « gâteau » de particules mouillées après un très léger tassement observable à l'œil mais pas forcément mesurable. Le lit présente un aspect humide sur l'ensemble de son volume. Ce phénomène, vraisemblablement lié au tassement du lit lors de la défluidisation, n'empêche toutefois pas d'extraire le lit du dispositif après essai. La coulabilité du matériau de lit reste bonne. Le tassement du lit peut néanmoins provoquer une modification de la forme ou de la taille des agglomérats, gros comme petits.

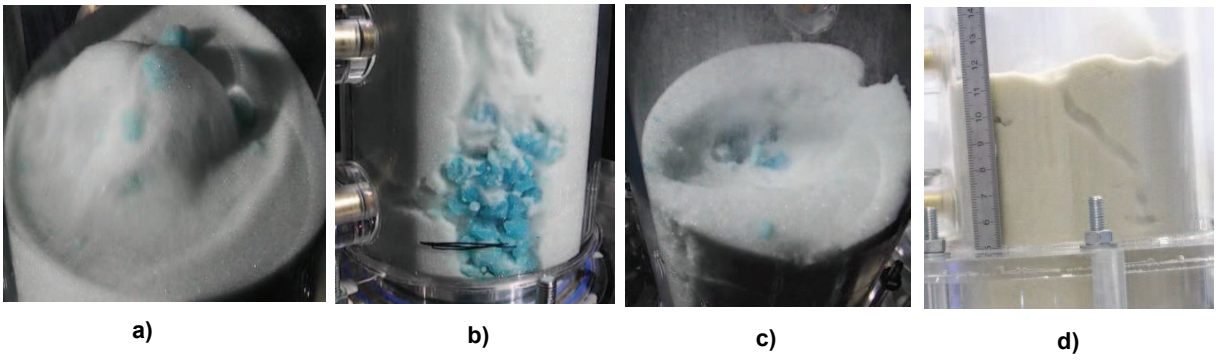


Figure 46. Photographies du lit fluidisé : a) Gros agglomérats fluidisés, b) Gros agglomérats ségrégés au fond du lit, c) Renardage du lit (vue de dessus) d) Renardage du lit (vue en paroi) (la couleur bleu des agglomérats provient de l'utilisation de colorant)

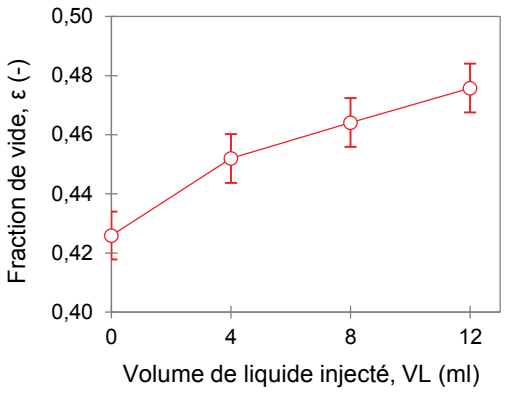


Figure 47. Evolution de la fraction de vide moyenne du lit fluidisé en fonction du volume d'eau injecté

La comparaison de ces résultats avec d'autres essais réalisés dans les mêmes conditions expérimentales indique une bonne répétabilité. Un exemple d'évolution de la perte de charge du lit fluidisé en fonction de la quantité de liquide dans le lit est donné en annexe pour deux essais différents (voir annexe E). Le tableau ci-après compare les caractéristiques du lit après défluidisation complète de la couche pour trois essais distincts (Tableau 20). On peut constater que les données obtenues (quantité totale d'eau, proportion d'agglomérats, répartition de l'eau) sont similaires d'un essai à l'autre. La défluidisation complète du lit survient pour une fraction volumique d'eau dans le lit de l'ordre de 2 à 3 % volumique de matériau de lit. La majeure partie de cette eau contribue à la formation des gros agglomérats (90 % volumique). L'autre partie, présente dans le reste du lit (10 % volumique), forme des petits agglomérats lors de l'essai. La quantité de gros agglomérats retrouvés dans le lit est faible, de l'ordre de 10 à 20 % volumique de solide du lit. Ceux-ci sont principalement accumulés à proximité du distributeur.

La faible variation de la fraction volumique d'eau associée à la défluidisation complète du lit peut s'expliquer par le volume d'eau non négligeable introduit dans le lit lors de chaque injection (4 ml), ce qui ne permet pas d'obtenir une précision importante sur la quantité de liquide présente dans le lit lors de la défluidisation complète du lit. En particulier, l'introduction de l'eau dans le lit n'est pas stoppée lorsque le phénomène survient au cours d'une injection. Ce processus peut donc induire un écart vis-à-vis de la quantité d'eau réellement à l'origine de la défluidisation complète de la couche. Ces différences pourraient également s'expliquer par l'humidité du gaz de fluidisation, légèrement différente d'un essai à l'autre (30 à 40 % d'humidité relative), favorisant ainsi plus ou moins l'évaporation de l'eau dans le lit.

Essai	**Eau dans le lit (%vol. de solide)**	**Gros agglomérats dans le lit (%vol. de solide)**	**Répartition de l'eau totale (%vol. d'eau dans le lit)**	
			Gros agglomérats	**Petits agglomérats**
E20	2,0 ± 0,1	13	88	13
E7	2,7 ± 0,1	22	91	9
E8	2,6 ± 0,1	19	90	10

Tableau 20. Caractéristiques du lit après défluidisation complète pour plusieurs essais de référence réalisés dans les mêmes conditions expérimentales (H/D=1, $U_g=2U_{mf}$, microbilles de verre). Le tableau présente la fraction volumique d'eau totale dans le lit (eau dans le lit), le volume de gros agglomérats (Ø>1 mm) retrouvés dans la couche (gros agglomérats dans le lit) et la répartition relative de l'eau totale dans le lit entre les gros et les petits agglomérats (Ø<1 mm).

3.2. Influence des conditions opératoires

L'influence des conditions opératoires sur le comportement hydrodynamique du lit en présence de liquide a été analysée en comparaison avec l'essai précédemment décrit (chapitre 3, §3.1), ce dernier est utilisé ici comme référence. L'effet du rapport de forme, de la vitesse superficielle du gaz, des paramètres d'injection du liquide et de la localisation de l'injecteur sont successivement présentés.

3.2.1. Rapport de forme de la couche fluidisée (H/D)

Les rapports de forme H/D suivants ont été étudiés : 0,5, 1, 1,5 et 2. Une vitesse superficielle du gaz de fluidisation égale à $U_g=2U_{mf}$ a été utilisée au cours des essais. Comme discuté au chapitre 1 (§2.2.4), le rapport de forme de la couche fluidisée a un effet sur les mouvements de circulation du solide en phase dense. Lorsque H/D<1, la circulation du solide forme un vortex avec une circulation ascendante au niveau de l'axe du lit et descendante aux parois. Lorsque H/D=1, le solide commence à circuler le long des parois en direction du centre de la surface du lit. Pour H/D>1, la circulation du solide est similaire à celle pour H/D=1. La différence est qu'un second vortex se forme, avec une circulation ascendante suivant l'axe du lit.

Pour H/D<1, des effets systèmes importants liés aux dispositifs ont été rencontrés. L'introduction des gouttes d'eau en surface du lit conduit rapidement à la création d'un gros amas immobile de particules agglomérées, visible en surface du lit et localisé dans l'axe de l'injecteur du liquide. Celui-ci se forme autour du thermocouple immergé dans le lit (Figure 48). Sa création provoque une diminution importante de la perte de charge totale du lit fluidisé au début de l'essai qui tend à se stabiliser par la suite (Figure 49). Le bullage, initialement homogène dans la couche, se concentre alors presque exclusivement autour de l'amas. La circulation du solide tend également à disparaitre. L'augmentation du volume de liquide n'a alors plus aucun effet dans la mesure où chaque goutte d'eau ajoutée au lit tombe sur l'amas de particules déjà formé. Bien qu'un volume d'eau significatif ait été injecté dans le lit (35 ml), aucune défluidisation complète de la couche n'a été atteinte lors de l'essai : le lit présente à la fois une zone défluidisée et une zone fluidisée.

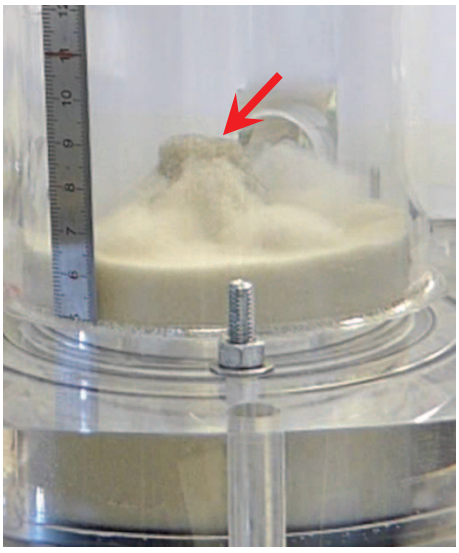


Figure 48. Photographie du lit à H/D=0,5 : amas de particules immobiles

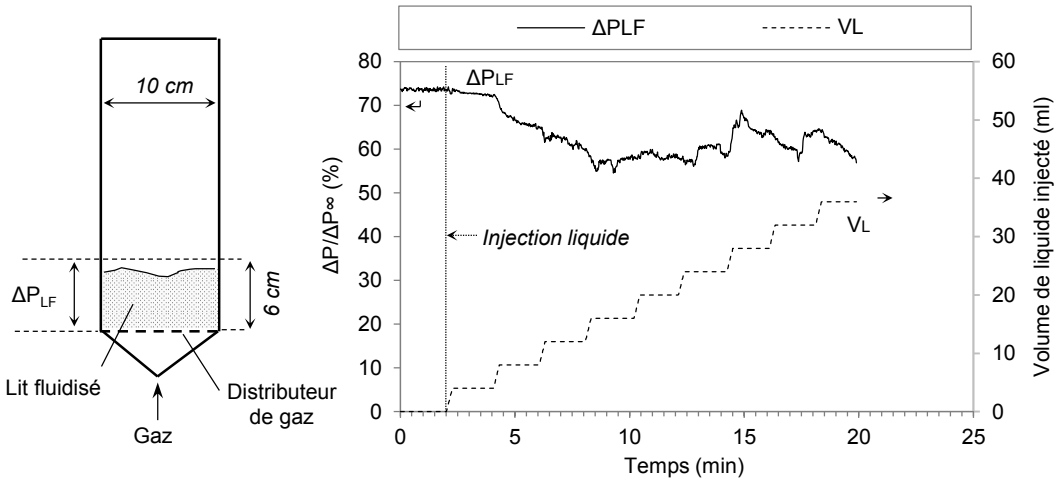


Figure 49. Evolution de la perte de charge totale du lit fluidisé (ΔP_{LF}) en fonction du volume d'eau injecté (V_L) dans la couche de solide au cours de l'essai (H/D=0,5, $U_g=2U_{mf}$, microbilles de verre). NB : les flèches indiquent l'axe de lecture des unités de chaque paramètre étudié.

Pour un ratio H/D ≥ 1, le comportement hydrodynamique du lit fluidisé est très semblable pour tous les différents rapports de forme étudiés. L'augmentation progressive de la quantité de liquide aboutit aux mêmes observations que celles décrites précédemment pour un ratio H/D=1 (chapitre 3, §3.1). Il est toutefois possible de faire les remarques suivantes à mesure que le ratio H/D augmente :

- L'évolution de la hauteur de lit en fonction de la quantité de liquide est difficilement mesurable à H/D=1,5 et H/D=2, en raison des fluctuations intermittentes du niveau de la surface du lit fluidisé. Ce phénomène est lié à l'augmentation de la profondeur du lit favorisant l'augmentation de la taille de bulles par coalescence. Ce phénomène ne dépend pas de la quantité d'eau injectée dans le lit ;
- La diminution de la perte de charge totale du lit liée à l'agglomération du lit, initialement localisée dans la section inférieure du lit (proche distributeur de gaz, ΔP_1), se propage successivement aux sections supérieures à mesure que la quantité de liquide dans le lit augmente et que la hauteur du lit fixe augmente (ΔP_2, ΔP_3…), à l'exception toutefois de la dernière section du lit. La chute brutale de la perte de charge liée au renardage de la couche se produit dans toutes les sections hormis la section inférieure du lit. Un exemple d'évolution de la perte de charge en fonction de la quantité d'eau injectée dans le lit pour H/D=1,5 est présenté dans la Figure 50 ;
- Pour un ratio H/D=2, un régime de pistonnage (diamètre des bulles égale au diamètre du lit) est parfois observé peu avant le renardage de la couche. Celui-ci est localisé dans la moitié supérieure de la couche ;
- Bien que le volume absolu d'eau nécessaire pour provoquer la défluidisation complète du lit augmente avec le volume de solide contenu dans la couche, la fraction volumique d'eau dans le lit est indépendante du ratio H/D, et est de l'ordre de 2 à 3 % volumique de solide. La fraction volumique d'agglomérats dans le lit et la répartition de l'eau dans le lit en fonction du ratio H/D sont également comparables entre les essais. Ces différentes données sont présentées dans le Tableau 21 ;
- Les mouvements de circulation du solide étant très proches entre les différents ratios H/D, il n'est pas possible de conclure sur une éventuelle influence de ce phénomène.

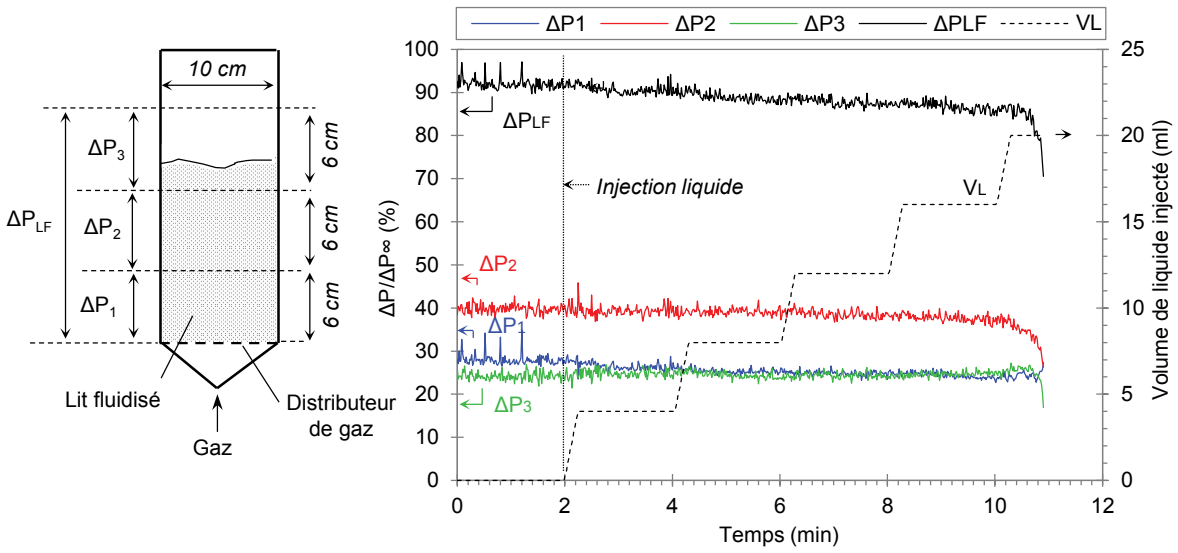


Figure 50. Evolution de la perte de charge du lit fluidisé, totale (ΔP_{LF}) et partielles (ΔP_1,ΔP_2, ΔP_3) en fonction du volume d'eau injecté (V_L) dans la couche de solide au cours de l'essai (H/D=1,5, $U_g=2U_{mf}$, microbilles de verre). NB : les flèches indiquent l'axe de lecture des unités de chaque paramètre étudié.

H/D	Essai	Eau dans le lit (%vol. de solide)	Gros agglomérats dans le lit (%vol. de solide)	Répartition de l'eau totale (%vol. d'eau dans le lit)	
				Gros agglomérats	Petits agglomérats
1	E20	2,0 ± 0,1	13	88	12
	E7	2,7 ± 0,1	22	91	9
	E8	2,6 ± 0,1	19	90	10
1,5	E21	2,5 ± 0,1	17	87	13
	E14	1,8 ± 0,1	13	85	15
2	E22	2,4 ± 0,1	20	86	14
	E23	2,6 ± 0,1	20	84	16

Tableau 21. Influence du rapport de forme H/D sur les caractéristiques du lit après défluidisation complète. Le tableau présente la fraction volumique d'eau totale dans le lit (eau dans le lit), le volume de gros agglomérats retrouvés dans la couche (gros agglomérats dans le lit) et la répartition relative de l'eau totale dans le lit entre les gros et les petits agglomérats ($U_g=2U_{mf}$, microbilles de verre).

3.2.2. Vitesse superficielle du gaz de fluidisation

L'influence de la vitesse superficielle de fluidisation a été examinée pour un lit de rapport de forme unitaire (H/D=1). Deux vitesses ont été comparées :

- $U_g=2U_{mf}$, avec U_g=15 cm/s ;
- $U_g=4U_{mf}$, avec U_g=30 cm/s.

L'élévation de la vitesse superficielle du gaz de fluidisation conduit à une augmentation de la quantité d'eau évaporée au cours du temps. Néanmoins, en moyenne sur le déroulement d'un essai, celle-ci reste limitée, de l'ordre de 20 % volumique de l'eau totale injectée à $4U_{mf}$, contre 10 % volumique de l'eau totale injectée à $2U_{mf}$. On peut donc supposer que ce phénomène n'a pas une influence de premier ordre sur les observations réalisées.

A vitesse de gaz élevée ($4U_{mf}$), le comportement hydrodynamique du lit fluidisé est sensiblement différent de celui observé à vitesse modérée décrit précédemment ($2U_{mf}$) (voir chapitre 3, §3.1). Le bullage dans la couche est nettement plus intense et vigoureux (nombreuses bulles avec des vitesses d'ascension rapides) et la circulation du solide dans la phase dense est beaucoup plus rapide. Le niveau de la surface du lit

fluidisé présente des fluctuations de hauteur importantes (ΔH≈2 cm), rendant impossible sa détermination au cours de l'essai.

La Figure 51 suivante représente l'évolution de la perte de charge du lit en fonction de la quantité d'eau injectée pour l'essai réalisé à $4U_{mf}$. Avec l'augmentation progressive de la quantité de liquide dans le lit, les phénomènes observés sont similaires à ceux constatés à $2U_{mf}$. Néanmoins, il est possible de faire les commentaires suivants :

- De manière similaire aux essais réalisés à $2U_{mf}$, l'agglomération du lit liée à l'injection du liquide conduit à une diminution de la perte de charge du lit fluidisé au niveau de sa section inférieure. Cependant, cette baisse ne survient pas dès les premières gouttes d'eau comme observé à plus faible vitesse de gaz, et nécessite une quantité de liquide plus importante pour se produire (t=4 min). On constate également une légère augmentation de la perte de charge dans les sections supérieures du lit (ΔP_2, ΔP_3), provoquée par l'élévation de la hauteur du niveau de la surface du lit.
- L'utilisation d'une vitesse de gaz plus importante ne provoque pas la rupture des gros agglomérats observés dans la couche. Ceux-ci se comportent de la même manière qu'à $2U_{mf}$: ils se déplacent dans le lit selon les mouvements de circulation de la phase dense ou se ségrégent au fond du lit.
- A mesure que le volume d'eau dans la couche augmente (4 min < t < 8 min), la perte de charge du lit fluidisé continue de baisser. L'existence d'une couche de gros agglomérats ségrégés à proximité du distributeur est observée de manière beaucoup plus visible qu'à $2U_{mf}$ (Figure 52b). Leur accumulation se produit préférentiellement en paroi du lit et présente un volume de vide interstitiel très important comparé au reste du lit. La circulation privilégiée du gaz à travers l'empilement génère un train de bulles très rapide dans le reste de la couche fluidisée. La hauteur de cet empilement augmente à mesure que le volume de liquide dans le lit croît jusqu'à atteindre plus de la moitié de la hauteur du lit fluidisé.
- Pour une quantité de liquide importante, l'amoncellement d'agglomérats est tel qu'il entraine une distribution hétérogène du gaz à travers la section du lit. La partie du lit située au-dessus de l'empilement est fluidisée avec la présence d'un bullage violent tandis que le reste du lit comporte des zones peu ou pas alimentées par le gaz (pas de bullage observé). Ce phénomène provoque une chute non négligeable de la perte de charge dans la couche (t≈9 min). Ce cas de figure peut être vu comme un renardage partiel du lit.
- Finalement, la circulation préférentielle du gaz dans la couche ségrégée devient tellement importante que le bullage local et rapide qu'elle induit se transforme en renardage, provoquant la défluidisation complète de la couche (Figure 52c).

L'augmentation de la vitesse superficielle de fluidisation entraine une augmentation de la fraction volumique d'eau pour laquelle la défluidisation complète de la couche survient. A $2U_{mf}$, elle est de l'ordre de 2 à 3% volumique de matériau de lit tandis qu'à $4U_{mf}$, elle a presque doublé et est de l'ordre de 4 à 5 % volumique de solide. La quantité de gros agglomérats dans la couche tend aussi à doubler avec l'augmentation de la vitesse superficielle de gaz. En revanche, la répartition de l'eau dans les gros et petits agglomérats est très similaire entre les deux vitesses de gaz. Ces différentes données sont regroupées pour plusieurs essais dans le Tableau 22.

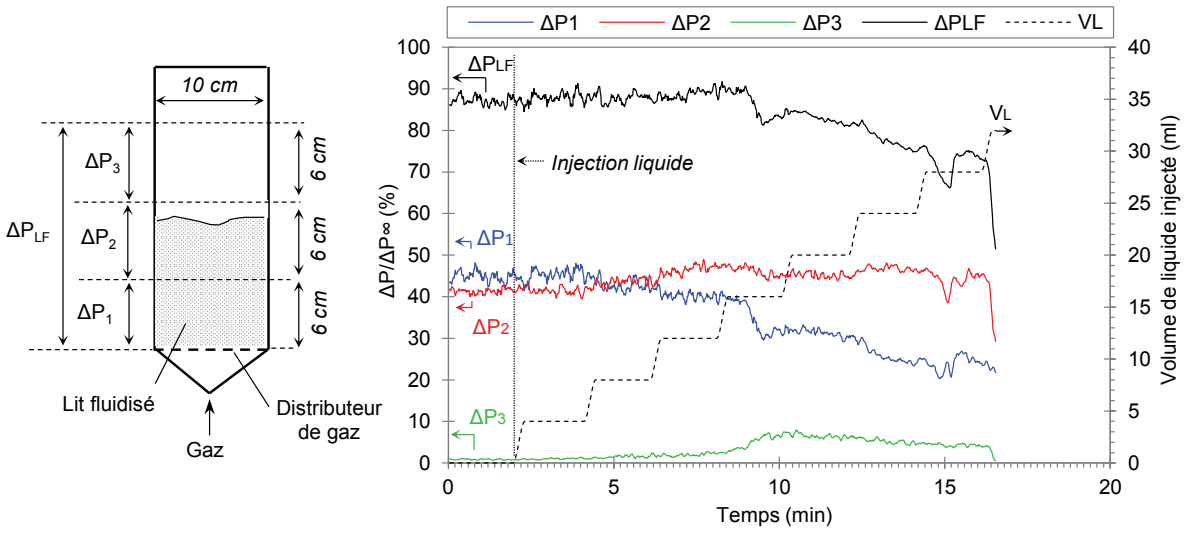
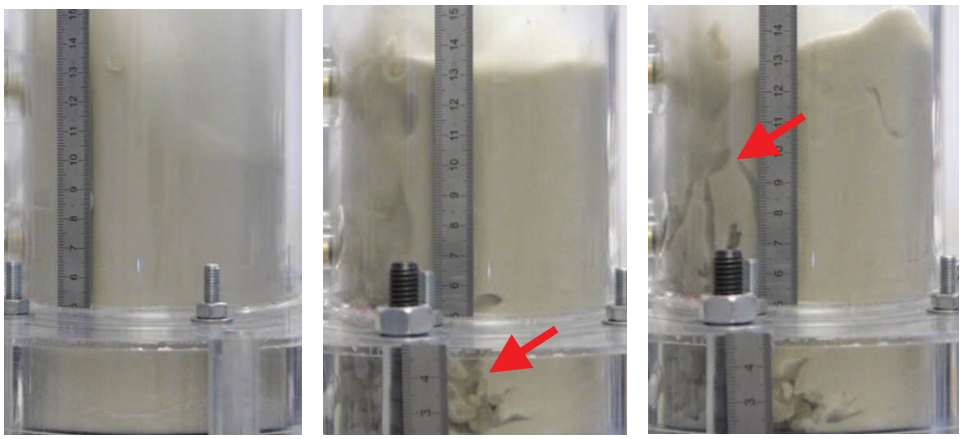


Figure 51. Evolution de la perte de charge du lit fluidisé totale (ΔP_{LF}) et partielles (ΔP_1,ΔP_2, ΔP_3) en fonction du volume d'eau injecté (V_L) dans la couche de solide au cours de l'essai (H/D=1, $U_g=4U_{mf}$, microbilles de verre). NB : les flèches indiquent l'axe de lecture des unités de chaque paramètre étudié.



a) **b)** **c)**

Figure 52. Photographies du lit fluidisé à Ug=4Umf : a) sans eau, b) couche ségrégée de gros agglomérats, c) renardage

U_g/U_{mf}	Essai	Eau dans le lit (%vol. de solide)	Gros agglomérats dans le lit (%vol. de solide)	Répartition de l'eau totale (%vol. d'eau dans le lit)	
				Gros agglomérats	Petits agglomérats
2	E20	2,0 ± 0,1	13	88	12
	E7	2,7 ± 0,1	22	91	9
	E8	2,6 ± 0,1	19	90	10
4	E28	4,4 ± 0,1	44	88	12
	E15	4,9 ± 0,1	37	92	8

Tableau 22. Influence de la vitesse superficielle du gaz de fluidisation (U_g/U_{mf}) sur les caractéristiques du lit après défluidisation complète. Le tableau présente la fraction volumique d'eau totale dans le lit (eau dans le lit), le volume de gros agglomérats retrouvés dans la couche (gros agglomérats dans le lit) et la répartition relative de l'eau totale dans le lit entre les gros et les petits agglomérats.

3.2.3. Paramètres d'injection du liquide

L'influence des paramètres associés à l'injection de l'eau (débit d'injection, volume d'injection, durée inter-injection) a été examinée dans le cas d'un lit de rapport de forme unitaire (H/D=1) et d'une vitesse superficielle de gaz égale à $U_g=2U_{mf}$.

Les valeurs de ces différents paramètres n'ont pas d'effets importants sur le comportement hydrodynamique du lit fluidisé. Les observations et résultats obtenus sont les mêmes que ceux décrits précédemment (voir chapitre 3, §3.1). Les caractéristiques des lits après défluidisation complète sont rassemblées dans le Tableau 23. Pour chaque essai, la fraction volumique d'eau dans le lit à la défluidisation complète de la couche est de l'ordre de 2 à 3 % volumique de solide. La quantité de gros agglomérats dans le lit est comprise entre 10 et 20 % volumique de solide. La distribution de l'eau dans le lit après défluidisation complète est également très similaire entre les essais : 90 % volumique est contenue dans les gros agglomérats et le reste dans le reste du lit (petits agglomérats).

Il est néanmoins possible de faire les remarques suivantes :

- La diminution de la durée inter-injection et l'augmentation du volume d'eau injecté conduisent à une accumulation plus rapide du volume d'eau dans le lit, ce qui se traduit par une accélération de la défluidisation complète de la couche de solide dans le temps ;
- L'augmentation de la durée inter-injection favorise l'évaporation d'une partie de l'eau injectée mais cela n'a toutefois pas d'influence notable sur le comportement hydrodynamique ;
- Concernant le débit d'injection, l'absence de différence est probablement liée au fait que les débits étudiés sont trop proches l'un de l'autre (0,26 ml/s et 1 ml/s). Ces débits correspondent aux limites de fonctionnement du pousse seringue. L'introduction de l'eau dans le lit sous forme de gouttes de 3-4 mm est par ailleurs conservée entre les deux débits.

Paramètre	**Essai**	**Eau dans le lit (%vol. de solide)**	**Gros agglomérats dans le lit (%vol. de solide)**	**Répartition de l'eau totale (%vol. d'eau dans le lit)**	
				Gros agglomérats	**Petits agglomérats**
Débit d'injection (Qinj) (ml/s)					
0,26	E20	2,0 ± 0,1	13	88	12
1	E12	2,9 ± 0,1	22	90	10
Volume d'injection (Vinj) (ml)					
4	E20	2,0 ± 0,1	13	88	12
8	E11	2,9 ± 0,1	20	95	5
Durée inter-injection (Δtinj) (min)					
0,5	E13	3,0 ± 0,1	24	91	9
2	E9	2,4 ± 0,1	16	89	11
4	E20	2,0 ± 0,1	13	88	12
6	E10	2,7 ± 0,1	18	88	12

Tableau 23. Influence des paramètres d'injection de l'eau dans le lit sur les caractéristiques du lit après défluidisation complète. Le tableau présente la fraction volumique d'eau totale dans le lit (eau dans le lit), le volume de gros agglomérats retrouvés dans la couche (gros agglomérats dans le lit) et la répartition relative de l'eau totale dans le lit entre les gros et les petits agglomérats.

3.2.4. Localisation de l'injecteur

Un essai a été conduit en immergeant l'injecteur dans le lit fluidisé. Celui-ci a été placé dans l'axe de la colonne à 5 cm en dessous de la surface du lit fluidisé (Figure 53). Il est à noter que sa présence dans la couche fluidisée n'entraine pas de perturbations notables de la fluidisation (circulation du solide, bullage).

L'injection de liquide en dessous de la surface du lit n'a pas d'influence sur le comportement hydrodynamique du lit fluidisé. Les observations et résultats obtenus sont les mêmes que ceux décrits précédemment lorsque l'injection est réalisée en surface du lit fluidisé (chapitre 3, §3.1). Le Tableau 24 compare les caractéristiques du lit après défluidisation complète de la couche en fonction de la localisation de l'injecteur. Elles sont très similaires suivant que l'injection du liquide se fasse au-dessus ou au-dessous de la surface du lit fluidisé.

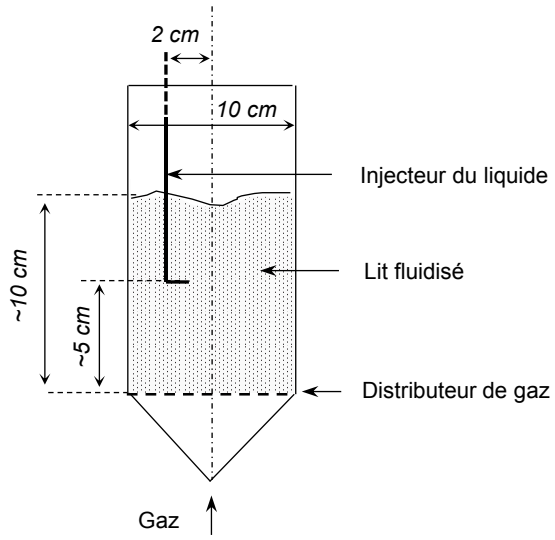


Figure 53. Localisation de l'injecteur en position « immergé »

Localisation	Essai	Eau dans le lit (%vol. de solide)	Gros agglomérats dans le lit (%vol. de solide)	Répartition de l'eau totale (%vol. d'eau dans le lit)	
				Gros agglomérats	Petits agglomérats
Au-dessus de la surface du lit	E20	2,0 ± 0,1	13	88	12
Au-dessous de la surface du lit	E16	2,9 ± 0,1	23	90	10

Tableau 24. Influence de la localisation de l'injecteur sur les caractéristiques du lit après défluidisation complète. Le tableau présente la fraction volumique d'eau totale dans le lit (eau dans le lit), le volume de gros agglomérats retrouvés dans la couche (gros agglomérats dans le lit) et la répartition relative de l'eau totale dans le lit entre les gros et les petits agglomérats.

3.3. Influence des caractéristiques du matériau de lit

L'influence des caractéristiques du matériau de lit a été analysée en comparaison avec l'essai précédemment décrit (chapitre 3, §3.1), toujours utilisé comme référence. Les effets de la nature du lit et de sa mouillabilité par le liquide sont successivement présentés.

3.3.1. Forme et distribution granulométrique (calcin de verre)

Les essais dans les paragraphes précédents ont tous été effectués avec un lit idéal de microbilles de verre dont la distribution granulométrique était resserrée (200-350 µm). Afin d'évaluer l'influence de l'accumulation du liquide sur le comportement hydrodynamique d'un lit plus proche de ceux utilisés industriellement (forme des particules, distribution granulométrique élargie), un essai a été réalisé avec du calcin de verre (verre broyé) (100-600 µm). Un lit de rapport de forme unitaire (H/D=1) et une vitesse superficielle du gaz de fluidisation modérée (U_g=2U_{mf}) ont été utilisés.

La Figure 54 représente l'évolution de la perte de charge du lit fluidisé en fonction de la quantité de liquide injectée dans le lit obtenue pour l'essai réalisé avec le calcin. Le comportement hydrodynamique observé est très similaire à celui décrit précédemment avec le lit idéal de microbille de verre. L'augmentation du volume de liquide entraine une baisse de la perte de charge de la couche fluidisée au niveau de sa section inférieure ainsi que l'accumulation visible des gros agglomérats à proximité du distributeur. La défluidisation complète du lit survient suite au renardage de la couche. Ce phénomène provoque une chute brutale de la perte de charge du lit au niveau de la section supérieure. Une augmentation non négligeable de la perte de charge dans la couche inférieure se produit simultanément. L'origine de cette variation, comme mentionnée précédemment (chapitre 3, §3.1), pourrait provenir du tassement du lit lors de sa défluidisation complète par renardage. De fait, la réduction du taux de vide moyen dans la couche inférieure pourrait provoquer l'élévation de la perte de charge observée.

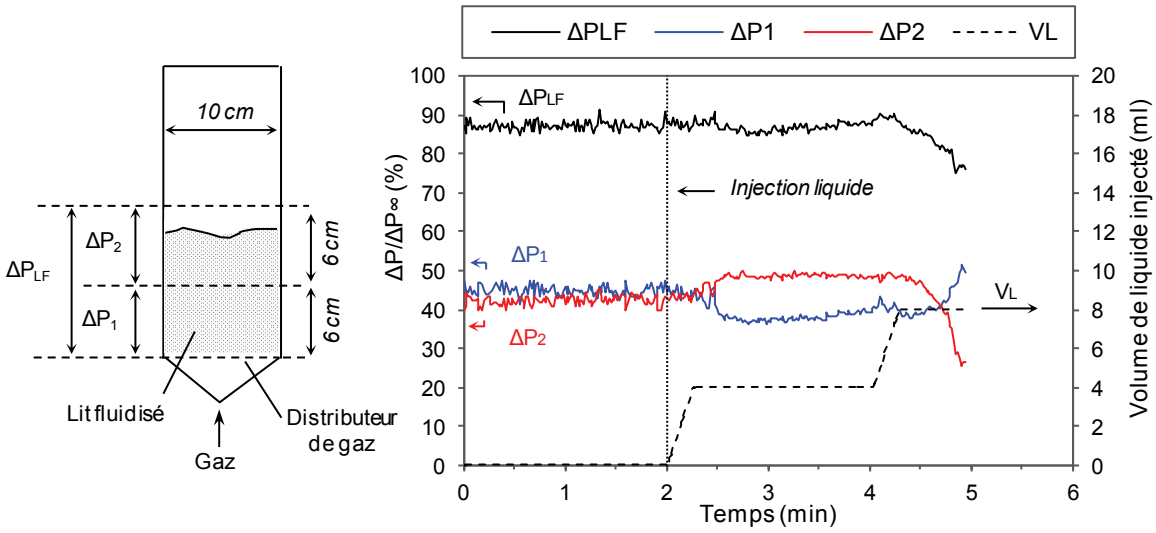


Figure 54. Evolution de la perte de charge du lit fluidisé totale (ΔP_{LF}) en fonction du volume d'eau injecté (V_L) dans la couche de solide au cours de l'essai (H/D=1, U_g/U_{mf}=2, calcin de verre). NB : les flèches indiquent l'axe de lecture des unités de chaque paramètre étudié.

Le Tableau 25 compare les caractéristiques du lit de calcin après défluidisation complète par rapport au lit de microbilles. La défluidisation complète de la couche se produit pour une fraction volumique d'eau dans le lit de l'ordre de 2 % volumique de solide, comme pour le lit de microbilles de verre. La quantité de gros agglomérats dans la couche est également similaire. En revanche, la répartition de l'eau dans le lit est différente. La fraction d'eau dans le reste du lit est nettement plus importante avec le calcin qu'avec les

microbilles de verre. Une explication possible pourrait provenir des aspérités de surface des particules de calcin, inexistantes pour les microbilles de verre, et qui faciliteraient le piégeage d'une plus grande quantité d'eau lors de l'essai par augmentation de la surface exposée et/ou de la géométrie plus favorable de cette surface. Cette hypothèse est toutefois difficile à confirmer par des mesures ou des observations.

Afin de déterminer si les gros agglomérats sont constitués d'une taille de particules préférentielles (ex : fines particules solides dont la taille est inférieure à 200 µm), la distribution granulométrique des particules de calcin constitutives des gros agglomérats a été analysée par CAMSIZER selon la méthode présentée précédemment (chapitre 2, §2.1.2). Les distributions granulométriques obtenues sont très semblables à celle de la distribution granulométrique du lit de calcin.

Lit	Essai	Eau dans le lit (%vol. de solide)	Gros agglomérats dans le lit (%vol. de solide)	Répartition de l'eau totale (%vol. d'eau dans le lit)	
				Gros agglomérats	Petits agglomérats
Microbilles	E20	2,0 ± 0,1	13	88	12
Calcin	E25	1,5 ± 0,1	14	63	37
	E26	2,1 ± 0,1	23	71	29

Tableau 25. Influence de la nature du matériau de lit. Le tableau présente la fraction volumique d'eau totale dans le lit (eau dans le lit), le volume de gros agglomérats retrouvés dans la couche (gros agglomérats dans le lit) et la répartition relative de l'eau totale dans le lit entre les gros et les petits agglomérats.

3.3.2. Mouillabilité du solide

L'étude de l'influence d'un mauvais mouillage des particules de lit par l'eau a été conduite en utilisant un lit idéal de microbilles de verre. L'angle de contact liquide/solide a été augmenté de manière significative après traitement chimique par un imperméabilisant de la surface des particules de lit. Initialement d'environ 40°, l'angle de contact après traitement est d'environ 110°. Un lit de rapport de forme unitaire (H/D=1) et une vitesse superficielle du gaz de fluidisation modérée (U_g=2U_{mf}) ont été utilisés.

La figure suivante représente l'évolution de la perte de charge du lit fluidisé en fonction de la quantité de liquide injectée dans le lit (Figure 55). Le comportement hydrodynamique observé est différent de celui décrit précédemment dans le cas d'un bon mouillage (chapitre 3, §3.1).

L'ajout d'eau dans le lit provoque principalement la formation de petits agglomérats. Dès les premières gouttes, on constate une faible diminution de la perte de charge du lit fluidisé au niveau de la section inférieure de la couche. On constate par ailleurs la formation d'un lit fixe au fond du lit fluidisé. A mesure que la quantité de liquide dans le lit augmente, le bullage devient de plus en plus en lent et se localise au centre du lit. La circulation du solide se ralentit également beaucoup plus rapidement que précédemment dans le cas d'un bon mouillage (chapitre 3, §3.1). La perte de charge du lit fluidisé se stabilise ensuite et devient constante, indépendamment de la quantité d'eau présente dans le lit. Aucune défluidisation complète du lit par renardage n'a été observée durant l'essai. A la place, on constate une disparition progressive du bullage : le lit « s'immobilise » progressivement. L'ajout d'une quantité supplémentaire d'eau en surface du lit conduit à la formation d'un film d'eau qui surnage à la surface du lit (Figure 56), signe que le mouillage des particules de lit par le liquide est vraiment mauvais. Dans le cas d'un bon mouillage, l'eau se serait infiltrée dans la couche par capillarité. Par ailleurs, la présence de ce film d'eau ne peut pas s'expliquer par une saturation de la porosité du lit en liquide : il faudrait atteindre un volume d'eau très supérieur à celui injecté ici, qui est à la fin de l'essai de l'ordre de 20 ml (100 ml pour une porosité de 0,26).

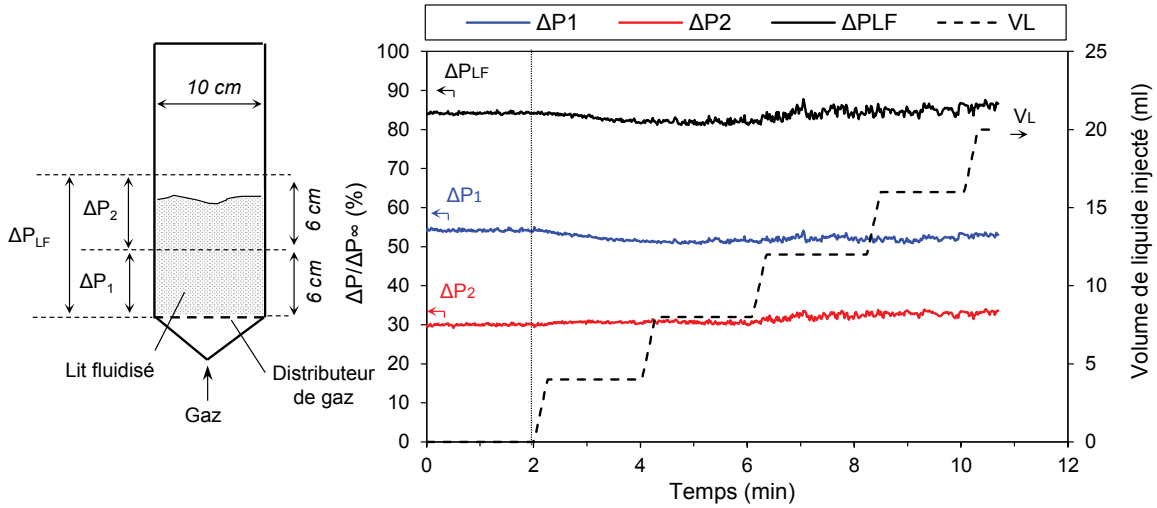


Figure 55. Evolution de la perte de charge du lit fluidisé, totale (ΔP_{LF}) et par section (ΔP_1, ΔP_2), en fonction du volume d'eau injecté (V_L) dans la couche de solide au cours de l'essai (essai mauvais mouillage : H/D=1, $U_g=2U_{mf}$, microbilles de verre). NB : les flèches indiquent l'axe de lecture des unités de chaque paramètre étudié.



