



Modélisation mathématique de la formation des NO_x et de la volatilisation des métaux lourds lors de l'incinération sur grille d'ordures ménagères

A. Asthana

► To cite this version:

A. Asthana. Modélisation mathématique de la formation des NO_x et de la volatilisation des métaux lourds lors de l'incinération sur grille d'ordures ménagères. Génie des procédés. Institut National Polytechnique de Lorraine - INPL, 2008. Français. NNT : 2008INPL018N . tel-01753018v2

HAL Id: tel-01753018

<https://theses.hal.science/tel-01753018v2>

Submitted on 5 Jun 2008

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.

Modélisation mathématique de la formation des NO_x et de la volatilisation des métaux lourds lors de l'incinération sur grille d'ordures ménagères

THESE

Présentée et soutenue publiquement le 6 mai 2008

pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Institut National Polytechnique de Lorraine

(Science et Ingénierie des Matériaux)

présentée par

Abhishek ASTHANA

Ingénieur INSA

Composition du jury :

Gilles FLAMANT
Frédéric MARIAS
Denis ABLITZER
Pierre ARCHAMBAULT
Thomas KOLB
André KUNEGEL
Fabrice PATISSON
Philippe SESSIECQ

Rapporteurs

Examineurs

Directeur de thèse

Co-directeur de thèse

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier chaleureusement Messieurs Fabrice Patisson et Philippe Sessiecq, pour l'enthousiasme et la compétence avec lesquels ils ont encadré ce travail en qualité de directeurs de thèse et pour leur disponibilité.

J'exprime également toute ma gratitude à Monsieur Denis Ablitzer, Professeur à l'Ecole des Mines de Nancy, pour m'avoir accueilli dans son équipe au LSG2M pendant ces trois années.

Que les autres membres de l'équipe, en particulier Bernard Dussoubs, ingénieur de recherche au LSG2M, soient aussi remerciés pour leur soutien amical et leur disponibilité.

Cette thèse a été réalisée avec le soutien financier de l'ADEME et du Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche. Je remercie Monsieur André Kunegel de l'ADEME pour avoir soutenu mes travaux et accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Je tiens à remercier tout particulièrement Messieurs Gilles Flamant, directeur du laboratoire du CNRS PROMES à Odeillo et Frédéric Marias, Maître de conférences à l'ENSGTI de Pau, qui m'ont fait l'honneur d'être les rapporteurs de ce travail, ainsi que les collègues d'Odeillo qui m'ont fourni des données expérimentales indispensables à l'étude des métaux lourds.

Que Monsieur Pierre Archambault, directeur du LSG2M, reçoive également mes sincères remerciements pour m'avoir accepté dans son laboratoire et pour sa participation au jury de thèse. Monsieur le Professeur Thomas Kolb, du Forschungszentrum Karlsruhe, a suivi une partie de mes travaux et a bien voulu en être examinateur, je l'en remercie vivement.

J'exprime toute ma reconnaissance aux personnes du LSG2M qui m'ont apporté leur soutien scientifique, technique ou amical pendant ces trois années.

Je remercie profondément mon épouse, Madame Charu Asthana, non seulement pour son soutien moral mais aussi pour ses compétences informatiques et les conseils innombrables sur les divers aspects de la présentation et la rédaction de ce mémoire.

Enfin, j'exprime ma gratitude à Monsieur P.V. Krishnan, Professeur à l'Indian Institute of Technology de Delhi, pour m'avoir incité à poursuivre mes études scientifiques en France et pour m'avoir donné l'idée et l'envie de préparer un doctorat.

TABLE DES MATIERES

NOMENCLATURE	7
LISTE DES FIGURES	11
LISTE DES TABLEAUX.....	15
 INTRODUCTION	 17
 1. MODELE DE LIT D'INCINERATION	 21
1.1. Introduction	21
1.2. Bibliographie	21
1.3. Modèle numérique	24
1.3.1. Choix d'une représentation et hypothèses du modèle	24
1.3.2. Bilans de matière, d'énergie et de quantité de mouvement	26
1.3.