Figure 56. Photographie de la surface du lit après disparition du bullage

Malgré ces différences de comportement hydrodynamique, la fraction volumique de liquide dans le lit pour laquelle le bullage disparait entièrement est estimée aux alentours de 2 % volumique de lit, ce qui est très similaire à l'essai effectué avec un bon mouillage.

4. Synthèse

L'accumulation d'eau (matériau simulant) dans le lit fluidisé conduit à l'agglomération progressive des particules de lit et à une dégradation importante du comportement hydrodynamique du lit fluidisé pour l'ensemble des paramètres étudiés.

La présence d'eau dans le lit de particules de verre provoque la formation d'agglomérats par mouillage des particules solides puis la création de ponts liquides entre les grains de lit. L'injection du liquide dans le lit sous la forme de gouttes millimétriques conduit à l'apparition d'agglomérats avec d'une part, des gros agglomérats de tailles très similaires (plusieurs millimètres) et d'autre part, des petits agglomérats dont les tailles semblent plus aléatoires (quelques particules au millimètre). Ainsi, l'ajout d'eau dans le lit fluidisé conduit à une modification progressive de la granulométrie du lit qui se traduit par une augmentation du diamètre moyen des particules de lit. Ce phénomène s'apparente ainsi à une modification de la classe de la poudre dans la classification de Geldart (voir chapitre 1, §2.2.3) : celle-ci passe progressivement de la classe B vers la classe D (grosses particules). Il n'est toutefois pas possible d'analyser quantitativement les modifications de la distribution granulométrique initiale du lit (hors gros agglomérats) engendrées par le phénomène d'agglomération au cours des essais (agglomérats trop fragiles, difficultés de séparation et d'analyse…). Seule la population de gros agglomérats peut être caractérisée de manière assez précise. Pour les petits agglomérats, la fraction d'eau résiduelle dans le reste du lit (hors gros agglomérats) est le seul paramètre mesurable qui donne une indication sur leur proportion dans le lit.

L'agglomération progressive de la couche de solide, liée à l'augmentation du volume de liquide, entraine l'apparition d'une succession de phénomènes physiques à l'échelle du lit fluidisée. Ces phénomènes sont indépendants des conditions opératoires étudiées (rapport de forme, vitesse superficielle de gaz, paramètres d'injection du liquide) et des propriétés des particules de lit (forme et taille des particules).

A mesure que la quantité de liquide dans le lit augmente, on constate une ségrégation partielle de la couche fluidisée qui se traduit par la défluidisation progressive d'une partie des agglomérats les plus gros. Au-delà d'une certaine taille, la vitesse du gaz de fluidisation n'est plus suffisante pour les maintenir en phase dense. Ils se ségrégent au-dessus du distributeur et forment un lit fixe en-dessous du lit fluidisé. Leur empilement aléatoire présente un volume de vide interstitiel nettement supérieur à celui de la couche fluidisée. De fait, le gaz tend à circuler préférentiellement à travers l'amoncellement plutôt qu'à travers le reste du lit (perte de charge beaucoup plus faible dans l'empilement que dans le lit), ce qui contribue à une mauvaise répartition du gaz de fluidisation à travers la section du lit fluidisé. Il est à noter qu'à la différence d'un « vrai » lit fixe, il n'est pas garanti que la répartition du gaz à travers la couche ségrégée soit homogène (taux de vide variable qui est fonction de la configuration d'empilement, de la taille des agglomérats…). Il se pourrait même que localement, le gaz y circule selon des chemins préférentiels. Par ailleurs, si une partie du lit n'est plus alimentée en gaz, celle-ci pourrait alors se défluidiser toute seule, sans avoir besoin d'en augmenter sa granulométrie apparente par formation de petits agglomérats.

L'augmentation de la quantité de liquide dans la couche fluidisée conduit à l'augmentation de la proportion d'agglomérats (toutes tailles confondues) par rapport à celle des particules de lit initial. Ce phénomène conduit alors à une augmentation du volume de la couche ségrégée et une diminution du volume de la couche fluidisée, alors constituée d'un mélange de particules de tailles variables (particules de lit initial, petits agglomérats, gros agglomérats) qui se déplacent selon le mouvement de circulation du solide. L'augmentation du volume de la couche ségrégée favorise par ailleurs la répartition hétérogène du gaz à travers la section de lit. Le bullage dans la couche devient alors plus localisé et la circulation du solide dans la phase dense tend à ralentir. Le mélange du solide dans la couche fluidisée se dégrade ainsi peu à peu.

Le phénomène de défluidisation progressive du lit par ségrégation s'accompagne d'une baisse graduelle de la perte de charge totale du lit fluidisé. Celle-ci provient de la diminution de la quantité de particules à l'état fluidisé, liée à la « perte » des particules qui sont piégées dans les gros agglomérats. La chute de pression à travers le lit résulte alors de la somme de la perte de charge du lit fixe (valeur inconnue), composé d'agglomérats ségrégés, et de la perte de charge du lit fluidisé, composé d'un mélange de particules de tailles variables. La coexistence d'un lit fixe aux propriétés aléatoires et d'un lit fluidisé, avec des emplacements de capteurs de pression fixes, empêche toute évaluation de la quantité de matière ségrégée à partir de la mesure de la perte de charge.

Finalement, la défluidisation totale du lit survient après l'apparition de renardage à travers la couche de solides. Celle-ci se traduit par une chute brutale et significative de la perte de charge à travers le lit fluidisé. La très mauvaise répartition du gaz à travers la couche ségrégée semble jouer un rôle prépondérant dans ce phénomène.

Lorsque la défluidisation totale du lit se produit, la proportion de gros agglomérats dans le lit est généralement faible (<20 % volumique de solide). Par comparaison au volume apparent de lit initial, le volume occupé par ces gros agglomérats est faible, de l'ordre de 20 à 30 % (en supposant un taux de vide moyen de l'empilement ε=0,3). Il apparait donc évident que les petits agglomérats jouent un rôle tout aussi important que les gros agglomérats voir plus, dans le processus de défluidisation. La proportion d'eau résiduelle dans le lit est toujours très similaire pour les différentes conditions étudiées, de l'ordre de 0,2 % volumique du matériau de lit (10 % volumique d'eau totale injectée). Cela semble impliquer que la quantité de petits agglomérats présents dans le lit à la défluidisation complète est toujours plus ou moins la même entre les essais. Cette proportion d'eau, bien qu'extrêmement faible, apparait suffisante pour former une pellicule d'eau, d'un volume équivalent à celui d'un pont liquide (~0,1µm^3), en surface de plus de 30 % volumique du matériau de lit, qui n'est pas piégé dans les gros agglomérats.

Il est intéressant de constater que bien que l'étude de la localisation de l'injecteur du liquide n'ait pas montré d'influence sur le comportement hydrodynamique, les conséquences hydrodynamiques auraient certainement été quelque peu différentes si celui-ci avait été situé au fond du lit à proximité des buses. L'injection du liquide aurait permis dans un premier temps de former des agglomérats mais très vite, la ségrégation des gros agglomérats à proximité du distributeur aurait certainement contribué à empêcher l'agglomération du lit de progresser (accumulation de l'eau dans la couche ségrégée). Toutefois, la représentativité de cette localisation en fond de lit, intéressante au plan scientifique, est discutable vis-à-vis de la fusion de cendres de biomasse dans une situation réaliste de fonctionnement industriel.

La modification du mouillage semble conduire à des modifications de l'hydrodynamique du lit. Bien que le phénomène de ségrégation du lit se produise, aucune défluidisation brutale par renardage de la couche n'a été observée lors des essais. Il est difficile d'expliquer cette différence au vue des informations disponibles. Des essais complémentaires sont nécessaires pour mieux comprendre l'influence de ce paramètre.

La défluidisation complète de la couche de lit survient pour une fraction volumique d'eau dans le lit très faible de l'ordre de quelques % volumique de matériau de lit. Cette quantité critique de liquide dépend dans une certaine mesure de la vitesse superficielle de gaz utilisée : l'élévation de la vitesse du gaz tend à augmenter légèrement ce volume d'eau. Entre $2U_{mf}$ et $4U_{mf}$, elle double et passe respectivement de 2-3 % à 4-5 % volumique de solide. A $4U_{mf}$, la proportion d'agglomérats (gros, petits) est ainsi supérieure à celle retrouvée à $2U_{mf}$. Cette différence peut s'expliquer par le fait qu'une augmentation de la vitesse superficielle du gaz de fluidisation permet de maintenir à l'état fluidisé des particules de plus en plus grosses, tant que leur vitesse minimale de fluidisation reste en dessous de la vitesse du gaz de fluidisation. Une quantité plus importante d'agglomérats, et donc de liquide, pourrait ainsi être tolérée par le lit. Par ailleurs, le mouillage ne semble pas avoir d'influence sur ces résultats.

Conclusion

Les essais en matériaux simulants permettent de reproduire de manière simplifiée le phénomène d'agglomération du lit en utilisant de l'eau et un lit de verre, et d'en étudier les conséquences hydrodynamiques. Ces essais ont permis de montrer les comportements suivants :

- La quantité de liquide dans le lit joue un rôle fondamental dans le processus de défluidisation. Il existe une quantité critique de liquide mesurable pour laquelle la défluidisation complète du lit se produit. Celle-ci est très faible, de l'ordre de quelques % volumiques de solide. Cette quantité tend à augmenter légèrement aux fortes vitesses superficielles de fluidisation ;
- La ségrégation des agglomérats provoque des modifications complexes de l'écoulement hydrodynamique (chemins préférentiels de circulation du gaz) à l'origine de la dégradation du mélange de la couche fluidisée ;
- La couche fluidisée peut être constituée d'un mélange d'agglomérats et de particules de lit initial ;
- L'agglomération provoque une diminution du volume de la couche fluidisée.

Dans la suite, on analysera les phénomènes en matériaux réels à « chaud » et lors d'un essai de gazéification et on vérifiera la similitude des comportements avec les matériaux simulants à « froid ».

Chapitre 4. Résultats expérimentaux à haute température

Introduction

Ce chapitre présente dans un premier temps les résultats obtenus en matériaux réels à « chaud ». Les résultats obtenus lors de l'essai de gazéification à échelle pilote sont ensuite décrits.

1. Essais en matériaux réels

Cette première partie présente les résultats obtenus au cours des essais à « chaud » à haute température en matériaux réels (cendres de biomasse et matériau de lit) sur la maquette de lit fluidisé à haute température du laboratoire CEMHTI du CNRS Orléans. Après avoir présenté les différents paramètres étudiés, les résultats obtenus pour chacune des conditions étudiées sont ensuite successivement détaillés. Une synthèse des différents résultats est finalement donnée.

1.1. Plan d'expérience

Comme pour les expérimentations avec les matériaux simulants au chapitre 3, l'effet de différents paramètres a été étudié afin d'analyser l'influence de chacun d'entre eux sur la phénoménologie et sur l'hydrodynamique de la couche fluidisée à « chaud ». Les essais ont été réalisés à une vitesse superficielle de fluidisation modérée ($U_g=2U_{mf}\approx30$ cm/s). L'ensemble des essais a été effectué avec un lit de faible rapport de forme (H/D=0,6) en raison des contraintes imposées par le faible diamètre du dispositif. Comme expliqué au chapitre 2, un H/D≥1 pourrait conduire à un régime de pistonnage (diamètre des bulles équivalent au diamètre du réacteur). Les masses de cendres et de lit sont constantes pour chaque essai. Comparée à la masse du matériau de lit, la masse de cendres est très faible (0,4 % massique de lit) afin d'éviter une agglomération trop massive. A titre indicatif, en supposant que l'ensemble des cendres puissent former une phase liquide, la fraction volumique de liquide équivalente dans le lit serait d'environ 0,6 % volumique de matériau de lit (avec une masse volumique estimée à 2000 kg/m^3 comme discuté au chapitre 1).

Les paramètres analysés sont les suivants :

- La proportion de liquide : ce paramètre a été étudié en faisant varier la température opératoire du lit. Deux températures ont été considérées : 750°C et 850°C. Ces températures ont été sélectionnées d'après l'estimation des caractéristiques de fusibilité des cendres de paille de blé (voir chapitre 2) de sorte à avoir une évolution significativement différente de la proportion de liquide ;
- Le temps de séjour des cendres dans la couche fluidisée, ou durée de fluidisation : étude de l'influence de ce paramètre sur les mécanismes d'agglomération (mouillage, ponts liquides) et sur les propriétés du liquide (évolution de la composition chimique) en lien avec l'hydrodynamique ;
- La nature du gaz de fluidisation : air (atmosphère oxydante) et azote (atmosphère neutre) : étude de l'influence de l'atmosphère sur les mécanismes d'agglomération (mouillage, ponts liquides) et sur les propriétés du liquide (évolution de la composition chimique) en lien avec l'hydrodynamique ;
- L'utilisation d'additifs minéraux anti-agglomération employés à échelle industrielle avec l'usage de dolomie et de kaolin : étude de l'influence des additifs sur le phénomène d'agglomération à l'échelle du lit. Pour rappel, la dolomie ($CaMg(CO_3)_2$) diminue l'aptitude du liquide à coller aux particules de lit (limitation physique du mouillage) tandis que le kaolin ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) empêche la formation de liquide en formant des composés solides réfractaires (voir chapitre 1, §5.2). Leur composition chimique ainsi que leur propriétés physiques sont données en annexe (voir Annexe G)
- La méthode de mélange des cendres au lit fluidisé, la possibilité d'introduction des cendres directement dans la couche fluidisée a été expérimentée : étude de l'influence de la méthode de mélange sur la phénoménologie observée.

Un récapitulatif des essais réalisés est disponible dans le tableau suivant (Tableau 26). L'influence des différents paramètres est comparée à un essai de référence réalisé à 850°C sous air pour une durée de fluidisation de 60 min.

Paramètre	H/D	m_S(g)	$m_{cendres}$ (g)	Gaz de fluidisation	U_g (cm/s)	U_g/U_{mf}	Température (°C)	Temps de séjour (min)	Ajout des cendres	Additif	$m_{additif}$ (g)	Commentaire
Référence	0,7	80	0,3	Air	30	2	850	60	Lit fixe	-	-	
Proportion de liquide	0,7	80	0,3	Air	30	2	750	60	Lit fixe	-	-	
Méthode de mélange des cendres	0,7	80	0,3	Air	30	2	850	60	Lit fluidisé	-	-	
Atmosphère	0,7	80	0,3	N2	30	2	750	60	Lit fixe	-	-	
Temps de séjour	0,7	80	0,3	Air	30	2	850	120	Lit fixe	-	-	
								180				
Additifs	0,7	80	0,3	Air	30	2	750	30	Lit fixe	Dolomie $(CaMg)(CO_3)_2)$	0,3	Limitation du mouillage solide/liquide
										Kaolin $(KAlSiO_4)$	0,3	Suppression de la phase liquide

Tableau 26. Grille des essais à « chaud » avec : H/D, ratio d'aspect du lit ; m_S, la masse de matériau de lit ; $m_{cendres}$, la masse de cendres ; U_g la vitesse superficielle du gaz de fluidisation ; U_g/U_{mf} le ratio entre la vitesse superficielle du gaz de fluidisation U_g et la vitesse minimale de fluidisation Umf et $m_{additif}$, la masse d'additifs.

1.2. Conséquences de la fusion des cendres sur le comportement hydrodynamique

L'influence de la quantité de liquide sur le comportement hydrodynamique du lit (variation de la température opératoire sur la quantité de liquide formée), ainsi que l'effet des conditions opératoires (atmosphère, temps de séjour, protocole d'introduction des cendres) et des additifs anti-agglomération (dolomie, kaolin) sont successivement décrits. L'ensemble des essais a été réalisé avec un lit de faible rapport de forme (H/D=0,6) fluidisé à une vitesse superficielle de gaz de fluidisation modérée ($U_g \approx 2U_{mf}$). Pour rappel, la masse de cendres et de SiC sont fixes pour tous les essais. De l'air est utilisé comme gaz de fluidisation sauf contradiction.

1.2.1. Influence de la quantité de liquide

L'influence de la proportion des cendres liquides sur le comportement hydrodynamique du lit a été examinée en faisant varier la température opératoire. Deux essais ont été réalisés à deux températures distinctes de manière à observer une augmentation de la quantité de liquide : à 750°C et 850°C. Pour chaque essai, la durée de fluidisation est de 60 min.

L'augmentation de la quantité de liquide dans le lit (et donc de la température) conduit à une forte dégradation du comportement hydrodynamique avec la formation d'agglomérats dans la couche fluidisée. Les figures suivantes représentent respectivement l'évolution temporelle de la perte de charge du lit fluidisé (ΔP_{LF}) en l'absence de liquide (Figure 57a) et en présence de liquide à 750°C et 850°C (Figure 57b). Les pertes de charge sont normalisées par rapport à la perte de charge théorique du lit fluidisé ΔP_∞, calculée à l'aide de la relation (6) présentée au chapitre 1 (§2.2.2). L'incertitude significative associée aux mesures de perte de charge provient principalement de l'incertitude associée à la régulation du débit gazeux (incertitude sur la perte de charge du fritté) ainsi qu'à la faible quantité de matériau de lit fluidisé.

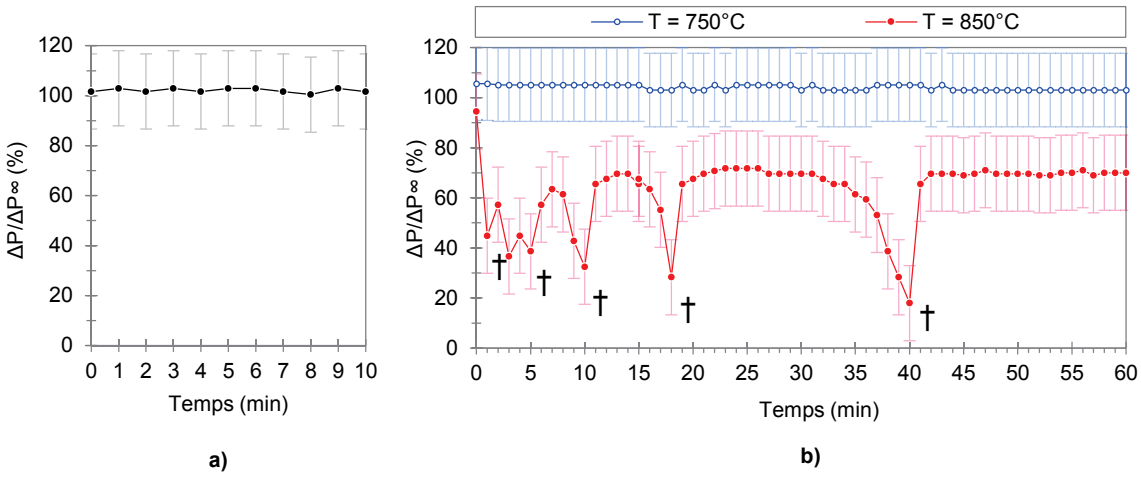


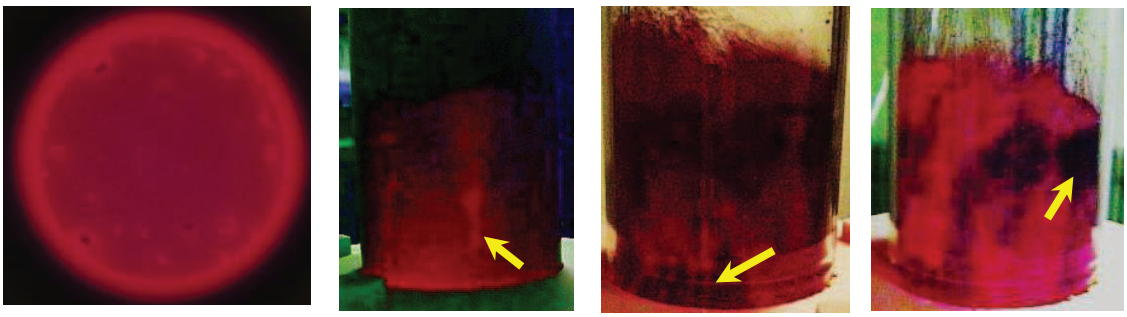
Figure 57. Evolution de la perte de charge du lit fluidisé au cours du temps : a) sans cendres à 850°C, b) avec cendres (0,4 % massique de lit) à 750°C et 850°C († : mélange manuel du lit à l'aide d'une tige métallique, cette opération est réalisée lorsque la défluidisation complète du lit est visuellement observée)

En l'absence de liquide, la couche est bien fluidisée. La perte de charge à travers le lit fluidisé est stable et égale à la perte de charge théorique (Figure 57a). Le bullage est homogène à la surface libre du lit. En raison du faible rapport de forme H/D et de la vitesse superficielle de gaz modérée, la circulation du solide en phase dense forme un vortex avec une circulation préférentielle ascendante en paroi et descendante au niveau de l'axe du lit.

A 750°C, la présence de nombreux petits agglomérats est observée dans la couche fluidisée. Ceux-ci sont constitués de quelques particules. Ils se déplacent selon les mouvements de circulation du solide sans provoquer de perturbation de l'hydrodynamique. La couche est bien fluidisée et aucune variation de la perte de charge du lit n'est constatée durant l'essai (Figure 57b) : celle-ci reste stable sur 60 min.

A 850°C, une dégradation sévère de l'hydrodynamique, caractérisée par une agglomération massive du lit, est constatée (Figure 57b). A cette température, il est possible de distinguer les phénomènes suivants :

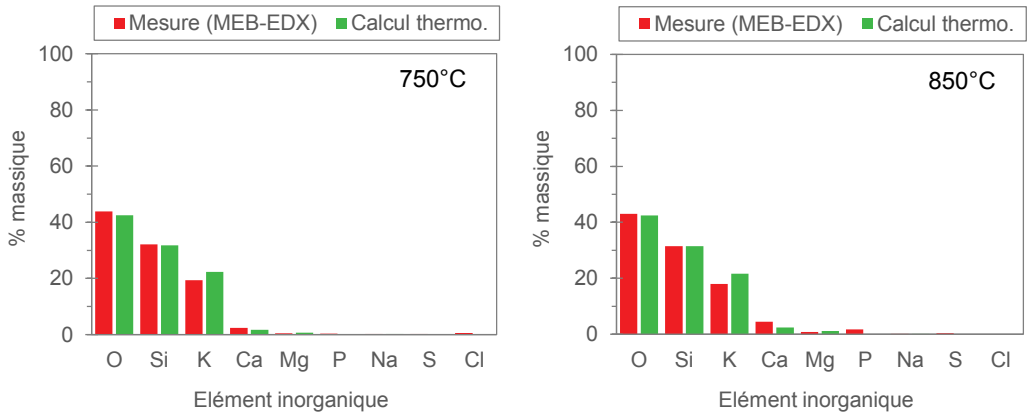
- La défluidisation complète et brutale de la couche de solide survient presque immédiatement après l'ajout des cendres. L'apparition de renardage, observé à la surface libre du lit ainsi qu'en paroi du réacteur (Figure 58a & b) entraine une chute brutale de la perte de charge du lit fluidisé. Le mélange du lit avec une tige métallique permet de rétablir artificiellement la fluidisation du lit pendant une courte durée (quelques secondes à la minute) avant que la couche ne se défluidise brutalement et qu'un renardage soit à nouveau observé. Lorsque la fluidisation est rétablie, la couche fluidisée contient une quantité importante d'agglomérats de tailles variables. Le sondage du lit à l'aide d'une tige métallique met en évidence qu'une partie de ces agglomérats se trouve ségrégée au-dessus du distributeur. Ce phénomène est observé durant les premières minutes de l'essai ($t<10$ min) ;
- Les mélanges successifs du lit tendent à augmenter la durée de fluidisation jusqu'à atteindre un second type de comportement ($t>10$ min). Celui-ci est caractérisé par une ségrégation progressive au cours du temps d'une partie des agglomérats à proximité du distributeur de gaz. Ce phénomène, mis en évidence par le sondage régulier du lit, s'accompagne d'une diminution progressive de la perte de charge du lit fluidisé. L'amoncellement des agglomérats provoque la formation d'un lit fixe en dessous du lit fluidisé dont la hauteur croît dans le temps (estimation quantitative cependant difficile). L'observation de la couche ségrégée en paroi indique que le gaz tend à y circuler préférentiellement sous la forme de canaux (renardage) de faibles diamètres (quelques millimètres) (Figure 58c). Ce phénomène indique que le gaz circule difficilement à travers la couche ségrégée (perte de charge élevée). Dans le même temps, le reste de la couche demeure à l'état fluidisé. Des prélèvements réalisés dans la section fluidisée démontrent qu'elle contient une quantité importante de petits agglomérats composés de plusieurs particules. A terme, le phénomène de ségrégation s'accélère et aboutit à la défluidisation partielle puis à la défluidisation complète de la couche. La perte de charge du lit chute plus rapidement au cours du temps durant cette période (ex : à $t=16$ min ou $t=40$ min). La défluidisation partielle du lit se traduit par la coexistence de zones fluidisées et non fluidisées, signe que la répartition du gaz à travers la section de lit est de plus en plus hétérogène. Lorsque la couche est entièrement défluidisée, il est parfois possible d'observer la présence de « jets » de solide ou de petits agglomérats en surface du lit. Le mélange de la couche après défluidisation complète permet de rétablir artificiellement la fluidisation pour une certaine durée (quelques minutes à plusieurs dizaines de minutes) avant que ce phénomène ne se répète de nouveau. Sans mélange et sans faire varier la vitesse superficielle du gaz de fluidisation, la couche reste entièrement défluidisée ;
- Le mélange manuel du lit après défluidisation ne permet pas à la perte de charge de se rétablir à la valeur initiale et théorique de la perte de charge du lit fluidisé. (Figure 58d). Cet écart pourrait également provenir de la présence de plusieurs gros agglomérats qui, malgré le mélange du lit, restent immobiles au-dessus du distributeur et contribuent à diminuer la quantité de matériau de lit disponible pour la fluidisation ;
- A la fin de l'essai et après refroidissement, le lit forme généralement un monobloc qui s'effrite très facilement au toucher.



a) b) c) d)

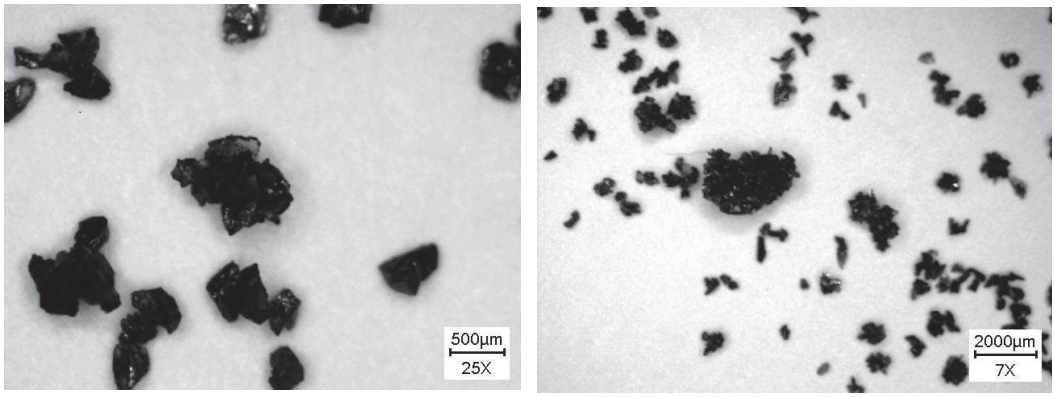
Figure 58. Photographies du lit fluidisé : a) Renardage en surface, b) Renardage en paroi, c) Couche ségrégée avec présence de renardage, d) Particules de lit collées en paroi du réacteur. Ces observations ont été réalisées pour une température opératoire de 850°C avec de l'air comme gaz de fluidisation (H/D=0,6, $U_g \approx 2U_{mf}$, $m_{cendres}$=0,3g).

L'examen des lits confirme la formation d'une phase liquide oxyde de type K-Ca-silicates liquides (riche en Si, K) provenant des cendres, et de même composition chimique aux deux températures d'essai étudiées (Figure 59). Les mesures ont été réalisées par microanalyse chimique élémentaire de la surface de l'échantillon par la méthode EDX (Energy Dispersive X-ray). A chaque fois, plusieurs pointés sont réalisés (>5) dans diverses zones d'observation de manière à évaluer une composition chimique moyenne du liquide. La composition du liquide, riche en silicium, suggère que ce liquide est très visqueux aux températures considérées. Le mélange de ce liquide aux grains de SiC fluidisés engendre la formation d'agglomérats de tailles variables, entrainant une évolution de la granulométrie initiale du lit vers des particules de plus grands diamètres (Figure 60). On remarque qu'il coexiste des agglomérats de tailles très différentes. L'observation de leur morphologie révèle que la présence du liquide conduit au bon mouillage des grains de SiC (θ<30°, mesuré par analyse d'image à partir de coupe transversale d'agglomérats) et à la création de ponts liquides inter-particulaires quelle que soit la taille de l'agglomérat observé (Figure 61). Aucun phénomène d'interactions physico-chimiques entre le SiC et la phase de liquide oxyde n'est constaté. Sur ces photographies, la phase de couleur très claire (blanc) correspond au liquide « solidifié » tandis que la phase de couleur plus foncée (gris) correspond aux grains de SiC. La phase continue de couleur noire correspond à la résine d'enrobage de l'échantillon. L'aspect hétérogène du liquide « solidifié » peut s'expliquer par la présence d'une multitude de bulles de gaz piégées dans le liquide, vraisemblablement à cause de sa viscosité importante. Cet aspect pourrait également être une conséquence de la préparation des échantillons par polissage, à l'origine d'une dégradation significative de la microstructure, très fragile à température ambiante.



a) b)

Figure 59. Composition chimique de la phase liquide obtenue par mesure MEB-EDX (moyenne de plusieurs zones EDX) et par calculs thermodynamiques : a) 750°C, b) 850°C



a) b)

Figure 60. Photographies d'agglomérats observés à la loupe binoculaire : a) petits agglomérats de quelques particules, b) petits agglomérats de quelques particules et gros agglomérats millimétriques

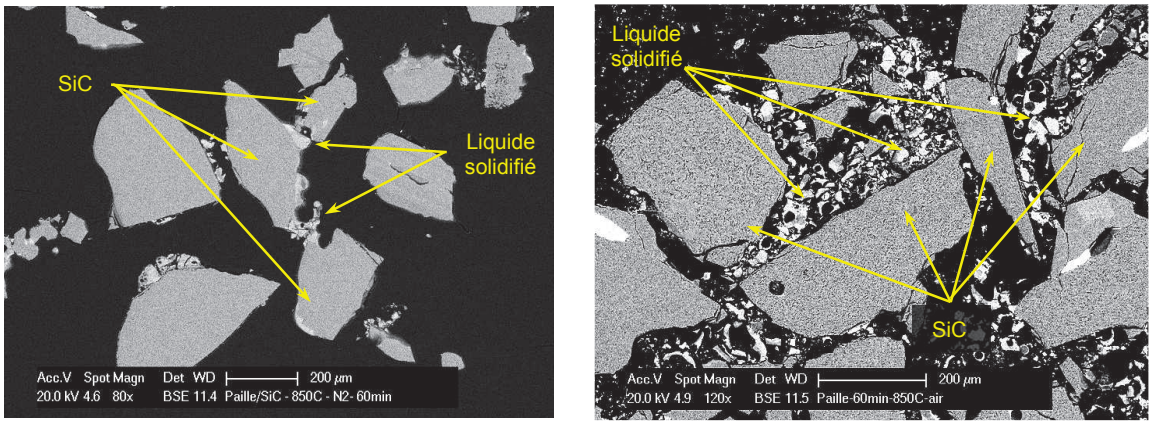


Figure 61. Photographies d'agglomérats observés en coupe transversale par MEB issus des essais en matériaux réels à « chaud » (fusion des cendres de paille de blé dans un lit de SiC). Observations réalisées en contraste de phase chimique.

Les taux d'agglomération du lit mesurés après les essais montrent une différence significative entre les deux températures étudiées. Il est de l'ordre de 1 % massique de matériau de lit à 750°C contre environ 20 % massique à 850°C (Tableau 27). Cette différence suggère que la quantité de liquide est très différente entre les deux températures. A 750°C, le taux d'agglomération pourrait néanmoins être légèrement supérieur en raison de la très grande friabilité des agglomérats.

Essai	Température (°C)	Taux d'agglomération (% massique de lit)
E6	750	1
E4	850	21
E8	850	23

Tableau 27. Taux d'agglomération en fonction de la température d'essai

En raison de l'impossibilité de connaitre la quantité de liquide réellement formée à partir des cendres au cours de ces essais, celle-ci a été estimée par calculs à l'équilibre thermodynamique dans des conditions représentatives des essais de fluidisation. Les calculs ont été réalisés en tenant compte de la composition chimique et de la quantité de cendres utilisées ainsi que de la composition et du volume total d'air « vus » par le lit au cours des essais (~480 Nl). La figure suivante représente l'évolution de la fraction de liquide

calculée à l'équilibre thermodynamique dans ces conditions en fonction de la température (600-1000°C) (Figure 62). La température de solidus calculée est de 690°C.

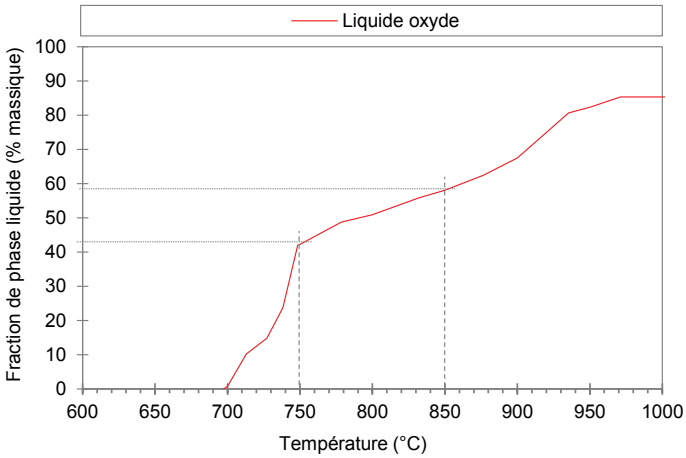


Figure 62. Evolution de la fraction de phase liquide oxyde en fonction de la température calculée à l'équilibre thermodynamique dans des conditions représentatives des essais à « chaud » (en %massique)

L'existence d'une phase liquide oxyde de type silicate de potassium liquide (riche en Si, K) est prédite par les calculs aux deux températures considérées, en accord avec les observations expérimentales. La composition chimique aux températures étudiées est également en accord avec celles mesurées expérimentalement et présentées précédemment (Figure 59). La fraction massique de liquide estimée à 750°C est de 42 % massique tandis qu'à 850°C, elle est plus grande d'environ 20 % massique (58 % massique). Les fractions volumiques de liquide[†] calculées dans le lit à 750°C et 850°C sont respectivement égales à 0,2 et 0,3 % volumique de matériau de lit. La différence de quantité de liquide prédite aux deux températures est ainsi relativement faible en raison de la faible masse de cendres utilisée.

Bien qu'on puisse accorder une bonne confiance aux calculs thermodynamiques (comme discuté au chapitre 2, §2.1.1.3), ces prédictions apparaissent en désaccord avec les taux d'agglomération mesurés à chaque température, qui tendent en effet à suggérer que la quantité de liquide formée à 750°C est très inférieure à celle formée à 850°C. Ce désaccord pourrait s'expliquer par un envol important des cendres, notamment à 750°C, à l'origine d'une diminution de la quantité de liquide de manière aléatoire mais non négligeable puisque que la quantité de cendres utilisée lors des essais est très faible (0,3 g). D'autres explications sont également possibles telles que :

- La présence d'autres phénomènes difficiles à observer (collage d'une partie des cendres en paroi du réacteur…)
- Un effet de seuil de la quantité de liquide, c'est-à-dire qu'une quantité de liquide minimale pourrait être requise pour que les particules de lit puissent s'agglomérer ;
- Une évolution de la viscosité du liquide avec la température : cette hypothèse est toutefois peu probable car comme discuté au chapitre 1, la viscosité des silicates liquides varie peu entre 700 et 1000°C ;
- L'évolution de la mouillabilité des grains de lit par le liquide avec la température : cette hypothèse est elle aussi peu probable car l'énergie de surface liquide/vapeur est vraisemblablement similaire aux deux températures étudiées (composition chimique du liquide identique). Par ailleurs, l'angle de contact liquide/solide estimé d'après l'analyse des agglomérats au MEB indique que celui-ci est similaire entre 750°C et 850°C, et est de l'ordre de 30°.

[†] Les fractions volumiques ont été obtenues en estimant la masse volumique du liquide à l'aide du modèle de (Bottinga, 1970) (liquide oxyde de type silicate) et de la composition chimique du liquide calculée à l'équilibre thermodynamique.

De manière plus générale et indépendamment du type d'essai réalisé, une incertitude pourrait également provenir de la présence d'une quantité significative de particules de joint céramique (utilisé pour assurer l'étanchéité autour du fritté) parmi les matériaux de lit. Ces particules, riches en Ca et P, pourraient interagir avec les cendres et contribuer à diminuer la quantité de liquide de manière non maîtrisée. Cette éventualité, dont la survenue est confirmée par les calculs thermodynamiques, n'est cependant pas vérifiable expérimentalement. Néanmoins, la présence d'une quantité significative de ces particules riches en Ca et P a été constatée lors de l'analyse de la morphologie des agglomérats par MEB-EDX.

La répétabilité des phénomènes observés a été analysée en comparant les résultats obtenus à 850°C avec d'autres essais réalisés dans les mêmes conditions. La comparaison de l'évolution de la perte de charge du lit fluidisé pour deux de ces essais est disponible en annexe (voir annexe H). D'une manière générale, malgré les nombreuses incertitudes énoncées précédemment, la répétabilité s'avère correcte. Le comportement général de la couche est retrouvé avec la succession des deux comportements décrits précédemment même si les « aléas » ne sont pas toujours positionnés aux mêmes instants. Le taux d'agglomération est lui aussi similaire, de l'ordre de 20 % massique de matériau de lit (Tableau 27).

1.2.2. Influence de la procédure de mélange des cendres

Une tentative d'introduction des cendres directement dans le lit en régime fluidisé a été effectuée afin d'évaluer l'influence de la procédure de mélange des cendres sur le comportement hydrodynamique précédemment décrit à 850°C (chapitre 4, § 1.2.1). Cet essai a été réalisé dans des conditions opératoires similaires à celles utilisées auparavant (850°C, durée de 60 min). Le protocole associé à cette procédure de mélange est décrit au chapitre 2 précédent (§2.3).

Une première tentative a conduit à un bouchage immédiat du tube avant même que le mélange de cendres et de SiC n'atteigne le lit fluidisé. Ce problème provient du très faible diamètre intérieur du tube utilisé (Ø=5 mm) ainsi que de son extrémité immergée dans le lit qui est à la température du lit. De fait, si la quantité des cendres introduites avec le SiC est trop importante, les cendres peuvent fondre et conduire à la formation d'un bouchon avant même d'atteindre le lit. Pour cette raison, une seconde tentative a été réalisée avec une masse de cendres deux fois moins importante (0,2 % massique de lit au lieu de 0,4 % massique de lit). Cette fois, aucun problème de bouchage ou de collage significatif de cendres à l'intérieur du tube n'a été observé. Un très faible envol des cendres a été constaté lors de l'introduction des cendres dans le lit.

Bien que la quantité de cendres soit deux fois moins importante, le mélange des cendres au lit en régime fluidisé aboutit au même comportement hydrodynamique que celui précédemment observé avec une introduction des cendres en régime fixe (sans gaz) (chapitre 4, § 1.2.1). La couche est massivement agglomérée. La figure suivante représente l'évolution de la perte de charge du lit au cours de l'essai (Figure 63). On constate une défluidisation complète du lit avec l'apparition de renardage à travers la couche immédiatement après l'introduction des cendres dans le lit. Les mélanges forcés successifs du lit à l'aide d'une tige métallique conduisent ensuite peu à peu à la défluidisation progressive du lit par ségrégation des agglomérats au fond du réacteur.

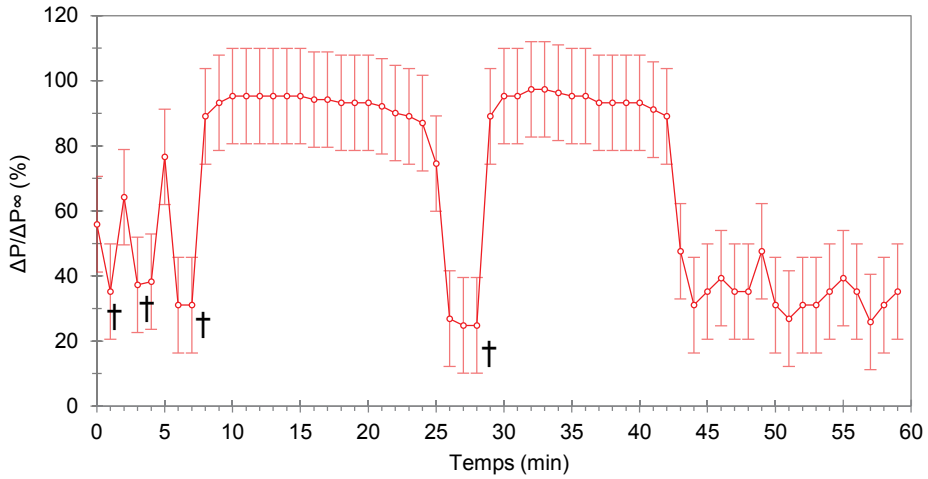


Figure 63. Evolution de la perte de charge du lit fluidisé après introduction des cendres (0,2 %massique de lit) en régime fluidisé à 850°C († : mélange manuel du lit à l'aide d'une tige métallique)

L'absence de modification du comportement hydrodynamique liée au changement de protocole d'introduction des cendres semble indiquer que les phénomènes observés sont fortement influencés par le faible diamètre du lit et par le faible rapport de forme utilisé et qu'il suffit d'une très faible quantité de liquide pour favoriser la défluidisation.

Le taux d'agglomération mesuré lors de cet essai, égal à 10 % massique de matériau de lit, est deux fois moins important que celui précédemment mesuré (Tableau 28). Cela semble cohérent avec la réduction de la moitié de la masse de cendres qui implique une diminution équivalente de la quantité de liquide formée.

Essai	Masse de cendres (%massique de lit)	Protocole	Taux d'agglomération (%massique de lit)
E4	0,4	Lit fixe	21
E12	0,2	Lit fluidisé	10

Tableau 28. Taux d'agglomération en fonction du protocole d'introduction des cendres à 850°C

1.2.3. Influence du temps de séjour

L'influence du temps de séjour sur le comportement hydrodynamique a été étudiée à 850°C. Les durées suivantes ont été examinées : 60 min, 120 min et 180 min.

Ce paramètre n'a pas d'influence notable sur le comportement hydrodynamique du lit ni même sur le mécanisme d'agglomération des particules de lit. Les observations sont les mêmes que celles précédemment décrites pour une durée de 60 min à 850°C (chapitre 4, § 1.2.1). La figure suivante montre l'évolution de la perte de charge du lit fluidisé pour un temps de séjour de 180 min (Figure 64). L'unique différence constatée est qu'après un certain nombre de mélanges manuels successifs, la défluidisation complète de la couche n'est plus atteinte. A la place, une défluidisation partielle du lit est observée. Celle-ci est caractérisée par la coexistence de zones fluidisées et non fluidisées, cohérente avec une perte de charge plus faible.

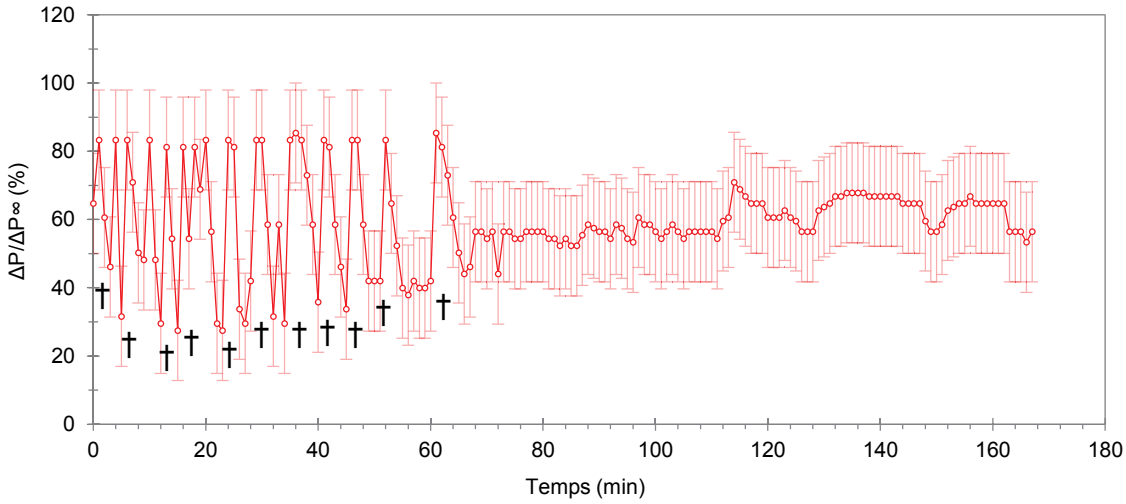


Figure 64. Evolution de la perte de charge du lit fluidisé pour un temps de séjour de 180 min à 850°C († : mélange manuel du lit)

Les taux d'agglomération mesurés pour chaque temps de séjour sont présentés dans le Tableau 29. Ils sont très similaires pour les durées supérieures à 60 min, de l'ordre de 20 %massique de lit. Malgré une incertitude de mesure non négligeable, il semble que le taux d'agglomération tend à faiblement augmenter avec le temps de séjour. Ceci pourrait provenir du nombre de mélanges manuels du lit plus importants, conduisant ainsi à mieux répartir le liquide dans le lit.

Essai	Temps de séjour (min)	Taux d'agglomération (% massique de lit)
E4	60	21
E8	120	26
E5	180	30

Tableau 29. Taux d'agglomération en fonction du temps de séjour à 850°C

Par ailleurs, le temps de séjour n'a pas d'influence notable sur la composition chimique de la phase liquide formée à partir des cendres. La figure suivante compare la composition du liquide mesurée pour des temps de séjour respectifs de 60 et 180 min (Figure 65). Elles sont toutes les deux très similaires ce qui indique que la volatilisation des éléments inorganiques, en particulier celle des alcalins qui est l'élément le plus volatil contenu dans le liquide, est très faible. Dans le cas du potassium, sa teneur après 60 min est de 18 % massique contre 16 % massique après 180 min. Cette observation est en accord avec les calculs thermodynamiques où l'augmentation du volume total d'air « vu » par le lit (de 480 Nl pour 60 min à 1140 Nl pour 180 min) n'entraine pas de modification de la composition chimique du liquide prédite en température, ni même de la masse de liquide, en raison des très faibles valeurs des pressions partielles de ces espèces en équilibre avec les espèces oxydées en phase condensée à ces températures. On observe malgré tout une différence de la teneur en alcalins, qui est plus élevée dans les calculs thermodynamiques que celle mesurée.

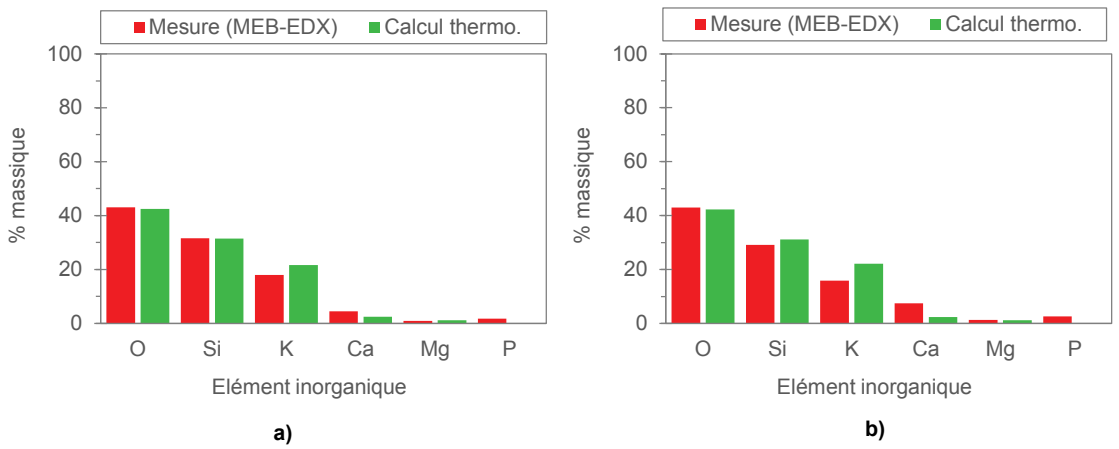


Figure 65. Composition chimique de la phase liquide obtenue par mesure MEB-EDX (moyenne de plusieurs zones EDX) et par calculs thermodynamiques pour différents temps de séjour : a) 60 min, b) 180 min

1.2.4. Influence de l'atmosphère

L'influence de l'atmosphère sur le comportement hydrodynamique du lit a été étudiée en remplaçant l'air (atmosphère oxydante) par de l'azote (atmosphère neutre). Cet essai a été réalisé à 850°C pendant 60 min.

Le comportement hydrodynamique observé est différent de celui précédemment décrit sous atmosphère oxydante (chapitre 4, § 1.2.1). La figure suivante représente l'évolution de la perte de charge du lit fluidisé en atmosphère neutre (Figure 66). Immédiatement après l'introduction des cendres et leur mélange (t=0 min), on constate que la perte de charge du lit fluidisé est légèrement inférieure à la perte de charge théorique. Le sondage du lit à l'aide d'une tige métallique met en évidence qu'une faible quantité d'agglomérats se trouve ségrégée au-dessus du distributeur de gaz. Leur amoncellement n'est pas uniforme sur la section du lit. Des prélèvements in-situ du lit montrent que le reste de la couche fluidisée contient une quantité importante de petits agglomérats composés de plusieurs particules de lit. Après 10 min, on observe une diminution très lente de la perte de charge du lit. Celle-ci tend à s'accélérer après 40 min. En parallèle, la couche d'agglomérats ségrégés au-dessus du distributeur augmente progressivement, avec une nette accélération après 40 min, jusqu'à provoquer une défluidisation partielle du lit (observée en surface) suivi peu de temps après par la défluidisation complète du lit. La présence de nombreux renardages à travers la couche ségrégée est alors observable en paroi du réacteur.

L'examen des agglomérats formés sous azote montre que le changement d'atmosphère n'a pas d'influence sur le mécanisme d'agglomération précédemment décrit sous air (chapitre 4, §1.2.1), ni même sur la composition chimique de la phase liquide. Aucune interaction physico-chimique entre les cendres et le SiC n'a en outre été observée. La figure suivante compare la composition du liquide mesurée pour les deux atmosphères (Figure 67).

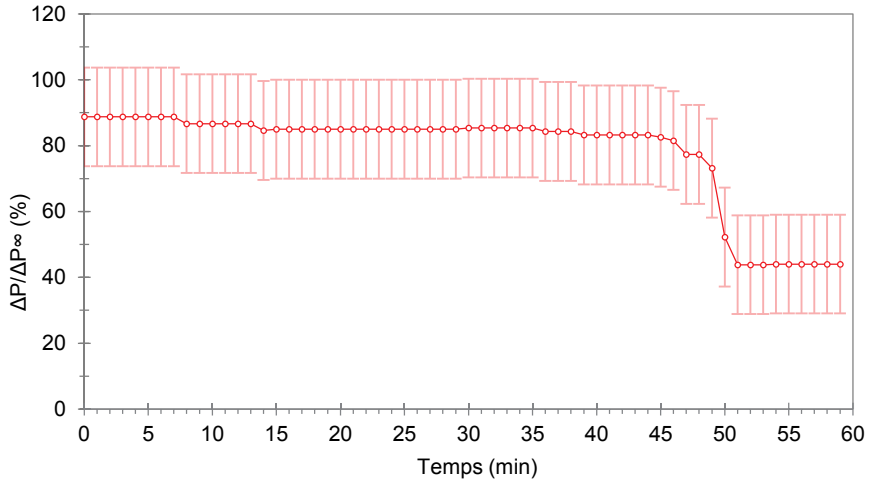


Figure 66. Evolution de la perte de charge du lit fluidisé sous atmosphère neutre à 850°C

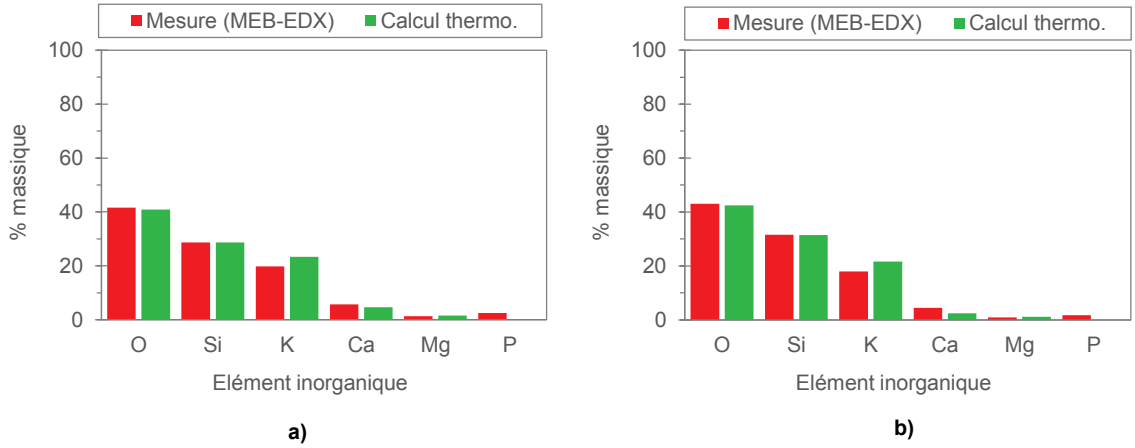


Figure 67. Composition chimique de la phase liquide obtenue par mesure MEB-EDX (moyenne de plusieurs zones EDX) et par calculs thermodynamiques en fonction de l'atmosphère : a) neutre (azote), b) oxydante (air)

Le taux d'agglomération mesuré pour cet essai est très proche de celui mesuré sous air. Il est de 18 % massique de matériau de lit (Tableau 30). Ce résultat suggère que la quantité de liquide formée en atmosphère neutre est très similaire à celle formée en atmosphère oxydante.

Essai	Atmosphère	Taux d'agglomération (%massique de lit)
E4	Air	21
E17	Azote	18

Tableau 30. Taux d'agglomération en fonction de la nature de l'atmosphère à 850°C

Les résultats de calculs thermodynamiques montrent un accord partiel avec les observations expérimentales. L'existence d'une phase liquide de même nature et de même composition chimique est bien prédite à la température de l'essai (850°C) (Figure 67). Néanmoins, le changement d'atmosphère provoque une élévation de la température de solidus des cendres (750°C sous azote au lieu de 690°C sous air). En conséquence, la fraction de liquide à 850°C est ainsi plus faible que celle prédite sous air (37,5 % massique au lieu de 62 % massique). En raison de la faible quantité de cendres utilisée lors des essais, il est difficile de dire si la quantité de liquide formée est réellement plus faible que celle prédite à l'équilibre. Les taux d'agglomération suggèrent néanmoins que la quantité de liquide est similaire entre les deux atmosphères.

Malgré la différence d'atmosphère, le comportement final est peu différent de celui sous air : la fusion des cendres provoque la défluidisation progressive de la couche par ségrégation des agglomérats jusqu'à atteindre une défluidisation totale du lit. La différence de comportement en début d'essai pourrait s'expliquer par :

- Un problème associé au mélange initial des cendres dans la couche fluidisée (effet système) mais dont les conséquences restent inexpliquées ;
- Une cinétique de formation de la phase liquide plus lente sous atmosphère neutre que sous atmosphère oxydante.

La seconde hypothèse impliquerait toutefois qu'avant de fondre, les particules de cendres solides restent piégées au sein de la couche fluidisée et ce, malgré leur vitesse d'entrainement très inférieure à celle de la vitesse superficielle de gaz utilisée (voir chapitre 2, §2.1.1.4). Cette seconde hypothèse semble de fait très peu probable. Un problème de mélange des cendres est par conséquent privilégié. Il est à noter que les propriétés physiques de l'air ou de l'azote en température (masse volumique, viscosité dynamique, conductivité thermique…) sont très similaires.

1.2.5. Influence des additifs

L'effet de deux types d'additifs anti-agglomération (dolomie, kaolin) sur le comportement hydrodynamique du lit ont été évalués à 850°C pendant 60 min. Ces additifs se présentent sous la forme de poudres fines dont la granulométrie est similaire à celle des particules de cendres (<100 µm). Dans chacun des cas, une masse d'additifs équivalente à la masse de cendres utilisée a été préalablement mélangée aux cendres (0,3 g soit 0,4 % massique de lit). Il est à noter que, comme pour les cendres, les particules d'additifs peuvent être entrainées hors du lit par le flux gazeux.

1.2.5.1. Dolomie ($(CaMg(CO_3)_2)$)

L'ajout de dolomie au lit conduit à un comportement hydrodynamique différent de celui précédemment décrit sans additif (chapitre 4, §1.2.1). La figure suivante représente l'évolution de la perte de charge du lit fluidisé en fonction du temps (Figure 68). Immédiatement après l'introduction des cendres et leur mélange (t=0 min), on constate que la perte de charge du lit fluidisé est légèrement inférieure à la perte de charge théorique. Une faible quantité d'agglomérats se trouve donc ségrégée au-dessus du distributeur de gaz. Le sondage du lit à l'aide d'une tige métallique met en évidence que leur amoncellement n'est pas uniforme sur la section du lit. Des prélèvements effectués dans la couche fluidisée montrent que celle-ci contient une quantité importante de petits agglomérats composés de plusieurs particules de lit. La perte de charge diminue ensuite de manière régulière au cours du temps. En parallèle, la quantité d'agglomérats ségrégés au-dessus du distributeur augmente. Leur accumulation forme un lit fixe sur la quasi-totalité de la section du lit et dont la hauteur croît avec le temps. A terme, le phénomène de ségrégation aboutit à la défluidisation partielle du lit (t=57 min) puis à la défluidisation complète de la couche avec l'apparition de renardage observable en surface (t=59 min).

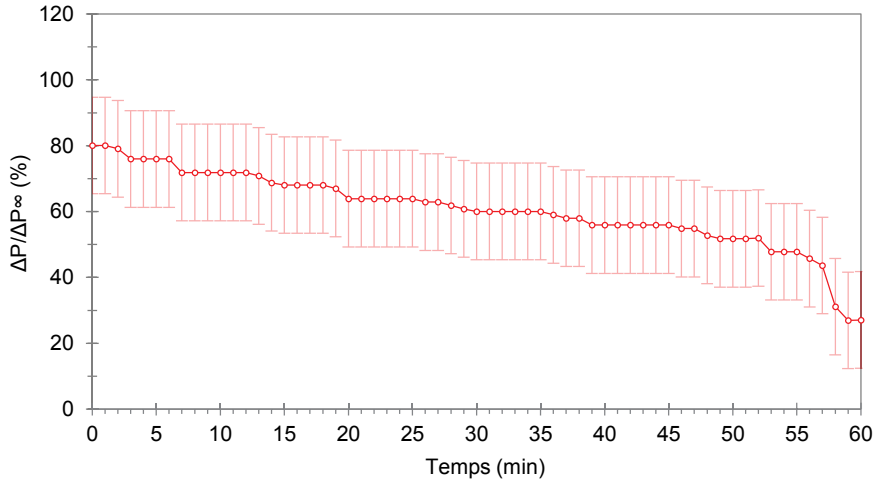


Figure 68. Evolution de la perte de charge du lit fluidisé en présence de dolomie à 850°C

L'examen des agglomérats confirme la formation d'une phase liquide oxyde visqueuse de type K-Ca-silicate, de même composition chimique que celle mesurée en l'absence de dolomie (Figure 69). Le mécanisme d'agglomération observé ici est le même que celui précédemment décrit sans dolomie (chapitre 4, §1.2.1). Cependant, l'observation de la morphologie des agglomérats montre que les fines particules de dolomie ont tendance à enrober les particules de SiC ainsi que le liquide (Figure 70) en formant un dépôt solide. L'épaisseur de ces dépôts est en général très faible (<10 µm). En conséquence, l'aptitude du liquide à mouiller les particules de SiC et à créer des ponts liquides inter-particulaires est modifiée par la présence de dolomie. Aucun phénomène d'interaction physico-chimique entre la phase de liquide oxyde et les particules de SiC ou de dolomie n'a été constaté.

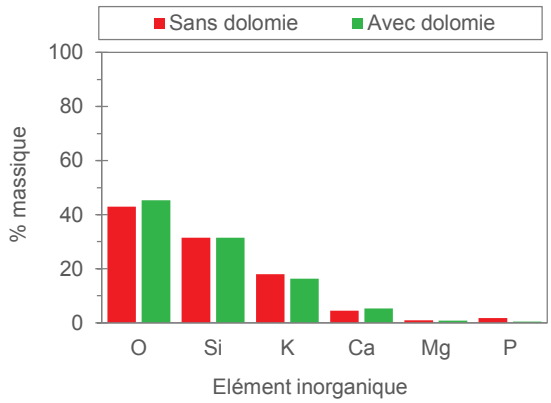


Figure 69. Composition chimique de la phase liquide obtenue par mesure MEB-EDX (moyenne de plusieurs zones EDX) avec et sans dolomie dans le lit

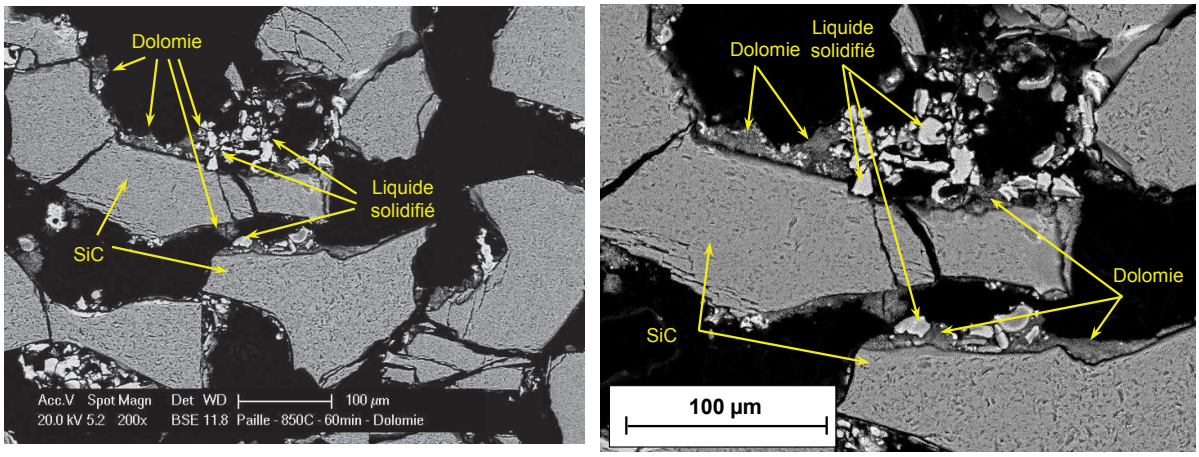


Figure 70. Coupe transversale d'un agglomérat observé au MEB (observation en contraste de phase) pour l'essai avec ajout de dolomie : a) vue d'ensemble, b) vue rapprochée

Le taux d'agglomération mesuré après essai est inférieur à celui obtenu sans additif (14 % massique de lit au lieu de 21 % massique de lit) (Tableau 31).

Essai	Dolomie	Taux d'agglomération (% massique de lit)
E4	Sans	21
E9	Avec	14

Tableau 31. Taux d'agglomération avec et sans dolomie à 850°C

L'effet observé est d'origine physique puisqu'il semble que ce soit le phénomène de mouillage qui soit modifié. Aucune interaction physico-chimique n'a été observée (ex : la composition chimique du liquide est inchangée). Par conséquent, les calculs thermodynamiques, qui ne peuvent pas préciser ce type de comportement, ne correspondent pas aux observations expérimentales. A l'équilibre, et en présence de dolomie, on calcule une élévation importante de la température de solidus des cendres (1100°C au lieu de 690°C) du fait de la formation de composés solides à base de potassium à haut point de fusion. Aucune phase liquide n'est prédite dans les conditions expérimentales étudiées. Comme les observations expérimentales montrent l'existence de la phase liquide, on peut conclure qu'à cette température, concernant l'effet de la dolomie, on est loin de l'équilibre thermodynamique. Il pourrait également se produire des équilibres locaux, mais dont la manifestation est difficile à mesurer (difficultés de mesure de compositions précises sur ce type d'échantillons).

1.2.5.2. Kaolin ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$)

Aucune perturbation de l'hydrodynamique n'a été constatée en présence de kaolin quand on ajoute les cendres. La figure suivante représente l'évolution de la perte de charge du lit au cours du temps (Figure 71). Elle est stable et égale à la perte de charge théorique du lit pendant toute la durée de l'essai.

Le taux d'agglomération du lit est de 0,1 % massique de lit. Il est très inférieur à celui mesuré en l'absence de kaolin (Tableau 32). Les quelques agglomérats présents sont de petites tailles. Ils sont composés de quelques particules collées les unes aux autres. Ces résultats suggèrent que très peu de liquide a été formé au cours de l'essai et donc que le kaolin interagit avec les cendres.

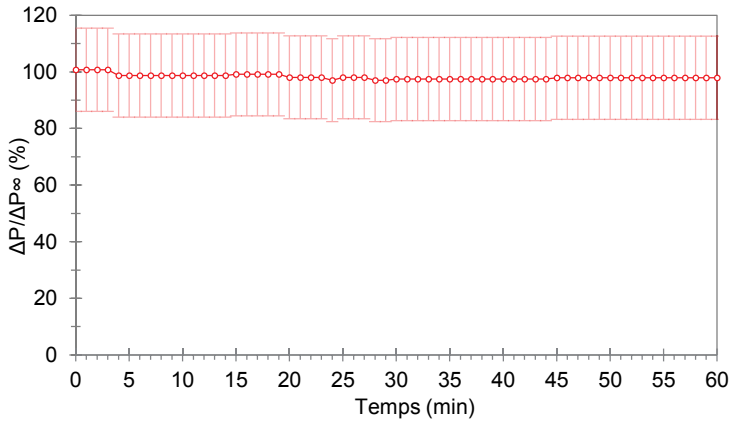


Figure 71. Evolution de la perte de charge du lit fluidisé en présence de kaolin à 850°C

Essai	Kaolin	Taux d'agglomération (%massique de lit)
E4	Sans	21
E11	Avec	0,1

Tableau 32. Taux d'agglomération avec et sans kaolin à 850°C

Les calculs thermodynamiques sont en accord avec ces observations expérimentales. Ils prédisent une élévation significative de la température de solidus des cendres (930°C au lieu de 690°C) du fait de la formation de composés à haut point de fusion à base de potassium. En conséquence, aucune phase liquide n'est prédite dans les conditions expérimentales étudiées. La cinétique de réaction pour former la phase solide avec le kaolin semble donc suffisante à cette température. Ce résultat est toutefois à vérifier. Ce résultat obtenu en laboratoire est en accord avec les pratiques industrielles, notamment lors de combustion de biomasse à risque ou de la gazéification du charbon.

1.3. Synthèse et interprétation

Cette partie donne une synthèse de l'ensemble des résultats obtenus en matériaux réels (cendres de biomasse et matériau de lit) à « chaud » et propose une interprétation des résultats et des comportements hydrodynamiques observés en lien avec la littérature.

La fusion des cendres de la biomasse étudiée a conduit à l'agglomération du lit et à une dégradation importante du comportement hydrodynamique du lit fluidisé pour la plupart des conditions étudiées. Ces essais ont toutefois mis en évidence des effets systèmes importants liés au dispositif et à la procédure expérimentale. Pour rappel, les essais ont été réalisés avec une quantité de cendres constante (0,4% massique de cendres) et avec une vitesse superficielle de gaz de fluidisation équivalente à $U_g \approx 2U_{mf}$. L'influence des conditions opératoires et des additifs sont présentés de manière séparée.

1.3.1. Influence des conditions opératoires

Le mécanisme d'agglomération des particules de lit rencontré lors des essais est indépendant des conditions opératoires étudiées (température, atmosphère, temps de séjour, protocole d'introduction des cendres). La fusion des cendres provoque la formation d'une phase liquide oxyde visqueuse de type K-Ca-silicates liquides dès 750°C. La présence du liquide dans le lit conduit à la formation d'agglomérats par mouillage des particules de SiC puis création de ponts liquides entre les grains de lit. Aucun phénomène d'interaction physico-chimique entre le liquide oxyde et les grains de SiC (corrosion, diffusion…) n'a été observé. Le mouillage du liquide sur le SiC est toujours très bon ($\theta<30°$). Le phénomène d'agglomération contribue ainsi à modifier la distribution granulométrique initiale du lit en augmentant le diamètre moyen des particules. L'augmentation de la quantité de liquide entraine une augmentation visible du nombre et du diamètre des agglomérats. L'évolution de la distribution granulométrique au cours des essais n'a toutefois pas pu être analysée en raison de la grande friabilité des agglomérats après refroidissement du lit.

La nature de la phase liquide formée est relativement insensible aux conditions opératoires étudiées. La composition chimique du liquide est très similaire entre les différents essais : le changement d'atmosphère (oxydante, neutre) ou de température (750°C, 850°C) n'a aucune incidence sur celle-ci. L'augmentation du temps de séjour (30 à 180 min) en atmosphère oxydante montre que la volatilisation des éléments inorganiques contenus dans le liquide, notamment celle des alcalins, est négligeable au cours du temps malgré le « balayage » du lit par un débit gazeux important (8 Nl/min), en accord avec les travaux de (Colombel) et présenté au chapitre 1 (§1.3). Ainsi, comme discuté précédemment, on peut donc s'attendre à ce que les propriétés physiques du liquide (viscosité, énergie de surface liquide/vapeur) soient similaires pour l'ensemble des essais. Par ailleurs, la similarité des taux d'agglomération entre les différents temps de séjour étudiés (~20 % massique de lit) suggère qu'il n'y a pas de diminution notable de la quantité de liquide par volatilisation. Ces différentes observations sont en accord avec les résultats des calculs thermodynamiques, ce qui montre que l'équilibre thermodynamique est atteint (ou presque) à ces températures et dans ces conditions expérimentales.

Le comportement hydrodynamique du lit est principalement influencé par la quantité de liquide : aucune différence notable de l'atmosphère (oxydant, neutre), du temps de séjour (30 à 180 min) ou du protocole d'introduction des cendres (régime fixe ou régime fluidisé) n'a été constatée. La comparaison des taux d'agglomération mesurés après les essais indique que la quantité de liquide dépend uniquement de la température opératoire, de la quantité et de la nature des cendres utilisées. Néanmoins, la quantité de liquide formée au cours des essais est difficile à quantifier. Son estimation par les calculs thermodynamiques n'est pas toujours en accord avec les observations expérimentales. Ces différences peuvent notamment s'expliquer par la très faible quantité de cendres utilisée (0,3 g) ainsi que par l'envol d'une quantité indéfinie de cendres lors des essais. Ce dernier phénomène peut ainsi contribuer à diminuer la quantité de liquide d'une manière aléatoire et non négligeable.

En ce qui concerne le comportement hydrodynamique, une faible quantité de liquide (T=750°C) n'entraine pas de modification visible du régime de fluidisation. L'analyse de la couche fluidisée montre qu'elle se compose d'un mélange de particules de lit et de nombreux petits agglomérats de quelques particules. Pour une quantité de liquide plus importante (T=850°C), le comportement hydrodynamique est fortement dégradé. Les phénomènes observés s'avèrent également fortement influencés par la faible dimension du dispositif expérimental (diamètre du lit, rapport de forme) ainsi que par la procédure expérimentale. Deux types de comportement sont alors constatés durant les essais. Le premier, qui survient immédiatement après le mélange des cendres, se caractérise par une défluidisation soudaine et brutale de la couche avec la formation de renardage. Il est supposé résulter des effets systèmes du dispositif. Les mélanges manuels du lit à l'aide d'une tige métallique ne permettent de refluidiser la couche que très brièvement (quelques secondes à la minute) avant qu'elle ne se défluidise de nouveau. Ces défluidisations soudaines et successives observées pendant les premières minutes de l'essai semblent résulter d'une agglomération massive du lit sous la forme d'un ou plusieurs gros agglomérats. En conséquence, ceux-ci pourraient encombrer la faible section du lit fluidisé et conduire au renardage immédiat du lit. La répétition des mélanges manuels de la couche de lit semble ensuite favoriser la fragmentation des gros agglomérats en plusieurs agglomérats plus petits (diminution de la taille des agglomérats après chaque mélange), conduisant alors au second comportement, plus représentatif d'un lit fluidisé de taille plus grande. Celui-ci se caractérise par la refluidisation du lit, qui contient une quantité importante d'agglomérats de tailles variables, puis par une défluidisation progressive dans le temps d'une partie des agglomérats (vraisemblablement les plus gros car les moins fluidisables). Ils se ségrégent au-dessus du distributeur et forment un lit fixe en dessous du lit fluidisé dont le volume croît au cours du temps (diminution simultanée du volume de lit fluidisé). Le gaz tend à circuler à travers la couche ségrégée préférentiellement sous la forme de canaux de gaz (renardage), ce qui contribue à une mauvaise répartition du gaz de fluidisation à travers la section du lit fluidisé. Cette mauvaise circulation pourrait favoriser la défluidisation des zones du lit fluidisé qui sont peu ou pas alimentées en gaz. Le bullage en surface de la couche fluidisée, initialement homogène, tend à se localiser. Il n'a cependant pas été possible d'identifier au cours des essais l'influence de la ségrégation sur les mouvements de circulation du solide et sur la qualité du mélange en phase dense. Finalement, la répartition du gaz devient tellement hétérogène que la ségrégation des agglomérats s'accélère subitement et conduit très rapidement (quelques minutes) à une défluidisation partielle puis totale de la couche de solide avec l'apparition de renardage dans le lit. Ce second comportement s'accompagne d'une baisse progressive de la perte de charge durant la phase de ségrégation des agglomérats. Celle-ci provient de la diminution de la quantité de particules à l'état fluidisé. La chute de pression à travers le lit résulte alors de la somme de la perte de charge du lit fixe (inconnue), composé d'agglomérats ségrégés, et de la perte de charge du lit fluidisé, composé d'un mélange de particules agglomérées ou non. Lors de la défluidisation totale, la perte de charge chute rapidement et brutalement en raison de l'apparition de renardage.

Les essais réalisés ne permettent pas d'évaluer précisément la quantité de liquide pour laquelle la défluidisation totale du lit se produit. Pour les essais qui ont montré une agglomération massive du lit et qui se sont soldés par une défluidisation totale de la couche, la fraction de liquide dans le lit estimée à partir des calculs thermodynamiques est vraisemblablement de l'ordre de 0,2 à 0,3 %volumique de solide. La quantité critique de liquide pourrait cependant être inférieure. Pour le confirmer, il faudrait encore diminuer la quantité de cendres utilisée bien que celle-ci soit déjà très faible.

1.3.2. Influence des additifs anti-agglomération

L'utilisation de dolomie ou de kaolin conduit à une amélioration visible du comportement hydrodynamique du lit fluidisé. Leur effet est toutefois très différent.

La présence de dolomie n'empêche pas la fusion des cendres ni l'agglomération des particules de lit (mécanisme d'agglomération inchangé). En revanche, elle conduit à réduire voir empêcher temporairement le phénomène de mouillage des particules de lit par les cendres liquides, comme cité dans la littérature (Kaknics, 2014). Les fines particules solides de dolomie enrobent les particules de lit ainsi que le liquide ce qui a pour effet de ralentir la cinétique de formation des agglomérats. D'un point de vue hydrodynamique, la présence de dolomie conduit à une défluidisation nettement plus lente et progressive du lit par ségrégation des agglomérats. Cet additif n'empêche toutefois pas la défluidisation complète de la couche fluidisée. De par la nature physique de son mode d'action, les calculs thermodynamiques ne sont donc pas adaptés pour prédire son effet sur l'agglomération.

L'utilisation de kaolin provoque un effet très différent de celui de la dolomie. En accord avec la littérature, le kaolin interagit instantanément avec les cendres de manière à augmenter la température de solidus des cendres (930°C au lieu de 690°C selon les calculs thermodynamiques). Cet additif empêche donc la formation de liquide dans le lit et par conséquent, empêche toute dégradation de l'hydrodynamique. Des travaux similaires ont montré qu'une très faible quantité de kaolin par rapport à la quantité de cendres serait suffisante pour empêcher la formation de liquide (Kaknics, 2014).

2. Essai de gazéification à échelle pilote

Cette seconde partie détaille les résultats obtenus lors de l'essai de gazéification réalisé sur le réacteur pilote LFHT (Lit Fluidisé Haute Température) du CEA Grenoble. Les conditions opératoires de l'essai sont présentées au chapitre 2. Le déroulement de l'essai et l'analyse « post-mortem » du lit sont d'abord successivement décrits. Puis, une synthèse des différents résultats est donnée.

2.1. Evolution des grandeurs mesurées au cours d'un essai

L'évolution temporelle des paramètres de fonctionnement du lit fluidisé au cours de l'essai est représentée sur la figure suivante (Figure 73). La graduation en abscisse commence à l'instant où la biomasse est introduite dans le lit fluidisé (t=0:00). Les différents paramètres montrés ici sont :

- La perte de charge du lit fluidisé ΔP_{LF} : elle est obtenue par différence entre la perte de charge du réacteur (mesurée entre le plénum et la surface du lit fluidisé) et celle du distributeur de gaz (déterminée expérimentalement en l'absence de lit). La perte de charge du distributeur utilisée tient compte de la variation du débit de gaz le traversant. Il est à noter que la perte de charge du réacteur mesurée lors de l'essai présente un décalage systématique (+30 mbar) vraisemblablement dû à la présence d'eau dans une des lignes de gaz reliées au capteur (problème de montage expérimental). Elle a été corrigée dans les valeurs représentées ;
- La vitesse superficielle du gaz de fluidisation U_g : elle est calculée à la température et pression du lit à partir de la mesure du débit massique de vapeur d'eau et d'azote sous le distributeur ainsi que celui d'argon à travers la vis de convoyage ;
- La vitesse superficielle du gaz de fluidisation réellement « vue » par le lit au cours de l'essai, notée ici U_g^* : en plus de la vitesse superficielle de gaz U_g précédente, elle tient compte de l'estimation du dégagement gazeux associé à la pyrolyse de la biomasse dans la vis de convoyage et à la gazéification du char dans le lit fluidisé. Pour simplifier l'analyse, ces dégagements sont supposés ici immédiats et maximaux dès l'introduction de la biomasse. Le débit du gaz de pyrolyse dans la vis est estimé d'après des mesures réalisées sur le réacteur avec de la sciure de bois dans des conditions similaires. Pour la gazéification, la conversion du char est supposée complète et instantanée dès le début de l'essai. La consommation de la vapeur d'eau lors de la gazéification est négligeable ;
- Les températures du lit mesurées à différentes hauteurs selon l'axe du lit fluidisé : T_{LIT3}, T_{LIT2} et T_{LIT1} respectivement à 60, 80 et 100 mm au-dessus du distributeur de gaz comme présenté dans la figure suivante (Figure 72).

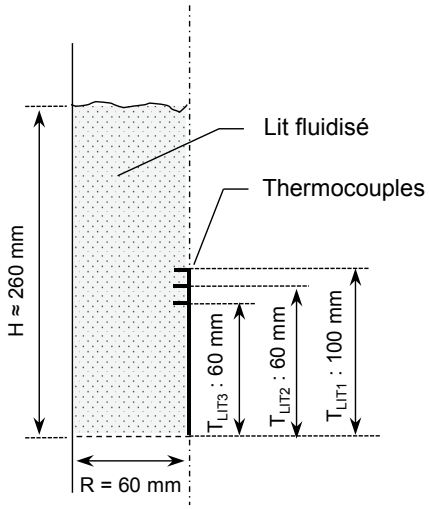


Figure 72. Localisation des thermocouples dans le lit (coupe axisymétrique)

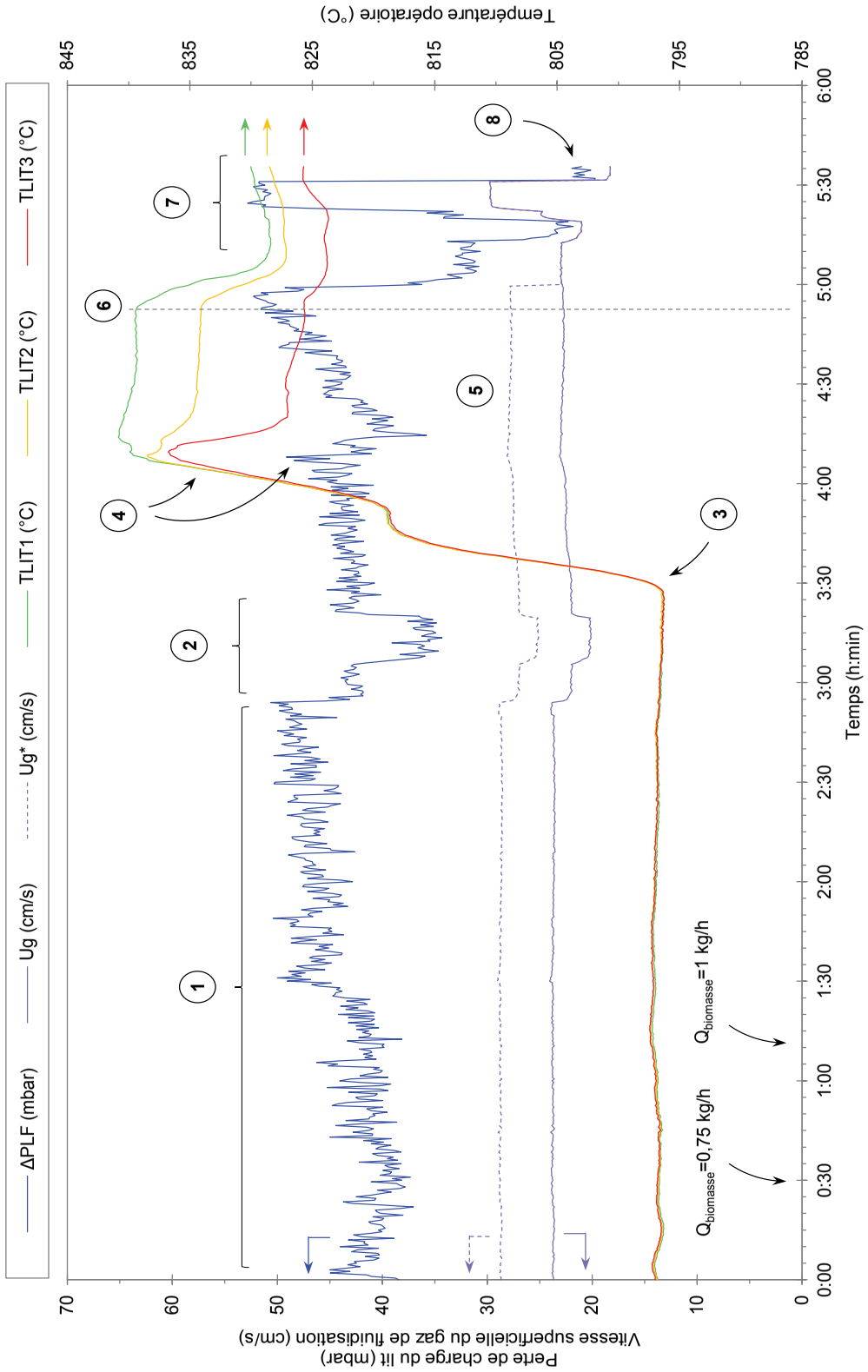


Figure 73. Evolution des paramètres de fonctionnement du lit fluidisé au cours de l'essai de gazéification

Les évènements remarquables associés au déroulement chronologique de l'essai sont indiqués sur la figure précédente par des numéros (1 à 7) (Figure 73). Ils sont détaillés par la suite :

- N°1 : Aucune perturbation de fonctionnement n'est constatée au cours des 3 premières heures. La couche fluidisée est parfaitement isotherme. La perte de charge du lit, initialement très proche de sa valeur théorique (ΔP_∞=43 mbar), tend à faiblement augmenter au cours du temps. Cet accroissement est toutefois lié à l'accumulation naturelle et progressive du char et des cendres parmi le matériau de lit (~900 g après 3h). Par ailleurs, pendant cette période le débit de biomasse a été progressivement augmenté de manière à accélérer l'accumulation du liquide dans le lit. Le débit, initialement de 0,5 kg/h, a ainsi été augmenté jusqu'à atteindre une valeur de 1 kg/h (t=1 h). Ce paramètre n'a ensuite plus été modifié. Pour ce débit de biomasse, les réactions de pyrolyse et de gazéification contribuent à augmenter de manière significative la vitesse superficielle du gaz réellement « vue » par la couche fluidisée U_g^* (+20 %). La contribution du gaz de pyrolyse est légèrement plus importante que celle du gaz de gazéification (~ 3 cm/s au lieu de 2 cm/s) ;
- N°2 : La vitesse superficielle du gaz de fluidisation en sortie du distributeur a ensuite été volontairement abaissée, tout en s'assurant par ailleurs de rester bien au-dessus du minimum de fluidisation du lit de SiC. En théorie, cette modification ne devrait pas provoquer de variation de la perte de charge du lit si les particules ne sont pas agglomérées (pas de modification de la distribution granulométrique du lit donc pas de variation de la vitesse minimale de fluidisation). En pratique, la baisse de vitesse du gaz conduit à une nette diminution la perte de charge du lit fluidisé suggérant ainsi la présence d'agglomérats dans la couche fluidisée. Les baisses successives de 10 et 25 % de la vitesse du gaz provoquent respectivement des baisses de 15 et 26 % de la perte de charge. Ce phénomène semble correspondre à la défluidisation d'une partie du lit, vraisemblablement sous la forme d'une couche d'agglomérats ségrégés au fond du réacteur. L'absence de variation du profil thermique du lit tend à indiquer que ce phénomène ne concernerait qu'un faible volume de particules et que la hauteur de la couche défluidisée serait inférieure à 60 mm. L'estimation de la masse de solide ségrégée, à partir des variations de la perte de charge, équivaut à une masse défluidisée de l'ordre de 500 à 700 g de SiC. Il est à noter que la défluidisation du char ou des cendres aux vitesses étudiées est très peu probable. L'augmentation de la vitesse superficielle du gaz de 10 % permet de retrouver immédiatement la perte de charge précédemment observée. Cela semble suggérer qu'une partie des agglomérats ségrégés a été refluidisée sans difficulté ;
- N°3 : En raison de l'absence de perturbations de fonctionnement évidente après 3 h 30 min d'essai (perte de charge du lit fluidisé stable, couche isotherme), la température opératoire a été volontairement augmentée jusqu'à 840°C de sorte à augmenter la quantité de liquide formée à partir de la quantité de cendres déjà accumulées dans la couche fluidisée ;
- N°4 : Vers 830°C, on constate l'apparition d'un fort gradient thermique au sein de la couche fluidisée de presque 10°C entre les différents thermocouples. Seul T_{LIT1} atteint la température opératoire de 840°C. En parallèle, la perte de charge du lit fluidisé diminue d'environ 12% en l'espace de quelques minutes. Il semble donc que le mélange de la couche se soit fortement dégradé et qu'une partie du lit s'est défluidisée au-dessus du distributeur formant un lit fixe sur une hauteur inférieure à 100 mm (hauteur du thermocouple le plus haut dans le lit). Au-dessus de cette hauteur, la couche pourrait toujours être à l'état fluidisé. La baisse de T_{LIT2} et T_{LIT3} lors de ce phénomène pourrait s'expliquer par la combinaison des mauvais transferts thermiques dans le lit fixe (chauffage du lit en paroi) et/ou de la gazéification du char (réaction endothermique) piégé dans la couche fixe de lit ségrégé ;
- N°5 : Après la défluidisation partielle du lit, on constate une augmentation très rapide de la perte de charge du lit fluidisé. La variation observée est nettement plus rapide que celle précédemment décrite au début de l'essai (N°1) : celle-ci augmente de plus de 15 % en moins d'une heure. L'accumulation du char et des cendres dans le lit sur cette période, bien qu'elle puisse contribuer dans une certaine mesure à ce phénomène, n'explique pas cette variation importante (masse accumulée trop faible). Lors de ce phénomène, la hauteur de la couche ségrégée semble constante et inférieure à 100 mm

(position du thermocouple le plus haut par rapport au distributeur), puisqu'à cette hauteur, la couche demeure à la bonne température opératoire.

- N°6 : L'alimentation en biomasse du réacteur est arrêtée après presque 5 h d'essai. Cette opération a pour conséquence de conduire à une faible diminution de la vitesse superficielle du gaz de fluidisation réellement « vue » par le lit avec notamment l'arrêt de la réaction de pyrolyse dans la vis de convoyage (baisse maximum de U_g^* de 15 %). Immédiatement après, on constate une chute brutale et importante de la perte de charge du lit de plus de 40 %. En parallèle, on observe une chute significative de T_{LIT1} et T_{LIT2}, signe que la couche serait désormais défluidisée sur une hauteur *a minima* de 100 mm. Ce phénomène pourrait avoir pour origine un renardage important dans cette couche ;
- N°7 : La vitesse superficielle de gaz sous le distributeur a de nouveau été modifiée. Une baisse de 20 % de U_g provoque une chute importante de ΔP_{LF} de 30 %. La vitesse superficielle du gaz a ensuite été augmentée de 50 %. La vitesse atteinte est alors sensiblement similaire à celle « vue » par lit lors de l'essai en tenant compte des dégagements gazeux associés à la pyrogazéification de la ressource (~30 cm/s). On retrouve la perte de charge du lit mesurée juste avant l'arrêt d'alimentation de la ressource. Cela pourrait suggérer que le lit est de nouveau partiellement fluidisé mais l'absence de variation du gradient thermique dans le lit semble indiquer le contraire, comme précédemment ;
- N°8 : L'essai est finalement stoppé après presque 6h de fonctionnement. L'inspection du lit après l'essai révèle une agglomération significative du matériau de lit. Cet aspect est traité plus en détail par la suite (chapitre 4, §2.3).

Une masse totale de 4,3 kg de biomasse a été introduite dans le réacteur au cours de l'essai (mesurée par pesée de la trémie avant et après essai). Un bon accord est constaté avec la masse théoriquement introduite au cours de l'essai (calculée à partir du débit d'alimentation en fonction du temps). Après l'essai, un gain en masse d'environ 200 g est mesuré sur le lit de SiC. La masse théorique des cendres accumulées lors de l'essai est légèrement supérieure à cette valeur (d'après la mesure du taux de cendres à 815°C). Elle est d'environ 300 g. Cette différence pourrait s'expliquer par les pertes de masse inhérentes à la manutention du lit lors de la vidange du réacteur ainsi qu'à l'envol d'une partie des cendres hors de la couche fluidisée. Par ailleurs, une quantité non négligeable de particules de char est observée parmi le matériau de lit. Celle-ci est estimée à environ 40 % massique du gain en masse (estimation par méthode des taux de cendres à 550°C).

L'analyse des agglomérats prélevés dans le lit après l'essai par MEB indique que l'agglomération en température est provoquée par la formation d'un liquide oxyde visqueux de type K-Ca-silicates liquides (Figure 74), en accord avec les calculs thermodynamiques précédents. Néanmoins, on constate la présence d'une teneur non négligeable en fer ainsi que des traces de vanadium et de titane (Figure 75). Le fer, présent en très faible quantité dans les cendres, semble provenir d'une pollution des parois métalliques du réacteur. En ce qui concerne le titane et le vanadium, ceux-ci semblent provenir d'inclusions métalliques parfois présentes dans le SiC, et provenant vraisemblablement de sa fabrication. D'une manière générale, le mouillage des grains de SiC par ce liquide est très bon ($\theta \leq 30°$). On constate en surface de certains grains de lit la présence de films homogènes de liquide (Figure 74).

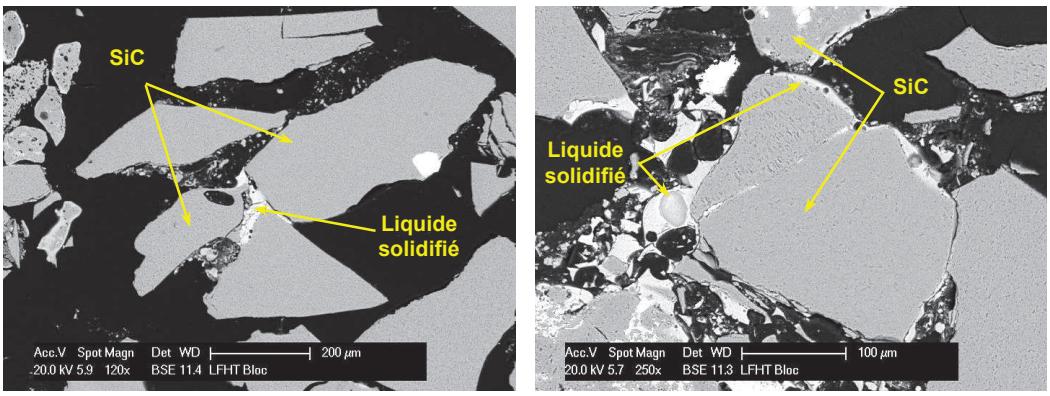


Figure 74. Coupes transversales d'agglomérats observés par MEB et provenant de l'essai de gazéification de paille de blé à échelle pilote dans un lit de SiC (observations réalisées en contraste de phase chimique).

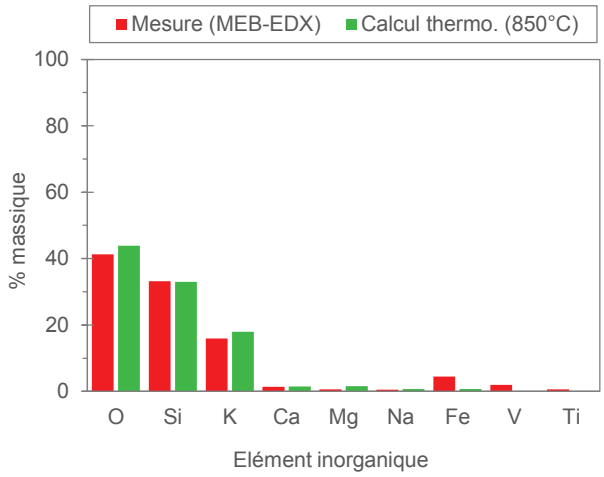


Figure 75. Composition chimique de la phase liquide obtenue par mesure MEB-EDX (moyenne de plusieurs zones EDX) et par calculs thermodynamiques (pour une température de 850°C)

La quantité de liquide accumulé dans la couche fluidisée au cours de l'essai a été estimée à partir des prédictions à l'équilibre thermodynamique présentées au chapitre 2 (§3.1.1) et de l'évolution des conditions opératoires (température, débit d'alimentation de biomasse). La masse de cendres accumulées est calculée d'après le taux de cendres de la ressource mesuré à 815°C. On considère ici que la totalité des cendres accumulées au cours du temps dans le réacteur contribue à la formation de la phase liquide.

La Figure 76 suivante représente l'évolution de la fraction volumique de liquide dans le lit au cours de l'essai jusqu'à apparition du gradient thermique à travers le lit (évènement n°4). Au-delà, son estimation est difficile en raison de l'hétérogénéité en température de la couche. La quantité de liquide est exprimée en % volumique de matériau de lit (SiC). La phase liquide se forme dans le lit immédiatement après le début d'alimentation en biomasse du réacteur. Celles-ci augmentent alors faiblement au cours du temps. Comme supposé lors de l'essai, l'augmentation de la température opératoire entraine une augmentation importante de la quantité de liquide dans le lit. Au moment où l'on constate les premiers signes de dégradation du comportement hydrodynamique (évènement N°4 : variation de la perte de charge et apparition du gradient thermique dans le lit), la quantité de liquide estimée dans le lit est très faible. Elle est de l'ordre de 6 % volumique de matériau de lit. Du fait de la dégradation rapide de l'hydrodynamique peu après l'évènement N°4, cette quantité est supposée être proche de la quantité pour laquelle la défluidisation complète du lit est survenue.

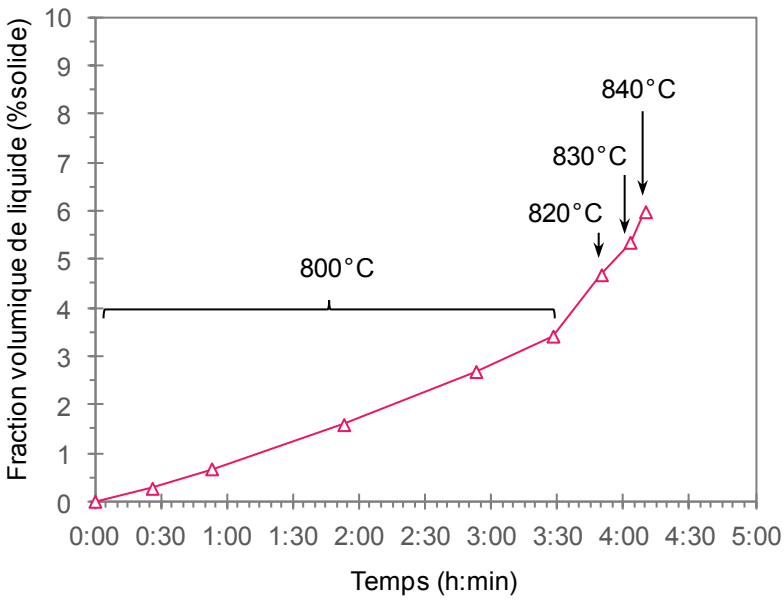


Figure 76. Estimation à l'équilibre thermodynamique de l'évolution de la fraction volumique de liquide dans le lit au cours du temps lors de l'essai de gazéification de paille de blé

2.2. Analyse post-mortem du lit

Après refroidissement de l'installation, le réacteur a été ouvert de manière à pouvoir examiner le lit. Une analyse stratigraphique de la couche a été réalisée depuis la surface libre du lit jusqu'au distributeur de gaz. Des carottes de lit ont également été prélevées sur une partie de la hauteur de la couche afin de caractériser la distribution granulométrique du matériau de lit après essai. Il est important de noter que ces observations sont effectuées à température ambiante sans débit gazeux et que par conséquent, elles pourraient ne pas refléter complètement les caractéristiques de la couche sous flux gazeux à haute température.

2.2.1. Analyse stratigraphique

La surface du lit après essai s'avère relativement plane (Figure 77a). Son inspection à l'aide d'un endoscope montre la présence d'une cavité (Figure 77b) située juste au-dessus du point d'alimentation de la ressource dans le lit. Cette cavité pourrait correspondre à l'extrémité d'un renardage formé à la fin de l'essai.

L'analyse stratigraphique du lit révèle l'existence de la superposition de deux couches distinctes de hauteur semblable (environ la moitié de la hauteur de lit chacune) (Figure 78) :

- La couche inférieure, localisée au-dessus du distributeur de gaz, se compose de gros blocs de lit agglomérés et difficiles à extraire (Figure 79). Leur circonférence est sensiblement équivalente à la celle du réacteur. Une tige métallique a dû être utilisée pour casser ces blocs. Il est à noter que la zone à la verticale du point d'alimentation de la biomasse semble nettement moins « prise en masse » que le reste de la couche. D'une manière générale, l'observation de la couche montre qu'elle contient très peu de char.
- La couche supérieure, localisée par-dessus la première, est beaucoup plus meuble et facile à extraire. Les particules de lit semblent être faiblement agglomérées les unes aux autres de sorte à former un bloc unique très friable. Aucun gros bloc aggloméré n'a été retrouvé dans cette partie. La quantité de char y est visiblement plus importante.

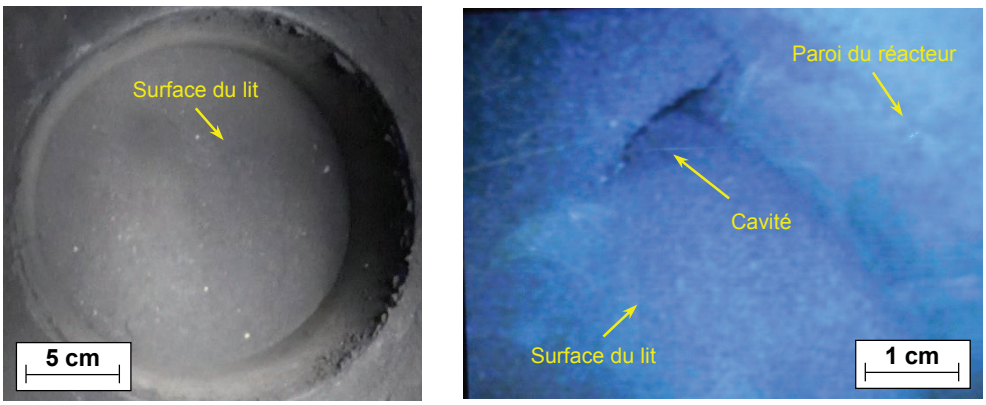


Figure 77. Observation de la surface du lit après essai : a) observation générale, b) observation rapprochée à l'aide d'un endoscope

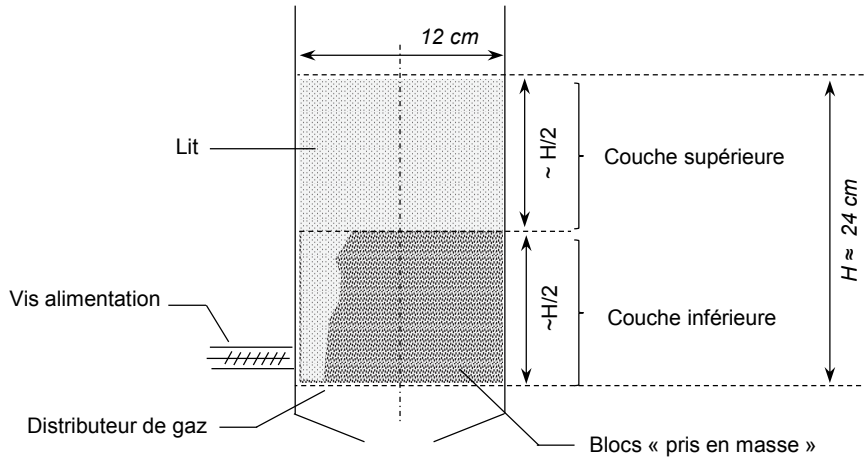


Figure 78. Représentation schématique de l'analyse stratigraphique du lit après essai

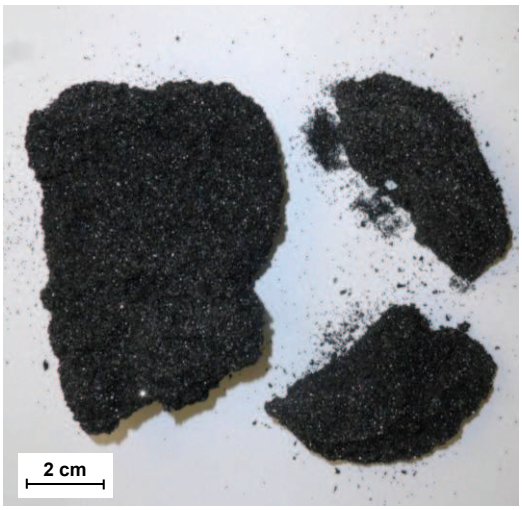


Figure 79. Photographie de plusieurs gros blocs prélevés au fond du réacteur

2.2.2. Analyse granulométrique des prélèvements de lit

Préalablement à l'analyse stratigraphique, deux carottes de lit ont été prélevées dans la moitié supérieure de la couche du lit. Ces prélèvements ont été réalisés suivant l'axe du réacteur. L'observation à la loupe binoculaire des matériaux de lit prélevés indique la présence d'une multitude de petits agglomérats composés de quelques particules de lit (Figure 80). La présence d'une quantité importante de particules de char, de taille non négligeable (du millimètre jusqu'à plusieurs millimètres), est également constatée.

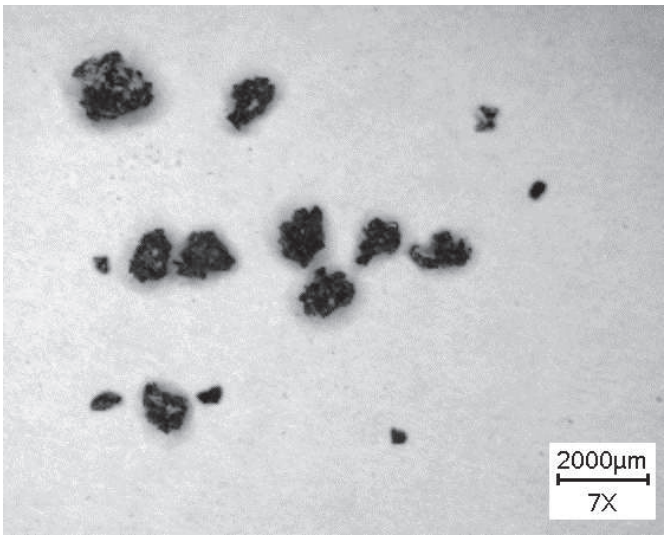


Figure 80. Observation à la loupe binoculaire de petits agglomérats contenus dans les carottes de lit effectués après l'essai de gazéification de paille de blé à échelle pilote.

Chacune des carottes a été échantillonnée avant de procéder à l'analyse de leur distribution granulométrique à l'aide du CAMSIZER (équipement et méthode d'analyse décrite au chapitre 2, voir §1.1.2.2). Afin de ne pas parasiter la distribution granulométrique des matériaux de lit par le char lors de l'analyse, chaque prélèvement a subi un traitement thermique à 500°C, selon la norme de mesure des taux de cendres (CEN/TS 14775), de manière à brûler le char résiduel. Les particules de cendres solides formées lors de cette étape de combustion ont ensuite été délicatement séparées du reste du matériau de lit par aspiration. L'observation à la loupe binoculaire des prélèvements avant et après traitement thermique montre que le recuit n'a pas d'influence visible sur la taille et l'aspect des agglomérats.

La figure suivante compare la distribution granulométrique mesurée pour chacun des prélèvements à la distribution granulométrique initiale du lit de SiC (Figure 81). Il est à noter que dans le cas des prélèvements, les classes granulométriques inférieures à 200 µm correspondent aux fines particules de cendres résiduelles, provenant en grande partie de l'étape de recuit des échantillons. On constate sur ces figures que les distributions granulométriques mesurées pour chaque prélèvement sont très similaires. Par rapport à la distribution granulométrique initiale du lit, on remarque que l'agglomération du lit conduit à une augmentation évidente du diamètre apparent des particules de lit, jusqu'à 1 mm, et provoque un aplatissement de la distribution granulométrique. Le diamètre médian d_{50} évolue également : initialement de 295 µm, il est pour les deux prélèvements de l'ordre de 340 µm. En ce qui concerne le diamètre moyen d_p, il passe de 275 µm à respectivement 319 µm et 441 µm pour les prélèvements 1 et 2. Il est important de noter que ces analyses concernent uniquement la partie supérieure du lit et non l'ensemble de la couche de solide. Néanmoins, les tendances observées sont supposées être représentatives de l'ensemble du lit.

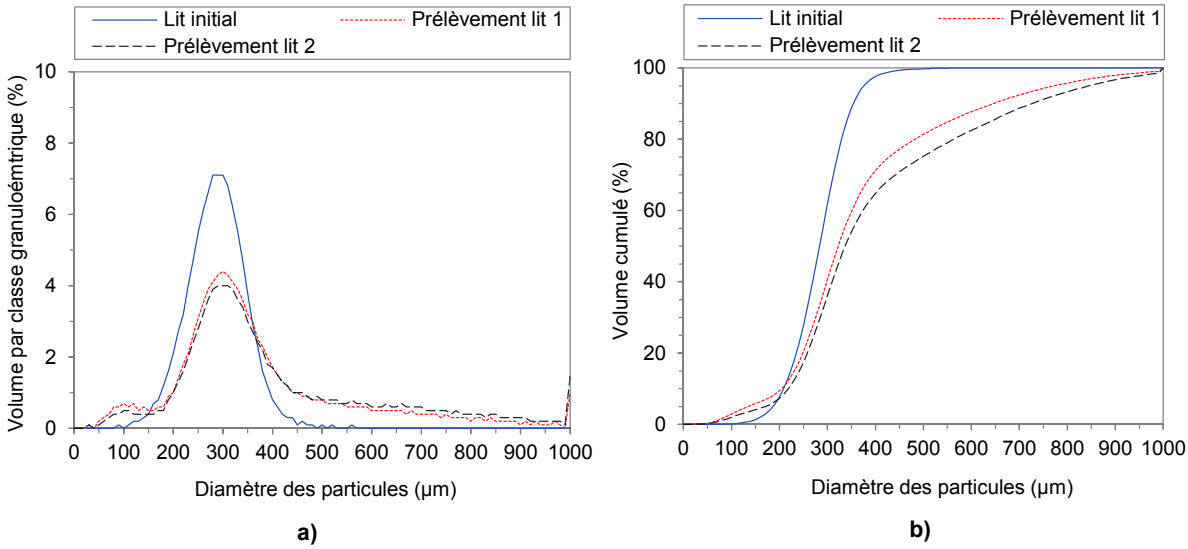


Figure 81. Comparaison de la distribution granulométrique des prélèvements de lit après l'essai de gazéification de paille de blé à échelle pilote par rapport à la granulométrie initiale du lit : a) Répartition en volume par classe granulométrique, b) Répartition en volume cumulé.

2.3. Synthèse et interprétation

Comme attendu, la gazéification en continu de paille de blé à la température opératoire étudiée a conduit à une agglomération progressive du lit fluidisé par fusion des cendres de la ressource. L'essai s'est soldé par une dégradation sévère du comportement hydrodynamique. Ces observations sont similaires à celles disponibles dans la littérature et décrite au chapitre 1.

Au cours de l'essai, la fusion des cendres a provoqué la formation et l'accumulation progressive d'une phase liquide oxyde de type K-Ca-silicate dans la couche fluidisée. Sa présence parmi le matériau de lit a contribué à former des agglomérats par mouillage des particules de SiC puis création de ponts liquides entre les grains de lit. Il n'a toutefois pas été possible de déterminer l'évolution des caractéristiques des agglomérats formés au cours de l'essai (taille, quantité…). En revanche, l'analyse de la distribution granulométrique de la partie supérieure du lit après l'essai montre que l'agglomération tend à aplatir la distribution granulométrique en formant des particules de plus en plus grosses.

Au début de l'essai, aucun signe évident d'agglomération du lit n'a été détecté dans le réacteur malgré la présence de liquide dans le lit : la perte de charge du lit fluidisé est stable et la couche est isotherme. Le lit est donc à priori bien fluidisé. Toutefois, la variation de la vitesse superficielle du gaz de fluidisation tend à montrer que des agglomérats sont bien présents dans la couche fluidisée. La faible diminution de la vitesse de gaz opératoire (<5 cm/s), initialement très supérieure à la vitesse minimale du lit de SiC (~30 cm/s), a en effet mis en évidence une baisse anormale de la perte de charge du lit fluidisé. Cet abaissement pourrait s'expliquer par la défluidisation d'une partie du lit, qui formerait une première couche d'agglomérats. Il est fort probable que les agglomérats les plus gros se soient défluidisés en premier (vitesses minimales de fluidisation plus élevées). Ils auraient alors ségrégés au-dessus du distributeur en formant une couche fixe. La quantité d'agglomérats concernée est vraisemblablement assez faible (pas de modification du profil thermique dans la partie inférieure du lit fluidisé) et la hauteur de la couche fixe serait inférieure à 60 mm (hauteur du premier thermocouple dans le lit au-dessus du distributeur de gaz). Une diminution plus importante de la vitesse du gaz pourrait probablement accentuer ce phénomène. Le retour à la vitesse superficielle de gaz nominale, peu de temps après, semble néanmoins permettre de les réfluidiser sans grande difficulté.

A mesure que la gazéification de biomasse se poursuit, on constate soudainement une diminution progressive de la perte de charge du lit fluidisé ainsi que l'apparition d'un gradient thermique important dans la couche ($\Delta T \approx 20°C$). Ces variations indiquent une défluidisation progressive importante du lit avec la formation d'une couche ségrégée fixe en dessous du lit fluidisé. Sa hauteur semble se stabiliser à une hauteur inférieure à 100 mm. Il est fort probable que les agglomérats les plus gros se défluidisent en premier comme précédemment. La perte de charge du lit fluidisé résulte alors de la contribution de celle la couche ségrégée (lit fixe) et de celle de la couche fluidisée. La rapidité de ce phénomène semble indiquer qu'il n'y a pas que la taille des agglomérats qui entre en compte. Il se pourrait également qu'une répartition hétérogène du gaz de fluidisation, causée par l'accumulation des agglomérats défluidisés, favorise davantage la défluidisation du reste du lit. A ce moment, la quantité de liquide dans le lit estimée d'après les calculs thermodynamiques est de quelques % volumique de particules de lit (3 à 5 % volumique). Le reste de la couche est supposé être encore fluidisé. L'observation post-mortem du lit semble suggérer que l'amoncellement des agglomérats ségrégés n'encombre pas la totalité de la section du lit. En particulier, une zone fluidisée pourrait subsister entre la sortie de la vis d'alimentation en biomasse et la couche supérieure du lit, encore à l'état fluidisé. La vitesse superficielle de fluidisation dans cette zone pourrait ainsi être supérieure au reste de la couche en raison du dégagement gazeux significatif associé à la pyrolyse de la biomasse dans la vis (~3 cm/s).

A la suite de ce phénomène, la perte de charge du lit fluidisé augmente alors progressivement de manière anormalement élevée. La cause de cette augmentation est incertaine. La hauteur de la couche ségrégée semble stable (pas d'augmentation). Une explication pourrait provenir de la présence de particules de char piégées dans l'empilement des agglomérats de la couche ségrégée. Leur gazéification pourrait ainsi accroitre localement la quantité de liquide et réduire la porosité apparente de la couche. Par la même, ce phénomène, provoquant une accumulation de liquide dans cette zone, pourrait conduire à agréger les différents agglomérats ségrégés entre eux et ainsi expliquer l'existence des gros blocs de lit aggloméré retrouvés au fond du réacteur après l'essai. En conséquence, la perte de charge du gaz à travers la couche ségrégée augmenterait alors progressivement. Cette hypothèse permet également d'expliquer la très faible quantité de char retrouvée dans la partie inférieure du lit. Elle implique néanmoins qu'aucun renardage significatif ne se soit formé à travers la couche ségrégée. Cette hypothèse semble vérifiée dans la mesure où aucun « trou » n'a pu être observé dans les parties des blocs de lit aggloméré récupérées.

L'arrêt de l'alimentation en biomasse du réacteur entraine une légère diminution de la vitesse superficielle de fluidisation (-3 cm/s). Cette baisse provient essentiellement de la disparition du dégagement gazeux associé à la pyrolyse de la biomasse dans la vis de convoyage. Cette variation provoque alors la défluidisation probablement complète du lit qui se traduit par une chute brutale et importante de la perte de charge. Ce phénomène semble résulter d'un renardage du lit, probablement dans la zone à la verticale du point d'alimentation en biomasse du réacteur. Cela expliquerait la cavité observée en surface du lit fluidisé à la verticale de cette zone.

On a ensuite cherché à augmenter le débit du gaz de fluidisation pour compenser la perte de débit du gaz de pyrolyse, liée à l'arrêt de l'alimentation en biomasse, de sorte à refluidiser le lit. Toutefois, cette action n'a pas permis de refluidiser la couche de solide.

3. Comparaison des résultats pour les différentes études

Les essais en matériaux réels ont permis de reproduire et d'analyser le phénomène d'agglomération. Néanmoins, ils ont mis en évidence les limitations associées au dispositif pour ce type d'étude. Le faible diamètre du lit fluidisé de la maquette hydrodynamique entraine des effets systèmes pouvant influencer l'évolution du comportement hydrodynamique. L'essai de gazéification de biomasse a permis d'analyser le phénomène d'agglomération en conditions réelles bien qu'il soit plus difficile à observer et à interpréter. Malgré ces limitations et des différences d'approche fondamentales, ces deux types d'essais s'avèrent complémentaires et présentent de nombreuses similitudes. Pour rappel, les essais en matériaux réels à « chaud » ont été effectués avec une quantité de liquide dans le lit donnée tandis que pour l'essai de gazéification, la quantité de liquide dans le lit a augmenté progressivement au cours du temps.

L'interaction à haute température des cendres de paille de blé, ou des espèces inorganiques contenues dans la biomasse, provoque la formation d'un liquide oxyde visqueux de même nature parmi le matériau de lit (SiC). Sa présence conduit au mouillage des grains de lit et à leur agglomération par la création de ponts liquides inter-particulaires. L'agglomération du lit se traduit par une augmentation de la taille des particules de lit. Ce phénomène a été visuellement observé lors des essais en matériaux réels et a été mesuré sur le lit après l'essai de gazéification. Selon la classification de Geldart présentée au chapitre 1, ce phénomène peut être vu comme un changement progressif de catégorie de B vers D.

Le phénomène d'agglomération aboutit ensuite à une défluidisation progressive du lit par ségrégation des agglomérats au fond du réacteur. Cette ségrégation contribue à former un lit fixe en dessous du lit fluidisé dont la hauteur croît au cours du temps. A « chaud », l'existence de cette couche a été visuellement observée tandis que pour l'essai de gazéification, sa présence a été mise en évidence par la mesure de la température à différentes hauteurs de lit. Ce phénomène s'accompagne généralement d'une baisse de la perte de charge du lit fluidisé, comme mesurée à « chaud » ou lors de l'essai de gazéification. Toutefois, l'essai de gazéification a montré que la formation de cette couche pouvait également conduire à une augmentation de la perte de charge du lit fluidisé. En outre, la ségrégation du lit entraine une perturbation de l'écoulement du gaz de fluidisation à travers le lit. A « chaud », l'observation de la couche ségrégée montre que le gaz tend à y circuler préférentiellement sous la forme de canaux. Cela n'a toutefois pas pu être observé lors de l'essai de gazéification. Par ailleurs, ces différentes observations ne semblent pas être influencées par la vitesse superficielle du gaz de fluidisation, nettement plus grande dans le cas de l'essai de gazéification (~$6U_{mf}$) que lors des essais à « chaud » (~ $2U_{mf}$). Enfin, les modifications des mouvements de circulation du solide en phase dense liées à la différence de ratio H/D entre ces deux essais (H/D<1 dans le cas des essais à « chaud » et H/D>1 dans le cas de l'essai de gazéification), comme présenté au chapitre 1, ne semblent pas avoir d'influence sur la phénoménologie observée.

En ce qui concerne l'influence de la quantité de liquide, la différence d'échelle entre les deux dispositifs implique des différences notables. A « chaud », la quantité de liquide suffisante pour provoquer la défluidisation du lit, inférieure à 0,6 % volumique de lit, s'avère nettement inférieure à celle de l'essai de gazéification, où la quantité de liquide estimée est de l'ordre de quelques % volumique de matériau de lit. Il est possible que la très faible quantité de liquide lors des essais à « chaud » résulte de la faible taille du dispositif et des effets systèmes importants.

Conclusion

L'influence de la fusion des cendres sur le phénomène d'agglomération du lit fluidisé et sur ses conséquences hydrodynamiques a été étudiée à haute température au cours d'essais en matériaux réels à « chaud » (cendres de biomasse et matériau de lit) à échelle laboratoire (maquette hydrodynamique) et d'un essai de gazéification de biomasse à échelle pilote (biomasse et matériau de lit). Les résultats obtenus sur les deux dispositifs sont très similaires entre eux et sont semblables à ceux décrits dans la littérature au cours d'essais de gazéification ou de combustion de biomasses riches en cendres.

Ces différents essais ont permis de mettre en évidence les éléments suivants :

- Les phénomènes d'agglomération et de défluidisation sont des phénomènes essentiellement d'origine physique. Ainsi, l'origine de la formation du liquide (interaction avec le matériau de lit ou non) n'a vraisemblablement aucune influence sur le comportement hydrodynamique décrit ;
- La quantité de liquide dans le lit et la mouillabilité des grains de lit par le liquide sont des paramètres clefs du phénomène d'agglomération. L'augmentation de la quantité de liquide entraine une augmentation de la taille et du nombre des agglomérats. Selon la classification de Geldart, ce phénomène pourrait s'apparenter à une modification de catégorie de B vers D ;
- L'agglomération du lit tend à se produire dès l'apparition du liquide dans le lit sous la forme de petits agglomérats. Son effet sur le comportement hydrodynamique n'est cependant pas immédiat et est très difficilement détectable. Le lit demeure fluidisé pendant un certain temps avant de pouvoir détecter les premiers signes de défluidisation, résultats d'une agglomération du lit déjà bien avancée ;
- Le processus de défluidisation du lit dépend à priori de la taille des agglomérats formés et de la vitesse superficielle du gaz de fluidisation. Il semble exister une taille critique pour laquelle, à une vitesse du gaz donnée, les agglomérats se défluidiseront et ségrégeront au-dessus du distributeur. Ce phénomène apparait être par ailleurs très sensible à la vitesse superficielle du gaz de fluidisation ;
- Le phénomène de défluidisation est piloté par la quantité de liquide présente dans le lit. La quantité nécessaire pour provoquer la défluidisation complète de la couche est très faible. L'essai de gazéification à échelle pilote montre que la défluidisation devient sévère lorsque la quantité de liquide dans le lit est de quelques % volumique de lit (3 à 5 % volumique) ;
- La défluidisation des agglomérats entraine la formation d'une couche ségrégée au-dessus du distributeur de gaz. Sa présence conduit à une modification aléatoire de la distribution du gaz à travers la section du lit fluidisé qui tend à devenir hétérogène. Ce phénomène semble favoriser davantage la défluidisation du reste du lit. Par ségrégation, les agglomérats pourraient également s'agréger les uns aux autres et former des blocs de lit de tailles très importantes.

Chapitre 5. Analyse phénoménologique

Introduction

Dans ce chapitre, les différents résultats expérimentaux obtenus en matériaux simulants à « froid », en matériaux réels à « chaud » et lors de l'essai de gazéification de biomasse sont mis en relation. Les résultats sont également comparés à ceux issus de la littérature. L'objectif est de déterminer quels sont les paramètres importants impliqués ainsi que leurs effets dans le phénomène d'agglomération à l'échelle de la particule ainsi que dans la défluidisation à l'échelle du lit.

Dans un premier temps, on propose d'analyser le phénomène d'agglomération à l'échelle de la particule de lit : l'influence de la quantité et des propriétés du liquide sur les mécanismes physiques impliqués sera examinée. On vérifiera également, suite aux analyses faites au chapitre 3 et 4 si les comportements observés dans chacun des dispositifs expérimentaux mettent en jeu des phénomènes physiques de même nature, c'est-à-dire pilotés par les mêmes paramètres, variant dans des gammes de valeurs similaires. Dans un second temps, les conséquences de l'agglomération du lit sur le comportement hydrodynamique du lit, en particulier sur le phénomène de défluidisation, sont discutées. Enfin, les différents résultats obtenus sont utilisés afin de critiquer les modèles d'agglomération/défluidisation relevés dans la littérature. Une nouvelle approche pour prédire la durée de fonctionnement possible avant que le phénomène de défluidisation ne se produise, en fonction des paramètres identifiés, est finalement proposée.

On rappelle les différents types d'essais réalisés dans cette étude, ainsi que les matériaux et les échelles des dispositifs utilisés (Tableau 33) :

- Un lit fluidisé, d'un diamètre et d'une hauteur respectifs de 0,1 m et 0,4 m, à température ambiante, dans lequel les cendres liquides sont simulées par une injection d'eau dans un lit de microbilles de verre ;
- Un lit fluidisé, d'un diamètre et d'une hauteur respectifs de 0,04 m et 1 m, en verre de silice, permettant de réaliser des essais entre 700°C et 1000°C grâce à un four amovible, en cendres liquides réelles. Les cendres sont élaborées par combustion de biomasse (paille de blé) au préalable et le matériau de lit testé se compose de carbure de silicium (matériau très peu réactif dans les conditions expérimentales utilisées) ;
- Un lit fluidisé pilote, d'un diamètre et d'une hauteur respectifs de 0,12 m et 1 m, permettant de réaliser des essais de gazéification jusqu'à 1000°C en biomasse (paille de blé) avec un lit de carbure de silicium (matériau très peu réactif).

Etude	Dispositif	Température (°C)	Ø lit (m)	Production des cendres	Matériaux de lit	Atmosphère de fluidisation
Matériaux simulants	Maquette hydrodynamique « froide »	20	0,10	Liquide simulant (eau)	Particules de verre (microbilles et calcin)	-
Matériaux réels	Maquette hydrodynamique « chaude »	700-1000°C	0,04	Combustion ex-situ de paille de blé	Particules de SiC	Oxydante (air)
Essai de gazéification	Réacteur pilote de gazéification	700-1000°C	0,12	Gazéification in-situ de paille de blé	Particules de SiC	Réductrice (vapeur d'eau)

Tableau 33. Récapitulatif des différentes études expérimentales réalisées

1. Phénomène d'agglomération des particules de lit

Les phénomènes impliqués dans le processus d'agglomération à l'échelle de la particule de lit sont les mêmes pour les différentes études expérimentales. Indépendamment de la nature et des propriétés physiques du liquide et/ou des conditions opératoires (température, atmosphère) utilisées, les phénomènes principaux à l'origine de la formation des agglomérats observés sont les suivants :

- Apparition d'une phase liquide dans le matériau de lit ;
- Mouillage des grains de lit par le liquide ;
- Formation de ponts liquides adhésifs inter-particulaires.

Ces différents phénomènes sont en accord avec ceux qui sont listés dans la littérature pour décrire l'agglomération du lit lors de la gazéification ou combustion de biomasses chargées en cendres. Ceux-ci sont présentés au chapitre 1 (§3.1).

> *Remarque : dans cette description, le mécanisme de production de la phase liquide n'est pas imposé : il peut être lié, aussi bien à la fusion directe des cendres, situation rencontrée dans nos essais en matériaux réels, mais peut aussi, éventuellement, comme mentionné dans la littérature, provenir d'une interaction entre les cendres et le matériau du lit. C'est ce qui est parfois appelé un mouillage réactif, et qui implique par conséquent un mouillage excellent du liquide sur le solide.*

Dans cette partie, l'influence des propriétés physiques du liquide sur ces phénomènes et sur la résistance mécanique des agglomérats en fluidisation est analysée. Les conséquences du phénomène d'agglomération sur les modifications des propriétés physiques du matériau de lit sont ensuite présentées. Enfin, les phénomènes importants impliqués dans le processus d'agglomération à l'échelle de la particule de lit sont discutés.

1.1. Influence des propriétés du liquide

Dans cette partie, l'influence des propriétés physiques du liquide (viscosité, énergie de surface liquide/gaz) sur le mouillage et sur la force d'adhésion associée aux ponts liquides est examinée à l'échelle de la particule de lit. L'implication des résultats obtenus sur la résistance mécanique des agglomérats est ensuite discutée.

On considère les propriétés très différentes des liquides utilisés pour les études expérimentales (eau, cendres liquides type silicates liquides) : celles-ci sont rappelées dans le tableau suivant (Tableau 34). Il est à noter que les propriétés physiques du liquide liées à la fusion des cendres lors des essais à « chaud » ou de l'essai de gazéification sont similaires. En effet, comme discuté au chapitre 1, ces propriétés dépendent principalement de la composition du liquide, très similaire dans les deux cas (K-Ca-silicate), et varient peu avec la nature de l'atmosphère et la température dans le domaine étudié (700-1000°C).

Etude	Type de liquide	η_L (Pa.s)	σ_{LV} (J/m2)	ρ_L (kg/m3)
Matériaux simulants	Eau	0,0001	0,07	1000
Matériaux réels Gazéification de biomasse	Silicates liquides	> 10^6	0,1 – 0,3	2000 - 2500
-	Sels fondus	0,001	~ 0,1	1500 - 2000

Tableau 34. Propriétés des liquides étudiés au cours des différentes études expérimentales avec η_L la viscosité dynamique du liquide, σ_{LV} l'énergiede surface liquide/gaz et ρ_L la masse volumique du liquide. Les ordres de grandeur pour les liquides silicates et sels fondus sont donnés dans le domaine de températures étudiée 700 – 1000°C (voir chapitre 1, §1.3)

1.1.1. Mouillage

On rappelle que le mouillage caractérise l'aptitude du liquide à s'étaler et à adhérer à la surface du solide. L'influence de la valeur de l'énergie de surface liquide/vapeur sur le mouillage a été examinée à partir de la relation de Young-Dupré (voir chapitre 1, § 3.1.2.1) dans le cas idéal d'une goutte de liquide posée en surface du solide (Figure 82). Cette relation est donnée par :

$$W_a = \sigma_{LV}(\cos\theta + 1) \quad (9)$$

Avec,

- W_a : énergie d'adhésion entre la phase liquide et solide (J/m^2)
- σ_{LV} : énergie de surface liquide/gaz (J/m^2)
- θ : angle de contact de la phase liquide sur la surface solide (°)

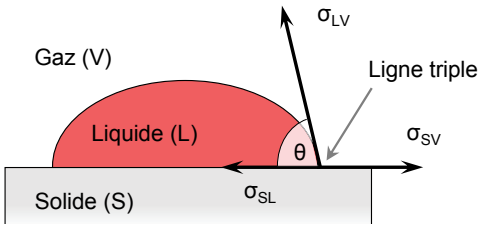


Figure 82. Mouillage d'une surface solide par une goutte de liquide

La Figure 83 représente l'évolution de l'énergie d'adhésion liquide/solide en fonction de l'angle de contact θ (variant de 0° à 180°) et pour différentes valeurs d'énergie de surface liquide/vapeur σ_{LV} : celle de l'eau (0,07 J/m^2) et celle des cendres liquides (0,1 à 0,3 J/m^2). Le mouillage est qualifié de « bon » lorsque l'angle de contact θ est inférieur à 90°. Lorsqu'il est supérieur à cette valeur, le mouillage est dit « mauvais ». Les différents systèmes étudiés (eau/verre et cendres liquides/SiC) sont également indiqués sur cette figure. On constate que :

- L'énergie d'adhésion liquide/solide augmente à mesure que l'angle de contact décroît ;
- L'énergie d'adhésion liquide/solide est toujours inférieure à l'énergie de cohésion du liquide (traduite par la valeur de $2\sigma_{LV}$).

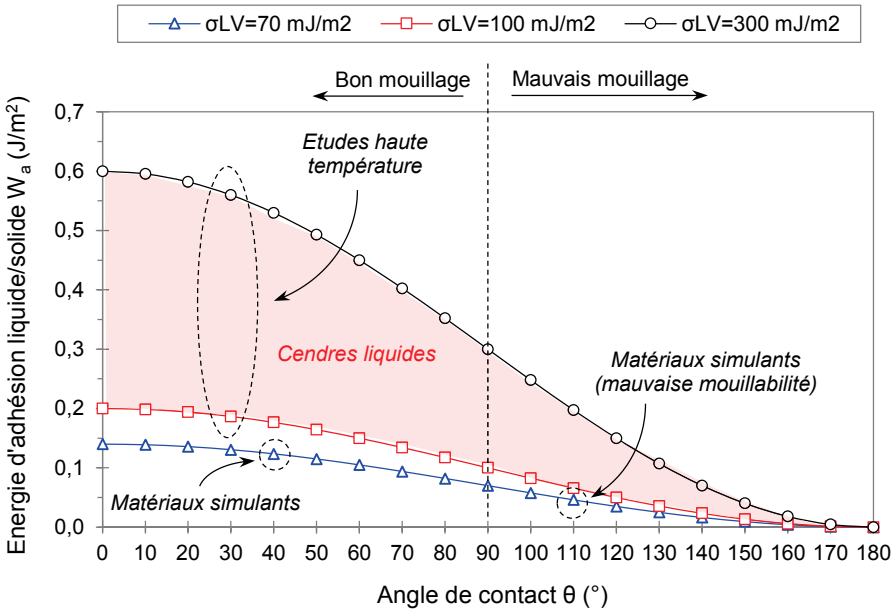


Figure 83. Evolution de l'énergie d'adhésion liquide/solide W_a en fonction de l'angle contact θ pour différentes valeurs de d'énergie de surface liquide/vapeur σ_{LV} (eau, cendres liquides). L'énergie d'adhésion est calculée à partir de la relation de Young-Dupré. Les différents systèmes étudiés expérimentalement sont également représentés.

La variation de la valeur de l'énergie de surface liquide/vapeur entre l'eau et les cendres liquides n'entraine pas une variation significative de l'énergie d'adhésion liquide/solide avec l'angle de contact (Tableau 35). Lorsque le mouillage est bon, elle est du même ordre de grandeur: entre 0,140 J/m^2 pour l'eau jusqu'à 0,560 J/m^2 pour les cendres liquides. Cette similarité s'explique par le fait que les valeurs des énergies de surface liquide/vapeur sont assez proches pour les deux liquides. Pour les essais à haute température, l'énergie d'adhésion liquide/solide, pour θ≈30° (angle de contact estimé expérimentalement), est supposée être comprise entre 0,190 et 0,590 J/m^2 si on fait varier la valeur de l'énergie de surface liquide/vapeur σ_{LV} entre 0,100 et 0,300 J/m^2. Dans le cas des essais à « froid », l'énergie d'adhésion liquide/solide pour un bon mouillage, avec θ≈40° (angle de contact estimé expérimentalement), est égale à 0,120 J/m^2. Lorsque le mouillage est dégradé (θ≈110°), celle-ci diminue de moitié et devient égale à 0,050 J/m^2.

Couple liquide/solide	**σ_{LV} (J/m^2)**	**θ (°)**	**W_a (J/m^2)**
Cendres liquides / SiC	0,100 – 0,300	30	0,200 – 0,560
Eau / verre	0,070	40	0,120
		110	0,050

Tableau 35. Comparaison des valeurs d'énergie de surface liquide/vapeur σ_{LV}, d'angle de contact θ et d'énergie d'adhésion liquide/solide W_a pour les différents systèmes étudiés expérimentalement.

Ainsi, les énergies d'adhésion du liquide sur le solide dans le cas où le mouillage est bon sont du même ordre de grandeur entre les essais à « froid » et les essais à haute température, et sont inférieures aux forces de cohésion du liquide. Par ailleurs, il est important de noter qu'un mauvais mouillage ne signifie pas l'absence d'adhésion du liquide sur le solide. En effet, même en présence d'un mauvais mouillage, l'énergie d'adhésion liquide/solide pourrait être suffisante pour former des ponts liquides adhésifs, comme observé lors des essais réalisés à « froid » avec imperméabilisant.

1.1.2. Force d'adhésion inter-particulaire

Comme présenté au chapitre 1, les forces d'adhésion liées aux ponts liquides inter-particulaires sont à l'origine de l'agglomération des matériaux de lit. Ce phénomène dépend essentiellement de la viscosité du liquide η_L, de l'énergie de surface liquide/vapeur σ_{LV} et des dimensions des ponts liquides qui sont reliées aux volumes de liquide impliqués.

Les ponts liquides inter-particulaires exercent deux types de forces sur les particules :

- avec d'une part, une force capillaire statique qui tend à rapprocher les particules,
- d'autre part, une force visqueuse dynamique qui tend à s'opposer à leur mouvement relatif.

Comme montré au chapitre 1 (§3.1.2.2), dans le cas simplifié d'un agglomérat binaire constitué de deux particules sphériques de taille identique et reliées entre elles par un pont liquide (Figure 84), ces forces peuvent s'exprimer par les relations suivantes :

- Force capillaire : $$F_{pont}^{S} = 2\pi r_2 \sigma_{LV} + \pi r_1^2 \Delta P_c \text{ où } \Delta P_c = \sigma_{LV}\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) \quad (10)$$

- Force visqueuse : $$F_{pont}^{V} = -\frac{3}{4}\pi\eta_L d_p^2 \frac{1}{a} U_0 \quad (12)$$

Avec :

- ΔP_c : dépression capillaire au sein du pont liquide (Pa)
- r_1 : rayon de courbure méridional de l'interface liquide/gaz (m)
- r_2 : rayon du cou du pont liquide (m)
- σ_{LV} : énergie de surface liquide/vapeur (J/m^2)
- η_L : viscosité dynamique du liquide (Pa.s)
- d_p : diamètre des particules (m)
- a : distance de séparation entre les particules (m)
- U_0 : vitesse relative entre les particules (m/s)

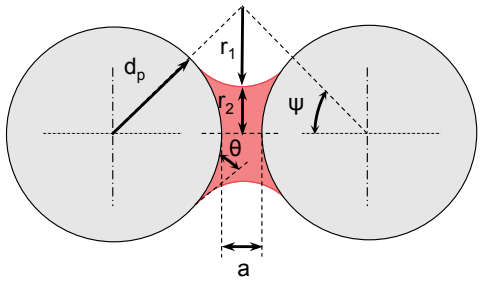


Figure 84. Agglomérat binaire formé par un pont liquide (adapté de (Saleh and Guigon, 2009))

Le nombre adimensionnel capillaire visqueux Ca_{vis} permet d'estimer en première approche la contribution relative entre chacune de ces forces à partir des propriétés du liquide. La force visqueuse est négligeable lorsque ce nombre est inférieur à 10^{-3} (voir chapitre 1, §3.1.2.2). Le nombre capillaire visqueux est donné par la relation :

$$Ca_{vis} = \frac{U_0 \eta_L}{\sigma_{LV}} \quad (13)$$

Avec,

- η_L : viscosité dynamique du liquide (Pa.s)

- U_0 : vitesse relative entre les particules (m/s)
- σ_{LV} : énergie de surface liquide/vapeur (J/m^2)

La Figure 85 représente l'évolution du nombre capillaire visqueux en fonction de la vitesse relative entre les particules pour l'eau et pour les cendres liquides de type silicates liquides. Cette vitesse relative, difficile à estimer en régime fluidisé bouillonnant, est considérée arbitrairement comme pouvant varier sur une large gamme de valeurs entre 1 mm/s à 1 m/s. La valeur seuil de 10^{-3} (force visqueuse négligeable) est également représentée sur la figure.

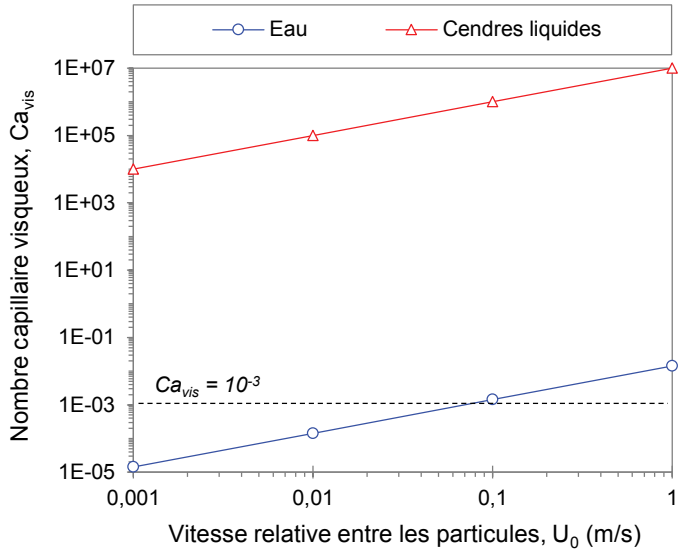


Figure 85. Evolution du nombre capillaire visqueux Ca_{vis} en fonction de la vitesse relative des particules U_0 pour l'eau et les cendres liquides.

Dans le cas des cendres liquides, la valeur élevée du nombre capillaire visqueux montre que les forces visqueuses dominent sur les forces capillaires quelle que soit la vitesse relative entre les particules. D'après l'expression du nombre capillaire visqueux (équation (13)), ceci s'explique par l'ordre de grandeur de la viscosité du liquide, très supérieure à celui de l'énergie de surface liquide/vapeur. Pour l'eau, on constate que la contribution relative des forces change à mesure que la vitesse relative entre les particules augmente. Lorsqu'elle est inférieure à 10 cm/s, la force visqueuse est négligeable. Au-delà, elle doit être prise en compte dans l'estimation de la force des ponts liquides.

La Figure 87 représente l'évolution des forces capillaires et visqueuses pour l'eau et les cendres liquides de type silicates liquides en fonction de la vitesse relative entre les particules. Ces forces ont été estimées à partir des équations précédentes (équations (10) et (12)) en se basant sur l'analyse des agglomérats obtenus expérimentalement à « froid » et lors de l'essai de gazéification de biomasse : les dimensions des ponts liquides ont été estimées par analyse d'images d'après l'observation de la morphologie des agglomérats, en faisant l'hypothèse que les ponts liquides sont axisymétriques (voir exemple Figure 86). Pour les agglomérats formés à haute température, on suppose que l'allure des ponts liquides solidifiés après refroidissement est la même que celle à haute température lorsqu'ils sont liquides. Il est à noter que les dimensions des ponts liquides sont très faibles, du même ordre de grandeur que celles des particules de lit, et que leur volume est également très faible et du même ordre de grandeur, indépendamment du système étudié (matériaux simulants ou réels : $V \approx 1.10^{-5}$ µl). Le diamètre moyen des particules de lit (microbilles de verre, SiC) estimé au chapitre 2, a été utilisé pour les calculs. Comme précédemment pour le nombre capillaire visqueux, la vitesse relative entre les particules varie sur une large gamme de vitesses définies comme atteignables en lit fluidisé (1 mm/s à 1 m/s).

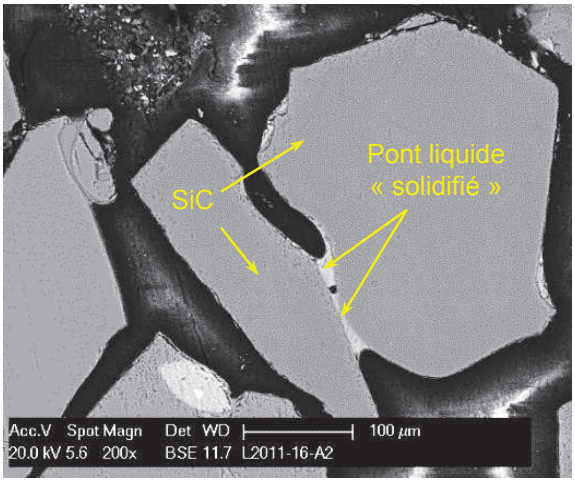


Figure 86. Coupe transversale d'un agglomérat observé au MEB

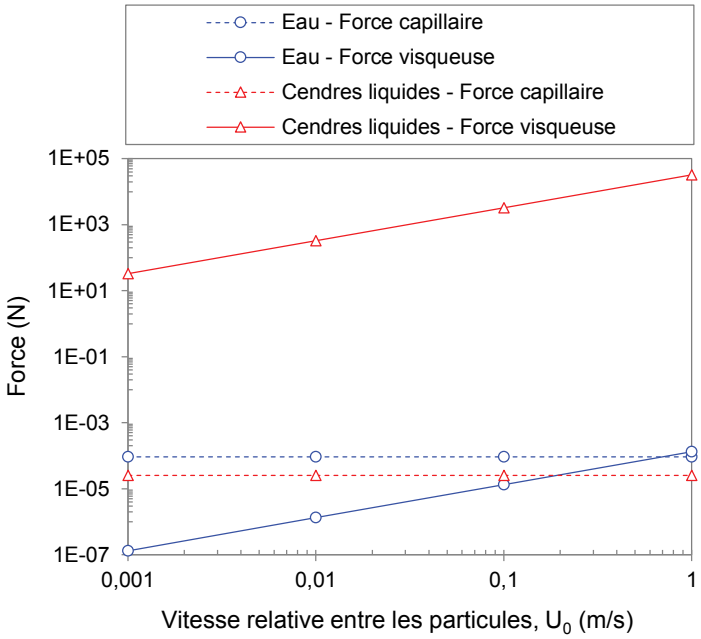


Figure 87. Estimation des forces capillaires et visqueuses en fonction de la vitesse relative entre les particules de lit U_0 dans le cas d'un pont liquide constitué d'eau et de cendres liquides. Ces forces ont été estimées en se basant sur l'analyse morphologique des agglomérats formés au cours des essais.

Les forces capillaires, indépendantes de la vitesse relative entre les particules, sont constantes, tandis que les forces visqueuses dynamiques augmentent en même temps que la vitesse relative. Dans le cas des cendres liquides, la force visqueuse est très supérieure de plusieurs ordres de grandeur à la force capillaire (F_{vis}>100 N). Pour l'eau, la situation inverse est rencontrée pour des vitesses inférieures à 0,1 m/s : la force capillaire est nettement supérieure à la force visqueuse. Il est intéressant de constater que l'ordre de grandeur des forces capillaires pour l'eau et les cendres liquides est similaire ($F_{cap}\approx10^{-5}$ N). Cela s'explique par la proximité des valeurs d'énergie de surface liquide/vapeur et du volume de liquide composant les ponts dans chaque cas. Néanmoins, l'écart important entre les forces visqueuses implique que la force d'adhésion du pont liquide dans les cas des cendres liquides est très supérieure (de plusieurs ordres de grandeurs) à celle rencontrée avec l'eau.

En conséquence, il est évident que les propriétés du liquide influencent de manière importante la force d'adhésion associée aux ponts liquides, en particulier la viscosité du liquide. Dans le cas des cendres liquides de type silicates liquides, la viscosité élevée implique que la force d'adhésion du pont liquide sera dominée par la force visqueuse. Une situation similaire serait probablement rencontrée dans le cas des cendres liquides de type sels fondus, même si ces dernières sont moins visqueuses. L'utilisation de la viscosité du liquide de sels fondus (~1 Pa.s) à la place de celle des silicates liquides dans les calculs confirme cette hypothèse. Dans le cas de l'eau, le comportement est différent. La force d'adhésion du pont liquide est dominée par la force capillaire.

Bien que le modèle d'un agglomérat binaire utilisé pour cette analyse décrive une situation très simplifiée, la tendance obtenue ici peut être considérée comme représentative d'une situation réelle dans le cas où le mouillage est bon. Les conséquences d'un mauvais mouillage sur la force d'adhésion restent toutefois inconnues. Pour des propriétés physiques similaires à celles de l'eau, ce modèle est valide et a fait l'objet de vérification à partir de mesures expérimentales dans la littérature (Pitois et al., 2001). En revanche, il est très difficile de réaliser ces mesures en raison des hautes températures mises en jeu, des possibles interactions physico-chimiques entre les creusets et les cendres liquides, et des effets de comportements liés aux méthodes de mesure (fluides non newtonien par exemple, c'est-à-dire dont la viscosité varie avec la contrainte de cisaillement) (Vargas et al., 2001).

1.1.3. Résistance à la rupture des agglomérats

Dans le cas d'un bon mouillage des particules de lit par le liquide ($\theta<90°$) et pour le cas simplifié d'un agglomérat binaire décrit précédemment (chapitre 1, §3.1.2.2), la rupture de l'agglomérat se produira au niveau de sa partie la plus fragile : le pont liquide. Celle-ci survient lorsque les particules tendent à s'éloigner l'une de l'autre. Lorsque la distance de séparation d'un pont liquide entre deux particules augmente, le ménisque liquide se déforme jusqu'à une distance de séparation critique pour laquelle le pont devient instable et se rompt.

La force de rupture des ponts liquides peut s'estimer en première approche à l'aide de la force de traînée du gaz sur les agglomérats notée $F_{traînée}$. Elle est représentative de l'énergie apportée par le gaz de fluidisation au lit. Cette force de traînée représente la résistance qui s'oppose au mouvement d'un corps dans un fluide. En supposant la forme de l'agglomérat sphérique, celle-ci peut s'estimer par la relation suivante :

$$F_{traînée} = \frac{1}{2} C_x(Re) \rho_g S_p U_g^2 \qquad (27)$$

Avec,

- $C_x(Re)$: facteur sans dimension qui dépend du nombre de Reynolds
- ρ_g : masse volumique du gaz à la température étudiée (kg/m^3)
- S_p : surface maximale de la section de la particule par un plan perpendiculaire à la direction de la vitesse (m^2)
- U_g : vitesse du gaz (m/s)

La force de traînée varie donc en fonction de la masse volumique du gaz, qui elle-même dépend de la température. Pour une taille de particule et une vitesse de gaz données, l'augmentation de la température tend à faire diminuer la valeur de la force, en raison de la variation de la masse volumique du gaz. Pour une même vitesse de gaz, elle décroît environ d'un ordre de grandeur entre 20 °C et 850 °C. Par la suite, et pour simplifier l'analyse, nous considérons le cas où la température du gaz est de 20°C de manière à se placer, pour l'évaluation, dans la situation la plus défavorable (force de trainée la plus grande).

La figure suivante représente l'évolution de la force de traînée calculée pour différents tailles d'agglomérats en fonction de la vitesse du gaz (Figure 88a). Cette dernière varie sur une large gamme de valeurs de sorte à être représentative des vitesses d'écoulement du gaz rencontrées en régime fluidisé bouillonnant. En particulier, deux domaines de vitesses caractéristiques sont représentés sur cette figure :

- celui de la vitesse du gaz en phase dense (0,1 m/s à quelques m/s), considérée comme la vitesse minimale du gaz qu'il est possible d'atteindre en régime fluidisé ($U_{g\ min}$) ;
- celui de la vitesse du gaz en sortie d'un distributeur de gaz à tuyères (30-40 m/s), considérée comme la vitesse maximale du gaz qu'il est possible d'atteindre en régime fluidisé (et à haute température) ($U_{g\ max}$).

Les valeurs des forces d'adhésion inter-particulaires en fonction de la vitesse relative entre les particules, précédemment calculées (chapitre 5, §1.1.2) pour l'eau et les cendres liquide de type silicate, sont également représentées (Figure 88b).

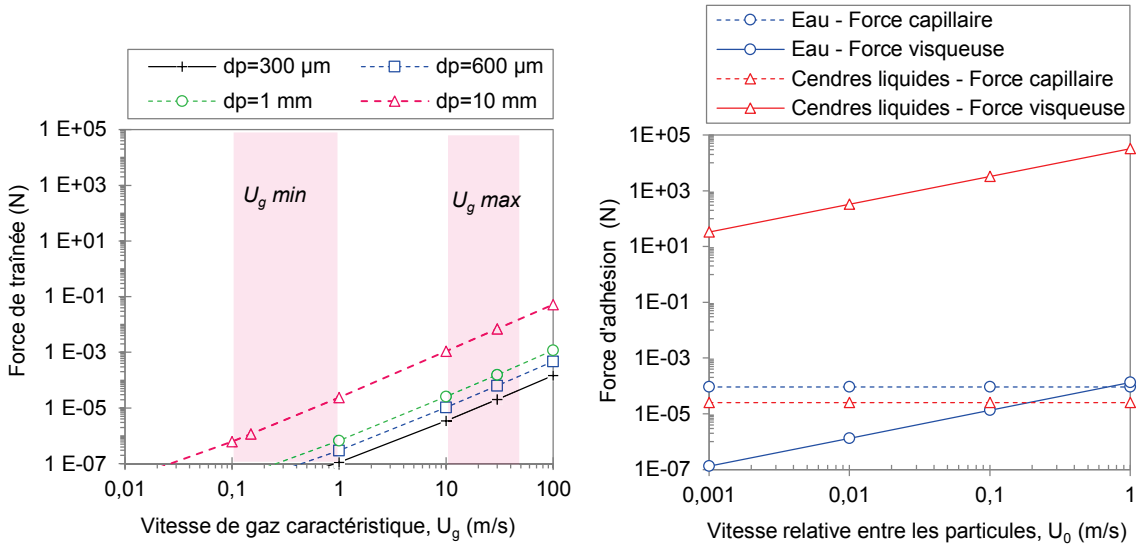


Figure 88. Comparaison des forces de rupture et d'adhésion des ponts liquides inter-particulaires : a) Evolution des forces de traînée en fonction de la vitesse caractéristique du gaz pour différents diamètres d'agglomérats, b) Evolution des forces d'adhésion des ponts liquides (capillaire, visqueuse) en fonction de la vitesse relative entre les particules de lit dans le cas d'un pont liquide constitué d'eau ou de cendres liquides.

La comparaison des deux graphiques montre que, dans le cas de l'eau, la force capillaire du pont liquide est toujours supérieure à la force de traînée en phase dense, jusqu'à une taille d'agglomérat de 10 mm. Ce n'est en revanche pas le cas à proximité des tuyères où la force de traînée devient sensiblement supérieure à celle-ci. Pour les cendres liquides, la force visqueuse est telle que la force d'adhésion associée au pont liquide sera toujours très supérieure à la force de traînée, quelle que soit la vitesse d'écoulement du gaz.

Par conséquent, les agglomérats formés à partir de cendres liquides de type silicates liquides, comme lors des essais à « chaud » ou lors de l'essai de gazéification, seront vraisemblablement très difficiles à rompre en régime fluidisé à partir du moment où la quantité de liquide constitutive des ponts est supérieure à un volume de l'ordre de 0,01 µl. En ce qui concerne les agglomérats formés à « froid » avec l'eau, malgré une force d'adhésion des ponts liquides plus faible que pour les agglomérats avec cendres liquides à haute température, le comportement des agglomérats en régime fluidisé est très similaire : ils seront très difficiles à rompre en fluidisation puisque la force capillaire apparait être suffisante pour empêcher la rupture du pont liquide. En revanche, leur rupture par les jets de gaz en sortie des tuyères du distributeur de gaz est

possible. Cette conclusion semble également vraie dans le cas d'un liquide de type sels fondus, dont la viscosité, bien plus faible que pour les silicates liquides, s'avère proche de celle de l'eau. Ces observations suggèrent donc que l'hypothèse issue de la littérature selon laquelle les agglomérats formés en gazéification pourraient se rompre en fluidisation est peu réaliste, sauf très localement pour des vitesses de gaz extrêmement élevées, habituellement non rencontrées en lit fluidisé.

Ces conclusions pourraient toutefois être différentes dans le cas d'un mauvais mouillage des particules de lit par le liquide (θ>90 °). En effet, dans cette situation, le comportement à la rupture d'un agglomérat pourrait être différent et ne pas survenir au niveau du pont liquide. La partie « fragile » se situerait alors au niveau de l'adhésion du film sur la particule solide, et la rupture pourrait se produire par « arrachement » du liquide en surface du solide plutôt que par rupture du pont liquide. Il apparait en revanche difficile d'analyser de manière expérimentale et quantitative une telle situation.

Les forces de collision inter-particulaires pourraient également jouer un rôle dans la rupture des agglomérats bien qu'il soit, là aussi, très difficile d'estimer leur ordre de grandeur. Ces forces sont proportionnelles à la force de traînée du gaz sur les particules solides. On peut donc supposer qu'elles sont du même ordre de grandeur que les forces de traînée. De fait, l'approche précédente reste valide. Le raisonnement utilisé précédemment et les conclusions qui en découlent semblent donc identiques.

D'une manière générale, une analyse à l'aide d'une approche énergétique, plutôt que par comparaison des forces, aurait sans doute été plus adaptée. Cependant, une telle approche est très complexe à mettre en œuvre, en particulier en ce qui concerne l'estimation de l'énergie de rupture des ponts liquides. Elle pourrait faire l'objet d'un travail de modélisation spécifique dans le futur.

1.1.4. Conclusion

L'analyse de l'influence des propriétés du liquide sur le phénomène d'agglomération liée à la fusion des cendres à l'échelle de la particule de lit a montré que :

- Les propriétés du liquide ont peu d'influence sur le mouillage et sur les forces d'adhésion inter-particulaires dans la gamme étudiée. Une fois l'agglomérat formé, leur rupture en régime fluidisé devient très difficile voire impossible ;
- Un bon mouillage tend à favoriser l'agglomération du lit mais un mauvais mouillage ne permet *a priori* pas de l'empêcher ;
- La similitude des phénomènes physiques mis en jeu lors des essais en matériaux simulants et des essais à haute température est bonne, et permet donc d'avoir confiance dans l'extrapolation des conclusions des essais à « froid » pour des situations réelles, plus complexes à analyser ;
- La quantité de liquide nécessaire pour former un pont liquide inter-particulaire est extrêmement faible (V<1 µl) dans tous les cas étudiés.

1.2. Conséquences sur les propriétés physiques du matériau de lit

A l'échelle du lit fluidisé, le phénomène d'agglomération entre les particules de lit conduit à modifier la distribution granulométrique et la masse volumique initiales du lit. L'évolution de la distribution granulométrique et de sa masse volumique est examinée, ainsi que les conséquences dans son comportement vis-à-vis de la classification de Geldart (voir chapitre 1, §2.2.3).

1.2.1. Distribution granulométrique

Le phénomène d'agglomération lié à la présence de liquide entraine une augmentation apparente de la taille des particules. Ce phénomène a été visuellement confirmé lors des essais à « froid » et à « chaud ».

La forme des agglomérats observés lors des différentes études expérimentales est généralement sphérique ou quasi-sphérique. Le fait que les agglomérats, une fois formés, soient très difficiles à rompre en régime fluidisé, indique que l'augmentation de la quantité de liquide dans le lit conduit à une modification progressive et irréversible de la granulométrie initiale du lit. Celle-ci se traduit alors par une augmentation du diamètre moyen des particules du lit. L'analyse de l'évolution de la distribution granulométrique du lit à la fin de l'essai de gazéification montre que le phénomène d'agglomération tend à aplatir et élargir la distribution granulométrique du lit en formant des particules de plus en plus grosses (voir chapitre 4, §2.2.2). (Fryda et al., 2008) ont par ailleurs montré que le phénomène d'agglomération au cours d'essais de gazéification de biomasse à échelle pilote tend à diminuer la quantité de fines dans le lit. En fonctionnement, la cinétique de formation et de croissance des agglomérats à partir des particules de lit initial semblent ainsi dépendre uniquement de la quantité de liquide formée dans le lit au cours du temps.

D'une manière générale, l'augmentation du diamètre des particules de lit, indépendamment de la masse volumique de la particule, conduit à une augmentation de leur vitesse minimale de fluidisation.

1.2.2. Masse volumique

Le phénomène d'agglomération peut conduire à une modification de la masse volumique apparente des particules de lit, celles-ci étant alors composées soit de particules élémentaires soit des particules élémentaires agglomérées. La masse volumique des nouvelles particules (agglomérats de toutes tailles) dépend de la quantité de liquide piégée et de la porosité inter-particulaire à l'intérieur des agglomérats. La différence de masse volumique entre le liquide et le matériau de lit peut également influencer cette valeur apparente, bien que la masse volumique des cendres liquides, de type oxydes ou sels fondus (2000-2500 kg/m^3), soit très proche de celle du matériau de lit (2500 à 3000 kg/m^3).

La quantité de liquide contenue dans la porosité inter-particulaire d'un agglomérat peut être représentée à l'aide d'un paramètre appelé taux de saturation, noté S. Celui-ci est défini comme le rapport du volume de liquide sur le volume des pores inter-particulaires. Le taux de saturation est donné par la relation suivante :

$$S = \frac{m_L}{m_S} \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\rho_S}{\rho_L} \quad (27)$$

Avec :

- S : taux de saturation (-)
- m_L : masse de liquide (kg)
- m_S : masse de particules solides (kg)
- ε : porosité moyenne inter-particulaire (-)
- ρ_L : masse volumique du liquide (kg/m^3)
- ρ_S : masse volumique du solide (kg/m^3)

Comme la porosité et le taux de saturation sont des paramètres qui varient de manière aléatoire, une étude paramétrique a été effectuée. La figure suivante représente l'évolution de la masse volumique apparente des agglomérats en fonction du taux de saturation, pour différentes valeurs de porosité inter-particulaires dans le cas idéal de particules sphériques de même diamètre (d_p=300 µm) (Figure 89). Les masses volumiques du liquide et du solide considérées sont respectivement égales à 2000 kg/m^3 et 2500 kg/m^3. Les valeurs de porosité inter-particulaires sélectionnées (ε=0,26 et 0,47) correspondent au minimum et maximum qu'il est possible d'obtenir pour différentes configurations d'empilements de sphères au repos (cubique, tétraédrique…). Un empilement aléatoire peu dense a une porosité égale à 0,4. En ce qui concerne le taux de saturation en liquide dans un agglomérat, l'analyse de la morphologie des agglomérats formés lors des différents essais réalisés dans ce travail, ainsi que celles issues de la littérature, suggère que ce paramètre est très souvent inférieur, voire très inférieur à 50 %.

On constate sur cette figure que la variation du taux de saturation du liquide dans la gamme de porosité étudiée entraine une variation significative de la masse volumique du solide initial. Celle-ci augmente à mesure que le taux de saturation liquide augmente. Pour des taux de saturation inférieurs à 50 %, la masse volumique apparente des agglomérats est fortement influencée par la porosité inter-particulaire. Pour un taux de saturation de 10 %, la masse volumique du solide diminue de 40 % pour une porosité égale à 0,48 tandis que pour une porosité égale à 0,26, la diminution n'est que de 20 %. Pour un taux de saturation égal ou supérieur à 50 %, la masse volumique apparente se rapproche de celle du solide initial. En conséquence, l'agglomération du lit provoque une diminution de la masse volumique des particules de solides par rapport au lit initial sans toutefois modifier son ordre de grandeur.

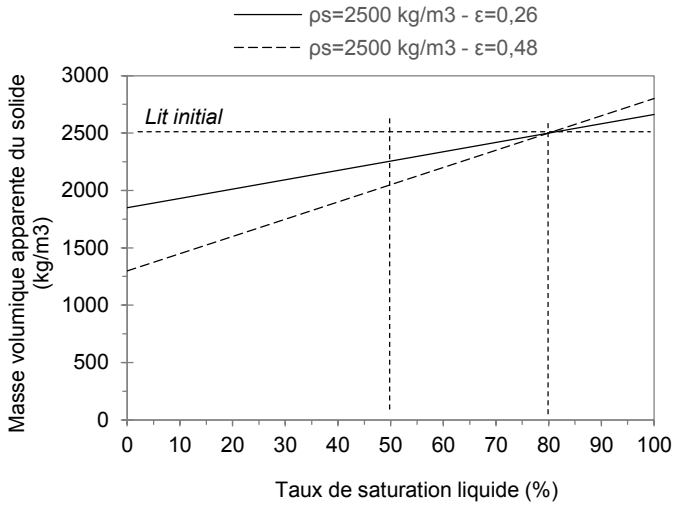


Figure 89. Evolution de la masse volumique apparente des agglomérats en fonction du taux de saturation de liquide de sa porosité inter-particulaire ε

D'une manière générale, la diminution de la masse volumique des particules de lit, indépendamment du diamètre des particules, conduit à une diminution de leur vitesse minimale de fluidisation. L'effet est donc antagoniste à celui de l'augmentation en taille des particules. Ce point est discuté dans le paragraphe suivant (chapitre 5, §1.3).

1.2.3. Changement de classe dans la classification de Geldart

Au cours de la gazéification ou combustion de biomasses chargées en cendres, le phénomène d'agglomération du lit provoque une augmentation irréversible du diamètre apparent des particules de lit ainsi qu'une diminution de leur masse volumique apparente comme nous venons de le montrer. D'après la classification de Geldart présentée précédemment et reprise ci-dessous (Figure 90), le phénomène d'agglomération peut ainsi être vu comme une modification progressive de groupe avec dans notre cas, un déplacement du groupe B vers le groupe D.

Pour rappel, cette classe D correspond à des solides difficiles à fluidiser et elle présente des caractéristiques de fluidisation différentes de la catégorie B. En particulier, un lit de particules de classe D possède les propriétés suivantes :

- Les bulles coalescent rapidement et grossissent vers des tailles plus grandes ;
- La vitesse d'ascension des bulles dans la phase dense est plus lente que le reste du gaz en phase dense ;
- Ces solides ont tendance à former très facilement des jets de solides plutôt qu'une fluidisation homogène.

Cette conclusion apparait en accord avec les observations réalisées à « froid » et à « chaud », pour lesquelles on constate que l'agglomération progressive du lit conduit à un bullage localisé et plus lent dans la couche fluidisée ainsi qu'à la formation parfois de jets de solides lorsque la couche est totalement défluidisée.

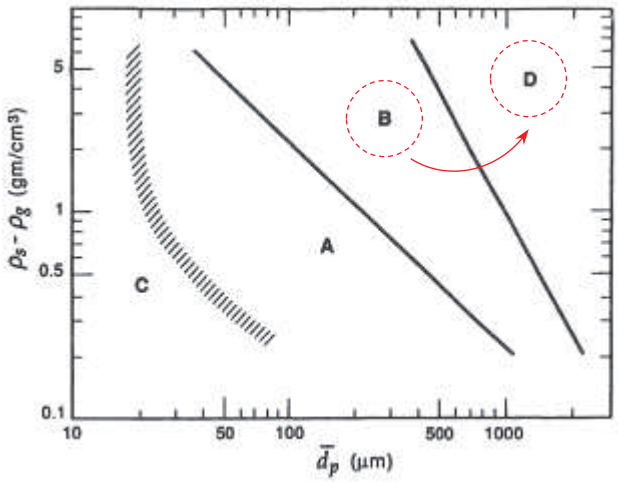


Figure 90. Classification des poudres selon Geldart (chapitre 1, §2.2.3) avec : groupe A, particules fines ; groupe B, particules de taille moyenne ; groupe D, particules de taille importante et groupe C, particules cohésives. Le diamètre moyen des particules d_p (m) est représenté en abscisse. La différence entre la masse volumique du solide ρ_S (kg/m^3) et celle du gaz ρ_G (kg/m^3) est représentée en ordonnée

1.3. Phénomènes physiques importants

A l'échelle de la particule de lit, l'apparition de phases liquides dans le lit est un paramètre fondamental du phénomène d'agglomération. Comme indiqués dans la littérature (voir chapitre 1, §3.1), les différents essais réalisés ont montré que l'apparition du liquide dans le lit conduit à la formation immédiate d'agglomérats dans la couche fluidisée.

En ce qui concerne le mouillage, la littérature suggère que ce phénomène est un paramètre clef du processus d'agglomération (Kaknics et al., 2015). Il est dit que celui-ci doit être bon ($\theta<90°$) pour permettre la formation de ponts liquides inter-particulaires. Les essais réalisés à « froid » et à « chaud » semblent toutefois montrer le contraire. A « froid », l'augmentation de l'angle de contact au-delà de 90° ($\theta\approx110°$) entre l'eau et les particules de lit entraine la formation d'agglomérats. A « chaud », l'usage de dolomie, qui contribue à diminuer l'aptitude du liquide à mouiller les particules de lit, aboutit là aussi à la formation d'agglomérats dans la couche fluidisée. Ainsi, un mauvais mouillage ($\theta>90°$) des particules de lit par le liquide n'empêche pas le phénomène d'agglomération de se produire. Bien que son influence exacte sur le phénomène d'agglomération reste à définir, celui-ci pourrait contribuer à le limiter ou le ralentir.

Par ailleurs, le bon mouillage du matériau de lit par le liquide lors des différentes études n'implique pas forcement la formation d'un film liquide homogène et continu en surface des grains de lit, comme parfois décrit dans la littérature. L'observation des agglomérats formés lors des essais en matériaux réels (à « chaud » ou lors de l'essai de gazéification en biomasse) montre que l'agglomération résulte la plupart du temps d'un mouillage local des particules du lit par le liquide. Lors des essais de gazéification, on constate toutefois la présence de quelques particules de lit qui présentent un film liquide homogène en surface. Ainsi, l'agglomération du lit ne requiert pas nécessairement un enrobage préalable de l'ensemble des particules de lit par le liquide. De plus, l'absence de ces films, en particulier lorsque le liquide est très visqueux comme

c'est le cas pour les études à haute température, suggère qu'il n'y a pas de renforcement des ponts liquides via un grossissement de ces derniers par flux visqueux (voir chapitre 1, §3.1.2.3). Ce dernier phénomène est fréquemment considéré dans la littérature comme le paramètre clef du processus d'agglomération et de frittage lorsque que les cendres forment un liquide très visqueux. Son absence lors des essais à haute température n'empêche manifestement pas l'agglomération du lit de se produire. Il apparait donc que ce mécanisme puisse être considéré comme étant de second ordre.

A l'échelle du lit, le phénomène d'agglomération se traduit par une modification irréversible de la distribution granulométrique et de la masse volumique du matériau du lit. Ce phénomène implique nécessairement une modification de la vitesse minimale de fluidisation pour les particules agglomérées. L'analyse de l'influence de chacune de ces propriétés sur la vitesse minimale de fluidisation d'une particule de lit (Figure 91) montre qu'il n'est pas possible d'identifier la prédominance d'un paramètre sur l'autre : la vitesse minimale de fluidisation dépend aussi bien du diamètre que de la masse volumique des particules.

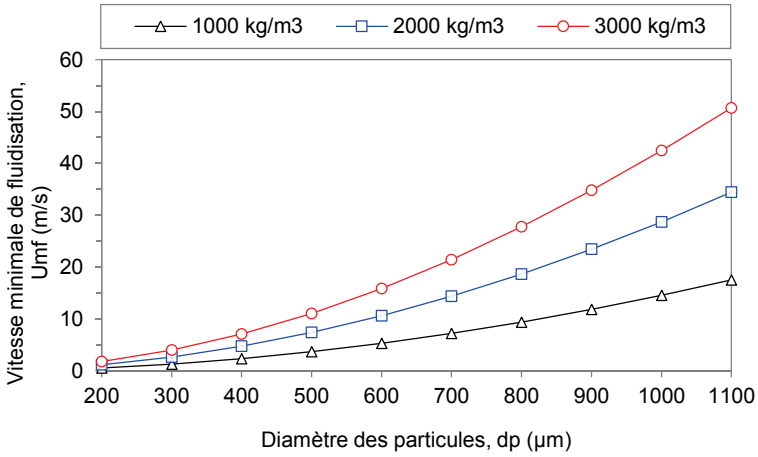


Figure 91. Estimation de la vitesse minimale de fluidisation en fonction du diamètre et de la masse volumique des particules de lit. Les vitesses minimales de fluidisation sont calculées à partir de la relation de (Thonglimp et al., 1984a) en considérant l'air comme gaz de fluidisation à la température de 850°C.

2. Phénomène de défluidisation du lit

L'augmentation de la quantité de liquide dans le lit, qui se traduit par une aggravation du phénomène d'agglomération, conduit à la défluidisation progressive du lit. Celle-ci se traduit dans un premier temps par un phénomène de ségrégation à l'origine d'une baisse progressive de la perte de charge du lit suivi d'un phénomène de renardage brutal qui se traduit par une chute brutale de la perte de charge du lit. Ces deux phénomènes sont discutés plus en détails dans ce paragraphe.

2.1. Mélange/ségrégation du lit

Il a été observé au cours des différentes études expérimentales que le phénomène d'agglomération conduit à des problèmes de mélange dans la couche fluidisée. Ceux-ci aboutissent à la séparation des particules de lit par ségrégation des agglomérats les plus gros au fond du lit fluidisé. A mesure que la quantité de liquide dans le lit augmente, la quantité et la taille des agglomérats augmentent, générant une diminution progressive du volume de lit fluidisé et une augmentation simultanée du volume de solide ségrégé. Ces résultats sont en accord avec les quelques observations issues de la littérature lors de la combustion ou gazéification de biomasses chargées en cendres (voir chapitre 1, §3.2).

Le phénomène de mélange/ségrégation d'un lit de particules solides en régime fluidisé a fait l'objet de nombreuses études dans la littérature (Kunii and Levenspiel, 1991). Le mélange et la ségrégation de solides de propriétés différentes s'apparentent à un processus transitoire, de durée variable pour arriver à une configuration stabilisé du lit, dont la durée et la configuration finale dépendent des caractéristiques du matériau de lit (distribution granulométrique, masse volumique) ainsi que de la vitesse superficielle du gaz de fluidisation. Lorsque des particules solides de large distribution granulométrique et/ou de masses volumiques différentes sont fluidisées ensemble, les particules les plus grosses ou les plus lourdes tendent à sédimenter au fond du lit. Ce phénomène s'oppose toutefois à la circulation du solide en phase dense qui tend à les mélanger au reste de la couche. Ainsi, lorsque la vitesse superficielle du gaz de fluidisation est très supérieure à la vitesse minimale de fluidisation de la particule la plus grosse ou la plus lourde, le processus de mélange domine sur le processus de ségrégation. Lorsque la vitesse de gaz est réduite vers et en dessous de cette vitesse minimale de fluidisation, ces particules solides se concentrent progressivement au fond du lit en formant un lit fixe en dessous du lit fluidisé. (Bemrose et al., 1989) ont montré que ces particules tendent à s'accumuler préférentiellement dans les zones « calmes » au-dessus du distributeur de gaz (vitesse de gaz localement plus faible par rapport au reste du lit, zones mortes…). A l'inverse, une augmentation de la vitesse de gaz peut permettre de re-mélanger la couche de solide ségrégée au reste du lit. Ce phénomène ne semble toutefois possible que pour une faible quantité de matière ségrégée, comme observé au cours de notre essai de gazéification (voir chapitre 4, §2.1.). Lorsqu'elle se produit, la ségrégation provoque une diminution de la perte de charge du lit fluidisé, signe que la quantité de particules à l'état fluidisé diminue.

Le phénomène de mélange/ségrégation a été particulièrement étudié dans le cas de systèmes binaires de tailles et/ou de masses volumiques différentes. Dans ces systèmes, la ségrégation se produit lorsque la vitesse superficielle du gaz de fluidisation est très proche de la vitesse minimale de fluidisation de la particule la plus grosse ou la plus lourde. Lorsque les solides ont la même taille mais des masses volumiques différentes, le lit se ségrége rapidement. Les solides les plus lourds forment un lit fixe au fond du lit. Une faible quantité de ces solides reste néanmoins dans la couche supérieure fluidisée, avec une dispersion plus ou moins uniforme. Lorsque les solides ont la même masse volumique mais des tailles différentes, le processus de ségrégation est plus difficile. La ségrégation se produit à partir d'une vitesse comprise entre la vitesse minimale des deux tailles de particules considérées. Dans le cas d'une large distribution du solide (plutôt qu'un mélange de particules de tailles très différentes) le phénomène de ségrégation est encore plus difficile.

Par ailleurs, le phénomène de ségrégation dépend également de la proportion relative des grosses particules dans le lit. Lorsqu'elle est faible, les grosses particules ont du mal à ségréger, même lorsque la vitesse superficielle de gaz est bien en dessous de leur vitesse minimale de fluidisation. Le phénomène de mélange domine. En revanche, pour des quantités significatives, la ségrégation se produit plus facilement. En augmentant la proportion relative de grosses particules dans le reste du lit, la vitesse à laquelle la ségrégation se produit tend à se rapprocher de la vitesse minimale de fluidisation des grosses particules.

La figure suivante illustre ces constatations (Figure 92). Elle représente l'évolution de la vitesse minimale nécessaire pour assurer un bon mélange de la couche fluidisée dans le cas d'un mélange binaire de particules de diamètres différents (300 et 800 µm) en différentes proportions. La courbe représentée est calculée à l'aide de la corrélation de (Thonglimp, 1984b) mise au point pour les mélanges de particules binaires uniquement. Les vitesses du gaz, lorsque la couche est constituée à 100 % de particules de 300 µm ou de particules de 800 µm, correspondent aux vitesses minimales de fluidisation pour chacune de ces particules. On constate sur cette figure que la vitesse pour laquelle la ségrégation se produit dépend de manière significative de la concentration des grosses particules parmi les plus petites. Plus la concentration des grosses particules augmente, plus la vitesse minimale pour assurer un bon mélange augmente aussi.

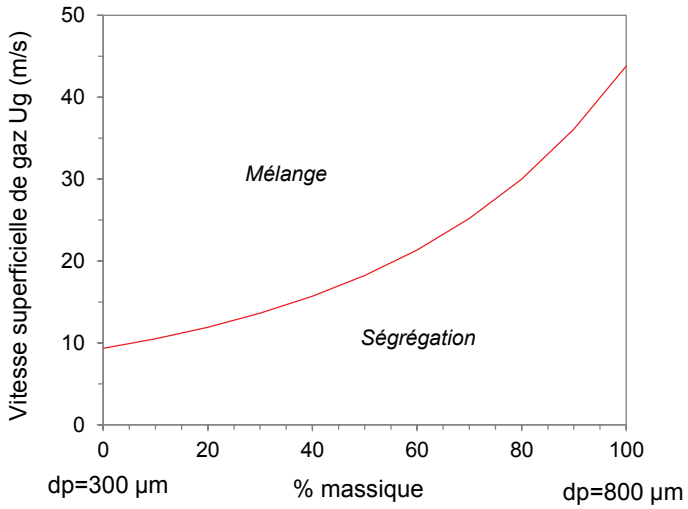


Figure 92. Evolution de la vitesse minimale du gaz nécessaire pour assurer un bon mélange de la couche dans le cas d'un mélange binaire des particules solides de diamètre 300 µm et 800 µm et dont la masse volumique est de 2500 kg/m^3. Ces vitesses sont calculées à l'aide de la corrélation de (Thonglimp, 1984b) pour les mélanges binaires avec de l'air comme gaz de fluidisation à la température de 20°C et à pression atmosphérique.

On a vu précédemment que le phénomène d'agglomération conduit à une augmentation du diamètre apparent et à une diminution de la masse volumique apparente des particules de lit (chapitre 5, §1.2). Or, chacune de ces propriétés influence le phénomène de mélange/ségrégation du lit. Pour ces raisons, il est donc difficile d'estimer une taille et une masse volumique ainsi qu'une quantité critique d'agglomérats, pour laquelle la ségrégation se produira à une vitesse superficielle du gaz donnée. En toute rigueur, certains agglomérats pourraient grossir de manière importante sans toutefois se ségréger si leur quantité dans le lit reste très faible, et/ou que leur masse volumique diminue de manière significative. Il est toutefois possible d'estimer, pour une vitesse superficielle du gaz et une masse volumique de solide données, un diamètre moyen du lit critique qui, lorsqu'il sera atteint sous l'effet de l'agglomération du lit, conduira à une ségrégation massive de la couche fluidisée.

La figure suivante représente l'évolution de ce diamètre moyen critique en fonction de la vitesse superficielle du gaz, pour différentes valeurs de la masse volumique du solide (Figure 93). Ce diamètre est estimé en calculant la vitesse minimale de fluidisation qui lui est associée, à partir de la relation de (Thonglimp, 1984b) avec de l'air comme gaz de fluidisation et pour une température de 850°C. Lorsque le diamètre moyen du lit devient égal ou supérieur au diamètre moyen critique pour une vitesse du gaz donnée, la ségrégation massive du lit est supposée se produire.

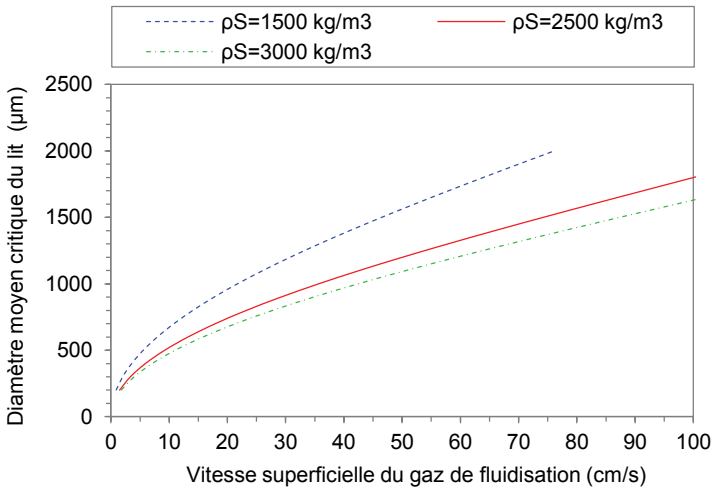


Figure 93. Estimation du diamètre moyen critique du lit en fonction de la vitesse superficielle du gaz de fluidisation et pour différentes masses volumiques apparentes des agglomérats.

Avec cette approche, il est possible de constater que, lorsque la vitesse du gaz est comprise entre 30 cm/s et 1 m/s, le diamètre moyen critique du lit est de l'ordre du millimètre, quelle que soit la masse volumique des particules de lit, et tend à augmenter à mesure que la vitesse superficielle du gaz augmente. Ainsi, une augmentation de la vitesse du gaz de fluidisation peut permettre au lit de « tolérer » une modification plus importante du diamètre moyen de ses particules. En toute rigueur, cela permettrait uniquement de retarder l'apparition des premiers signes de ségrégation. La variation de la vitesse superficielle du gaz lors de l'essai de gazéification (voir chapitre 4, §2.1) confirme cette hypothèse : la légère baisse de la vitesse du gaz conduit à la ségrégation d'une partie du lit tandis que son augmentation permet de maintenir un mélange *a priori* homogène dans le lit.

Lorsqu'un lit de particules solide se ségrége en formant un lit fixe en dessous du lit fluidisé, la couche ségrégée se comporte comme un second distributeur de gaz (Detournay, 2011). Le gaz circule relativement uniformément à travers l'empilement. Si la couche est homogène et qu'elle recouvre la totalité de la section du lit, et si la vitesse superficielle du gaz est suffisante, la perte de charge qu'elle génère peut s'estimer à partir de la relation de (Ergun, 1949) (voir chapitre 1, §2.2.2), sous réserve de connaitre la hauteur de la couche et les propriétés des particules solides (porosité inter-particulaire, diamètre des particules…). Cependant, lorsque la ségrégation survient à la suite de l'agglomération du lit, les essais à « froid » et à « chaud » montrent que la couche ségrégée se comporte de manière très différente. En se ségrégeant, les agglomérats provoquent une modification significative de l'écoulement du gaz de fluidisation : le gaz y circule de manière préférentielle sous la forme de canaux ou à travers la couche ségrégée de manière relativement hétérogène (en fonction de la porosité de la couche). La couche ségrégée se comporte alors comme un mauvais distributeur de gaz et sa perte de charge devient très difficile à estimer. Par ailleurs, comme la répartition du gaz de fluidisation dans la couche fluidisée est moins uniforme, le champ de vitesse sur la section du lit présente probablement des minima et des maxima locaux avec des régions plus faiblement alimentées que d'autres. Les régions faiblement alimentées en gaz peuvent alors favoriser la ségrégation des agglomérats et ainsi accentuer la ségrégation du lit. Ce phénomène pourrait également

contribuer à altérer le bullage et donc à modifier la circulation du solide et ainsi favoriser la ségrégation de davantage d'agglomérats. Cela pourrait ainsi expliquer les observations réalisées lors des essais à « chaud » et à « froid ». En se ségrégeant, les agglomérats semblent également avoir la possibilité de se coller les uns aux autres et ainsi former des blocs de grandes dimensions au fond du lit (de plusieurs centimètres), comme constaté lors de l'essai LFHT (voir chapitre 4, §2.2.1). Il est à noter qu'une fois formés, l'augmentation de la vitesse du gaz ne semble pas permettre de rompre et de refluidiser ces matériaux de lit fortement agglomérés.

Il est par ailleurs important de noter qu'aucun modèle décrivant la ségrégation d'un lit de large distribution granulométrique avec une variation de la masse volumique des particules solides n'a été trouvé dans la littérature.

2.2. Renardage brutal

Le phénomène de renardage du lit apparait être une conséquence directe du phénomène de mélange/ségrégation, et en particulier de l'hétérogénéité de la couche ségrégée au fond du lit (porosité, circulation préférentielle du gaz…).

Il a été observé que lorsque le volume de la couche ségrégée devient importante, le reste de la couche fluidisée se défluidise subitement par renardage. Le gaz forme alors un ou plusieurs canaux préférentiels à travers le lit. En conséquence, la majorité, voire la totalité, du gaz de fluidisation emprunte préférentiellement ces canaux de sorte à minimiser son énergie (résistance à l'écoulement plus faible). Les essais à « froid » montrent que ce phénomène se produit lorsque la hauteur de la couche ségrégée est supérieure à la moitié de celle du lit fluidisé initial. La formation brutale de ces canaux semble provenir de la circulation hétérogène du gaz à travers la couche déjà ségrégée. La non-uniformité de l'écoulement du gaz peut ainsi conduire à des variations importantes du débit gazeux à travers la section du lit. En conséquence, des jets de gaz d'une vitesse supérieure à la vitesse superficielle de gaz pourraient se former de manière localisée dans la couche fluidisée au niveau de son interface avec la couche ségrégée. A mesure que la hauteur de la couche ségrégée augmente, la distribution du gaz dans la section fluidisée devient de plus en plus hétérogène. La longueur des jets de gaz, qui dépend de la vitesse du gaz, pourrait également augmenter. Finalement, un canal pourrait se former lorsque la longueur du jet de gaz est équivalente à la longueur qui sépare la surface du lit fluidisé de la surface du lit ségrégé et/ou lorsque la répartition du gaz ne permet plus de fluidiser correctement le reste de la couche fluidisée.

3. Prédiction des phénomènes d'agglomération / défluidisation

Dans cette partie, les modèles physiques d'agglomération et de défluidisation du lit relevés dans la littérature et précédemment présentés (voir chapitre 1, §4) sont d'abord analysés au regard des résultats obtenus dans cette étude. Puis, on propose la mise au point de deux critères prédictifs, l'un par rapport au phénomène d'agglomération, l'autre concernant la défluidisation totale du lit. Enfin un modèle physique simple permettant de prédire l'occurrence de la défluidisation du lit par une durée avant défluidisation est proposé.

3.1. Revue critique des modélisations physiques issues de la littérature

Comme présenté au chapitre 1, les modèles physiques issus de la littérature ont été regroupés dans cette étude en trois grandes catégories :

- Les modèles qui décrivent le processus d'agglomération des particules de lit mouillées par le liquide au cours de leur collision ;
- Les modèles qui prédisent une durée de fonctionnement au bout de laquelle la quantité de liquide dans le lit provoque la défluidisation du lit ;
- Les modèles qui prédisent une vitesse superficielle limite de fluidisation, en dessous de laquelle les particules mouillées par le liquide s'agglomèrent.

D'une manière générale, l'ensemble de ces modèles se base sur l'analyse de la résistance mécanique des ponts liquides inter-particulaires à l'échelle de la particule de lit en régime fluidisé. Les résultats obtenus dans le cadre de ce travail montrent cependant qu'il est très difficile de rompre un pont liquide une fois formé et ce, même pour une quantité de liquide extrêmement faible. Ces résultats suggèrent donc que l'agglomération se produit de manière irréversible dès l'apparition du liquide. En conséquence, ces approches présentent, de fait, un intérêt limité. Dans certaines expériences, où la quantité des cendres, et donc de liquide, est fixée dès le départ (essai de type « batch »), on peut observer des phénomènes conduisant à une diminution de la quantité d'agglomérats en fonction du temps : ces évolutions pourraient être liées soit à des effets systèmes, soit à une évaporation des cendres (en fonction de la pression partielle des espèces) pouvant réduire la quantité de liquide disponible dans les ponts et les fragiliser, plus qu'à une rupture des ponts liquides établis initialement en fluidisation. Dans le cas des essais que nous avons réalisés en matériaux réels à « chaud », ces comportements de réduction du taux d'agglomération n'ont pas été observés.

Les modèles regroupés dans la première catégorie présentent des difficultés d'utilisation pratique. Leur description, trop analytique, soulève deux problèmes majeurs. Bien qu'il soit possible d'estimer la quantité de liquide formée à partir des cendres à l'échelle du lit à l'aide des calculs thermodynamiques, ainsi que les propriétés du liquide, il est très difficile de décrire de manière réaliste sa répartition dans le lit à l'échelle de la particule. Ces modèles considèrent que le liquide forme un film liquide homogène en surface des particules d'une épaisseur fixe ou variable entre les particules ce qui n'est pas nécessairement représentatif de la réalité. La seconde difficulté provient du fait qu'en l'état, ces modèles ne permettent pas de prédire la défluidisation du lit. Si l'on veut anticiper ce phénomène, il faut nécessairement déterminer l'évolution de la distribution granulométrique du lit en régime fluidisé et tenir compte du phénomène de ségrégation, qui est, comme vu précédemment, difficile à modéliser.

En ce qui concerne la seconde catégorie de modèles, l'approche qui est utilisée pose un problème évident de compréhension des phénomènes d'agglomération et de défluidisation. Pour la plupart de ces modèles, la modélisation de la force d'adhésion associée aux ponts liquides est incorrecte et se base uniquement sur le grossissement des ponts liquides par flux visqueux. Ce choix repose sur une description

physique *a minima* incomplète voire inexacte du phénomène d'agglomération comme nous l'avons vu au cours de ce travail. En outre, la prédiction de la défluidisation se base sur l'unique description de l'agglomération entre deux particules de lit par des cendres liquides. Or, comme il a été montré précédemment, l'agglomération et la défluidisation sont des phénomènes physiques dynamiques et complexes qui s'opèrent à la fois à l'échelle de la particule de lit mais aussi à l'échelle du lit. Ainsi, prédire la défluidisation du lit sur la base de ce type de description s'avère très discutable et particulièrement incertain.

Pour la dernière catégorie de modèles, l'approche utilisée n'est tout simplement pas réaliste. En effet, l'agglomération du lit se produira quelle que soit la vitesse du gaz de fluidisation considérée. Nous avons vu en revanche que la vitesse du gaz de fluidisation joue un rôle important sur le phénomène de ségrégation des agglomérats.

En conclusion, la modélisation des phénomènes d'agglomération et de défluidisation à partir de la compréhension des phénomènes à l'échelle de la particule semble peu adaptée et trop complexe à mettre en œuvre. Aucun des modèles disponibles dans la littérature ne permet aujourd'hui de prédire simplement l'occurrence de ces phénomènes à échelle industrielle.

3.2. Démarche de mise au point de critères prédictifs

3.2.1. Critère d'agglomération

Quelles que soient les conditions opératoires, on propose de considérer en première approche la température de solidus des cendres, c'est-à-dire l'apparition du liquide dans le lit, comme critère d'agglomération des matériaux de lit. Bien que la connaissance de ce paramètre ne soit pas toujours facilement accessible expérimentalement, ou peu renseignée pour les compositions complexes des cendres de biomasse, celle-ci pourrait être, *a minima*, évaluée à l'aide de calculs thermodynamiques, sous réserve d'une description « convenable » des systèmes chimiques dans les bases de données thermodynamiques. Ainsi, dès lors que la température opératoire dépasse la température de solidus des cendres (avec ou sans interaction physico-chimique avec le matériau de lit), les particules de lit commenceront à s'agglomérer.

3.2.2. Critère de défluidisation

Les différentes études ont mis en évidence que le phénomène de défluidisation est piloté par la quantité de liquide dans le lit, en accord avec la littérature. Les essais à « froid » ont montré qu'il existe une fraction de liquide critique dans le lit pour laquelle la défluidisation complète de la couche survient. Cette fraction est indépendante du volume de matériau de lit et tend à augmenter avec l'élévation de la vitesse superficielle du gaz de fluidisation. Celle-ci est de l'ordre de quelques % volumique de matériau de lit (en moyenne de 2 à 4 % volumique respectivement à 2 et $4U_{mf}$). L'augmentation de cette quantité de liquide avec la vitesse superficielle de gaz peut s'expliquer par le fait qu'une plus grande vitesse de gaz permet de fluidiser des agglomérats plus gros et en plus grande quantité. L'influence de la vitesse de gaz est également en accord avec les observations de (Gluckman, 1976) qui montre une légère augmentation de cette quantité de liquide critique avec ce paramètre. Le peu d'informations disponibles ne permet toutefois pas de comparer ces résultats aux nôtres.

Très récemment, (Montes, 2014) ont réalisé une étude similaire à celle que nous avons exposée en matériaux simulants, à l'aide d'un lit fluidisé de plus grande taille et de section trapézoïdale (S=42 cm²). Différents volumes d'un mélange liquide de glycérol et d'eau ont été ajoutés à un lit de sable (m_S=68 kg, d_p=200 µm) fluidisé, avec une vitesse superficielle du gaz importante (de 4 à 8 U_{mf}). Ces essais montrent que pour une fraction volumique de liquide dans le lit supérieure à 2 % volumique de lit, l'hydrodynamique du lit fluidisé est fortement dégradée, ce qui est en accord avec nos résultats à « froid ». La vitesse

superficielle du gaz ne semble pas avoir d'influence sur ces résultats. La fraction de liquide critique pour laquelle la défluidisation totale se produit n'a toutefois pas été évaluée lors de ces essais et ne peut pas l'être par manque d'information dans la publication.

Par ailleurs, dans le cas de l'essai de gazéification que nous avons réalisé à échelle pilote, la fraction de liquide critique estimée à l'aide des calculs thermodynamiques est elle aussi du même ordre de grandeur que celle des résultats obtenus en matériaux simulants à « froid », alors que la vitesse superficielle du gaz de fluidisation était supérieure ($U_g \approx 6\ U_{mf}$). Cette fraction de liquide critique est estimée à 6 % volumique de lit.

La figure suivante représente les différentes fractions de liquide appelées « critiques », exprimée en % volumique de matériaux de lit, obtenues lors de l'étude à « froid » et lors de l'essai de gazéification. La fraction de liquide estimée par (Montes, 2014) à partir de laquelle l'hydrodynamique est sévèrement dégradée est également représentée. Pour les essais à froid, on constate que la valeur moyenne de la fraction critique de liquide dans le lit est sensiblement égale au ratio U_g/U_{mf} lorsque $U_g/U_{mf} \geq 2$. Pour l'essai de gazéification, réalisé avec un ratio U_g/U_{mf} plus important, la fraction critique de liquide estimée semble cohérente avec la tendance observée à « froid ». Des essais complémentaires à « froid » pour $U_g/U_{mf}>4$ apparaissent nécessaires pour confirmer cette observation.

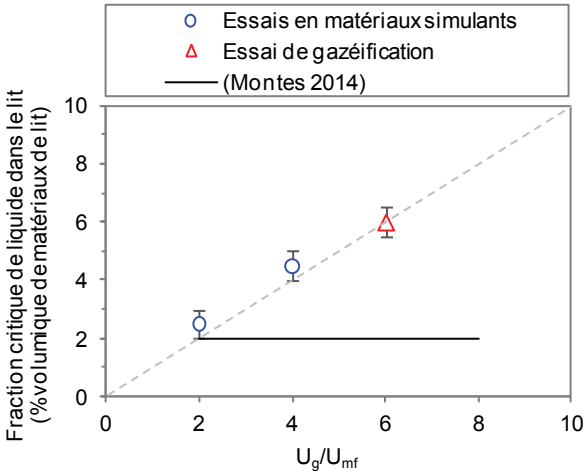


Figure 94. Evolution de la fraction de liquide dans le lit en fonction du ratio U_g/U_{mf} d'après les mesures réalisées à « froid » et de l'estimation à partir de calculs thermodynamiques lors de l'essai de gazéification. La symétrie d'axe est représentée par la droite en trait pointillé de couleur grise.

En conséquence, on propose d'utiliser cette fraction de liquide critique dans le lit, notée $\tau_L^{critique}$, pour définir un critère de défluidisation complète du lit fluidisé en fonctionnement. En première approche, on propose de considérer ce paramètre comme proportionnel et égal au rapport entre la vitesse superficielle du gaz U_g et la vitesse minimale de fluidisation du lit U_{mf}. Ainsi, la fraction de liquide critique est donnée en première approximation par :

$$\tau_L^{critique} = k\frac{U_g}{U_{mf}} \quad \text{avec } k = 1 \qquad (28)$$

Avec,

- $\tau_L^{critique}$: fraction critique de liquide (% volumique de matériau de lit)
- U_g : vitesse superficielle de gaz du fluidisation (m/s)
- U_{mf} : vitesse minimale de fluidisation du lit (m/s)
- k : paramètre ajustable (ici, k=1)

Il est important de noter que des essais complémentaires avec d'autres types de liquides à « froid » (ex : huile silicone) sont nécessaires afin de valider cette relation. En particulier, il semble nécessaire de vérifier son accord pour des vitesses superficielles du gaz très importantes ($U_g/U_{mf} > 4$).

3.3. Proposition d'une approche de modélisation de la défluidisation

A partir des critères d'agglomération et de défluidisation précédents, on propose de mettre au point un modèle physique simplifié pour prédire la défluidisation du lit au cours de la gazéification de biomasse en lit fluidisé dans le cas où il y a un effet d'accumulation des cendres (pas de soutirage des cendres et du matériau de lit en continu). Cette modélisation se base sur une approche macroscopique à l'échelle du lit et considère les paramètres physiques importants associés à ces phénomènes. Elle est valide uniquement dans le cas où le critère d'agglomération précédemment décrit est vérifié (température de solidus des cendres supérieure à la température opératoire de l'unité).

Il s'agit dans un premier temps de définir le débit volumique de formation des cendres liquides dans le lit. Celui-ci peut être estimé par la relation suivante :

$$Q_L = Q_{biomasse} \left(\frac{\tau_{cendres}}{100}\right)\left(\frac{\chi_L(T_{op})}{100}\right)\left(\frac{1}{\rho_L(T_{op})}\right) \quad (29)$$

Avec,

- Q_L : débit volumique de formation des cendres liquides (m^3/h) ;
- $Q_{biomasse}$: débit massique d'alimentation en biomasse de l'unité (kg/h) ;
- $\tau_{cendres}$: taux de cendres de la ressource (% massique de biomasse sèche) ;
- χ_L : fraction massique de liquide formée à partir des cendres à la température opératoire de l'unité (% massique de cendres) ;
- ρ_L (T_{op}) : masse volumique des cendres liquides formées à la température opératoire de l'unité (kg/m^3) ;

Comme expliqué précédemment, le taux de cendres de la ressource peut être obtenu facilement en laboratoire. En ce qui concerne la fraction massique de liquide formée à partir des cendres, ce paramètre peut être estimé à l'aide de calculs thermodynamiques à partir de la composition chimique des cendres (ou de la biomasse en considérant la composition en espèces inorganiques), de l'atmosphère rencontrée (combustion, gazéification) et de la température opératoire, avec par ailleurs, la prise en compte éventuelle d'une interaction physico-chimique avec le matériau de lit ou avec des additifs minéraux anti-agglomération. Il est important de noter que cette approche est toutefois limitée par la validité des bases de données utilisées. En outre, bien qu'il est probable que l'équilibre thermodynamique ne soit pas atteint en fonctionnement, les calculs thermodynamiques permettent d'estimer la fraction de liquide maximale qu'il serait possible d'avoir et maximiser éventuellement le risque de défluidisation. Rappelons que la quantité de liquide augmente en fonction de la température sur l'intervalle de fusion des cendres. Enfin, pour la masse volumique du liquide formé à la température opératoire et en raison de la nature des liquides formés, on propose d'utiliser par défaut une valeur moyenne de 2000 kg/m^3 (voir chapitre 1, §1.3). Cette valeur pourrait bien sûr être modifiée pour des cendres de biomasse très différentes.

A partir de cette relation, il devient possible d'estimer, pour une durée de fonctionnement notée t_{op}, la fraction volumique de cendres liquides accumulées dans le lit noté τ_L. Soit,

$$\tau_L = \frac{Q_L}{V_S} t_{op} \times 100 = Q_{biomasse} \left(\frac{\tau_{cendres}}{100}\right)\left(\frac{\chi_L(T_{op})}{100}\right)\left(\frac{1}{\rho_L(T_{op})}\right)\left(\frac{\rho_S}{m_S}\right) t_{op} \times 100 \quad (30)$$

$$\text{avec } V_S = \frac{m_S}{\rho_S}$$

Avec,

- τ_L : fraction de cendres liquides accumulées dans le lit (% volumique de matériau de lit)
- Q_L : débit volumique de formation des cendres liquides (m^3/h) ;
- V_S : volume de matériaux de lit (m^3) ;
- t_{op} : durée fonctionnement de l'unité (h) ;
- $Q_{biomasse}$: débit massique d'alimentation en biomasse de l'unité (kg/h) ;
- χ_L : fraction massique de liquide formée à partir des cendres à la température opératoire de l'unité (% massique de cendres) ;
- ρ_L (T_{op}) : masse volumique des cendres liquides formées à la température opératoire de l'unité (kg/m^3) ;
- ρ_S : masse volumique du matériau de lit (kg/m^3) ;
- m_S : masse de matériau de lit (kg).
- $\tau_{cendres}$: taux de cendres de la ressource (%massique de biomasse sèche) ;

A partir du critère de défluidisation proposé précédemment (chapitre 5, §3.2.2), il devient possible de définir la durée de fonctionnement de l'unité au bout de laquelle la défluidisation complète du lit surviendra. Celle-ci, notée t_{op}^{def}, se produira lorsque la fraction volumique de cendres liquides dans le lit τ_L sera égale à la fraction volumique critique de cendres liquides dans le lit $\tau_L^{critique}$. Ainsi, en combinant les équations (29) et (30), on obtient la relation suivante :

$$\tau_L^{critique} = \frac{U_g}{U_{mf}} = Q_{biomasse} \left(\frac{\tau_{cendres}}{100}\right)\left(\frac{\chi_L(T_{op})}{100}\right)\left(\frac{1}{\rho_L(T_{op})}\right)\left(\frac{\rho_S}{m_S}\right) t_{op}^{def} \times 100 \qquad (31)$$

Avec,

- $\tau_L^{critique}$: fraction critique de liquide (% volumique de matériau de lit)
- U_g : vitesse superficielle du gaz de fluidisation (m/s)
- U_{mf} : vitesse minimale de fluidisation du lit (m/s)
- $Q_{biomasse}$: débit massique d'alimentation en biomasse de l'unité (kg/h) ;
- χ_L : fraction massique de liquide formée à partir des cendres à la température opératoire de l'unité (% massique de cendres) ;
- ρ_L (T_{op}) : masse volumique des cendres liquides formées à la température opératoire de l'unité (kg/m^3) ;
- ρ_S : masse volumique du matériau de lit (kg/m^3) ;
- m_S : masse de matériau de lit (kg).
- t_{op} : durée fonctionnement de l'unité au bout de laquelle la défluidisation complète du lit surviendra (h)
- $\tau_{cendres}$: taux de cendres de la ressource (% massique de biomasse sèche) ;

En réarrangeant la relation précédente, la durée de fonctionnement de l'unité au bout de laquelle la défluidisation complète du lit surviendra est finalement donnée par l'expression suivante :

$$t_{op}^{def} = \frac{\rho_L(T_{op})\, m_S U_g}{Q_{biomasse}\, \tau_{cendres}\, \chi_L(T_{op})\, \rho_S\, U_{mf}} \times 100 \qquad (32)$$

Avec,

- t_{op} : durée fonctionnement de l'unité au bout de laquelle la défluidisation complète du lit surviendra (h)

- ρ_L (T_{op}) : masse volumique des cendres liquides formées à la température opératoire de l'unité (kg/m^3) ;
- m_S : masse de matériau de lit (kg).
- ρ_S : masse volumique du matériau de lit initial (kg/m^3) ;
- U_g : vitesse superficielle du gaz de fluidisation (m/s)
- U_{mf} : vitesse minimale de fluidisation du lit (m/s)
- $Q_{biomasse}$: débit massique d'alimentation en biomasse de l'unité (kg/h) ;
- χ_L : fraction massique de liquide formée à partir des cendres à la température opératoire de l'unité (% massique de cendres) ;
- $\tau_{cendres}$: taux de cendres de la ressource (% massique de biomasse sèche) ;

A partir du modèle obtenu, on peut constater que dans le cas où des cendres liquides se forment à la température opératoire de l'unité au cours de la gazéification d'une ressource donnée, la durée de fonctionnement au bout de laquelle la défluidisation complète du lit se produira tend à diminuer à mesure que :

- le débit d'alimentation en biomasse de l'installation augmente ;
- le taux de cendres de la ressource augmente ;
- la fraction massique de liquide formée à partir des cendres augmente, donc que la température opératoire augmente par rapport à la température de solidus des cendres ;
- la vitesse superficielle du gaz de fluidisation diminue.

Ce modèle a été confronté aux résultats des essais à « froid » ainsi qu'à ceux de l'essai de gazéification réalisé au cours de l'étude. La Figure 95 compare les durées de fonctionnement pour laquelle la défluidisation du lit a été observée expérimentalement avec celles calculées à l'aide du modèle. Les paramètres utilisés pour ces calculs sont rassemblés dans le Tableau 36. Dans le cas des essais à « froid », le débit de biomasse utilisé dans le calcul correspond au débit d'injection moyen du liquide au cours des essais (2,5 g/min). Le taux de cendres et la fraction massique de liquide formée à partir des cendres, n'intervenant pas dans ce type d'essai, ont été fixés à 100%. Pour l'essai de gazéification, le débit d'alimentation en biomasse (1 kg/h) et la fraction massique de liquide formée à partir des cendres (60 % massique de cendres) calculées à l'équilibre thermodynamique ont été moyennés respectivement sur la durée de l'essai et sur la température opératoire.

Les essais en matériaux réels à « chaud » n'ont pas été comparés au modèle en raison de l'absence d'accumulation de liquide dans le lit au cours du temps (masse de cendres fixe au temps zéro de l'injection) pour ces essais ainsi qu'en raison des effets systèmes importants associés à la très faible taille du dispositif.

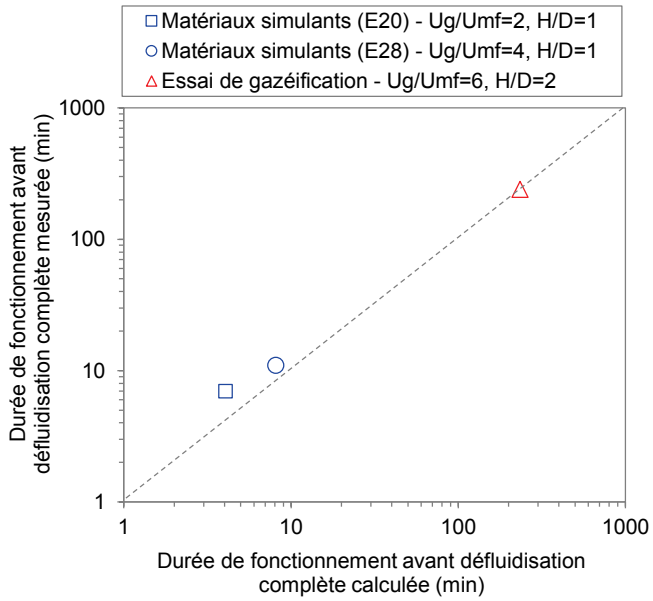


Figure 95. Comparaison des durées de fonctionnement avant défluidisation complète du lit mesurées lors des essais à « froid » et lors de l'essai de gazéification de biomasse avec les durées calculées à l'aide du modèle développé dans cette étude. La symétrie d'axe est représentée par la ligne en trait pointillé.

D'après la Figure 95, on constate que les valeurs calculées par le modèle sont du même ordre de grandeur et proches de celles qui sont mesurées expérimentalement. Pour les faibles valeurs de ce temps, l'incertitude est plus grande. Par exemple, pour l'essai en matériaux simulant E20, la durée de fonctionnement calculée est égale à 4 min tandis qu'expérimentalement, celle-ci est égale à 7 min. Pour l'essai de gazéification, les durées calculées et mesurées sont respectivement égales à 234 min et 240 min.

A titre illustratif, le modèle a été appliqué à un cas hypothétique d'une petite installation gazéifiant de la paille de blé en continu à 850°C avec un débit d'alimentation de 50 kg/h. On suppose ici un réacteur avec un diamètre de 40 cm et un ratio d'aspect H/D=1. Le matériau de lit se compose d'olivine. La fraction de liquide formée à partir des cendres a été calculée à l'équilibre thermodynamique en faisant l'hypothèse qu'il n'y a pas d'interaction physico-chimique entre les cendres et le matériau de lit (données issues de l'essai de gazéification de paille de blé). Les paramètres utilisés pour le calcul sont données dans le Tableau 36. La durée de fonctionnement calculée est de seulement 1 h 10 min. Si l'on augmente le débit à 100 kg/h, la durée prédite diminue est devient égale 40 min. Il serait intéressant de pouvoir comparer ce modèle à des données obtenues à échelle industrielle.

De par l'approche utilisée, ce modèle présente l'avantage de faire abstraction de la description physique complexe des phénomènes d'agglomération à l'échelle de la particule de lit et de défluidisation à l'échelle du lit. Néanmoins, ce modèle ne permet pas en l'état de prédire la défluidisation du lit dans la situation où l'on a un soutirage continu (ou discontinu) du matériau de lit et des cendres avec apport de lit neuf. Ce dernier point pourrait faire l'objet d'une amélioration future, qui pourrait être prise en compte de manière assez simple par des modifications des masses de lit et de cendres mises en jeu.

Il est par ailleurs difficile de mesurer la fraction massique de cendres liquides formée à une température donnée. Pour chaque biomasse, son estimation par les calculs thermodynamiques devrait faire l'objet de vérifications expérimentales afin de s'assurer de la bonne description des bases de données. Enfin, l'influence de la vitesse de gaz sur la fraction critique de liquide, notamment à des vitesses de gaz très élevées, est à confirmer.

Enfin, il sera indispensable d'étendre le domaine de validation de ce modèle avec des données issues d'essais de gazéification de différentes biomasses à différentes échelles (laboratoire, démonstrateur).

Essai	ρ_L (kg/m^3)	ρ_S (kg/m^3)	m_S (kg)	U_g (m/s)	U_{mf} (m/s)	$\tau_{cendres}$ (%massique de biomasse)	$X_L(T_{op})$ (%massique de cendres)	$Q_{biomasse}$ (kg/h)	t_{op}^{def} calculée (min)	t_{op}^{def} mesuré (min)
Essai de gazéification de paille de blé	2000	3200	5	30	5	8	60	1	234	240
Essai en matériaux simulants (E20)	1000	2450	1,160	15	7	100	100	0,15	4	7
Essai en matériaux simulants (E28)	1000	2450	1,160	30	7	100	100	0,15	8	11
Exemple d'application pour une installation hypothétique de petite taille	2000	3200	110	30	5	8	75	50	82	-

Tableau 36. Paramètres utilisés pour calculées la durée de fonctionnement avant défluidisation complète du lit t_{op}^{def} lors des essais à « froid » et lors de l'essai de gazéification de paille de blé avec : ρ_S, la masse volumique du solide ; ρ_L, la masse volumique du liquide ; m_s, la masse de matériau de lit ; U_g, la vitesse superficielle du gaz de fluidisation ; U_{mf}, la vitesse minimale de fluidisation ; $\tau_{cendres}$, le taux de cendres de la ressource ; $\chi_L(T_{op})$, la fraction massique de liquide formée à partir des cendres à la température opératoire T_{op} ; $Q_{biomasse}$, le débit d'alimentation de biomasse de l'unité. Les données associées à un exemple d'application pour une installation hypothétique de petite taille sont également présentées.

Conclusion

L'analyse phénoménologique des phénomènes d'agglomération et de défluidisation, menée sur la comparaison des nombreux résultats d'essais obtenus ainsi que sur des données extraites de la littérature, apporte une vision clarifiée des phénomènes importants.

Dans ce chapitre, l'influence de la quantité et des propriétés du liquide sur les mécanismes physiques impliqués dans le phénomène d'agglomération a été analysée. Nous avons également vérifié que les comportements observés dans chacun des dispositifs mettent en jeu des phénomènes physiques de même nature. Enfin, les différents résultats obtenus ont permis de faire une revue critique des modélisations physiques existantes.

Nous avons vu que :

- Une fois formés, les agglomérats sont très difficiles à rompre en fluidisation ;
- La nature de la phase liquide, sels fondus ou silicates liquides, n'a pas d'influence sur le phénomène d'agglomération ;
- Le comportement hydrodynamique du lit est très sensible à la quantité de liquide présente dans la couche fluidisée ;
- L'agglomération du lit par les cendres liquides conduit à la défluidisation de celui-ci sous l'effet d'une augmentation progressive et irréversible du diamètre moyen des particules de lit. Ce phénomène entraine un changement de classification du matériau de lit selon Geldart, avec un changement de classe B vers la classe D ;
- La similitude des phénomènes est bonne entre les différentes études expérimentales.

Un modèle pour estimer la durée de fonctionnement d'un lit fluidisé avant que l'agglomération n'entraine une défluidisation complète du réacteur est enfin proposé : il donne des ordres de grandeurs de ces durées, en utilisant des données que l'utilisateur peut connaitre en caractérisant les lots des ressources reçues. Ce modèle pourrait être amélioré dans la suite, après avoir été validé en ordre de grandeur sur des données plus variées que celles qui ont été étudiées.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ce travail a été d'améliorer la compréhension des mécanismes d'agglomération au sein des lits fluidisés lors de la conversion thermochimique de biomasse afin d'être capable, dans le futur, de prédire, d'anticiper et éviter si possible, son occurrence à l'échelle industrielle.

Ce phénomène d'agglomération est lié à la formation d'une phase liquide au sein du lit, provenant de la fusion des espèces inorganiques contenues dans la ressource utilisée, appelées cendres. Elles sont constituées par la matière minérale solide résiduelle obtenue après conversion thermochimique de la biomasse. Elles sont généralement composées d'une grande variété d'espèces inorganiques sous forme oxydées (carbonates, silicates…) ou sous forme de sels. Leur teneur et leur composition chimique varient significativement entre les biomasses, et même au sein d'un même type de ressource. La fusion des cendres, elle aussi très variable, se produit généralement sur un large intervalle de température, la quantité de liquide formé augmentant avec la température. Lors de la gazéification de biomasse en lit fluidisé, les cendres sont relâchées et mélangées au matériau de lit (sable, olivine…) dont la température est comprise entre 700°C et 1000°C. A ces températures, et selon leur nature, leur composition chimique, ainsi que les conditions de pression et d'atmosphère de l'installation, les cendres sont à l'origine de la formation de phases liquides (oxydes liquides et/ou sels fondus) qui peuvent interagir avec les matériaux de fluidisation (par des processus physiques et/ou chimiques). Celles-ci contribuent alors à agglomérer le matériau de lit en « collant » les particules constitutives du lit les unes aux autres. Ce phénomène conduit à des modifications de l'hydrodynamique de fluidisation des matériaux présents (lit, biomasse), et à une inhomogénéité des transferts thermiques. Par conséquent, les réactions chimiques au sein même du lit se produisent de manière non homogène. On observe alors *a minima* une baisse du rendement de production des gaz, voire une défluidisation du lit se traduisant par un « blocage » du réacteur. A l'échelle industrielle, le risque d'agglomération du lit peut conduire à un arrêt complet de l'installation pendant plusieurs jours, ainsi qu'à des opérations de maintenance très lourdes.

L'état de l'art réalisé dans ce travail montre que les ressources particulièrement problématiques sont celles qui possèdent des teneurs en cendres élevées (environ >5 % massique par rapport à la biomasse sèche) et riches en alcalins. Aujourd'hui, il est possible de prédire de manière approximative les quantités de liquide formé en fonction de la température par des calculs thermodynamiques, même si une amélioration des bases de données est sans doute nécessaire, en particulier pour quelques éléments comme par exemple le phosphore. Les processus physico-chimiques à l'origine de l'agglomération des matériaux de lit ont fait l'objet de nombreuses études, principalement en combustion et dans une moindre mesure en gazéification. L'analyse de la littérature a mis en évidence que le phénomène d'agglomération lié à la fusion des cendres ne dépend pas du chemin de formation de la phase liquide (avec ou sans interactions physico-chimiques entre les cendres et le matériau de lit). Une fois formé, le liquide conduit à l'agglomération des matériaux de lit, par mouillage des particules de lit puis formation de ponts liquides adhésifs (et éventuellement réactifs) inter-particulaires. Ces mécanismes dépendent principalement des propriétés physiques des liquides (énergie de surface liquide/vapeur, viscosité). A l'échelle du réacteur, l'accumulation du liquide dans le lit en fonctionnement, qui dépend du débit d'alimentation en biomasse et de l'accumulation des cendres de la ressource traitée, entraine la défluidisation des matériaux de lit agglomérés. Selon la littérature, la défluidisation est initiée par la ségrégation des agglomérats les plus gros au fond du réacteur. Lorsque l'agglomération devient massive, on observe l'apparition de renardage au sein du lit qui provoque une défluidisation complète et instantanée du lit fluidisé. Toutefois, un certain nombre d'incertitudes subsistent. D'une manière générale, la compréhension de l'influence de la quantité et des propriétés des phases liquides sur le phénomène d'agglomération et sur le comportement hydrodynamique du réacteur n'est pas clairement établie et identifiée. De plus, les phénomènes et paramètres physiques majeurs impliqués dans les phénomènes d'agglomération et de défluidisation ne sont pas clairement identifiés et

leurs effets ne sont pas suffisamment quantifiés. Ce qui est mis en évidence par la revue critique des modèles physiques disponibles dans la littérature : les descriptions de ces phénomènes sont très souvent incomplètes et manquent parfois de réalisme physique. En particulier, le phénomène de défluidisation n'est jamais décrit. Ces différentes modélisations ne permettent par ailleurs pas de prédire correctement et de manière pratique l'agglomération et la défluidisation pour un type de biomasse donné.

La démarche adoptée dans cette étude a consisté à étudier la phénoménologie associée à l'agglomération à partir de différentes approches expérimentales et avec différents degrés de complexité. Trois dispositifs expérimentaux complémentaires ont ainsi été utilisés.

Une étude très simplifiée en matériaux simulants a d'abord été réalisée dans une maquette hydrodynamique « froide » (20°C) à échelle laboratoire (Ø=10 cm). Dans ce dispositif, les cendres liquides ont été simulées par injection d'un liquide aux propriétés connues (eau) dans un lit inerte de particules de verre. Ces essais ont permis d'observer et d'étudier l'influence de la quantité de liquide sur le phénomène d'agglomération et sur l'hydrodynamique du lit de manière qualitative. L'influence de divers paramètres a été analysée avec notamment :

- Le ratio d'aspect H/D du lit ;
- la vitesse superficielle du gaz de fluidisation ;
- la distribution granulométrique du lit et de la forme des particules de lit ;
- la mouillabilité du solide.

Une seconde étude a ensuite été réalisée en matériaux réels dans une maquette hydrodynamique « chaude » (700-1000°C) à échelle laboratoire (Ø=4 cm). Dans ce dispositif, des cendres de biomasse à bas point de fusion ($T_{solidus}$≈700°C), produites par combustion préalable de la biomasse (paille de blé), ont été mélangées à un lit de carbure de silicium très peu réactif. Toutefois, les effets systèmes liés à la petite taille du dispositif et à la procédure d'essai, ainsi que la méconnaissance de la proportion de liquide formé en température ont rendu l'analyse plus complexe qu'avec les simulants. Ces essais ont permis néanmoins d'observer et d'identifier les phénomènes principaux dans des conditions d'essais proches d'une gazéification de biomasse et de confirmer les observations des essais réalisés à « froid ». L'influence des paramètres suivants a été étudiée :

- quantité de liquide, en faisant varier la température ;
- atmosphère (oxydante ou neutre) ;
- temps de séjour à haute température;
- utilisation d'additifs minéraux anti-agglomérant pour modifier la qualité du mouillage et la formation de liquide.

Une troisième étude a enfin été réalisée au cours de la gazéification d'une biomasse riche en cendres à bas point de fusion (paille de blé), dans un réacteur à lit fluidisé pilote (Ø=12 cm) entre 700°C et 1000°C. Cet essai, tenant compte de la conversion de la ressource, a permis d'étudier l'influence de l'accumulation de cendres liquides dans des conditions de fonctionnement stables (température, vitesse superficielle de gaz) sur le comportement hydrodynamique du lit et de valider les observations relevées avec les dispositifs de laboratoire. Toutefois, la formation et l'accumulation de liquide dans le lit ne sont pas quantifiables avec précision. Il n'est par ailleurs pas possible de réaliser des analyses in-situ du lit durant l'essai.

La comparaison et l'interprétation des différents résultats obtenus au cours de ce travail, en lien avec la littérature, a permis de mettre en exergue les conclusions suivantes :

- A l'échelle de la particule, l'apparition de liquide à partir des cendres apparait être l'unique paramètre limitant du phénomène d'agglomération. Celle-ci implique inévitablement la formation

d'agglomérats. Le mécanisme de mouillage des matériaux de lit par les phases liquides, généralement présenté comme un paramètre clef, semble être en réalité du second ordre : en effet, un « bon » mouillage favorise effectivement l'agglomération du lit, mais un « mauvais » mouillage ne l'empêche pas pour autant (exemple de l'essai avec billes de verre imperméabilisées). De manière générale, la similitude de nature chimique entre les phases liquides et les matériaux de lit utilisés suppose que le mouillage est vraisemblablement toujours bon ;

- La formation et le comportement des agglomérats en régime fluidisé sont peu influencés par les propriétés physiques des phases liquides formées lors de la gazéification. L'estimation de ces propriétés (énergie de surface liquide/vapeur, viscosité) révèle une variation peu significative dans le domaine de fonctionnement considéré (température, atmosphère). A l'échelle de la particule, l'analyse du mouillage et des forces d'adhésion associées aux ponts liquides inter-particulaires montre qu'après formation, la rupture des agglomérats est très difficile à obtenir malgré les contraintes mécaniques inhérentes à la fluidisation et ceci, indépendamment de la nature du liquide formé. La quantité de liquide suffisante pour agglomérer deux particules est extrêmement faible, de l'ordre de 0,01 µl par rapport au volume des particules de lit qui est de l'ordre de 10 µl. L'évaporation de cette phase est très limitée en raison de la faible pression partielle des espèces inorganiques. C'est en particulier vrai pour les liquides de type silicate, alors que les sels fondus pourraient se comporter différemment.

L'analyse des conséquences de l'agglomération montre que ce phénomène provoque une modification des propriétés physiques du matériau de lit qui s'apparente à un déplacement des particules formées au sein de la classification de Geldart de la catégorie B (particules de taille moyenne) vers la catégorie D (particules de taille importante). Ainsi, la distribution granulométrique du lit s'étale vers des diamètres plus importants au détriment d'une diminution de sa masse volumique.

Du point de vue hydrodynamique, l'augmentation du diamètre apparent des particules de lit conduit à la défluidisation du lit par la ségrégation des agglomérats les plus gros au fond du lit. Ce phénomène dépend à la fois de la vitesse superficielle de l'agent de fluidisation, de la distribution granulométrique et de la masse volumique des particules en présence. Il apparaît complexe d'estimer une taille et/ou une quantité critique d'agglomérats pour laquelle le lit se ségrégera. Néanmoins, on peut s'attendre à ce que la quantité de matériaux ségrégés augmente au fur et à mesure que le diamètre moyen des particules du lit se rapproche du millimètre. Le dépôt des agglomérats au fond du lit conduit à la formation et à la croissance d'un lit fixe hétérogène, entre le distributeur de gaz et la couche fluidisée. Celui se forme préférentiellement dans les zones « calmes » faiblement ou pas alimentées en gaz. Par ségrégation, les agglomérats peuvent également s'agréger les uns aux autres et former des « blocs » de taille très importante. Par ailleurs, la ségrégation contribue à dégrader la répartition du gaz ce qui favorise d'autant plus la défluidisation. En ce qui concerne l'évolution de la perte de charge, la formation d'une couche de matériaux ségrégés conduit à une chute, mais peut aussi entrainer une augmentation anormale de la perte de charge totale du lit fluidisé, selon la configuration d'écoulement du gaz en son sein. La mauvaise distribution du gaz générée par la couche de matériaux ségrégés peut également engendrer l'apparition du phénomène de renardage qui correspond à des écoulements préférentiels hétérogènes.

L'analyse de l'influence de la quantité de liquide dans le lit sur le comportement hydrodynamique du réacteur montre que ces phénomènes se produisent pour des quantités de liquide très faibles. En particulier, la défluidisation complète de la couche survient lorsque cette quantité est de l'ordre de quelques % volumique du matériau de lit. Les essais à « froid » ont montré que cette quantité est indépendante du volume du matériau et tend à augmenter légèrement avec la vitesse superficielle de gaz. Ainsi, L'hydrodynamique s'avère très sensible à la quantité de liquide dans le lit.

Les approches de modélisation des phénomènes d'agglomération et de défluidisation à partir de la compréhension des phénomènes à l'échelle de la particule sont peu adaptées et trop complexes à mettre en œuvre. A ce jour, aucun des modèles disponibles ne permet de prédire simplement l'occurrence de ces phénomènes à échelle industrielle. Basée sur l'analyse phénoménologique réalisée dans ce travail, une formulation simplifiée a été proposée et permet de prédire, à partir de la ressource utilisée, la durée de fonctionnement avant défluidisation. Elle intègre les paramètres identifiés comme fondamentaux à l'échelle du lit (débit d'alimentation de biomasse, taux de cendres de la ressource, fraction de liquide formée à partir des cendres, vitesse superficielle du gaz de fluidisation, volume du matériau de lit…) et se base sur l'estimation de la quantité de liquide maximale prédite à l'équilibre thermodynamique.

A échelle industrielle, la maitrise de la quantité de liquide dans le lit, formée en fonctionnement, est par conséquent cruciale. La très faible tolérance du lit fluidisé vis-à-vis de ce paramètre implique la mise en œuvre de solutions curatives pour empêcher la formation de liquide au cours de la thermo-conversion. Pour y parvenir, l'utilisation d'additifs anti-agglomération, associée à un soutirage partiel régulier du lit est indispensable. Les additifs empêchant la formation de phases liquides, tel que le kaolin, sont bien évidemment à privilégier. L'utilisation de moyens de détection des signes avant-coureurs d'agglomération tels que les systèmes basés sur l'analyse haute fréquence des fluctuations de pression, est également possible.

Plusieurs perspectives sont ouvertes par ce travail :

- Une amélioration nécessaire des bases de données thermodynamiques, pour préciser et élargir les domaines de validité : ces outils de calculs thermodynamiques peuvent permettre d'estimer simplement la fusibilité des cendres. Toutefois, les bases de données actuelles sont incomplètes et manquent de données thermodynamiques issues de l'expérimental. En particulier, les diagrammes de phases K_2O-CaO-SiO_2 et K_2O-MgO-SiO_2, partiellement étudiés, devraient être complétés en priorité. Les composés à bases de phosphore, très peu décrits dans les bases de données, devraient également être étudiés. Par ailleurs, il serait intéressant de définir les limites de validité des bases de données actuelles afin de savoir pour quel type de ressource il est possible d'estimer la fusibilité des cendres avec un bon niveau de confiance ;
- Le modèle développé dans le cadre de cette étude devra être validé avec des données issues d'essais de gazéification de différentes biomasses à différentes échelles (laboratoire, démonstrateur). En particulier, il est nécessaire d'étudier plus en détail l'influence de la vitesse superficielle du gaz de fluidisation sur la fraction de liquide critique dans le lit pour laquelle la défluidisation complète du lit se produit : les unités industrielles fonctionnent généralement avec des vitesses de gaz très élevées (>6 U_{mf}). En outre, le modèle devrait être modifié afin de prendre en compte un soutirage des matériaux de lit et des cendres avec apport de lit neuf en fonctionnement ;
- L'étude des mécanismes d'interactions physico-chimiques entre les additifs minéraux anti-agglomération et les cendres pourrait permettre d'améliorer l'efficacité de ces derniers. Il serait intéressant de déterminer s'ils peuvent permettre de faire disparaitre une phase liquide déjà formée parmi les matériaux de lit. Par ailleurs, il faudrait établir des lois de mélange additifs/biomasse pour optimiser la quantité d'additif à utiliser en fonctionnement continu en fonction du type de biomasse traité ;
- D'un point de vue scientifique, il serait intéressant d'étudier l'influence de l'augmentation de la taille du réacteur sur les conséquences de l'agglomération vis-à-vis du comportement hydrodynamique du lit. D'un point de vue pratique, on peut s'attendre toutefois à ce que ce paramètre ait peu d'influence en situation industrielle ;
- D'un point de vue industriel, afin de limiter les phénomènes d'agglomération, il serait intéressant de mettre en place des procédures opérationnelles issues des informations et des conclusions de

ce travail ainsi que de la bibliographie et de valider ces procédures par des campagnes d'essais de longue durée ;

- Une perspective plus lointaine concerne l'utilisation des ressources à bas coût, que les industriels cherchent à valoriser en énergie, comme certains résidus du type CSR (Combustibles Solides de Récupération) ou boue d'épuration par exemple. Dans ce cas, les compositions chimiques et les teneurs en cendres pourraient être très différentes de celles des biomasses conventionnelles (paille, culture énergétique…). Il serait donc intéressant d'étudier l'influence de ces ressources sur le phénomène d'agglomération et de défluidisation.

Annexes

Annexe A : Maquette hydrodynamique « froide »

Cette première annexe détaille certains aspects techniques associés au dispositif de lit fluidisé à basse température utilisé pour les essais en matériaux simulants à « froid ». On présente ici les caractéristiques des tuyères de gaz utilisées, les données techniques associées à l'instrumentation et enfin un exemple d'évolution de l'humidité relative du gaz de fluidisation au cours d'un essai.

- ***Caractéristiques des tuyères :***

Type de tuyère	A	B
Gamme de la vitesse superficielle de gaz	10 cm/s à 20 cm/s	20 cm/s à 40 cm/s
Gamme de vitesse du gaz en sortie des orifices	< 30 m/s	< 30 m/s
Nombre de buses	7	7
Nombre d'orifices	6	6
Ø orifice entrée	3,5 mm	3,5 mm
Ø orifice sortie	1,1 mm	1,5 mm
Longueur des jets de gaz en sortie	< 1,5 cm	< 1.5 cm
Matériau	Laiton	Laiton
Vis	M8 à tête hexagonal	M8 à tête hexagonal

Tableau 37. Caractéristiques des tuyères du distributeur de gaz

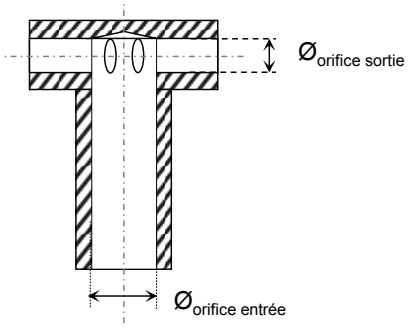


Figure 96. Vue en coupe d'une tuyère (vis à tête hexagonal M8)

- ***Données techniques associées à l'instrumentation :***

Instrument	Gamme d'utilisation	Précision
Débitmètre régulateur Brooks MF53S	0 à 400 Nl/min	± 0,70 %
Capteur de pression Rosemount 3051	0 à 40 mbar	± 0,15 %
Thermocouple type K	-40°C à +1000°C	de -40°C à +375°C : ± 1.5°C
Débit d'injection KDS 200	0,26 à 1 ml/s	± 0,1 ml/s
Hygromètre M4 General Eastern	$T_{rosé}$ = -30°C à 40 °C	± 0,5°C

Tableau 38. Données techniques relatives aux instruments utilisés

- ***Système d'humidification du gaz de fluidisation***

La Figure 97 montre l'évolution au cours du temps de l'humidité relative contenue dans le gaz de fluidisation. Le gaz analysé a été prélevé après le distributeur de gaz. Ces mesures ont été réalisées en l'absence du matériau de lit avec une vitesse superficielle du gaz de fluidisation de 15 cm/s. Les mesures ont été réalisées immédiatement après avoir rempli la colonne de bullage en eau. On observe que l'humidité relative diminue rapidement sur les 10 premières minutes, puis se stabilise à environ 30 % et ce, pour plusieurs dizaines de minutes (t>30 min). Pour rappel, la durée des essais réalisés à froid est toujours inférieure à 30 min.

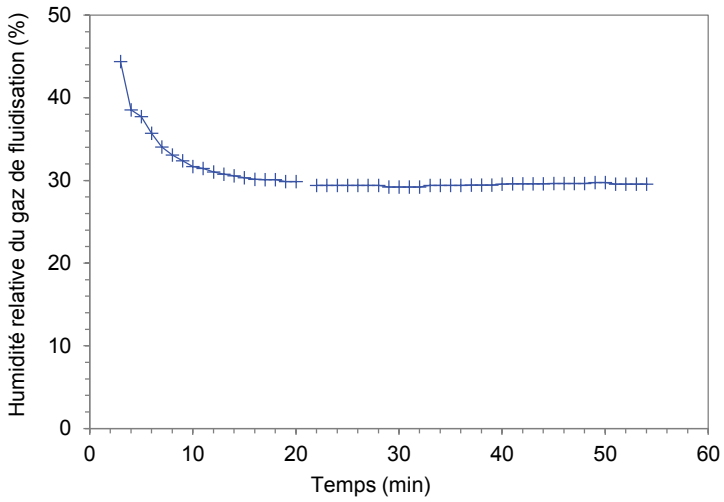


Figure 97. Evolution de l'humidité relative du gaz de fluidisation au cours du temps

Annexe B : Outil de calcul thermodynamique

Cette annexe présente le logiciel et la méthodologie utilisée pour effectuer les calculs thermodynamiques. Des exemples de bilans de masse initiaux sont également donnés.

- ***Logiciel de calcul FactSage***

Les calculs thermodynamiques sont réalisés avec le module « Equilib » du logiciel FactSage version 6.4. La méthode utilisée consiste en la minimisation de l'enthalpie libre du système complet étudié avec un bilan de masse contraint à température et pression (ou volume) totale constantes. Il est ainsi possible de calculer la nature des phases solides, liquides et gazeuses en équilibre chimique et thermique ainsi que leurs compositions chimiques et leurs proportions. Cette connaissance permet par exemple de déterminer les températures de solidus ou de liquidus, ainsi que la fraction de phase solide ou liquide du système.

Ce programme offre la possibilité d'utiliser différentes bases de données thermodynamiques, chacune contenant des données pour un groupe de systèmes spécifiques (éléments simples, composés définis gazeux solides ou liquides, solutions solides ou liquides pour oxydes, sels, acier, métaux nobles …).

- ***Méthodologie***

Les bases de données thermodynamiques ELEM (ensemble des données thermodynamiques des éléments chimiques simples dans leur état standard) et FT54 (données thermodynamiques pour plus de 4500 composés définis gazeux, solides ou liquides) sont utilisés. De plus, des bases de données « solutions » (données thermodynamiques pour solutions liquides ou solides) relatives à des groupes de systèmes particuliers (oxydes/silicates, sels) sont prises en compte pour une modélisation représentative des cendres. Pour nos calculs nous avons utilisé les bases de données suivantes :

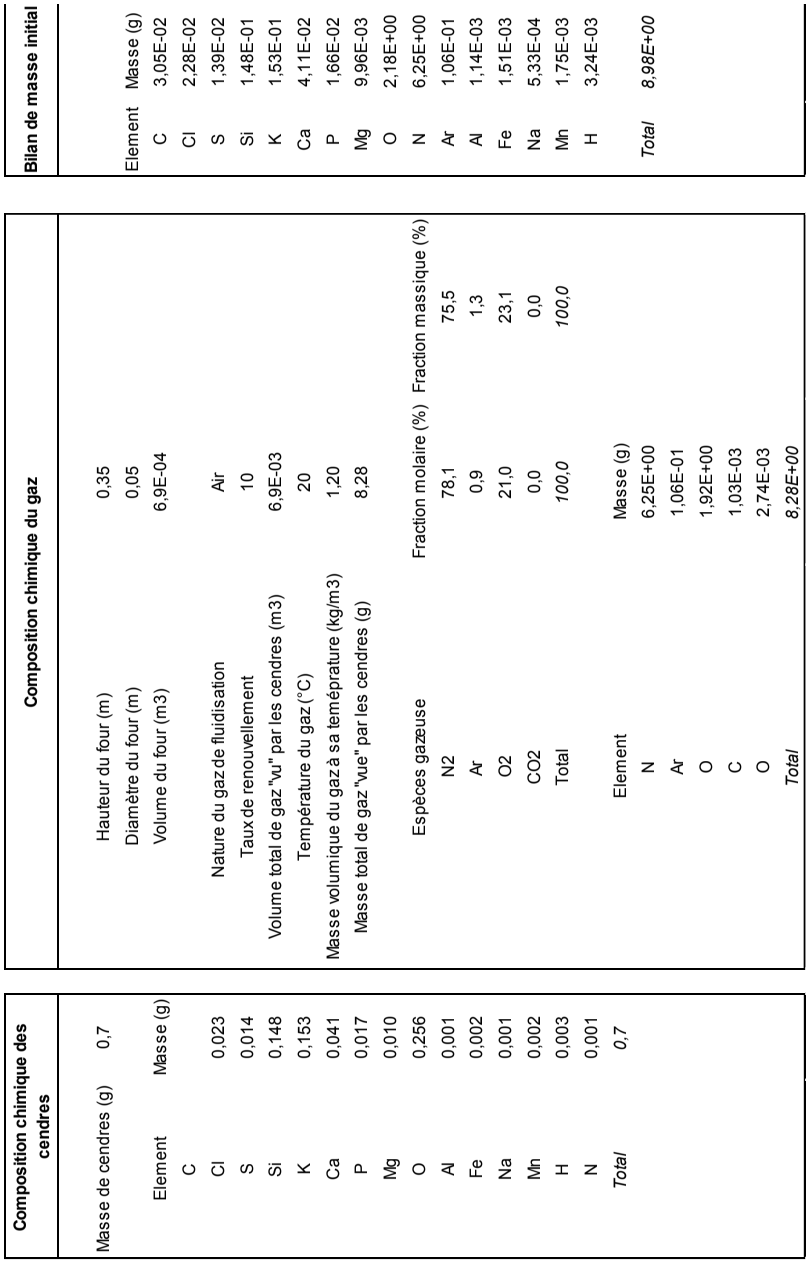
- Une base de données développée par FACT pour les sels, dénommée FTSalt : composés définis et solutions pour le système (K,Na,Ca,Al,Fe//Cl, CO_3, SO_4) ;
- Une base de données développée par GTT Technologies pour les oxydes/silicates, dénommée GTOX : composés définis et solutions pour le système Al_2O_3-CaO-FeO-Fe_2O_3-MgO-K_2O-Na_2O-SiO_2. C'est une base très récente, encore en développement, et ayant fait l'objet de peu de publications. La description des systèmes avec alcalins y est supposée bien meilleure que les pour les autres bases de données du même type (ex : FTOxide de FACT) malgré une conception basée sur beaucoup d'estimations en raison d'un manque de données expérimentales. Cette base de données a été récemment utilisée par (Kaknics, 2014). On notera que certaines espèces ne sont pas modélisées, tel le phosphore par exemple.

Pour chaque cas de calcul, la base de données du groupe sels est couplée à la base du groupe oxydes/silicates. Les solutions solides de chaque base de données n'étant pas d'intérêt pour notre étude, ne sont pas considérées afin d'alléger les temps de calculs et d'éviter une limitation logiciel associée au nombre de phases solutions maximales qu'il est capable de prendre en compte pour un calcul (< 40).

Le bilan de masse initial exploité dans les calculs thermodynamiques est basé sur les éléments majeurs des espèces inorganiques contenues dans les cendres (Si, K, Na, Ca, Mg, Fe, Al, Cl, S, P…) ainsi que de la composition de l'atmosphère utilisée lors des essais (oxydante, réductrice).

- ***Exemple de bilan de masse initial***

Essais de recuit des cendres à haute température



Composition chimique des cendres

Masse de cendres (g)	0,7
Element	Masse (g)
C	
Cl	0,023
S	0,014
Si	0,148
K	0,153
Ca	0,041
P	0,017
Mg	0,010
O	0,256
Al	0,001
Fe	0,002
Na	0,001
Mn	0,002
H	0,003
N	0,001
Total	*0,7*

Composition chimique du gaz

Hauteur du four (m)	0,35
Diamètre du four (m)	0,05
Volume du four (m3)	6,9E-04
Nature du gaz de fluidisation	Air
Taux de renouvellement	10
Volume total de gaz "vu" par les cendres (m3)	6,9E-03
Température du gaz (°C)	20
Masse volumique du gaz à sa température (kg/m3)	1,20
Masse total de gaz "vue" par les cendres (g)	8,28

Espèces gazeuse	Fraction molaire (%)	Fraction massique (%)
N2	78,1	75,5
Ar	0,9	1,3
O2	21,0	23,1
CO2	0,0	0,0
Total	*100,0*	*100,0*

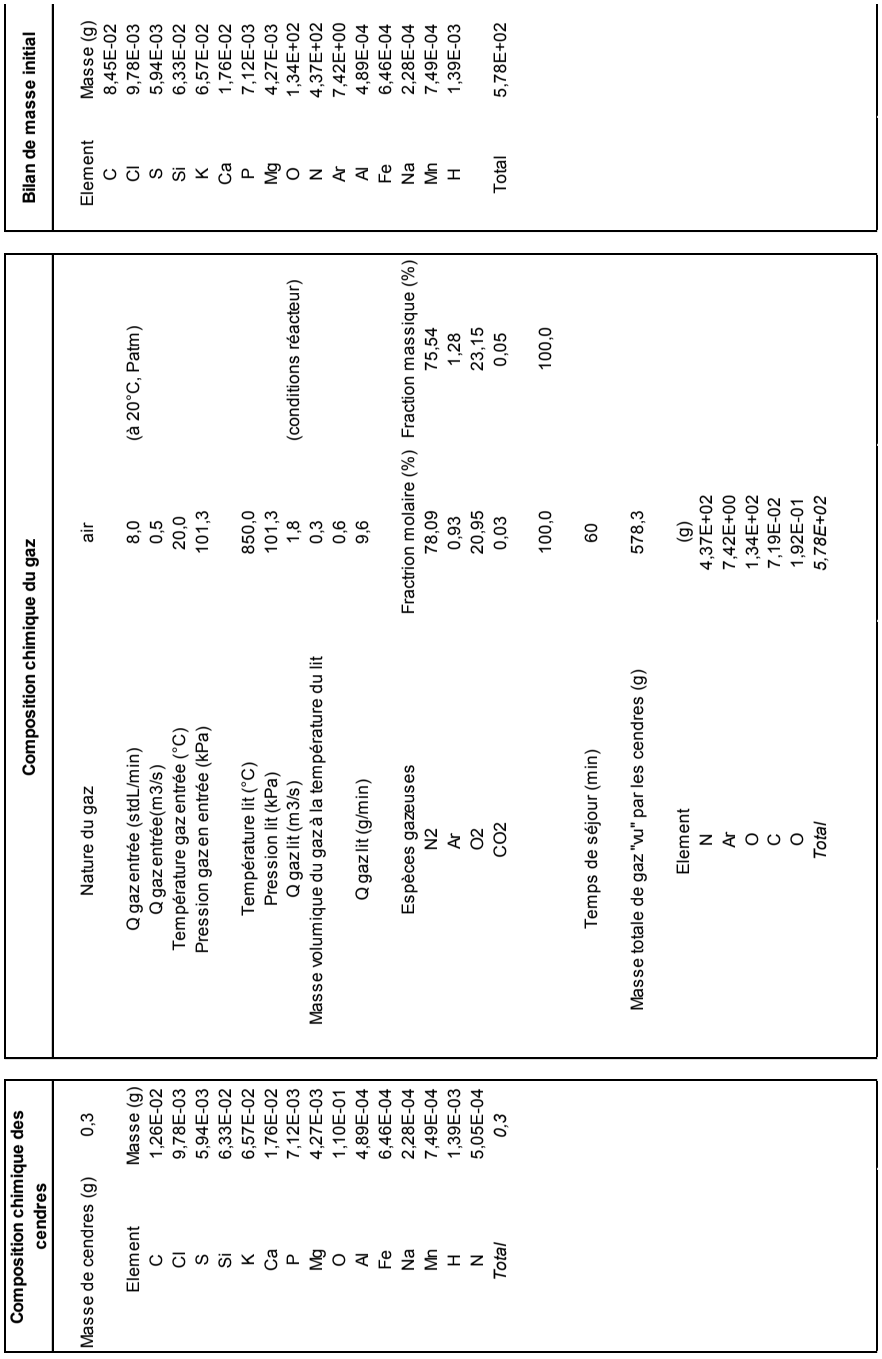
Element	Masse (g)
N	6,25E+00
Ar	1,06E-01
O	1,92E+00
C	1,03E-03
O	2,74E-03
Total	*8,28E+00*

Bilan de masse initial

Element	Masse (g)
C	3,05E-02
Cl	2,28E-02
S	1,39E-02
Si	1,48E-01
K	1,53E-01
Ca	4,11E-02
P	1,66E-02
Mg	9,96E-03
O	2,18E+00
N	6,25E+00
Ar	1,06E-01
Al	1,14E-03
Fe	1,51E-03
Na	5,33E-04
Mn	1,75E-03
H	3,24E-03
Total	*8,98E+00*

Figure 98. Bilan initial de l'essai recuit à 850°C sous air pendant 6h avec une pastille de cendres de 0,7 g

Essais en matériaux réels à « chaud »



Composition chimique des cendres	
Masse de cendres (g)	0,3

Element	Masse (g)
C	1,26E-02
Cl	9,78E-03
S	5,94E-03
Si	6,33E-02
K	6,57E-02
Ca	1,76E-02
P	7,12E-03
Mg	4,27E-03
O	1,10E-01
Al	4,89E-04
Fe	6,46E-04
Na	2,28E-04
Mn	7,49E-04
H	1,39E-03
N	5,05E-04
Total	*0,3*

Composition chimique du gaz		
Nature du gaz	air	
Q gaz entrée (stdL/min)	8,0	(à 20°C, Patm)
Q gaz entrée(m3/s)	0,5	
Température gaz entrée (°C)	20,0	
Pression gaz en entrée (kPa)	101,3	
Température lit (°C)	850,0	
Pression lit (kPa)	101,3	
Q gaz lit (m3/s)	1,8	(conditions réacteur)
Masse volumique du gaz à la température du lit	0,3	
	0,6	
Q gaz lit (g/min)	9,6	

Espèces gazeuses	Fractrion molaire (%)	Fraction massique (%)
N2	78,09	75,54
Ar	0,93	1,28
O2	20,95	23,15
CO2	0,03	0,05
	100,0	100,0

Temps de séjour (min)	60
Masse totale de gaz "vu" par les cendres (g)	578,3

Element	(g)
N	4,37E+02
Ar	7,42E+00
O	1,34E+02
C	7,19E-02
O	1,92E-01
Total	*5,78E+02*

Bilan de masse initial	
Element	Masse (g)
C	8,45E-02
Cl	9,78E-03
S	5,94E-03
Si	6,33E-02
K	6,57E-02
Ca	1,76E-02
P	7,12E-03
Mg	4,27E-03
O	1,34E+02
N	4,37E+02
Ar	7,42E+00
Al	4,89E-04
Fe	6,46E-04
Na	2,28E-04
Mn	7,49E-04
H	1,39E-03
Total	5,78E+02

Figure 99. Bilan initial de l'essai en matériaux réels à « chaud » à 850°C sous air pendant 60 min avec une masse de cendres de 0,3 g

Composition des cendres (sur 1h de fonctionnement)	
Débit de biomasse (kg/h)	1
Masse de cendres (g/h)	73
Element	Masse (g)
Al	2,68E-01
Ca	3,90E+00
Fe	2,84E-01
Mg	7,03E-01
P	1,19E+00
K	8,44E+00
Na	3,11E-01
Mn	0,00E+00
Si	2,41E+01
O	3,38E+01
Total	*7,30E+01*

Compositon du gaz de fluidisation (sur 1h de fonctionnement)	
Débit Argon (g/s)	0,3
Débit H2O (g/s)	0,65
Débit N2 (g/s)	0,45
Débit gaz entrée total (g/s)	1,4
Temps de fonctionnement (h)	1
Element	Masse (g)
Ar	1,08E+03
H	4,68E+02
O	1,87E+03
N	1,62E+03
Total	*5,04E+03*
Température du lit (°C)	800
Pression du réacteur (bar)	2

Bilan de masse initial (sur 1h de fonctionnement)	
Element	Masse (g)
H	4,68E+02
N	1,62E+03
Ar	1,08E+03
S	0,00E+00
Cl	0,00E+00
Al	2,68E-01
Ca	3,90E+00
Fe	2,84E-01
Mg	7,03E-01
P	1,19E+00
K	8,44E+00
Na	3,11E-01
Mn	0,00E+00
Si	2,41E+01
O	1,91E+03
Total	*5,11E+03*

Figure 100. Bilan initial de l'essai de gazéification de paille de blé établie pour une durée de fonctionnement de 1 h

Annexe C : Caractérisation physico-chimique des cendres de paille de blé

Cette annexe détaille certaines analyses réalisées sur les cendres de paille de blé dans le cadre des essais en matériaux réels à « chaud ». Pour rappel, ces cendres sont obtenues par combustion de la biomasse sous air à 400°C. Les points suivants sont présentés :

- L'analyse par diffraction des rayons-X des cendres ;
- Les mesures des températures caractéristiques de fusibilité des cendres sous atmosphère oxydante et réductrice ;
- La comparaison des composés solides identifiés par Diffraction des Rayons-X avec ceux prédits par les calculs thermodynamique pour les cendres recuites sous air pendant 6 h à 750°C, 850°C et 1200°C.

- ***Caractérisation par Diffraction des Rayons-X***

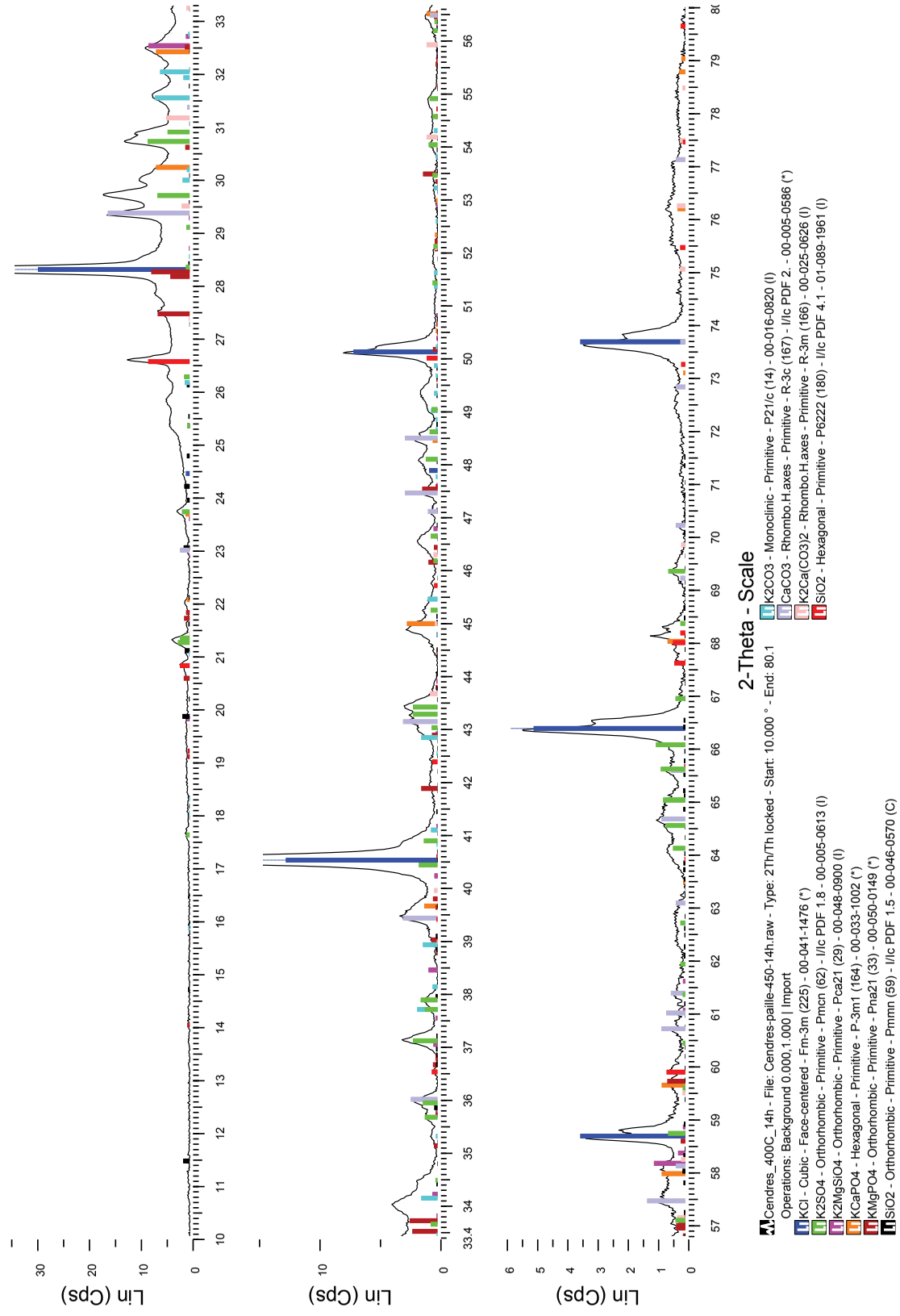
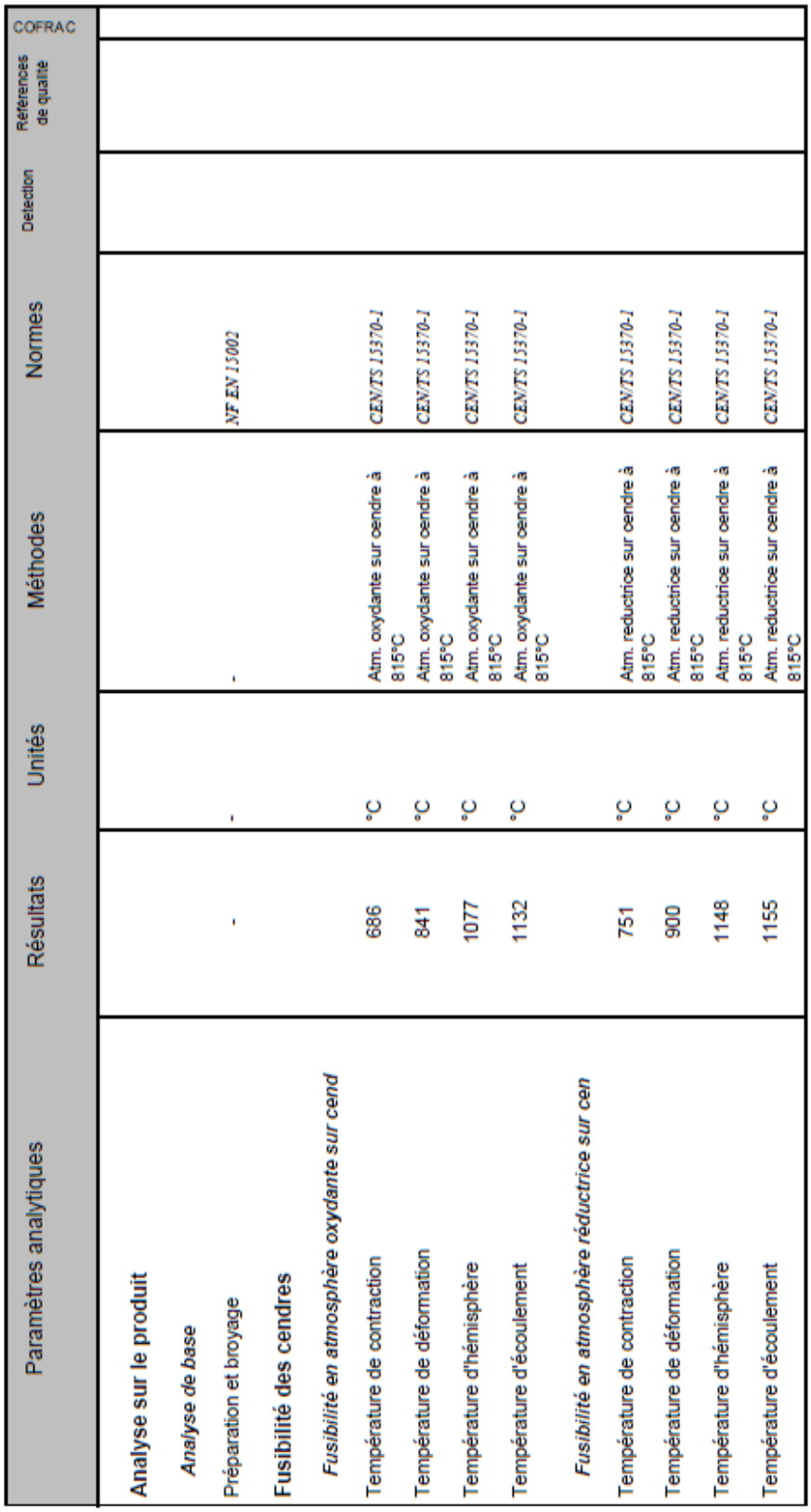


Figure 101. Diffractogramme des cendres obtenues après combustion de la paille de blé à 400°C sous air

- ***Test de fusibilité des cendres (réalisé par le laboratoire SOCOR)***



Paramètres analytiques	Résultats	Unités	Méthodes	Normes	Détection	Références de qualité	COFRAC
Analyse sur le produit							
Analyse de base							
Préparation et broyage	-	-	-	*NF EN 15002*			
Fusibilité des cendres							
Fusibilité en atmosphère oxydante sur cend							
Température de contraction	686	°C	Atm. oxydante sur cendre à 815°C	*CEN/TS 15370-1*			
Température de déformation	841	°C	Atm. oxydante sur cendre à 815°C	*CEN/TS 15370-1*			
Température d'hémisphère	1077	°C	Atm. oxydante sur cendre à 815°C	*CEN/TS 15370-1*			
Température d'écoulement	1132	°C	Atm. oxydante sur cendre à 815°C	*CEN/TS 15370-1*			
Fusibilité en atmosphère réductrice sur cen							
Température de contraction	751	°C	Atm. reductrice sur cendre à 815°C	*CEN/TS 15370-1*			
Température de déformation	900	°C	Atm. reductrice sur cendre à 815°C	*CEN/TS 15370-1*			
Température d'hémisphère	1148	°C	Atm. reductrice sur cendre à 815°C	*CEN/TS 15370-1*			
Température d'écoulement	1155	°C	Atm. reductrice sur cendre à 815°C	*CEN/TS 15370-1*			

Figure 102. Extrait du rapport d'analyse de SOCOR pour la mesure des températures de fusibilité des cendres

- ***Comparaison des composés solides identifiés par DRX avec ceux prédits à l'équilibre thermodynamique pour des cendres recuites sous air pendant 6 h***

Le Tableau 39 compare les composés solides identifiés par DRX avec ceux prédits à l'équilibre thermodynamique pour des cendres de paille de blé recuites à différentes températures (750°C, 850°C et 1200°C) pendant 6 h. De manière générale, on constate beaucoup de différences entre les phases identifiées et les composés solides prédits par les calculs. Ces différences semblent provenir plutôt d'une mauvaise description des bases de données thermodynamiques utilisées ou de chemins de solidification aboutissant à des espèces différentes.

	750°C		**850°C**		**1200°C**	
	DRX	Thermodynamique	DRX	Thermodynamique	DRX	Thermodynamique
Composés solides	KCl	$K_2MgSi_5O_{12}$	KCl	$K_2MgSi_5O_{12}$		$Ca_3(PO4)_2$
	K_2SO_4	$Ca_3(PO4)_2$	K_2SO_4	$Ca_3(PO4)_2$		
	$K_2MgSi_3O_8$	$CaK_4Si_6O_{15}$	$CaSO_4$	Mn_2O_3		
	$K_2MgSi_50_{12}$	$K_2Si_4O_9$	$KCaPO_4$			
	SiO_2	$Ca_2K_2Si_9O_{21}$	SiO_2			
	$KCaPO_4$	K_2SO_4	(Na,K)Cl			
	K_4CO_4	Mn_2O_3				
	$CaCO_3$					

Tableau 39. Comparaison des composés solides identifiés par DRX avec ceux prédits à l'équilibre thermodynamique pour les recuites sous air pendant 6h à 750°C, 850°C et 1200°C.

Annexe D : Analyse granulométrique

Dans cette annexe, sont définis :

- Le diamètre de corde, utilisé dans notre étude afin de caractériser la distribution granulométrique des matériaux utilisés ;
- Les diamètres caractéristiques d_{10}, d_{50} et d_{90}.

- ***Définition du diamètre de corde***

Le CAMSIZER analyse chaque particule détectée par l'intermédiaire de 32 axes. Plusieurs mesures de la taille des particules sont accessibles grâce à la caractérisation au travers de ces 32 axes. Pour notre étude, nous avons retenu le diamètre de corde minimum (xc_min) des particules qui correspond à la recherche de la plus petite dimension de la particule parmi les plus grandes dimensions, déterminée selon chacun des 32 axes (voir Figure 103). Ce diamètre est équivalent au passage des particules parmi les mailles d'un tamis.

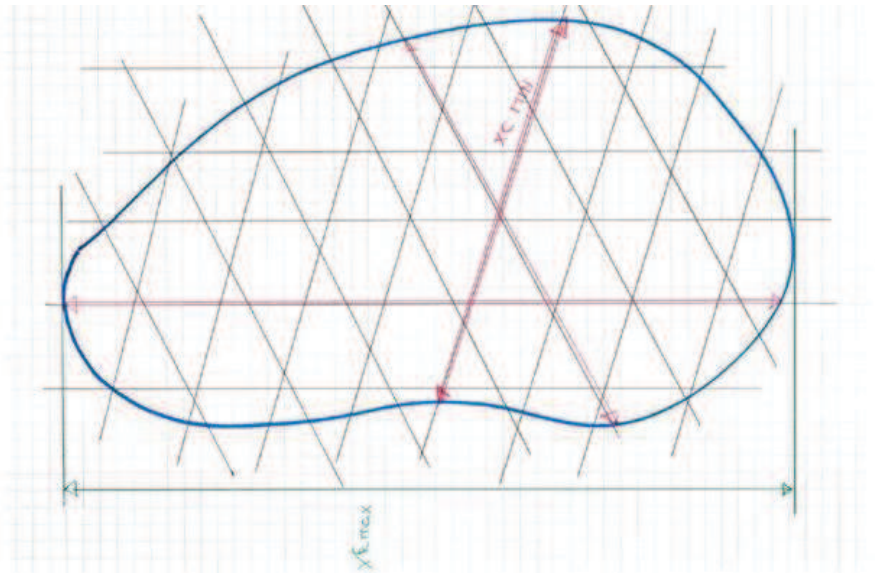


Figure 103. Représentation schématique du diamètre de corde des particules pour une particule

- ***Définition des diamètres d_{10}, d_{50} et d_{90}***

Les diamètres d_{10}, d_{50}, d_{90}, souvent utilisés pour décrire une distribution granulométrique d'un lot de poudre, sont définis par :

- d_{50} : diamètre médian de la distribution granulométrique, il divise la distribution granulométrique en deux parties d'aires égales. Si la distribution est volumique, on peut dire que 50 % du volume total des particules correspond au volume des particules de diamètres inférieurs au d_{50}.
- d_{10} et d_{90} : ils sont définis de la même manière que le d_{50}.

Annexe E : Vitesse minimale de fluidisation du lit de SiC à « chaud »

La Figure 104 représente l'évolution de la perte de charge du lit fluidisé en fonction de la vitesse superficielle du gaz de fluidisation (lorsque celle-ci est progressivement diminuée) pour le lit de SiC utilisé lors des essais en matériaux réels « à chaud ». Ces mesures ont été réalisées sur la maquette hydrodynamique « chaude ». Pour rappel, la vitesse minimale de fluidisation correspond à l'intersection entre les tangentes caractérisant d'une part, le régime fixe (courbe droite inclinée) et d'autre part, le régime fluidisé (courbe droite horizontale, sensiblement égal au poids de la colonne par unité de section droite du lit). La vitesse minimale de fluidisation du lit se SiC est respectivement de 16 cm/s et 18 cm/s à 750°C et 850°C.

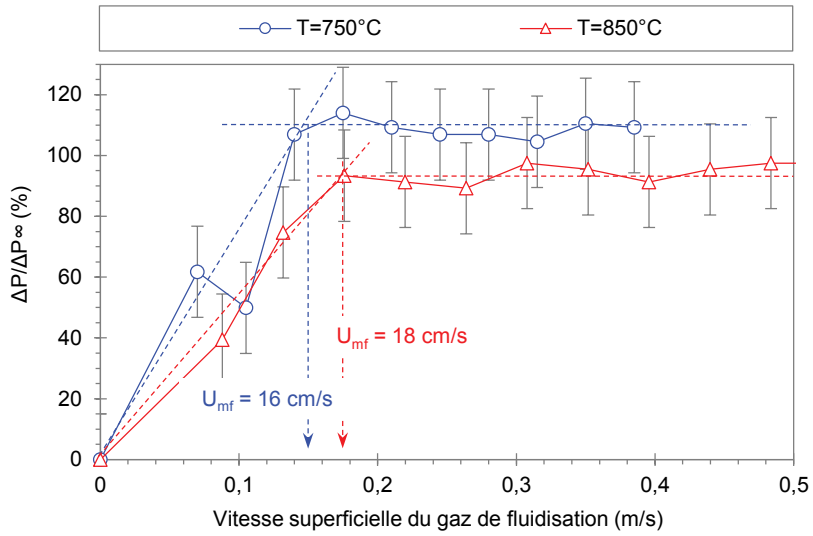


Figure 104. Détermination de la vitesse minimale de fluidisation du lit de SiC en température à partir de la mesure de l'évolution de la perte de charge du lit en fonction de la vitesse superficielle du gaz de fluidisation (baisse progressive)

Annexe F : Répétabilité des essais à « froid »

Les figures suivantes (Figure 105 & Figure 106) montrent l'évolution de la perte de charge du lit fluidisé entre deux essais identiques à mesure que la quantité de liquide dans le lit augmente. Ces essais ont été effectués dans les mêmes conditions de référence que celles présentées dans le chapitre 3. Le comportement observé est très similaire d'un essai à l'autre. Il est à noter que pour ces deux essais, la hauteur des points de mesures de pression en paroi du lit est différente de celle présentée dans le chapitre 3. En particulier, la perte de charge de la section située à environ 2 cm au-dessus du distributeur n'est pas mesurée pour ces essais. Le niveau des courbes est de fait légèrement décalé par rapport à celles du chapitre 3.

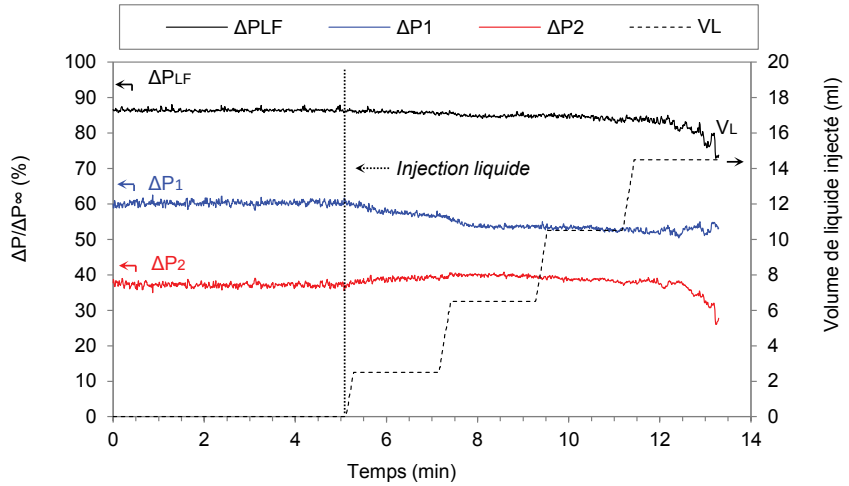


Figure 105. Essai E7 : Evolution de la perte de charge du lit fluidisé, totale (ΔP_{LF}) et par section (ΔP_1, ΔP_2), en fonction du volume d'eau injecté (V_L) dans la couche de solide au cours de l'essai (essai de référence : H/D=1, $U_g=2U_{mf}$, microbilles de verre). NB : les flèches indiquent l'axe de lecture des unités de chaque paramètre étudié.

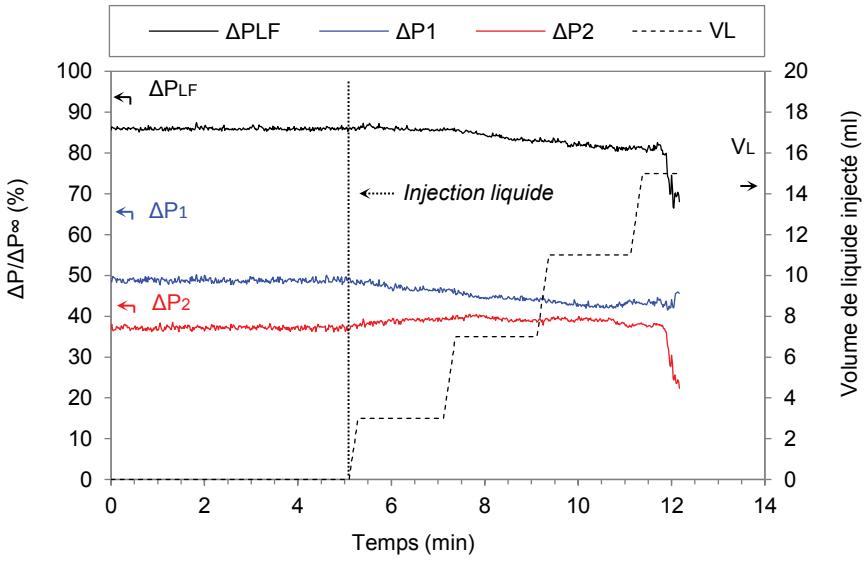


Figure 106. Essai E8 : Evolution de la perte de charge du lit fluidisé, totale (ΔP_{LF}) et par section (ΔP_1, ΔP_2), en fonction du volume d'eau injecté (V_L) dans la couche de solide au cours de l'essai (essai de référence : H/D=1, $U_g=2U_{mf}$, microbilles de verre). NB : les flèches indiquent l'axe de lecture des unités de chaque paramètre étudié.

Annexe G : Additifs minéraux anti-agglomération

La composition chimique et la distribution granulométrique des additifs minéraux anti-agglomération utilisés lors des essais en matériaux réels à « chaud » sont successivement présentés dans cette annexe. Pour rappel, deux types d'additifs ont été utilisés :

- La dolomie de formule chimique $CaMg(CO_3)_2$
- Du kaolin de formule chimique $Al_2Si_2O_5(OH)_4$

- ***Composition chimique***

Les compositions chimiques de la dolomie et du kaolin ont été mesurées de manière semi-quantitative par MEB-EDX à partir d'échantillons de poudres déposés sur des pastilles adhésives en graphite. Les compositions présentées dans le Tableau 40 correspondent à une composition moyenne obtenue à partir de plusieurs zones d'analyse. De par la méthode utilisée, il est à noter qu'il n'est pas possible de mesurer la teneur en carbone pour la dolomie. D'une manière générale, la teneur en impuretés de ces additifs est très faible.

	% massique	
Elément	**Dolomie**	**Kaolin**
O	61,5	70,4
Ca	21,5	
Mg	11,0	0,2
Si	2,9	15,1
Al	1,4	13,0
Fe	1,2	0,4
Mo	0,3	
K	0,2	1,0

Tableau 40. Composition chimique en % massique par élément de la dolomie et du kaolin estimée par MEB-EDX.

- ***Analyse granulométrique***

Les figures suivantes représentent la distribution granulométrique de la dolomie (Figure 107) et du kaolin (Figure 108). La taille des particules représentées ici correspond au diamètre de corde des particules analysées. La distribution granulométrique de chaque lot est représentée par répartition en volume par classe granulométrique ainsi qu'en volume cumulé de l'échantillon analysé.

Pour la dolomie (Figure 107), la distribution granulométrique s'étale entre 10 et 100 µm. Le diamètre médian d_{50} est d'environ 40 µm. Dans le cas du kaolin (Figure 108), la distribution granulométrique s'étend entre des diamètres de particules allant de 10 µm à 600 µm. Le d_{50} est toutefois d'environ 40 µm.

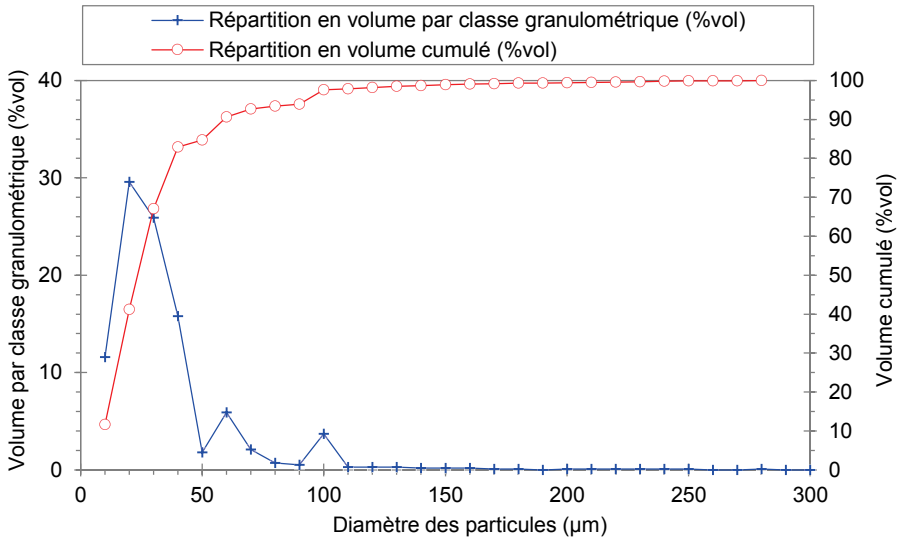


Figure 107. Distribution granulométrique du lot de dolomie utilisé lors des essais en matériaux réels à « chaud » (le diamètre des particules correspond ici au diamètre de corde)

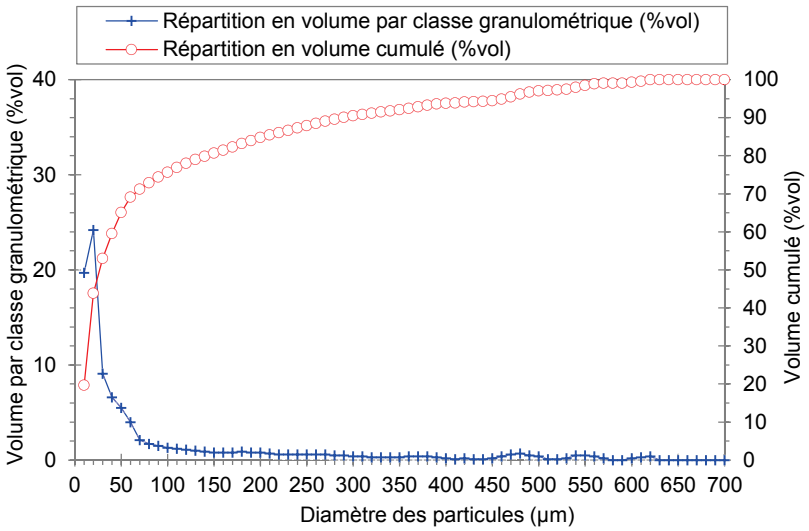


Figure 108. Distribution granulométrique du lot de kaolin utilisé lors des essais en matériaux réels à « chaud » (le diamètre des particules correspond ici au diamètre de corde)

Annexe H : Répétabilité des essais en matériaux réels à « chaud »

Les figures suivantes (Figure 109) représentent respectivement l'évolution temporelle de la perte de charge du lit fluidisé (ΔP_{LF}) pour deux essais réalisés dans les mêmes conditions que l'essai de référence présenté au chapitre 4. Les pertes de charge sont normalisées par rapport à la perte de charge théorique du lit fluidisé ΔP_{∞}, calculée à l'aide de la relation (3) présentée au chapitre 1 (§2.2.2). L'incertitude significative associée aux mesures de perte de charge provient principalement de l'incertitude associée à la régulation du débit gazeux (incertitude sur la perte de charge du fritté) ainsi qu'à la faible quantité de matériau de lit fluidisé.

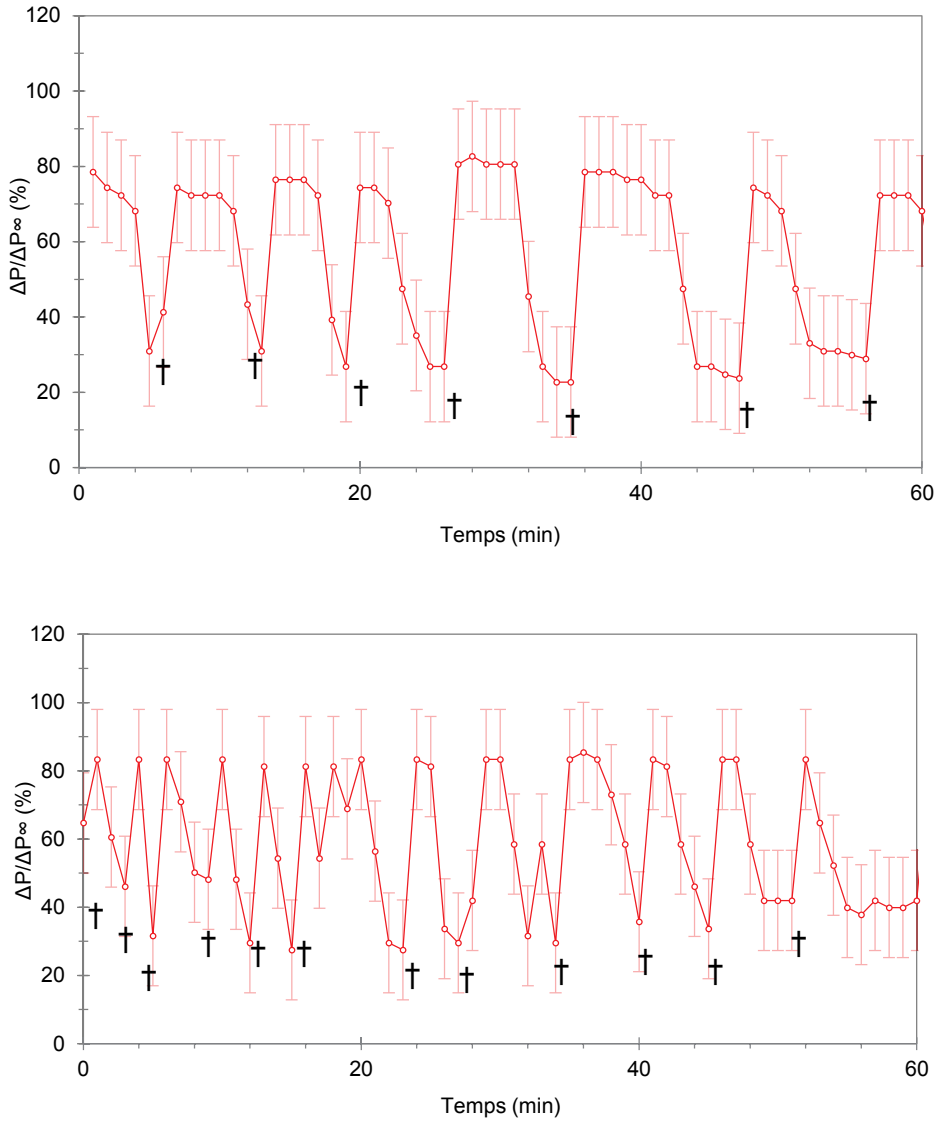


Figure 109. Evolution de la perte de charge du lit fluidisé après introduction des cendres (0,4 %massique de lit) en régime fluidisé à 850°C sous air pendant 60 min pour deux essais différents († : mélange manuel du lit à l'aide d'une tige métallique)

Références bibliographiques

ADEME, 2013. Contribution de l'ADEME à l'élaboration de visions énergétiques 2030-2050 (No. Réf. 7846). ADEME.

Arena, U., Mastellone, M.L., 2001. The phenomenology of bed defluidization during the pyrolysis of a food-packaging plastic waste. Third Eur. Conf. Fludisation 120, 127–133.

Ballerini, D., Alazard-Toux, N., 2011. Les Biocarburants, Technip. ed.

Barbé, J.-C., 2000. Sustention sur film de gaz : application à l'étude de la rhéologie des mélanges corium-béton. Institut National Polytechnique de Grenoble.

Bartels, M., 2008. Agglomeration in fluidized beds at high temperatures: Mechanisms, detection and prevention. Prog. Energy Combust. Sci. 34, 633–666.

Basu, P., 2010. Biomass Gasification and Pyrolysis : Practical Design and Theory. Elesvier Inc.

Basu, P., 2006. Combustion and Gasification in Fluidized Beds. CRC Pres.

Bemrose, C.R., Botterill, J.S.M., Bridgwater, J., Nienow, W., Weiping, Y., 1989. Behaviour of Segregating Fluidized Beds and Its Relevance to Ash Management. The Canadian Journal Of Chemical Engineering 67, 200–206.

Bertho, Y., 2003. Dynamiques d'écoulements gaz/particules en conduite verticale. Ecole Polytechnique.

Boch, P., 2001. Matériaux et processus céramiques, Hermès Science. ed.

Bottinga, Y., Weill, D.F., 1970. Densities of liquid silicate systems calculated from partial molar volumes of oxide components. American Journal of Science 269, 169–182.

Bouteillon, J., Jean-Claude, P., 1996. Constantes electrochimiques des sels fondus. Technique de l'ingénieur.

Chaivatamaset, P., Sricharoon, P., Tia, S., Bilitewski, B., 2013. A prediction of defluidization time in biomass fired fluidized bed combustion. Appl. Therm. Eng. 50, 722–731.

Chirone, R., Miccio, F., Scala, F., 2006. Mechanism and prediction of bed agglomeration during fluidized bed combustion of a biomass fuel: Effect of the reactor scale. Chem. Eng. J. 123, 71–80.

Colombel, L., 2009. Gazéification de la biomasse pour la production de biocarburants de 2eme génération. Interactions à haute température entre les composés inorganiques et le matériau réfractaire à base de SiC. Université d'Orléans.

De Fusco, L., Jeanmart, H., Blondeau, J., Contino, F., 2015. Development of a tool to Predict Biomass Fuels Agglomeration and Slagging Propensity in Combustion Applications. Presented at the 23rd Biomass Conference and Exhibition, Wien.

Detournay, M., 2011. Vapogazéification de la biomasse en Lit Fluidisé Circulant : Elaboration des outils théoriques et expérimentaux. Institut National Polytechnique de Toulouse.

ECN, 2015. Phyllis2 : Database for biomass and waste.

Ennis, B.J., Tardos, G., Pfeffer, R., 1991. A Special Volume Devoted to the Second Symposium on Advances in Particulate TechnologyA microlevel-based characterization of granulation phenomena. Powder Technol. 65, 257–272.

Ergun, S., 1949. Fluid Flow through Randomly Packed Columns and Fluidized Beds. Ind. Eng. Chem. 41, 1179–1184.

Eustathopoulos, N., Nicholas, M.G., Drevet, B., 1999. Wettability at High Temperature. Pergamon.

Froment, K., Defoort, F., Bertrand, C., Seiler, J.M., Berjonneau, J., Poirier, J., 2013. Thermodynamic equilibrium calculations of the volatilization and condensation of inorganics during wood gasification. Fuel 107, 269–281.

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

Gabriel Tardos, Mazzone, D., Pfeffer, R., 1985. DESTABILIZATION OF FLUIDIZED BEDS DUE TO AGGLOMERATION. PART I: THEORETICAL MODEL. Destabilization of fluidzed beds due to agglomeration. Part 1 : theoretical model. Can. J. Chem. Eng. 63, 377–383.

Gatternig, B., Karl, J., 2015. Investigations on the Mechanisms of Ash-Induced Agglomeration in Fluidized-Bed Combustion of Biomass. Energy Fuels 29, 931–941.

Gatternig, B., Karl, J., 2013. Development of Novel Modelling Approaches for Agglomeration Prediction. Presented at the 21st Biomass Conference and Exhibition, Copenhagen, Denmark, p. 15.

Gluckman, M.J., Yerushalmi, J., Squires, A.M., 1976. Defluidization characteristics of sticky or agglomerating beds. Fluidization Technology 395–420.

Grimm, A., Skoglund, N., Boström, D., Öhman, M., 2011. Bed Agglomeration Characteristics in Fluidized Quartz Bed Combustion of Phosphorus-Rich Biomass Fuels. Energy Fuels 25, 937–947.

Hem Shanker, R., 2006. Introduction to Melts: Molten Salts, Slags and Glasses. Allied Publishers.

IEA, 2014. Key world energy statistics 2014. International Energy Agency.

Jen, C.O., Tsao, K.C., 1980. Coal-ash agglomeration mechanism and its application in high temperature cyclones 15, 263 – 276.

Kaknics, J., 2014. Gazéification de la biomasse en lit fluidisé bouillonnant: interactions à haute température entre les composés inorganiques et les matériaux granulaires. Université d'Orléans, Orléans.

Kaknics, J., Michel, R., Richard, A., Poirier, J., 2015. High-Temperature Interactions between Molten Miscanthus Ashes and Bed Materials in a Fluidized-Bed Gasifier. Energy Fuels 29, 1785–1792.

Khadilkar, A.B., Rozelle, P.L., Pisupati, S.V., 2015. A study on initiation of ash agglomeration in fluidized bed gasification systems. Int. Freib. Conf. IGCC XtL Technol. 2014 152, 48–57.

Khadilkar, A., Rozelle, P.L., Pisupati, S.V., 2014. Models of agglomerate growth in fluidized bed reactors: Critical review, status and applications. Powder Technol. 264, 216–228.

Knight, P.C., Seville, J.P.K., Kamiya, H., Horio, M., 2000. Modelling of sintering of iron particles in high-temperature gas fluidisation. Chem. Eng. Sci. 55, 4783–4787.

Korbee, R., Lensselink, J., van Ommen, J.R., Nijenhuis, J., van Gemert, M., Haasnoot, K., 2004. Early Agglomeratoin Recognition System - EARS : From bench-scale testing to industrial prototype (No. ECN-C-04-052). ECN Biomass.

Kunii, D., Levenspiel, O., 1991. Fluidization Engineering. Butterworth-Heinemann.

Laguérie, C., 1988. Techniques de mises en contact entre phases solides et gazeuses. Technique de l'ingénieur.

Lamarche, P., 2011. Contribution à l'étude expérimentale et à la modélisation de la gazéification étagée de biomasse en lit fixe. Université de Nantes.

Liliedahl, T., Sjöström, K., Engvall, K., Rosén, C., 2011. Defluidisation of fluidised beds during gasification of biomass. CHRISGAS 35, Supplement 1, S63–S70.

Lin, C.-L., Wey, M.-Y., Lu, C.-Y., 2006. Prediction of defluidization time of alkali composition at various operating conditions during incineration. Powder Technol. 161, 150–157.

Lin, W., Dam-Johansen, K., Frandsen, F., 2003. Agglomeration in bio-fuel fired fluidized bed combustors. Festschr. Prof Cor M Van Den Bleek 96, 171–185.

Li, S., Shang, L., Teng, H., Lu, Q., 2010. A model for agglomeraiton in bio-fuel fired fluidzed bed 19, 451–458.

Llorente, M.J.F., Laplaza, J.M.M., Cuadrado, R.E., 2006. Ash behaviour of lignocellulosic biomass in bubbling fluidised bed combustion. Fuel 85, 1157–1165.

Maillart, O., Chaumat, V., Hodaj, F., 2010. Wetting and interfacial interactions in the CaO-Al2O3-SiO2/silicon carbide system. Journal of Materials Science 45.

Mehta, A.S., Sahajwalla, V., 2003. Coal-char/Slag Interactions during Pulverised Coal Injection in a Blast Furnace : Reaction kinetics and wetting investigations. ISIJ International 43, 1512–1518.

Mettanant, V., Basu, P., Butler, J., 2009. Agglomeration of biomass fired fluidized bed gasifier and combustor. Can. J. Chem. Eng. 87, 656–684.

Montes, A., 2014. Factors Affecting Bed Agglomeration in Bubbling Fluidized Bed Biomass Boilers. The University of Western Ontario.

Moseley, J.L., 1993. A model for agglomeration in a fluidized bed. Chemical Engineering Science 48, 3043–3050.

Öhman, M., Nordin, A., 1998. A New Method for Quantification of Fluidized Bed Agglomeration Tendencies: A Sensitivity Analysis. Energy Fuels 12, 90–94.

Öhman, M., Pommer, L., Nordin, A., 2005. Bed Agglomeration Characteristics and Mechanisms during Gasification and Combustion of Biomass Fuels. Energy Fuels 19, 1742–1748.

Olofsson, G., Ye, Z., Bjerle, I., Andersson, A., 2002. Bed Agglomeration Problems in Fluidized-Bed Biomass Combustion. Ind. Eng. Chem. Res. 41, 2888–2894.

Pitois, O., Moucheront, P., Chateau, X., 2001. Rupture energy of a pendular liquid bridge. Eur. Phys. J. B - Condens. Matter Complex Syst. 23, 79–86.

Pont, V., Saleh, K., Steinmetz, D., Hémati, M., 2001. Influence of the physicochemical properties on the growth of solid particles by granulation in fluidized bed. Third Eur. Conf. Fludisation 120, 97–104.

Rehmat, A., Huang, C., Carty, R., 1988. Modelling of agglomeration in a fluidzed bed. Prepr. Pap - American Chemical Society 33, 176–187.

Rodriguez Alonso, E., 2015. Contribution to the study of formation mechanisms of condensable by-products from torrefaction of various biomasses. Institut National Polytechnique de Toulouse.

Roy, J., Das, S., Maitra, S., 2014. Oxidation behaviour of silicon carbide - A review. Reviews on advanced materials science 38, 29–39.

Saleh, K., Guigon, P., 2009. Mise en oeuvre des poudres - Granulation humide : bases et théorie. Technique de l'ingénieur.

Scharff, M.F., 1982. Computer modeling of mixing and agglomeration in coal conversion reactors (No. DOE/ET/10329-1211). Jaycor.

Seville, J.P.K., Clift, R., 1984. The effect of thin liquid layers on fluidisation characterisistics. Powder Technology 117 – 129.

Seville, J.P.K., Silomon-Pflug, H., Knight, P.C., 1998. Modelling of sintering in high temperature gas fluidisation. Powder Technol. 97, 160–169.

Seville, J.P.K., Willett, C.D., Knight, P.C., 2000. Interparticle forces in fluidisation: a review. Neptis Symp. Fluid.- Present Future 113, 261–268.

Sevonius, C., Yrjas, P., Hupa, M., 2014. Defluidization of a quartz bed – Laboratory experiments with potassium salts. Fluid. Bed Combust. Gasif. – CO2 SO2 Capture Spec. Issue Honor Profr. EJ Ben Anthony 127, 161–168.

Sevonius, C., Yrjas, P., Lindberg, D., Hupa, M., 2015. Agglomeration mechanisms in a laboratory bubbling fluidized bed due to addition of different phosphate compounds. Presented at the 22nd Fluidized Bed Conversion Conference, Turku, Finland.

Shakourzadeh, K., 2002. Techniques de fluidisation. Technique de l'ingénieur.

Strömberg, B., 2006. Fuel Handbook.

Thonglimp, V., Hiquily, N., Laguerie, C., 1984a. Vitesse minimale de fluidisation et expansion des couches fluidisées par un gaz. Powder Technol. 38, 233–253.

Thonglimp, V., Hiquily, N., Laguerie, C., 1984b. Vitesse minimale de fluidisation et expansion des couches de mélanges de particules solides fluidisées par un gaz. Powder Technol. 39, 223–239.

Van der Drift, A., Olsen, A., 1999. Conversion of Biomass : Prediction and Solution Methods for Ash Agglomeration and Related Problems (Final Report No. Contract JOR-95-0079). ECN Fuels Conversion & Environment.

Vargas, S., Frandsen, F.J., Dam-Johansen, K., 2001. Rheological properties of high-temperature melts of coal ashes and other silicates. Prog. Energy Combust. Sci. 27, 237–429.

Vassilev, S.V., Baxter, D., Andersen, L.K., Vassileva, C.G., 2013. An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase–mineral and chemical composition and classification. Fuel 105, 40–76.

Visser, H.J., 2004. The influence of fuel composition on agglomeration behaviour in fluidised-bed combustion (No. ECN-C-04-054). ECN Biomass.

Visser, H.J., 2000. Biomass Ash-Bed Material Interactions Leading to Agglomeration in Fluidzed Bed Combustion and Gasification. Presented at the Developments in Thermochemical Conversion conference.

Visser, H.J., van Lith, S.C., Kiel, J.H., 2008. Biomass Ash-Bed Material Interactions Leading to Agglomeration in FBC. J. Energy Resour. Technol. 130, 011801–011801.

Williams, A.R., 1989. Sticky Fluidised Beds. University of Cambridge.

Zevenhoven-Onderwater, M., Backman, R., Skrifvars, B.-J., Hupa, M., 2001. The ash chemistry in fluidised bed gasification of biomass fuels. Part I: predicting the chemistry of melting ashes and ash–bed material interaction. Fuel 80, 1489–1502.

Zevenhoven-Onderwater, M., Backman, R., Skrifvars, B.-J., Hupa, M., Liliendahl, T., Rosén, C., Sjöström, K., Engvall, K., Hallgren, A., 2001. The ash chemistry in fluidised bed gasification of biomass fuels. Part II: Ash behaviour prediction versus bench scale agglomeration tests. Fuel 80, 1503–1512.

Michael BALLAND

Gazéification de biomasse en lit fluidisé : Etude phénoménologique de l'agglomération liée à la fusion des cendres

Résumé : Améliorer la compréhension des phénomènes pilotant l'agglomération au sein des réacteurs à lit fluidisé lors de la conversion thermochimique de biomasse (700-1000°C) est important pour prédire son occurrence à l'échelle industrielle. L'agglomération est liée à la formation de phases liquides (oxydes liquides et/ou sels fondus) provenant de la fusion des espèces inorganiques contenues dans la ressource (cendres). Leur présence conduit à la défluidisation des matériaux de lit, à l'origine d'une baisse des rendements de production en gaz, voire d'un « blocage » du réacteur. La phénoménologie de l'agglomération est examinée à partir de trois approches expérimentales, en matériaux simulants et réels, à trois échelles différentes et dans des gammes de températures allant de l'ambiante à 1000°C. L'analyse des mécanismes à l'origine de cette agglomération du lit montre que la formation du liquide est le seul paramètre limitant dans la formation d'agglomérats. Ce phénomène provoque une augmentation du diamètre apparent des particules de lit en parallèle d'une diminution de leur masse volumique. Ces modifications peuvent être associées à un déplacement au sein de la classification de Geldart de la catégorie B vers la catégorie D. D'un point de vue hydrodynamique, la défluidisation du lit résulte de la ségrégation des agglomérats au fond du réacteur. Ce phénomène contribue à dégrader l'homogénéité de répartition du gaz de fluidisation dans le réacteur. La défluidisation complète du lit survient pour une fraction de liquide dans le lit très faible (quelques % vol. de lit). Sur la base de ces résultats, une formulation simplifiée a été proposée et permet de prédire, à partir de la ressource utilisée et pour un fonctionnement simplifié, la durée de fonctionnement avant défluidisation.

Mots clés : Lit Fluidisé, Gazéification, Biomasse, Inorganiques, Agglomération, Défluidisation, Cendres

Biomass gasification in fluidized-bed: Phenomenological investigation of agglomeration due to ash melting

Abstract: Improving the knowledge on the driving phenomena of agglomeration during fluidized-bed conversion of biomass (700-1000°C) is essential to predict its occurrence at industrial scale. Agglomeration is due to liquid phase formation (molten salts and/or molten silicates) coming from the melting of inorganic species contained inside the biomass (ash). Their presence leads to bed materials defluidization, reducing the process efficiency and even going up to a "blockage" of the reactor. The phenomenology of agglomeration is investigated with three experimental approaches, using simulant and real materials, at three different scales, and with a temperature ranging from ambient one to 1000°C. The analysis of the mechanisms underlying the bed agglomeration indicates that the liquid formation is the single limiting parameter for agglomerates formation. This phenomenon leads to an increase of the apparent diameter of the bed particles and at the same time to a decrease of their density. These modifications can be seen as a shift among the Geldart's classification, from the B to the D-class. Concerning the hydrodynamic aspect, the bed defluidization is due to the agglomerates segregation at the bottom of the reactor. This phenomenon contributes to degrade the homogenous fluidization gas distribution across the reactor. The total bed defluidization occurs for a very low liquid fraction in the bed (few % vol. of bed materials). Based on these results, a simplified model has been proposed in order to predict the operating time before defluidization of the reactor, taking into account the biomass composition and simplified operating conditions.

Keywords: Fluidized-bed, Gasification, Biomass, Inorganic, Agglomeration, Defluidization, Ash

CEA/DRT/LITEN/DTBH/SBRT/LTCB
Laboratoire de Thermo-Conversion des Bio-ressources
17 Rue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex 9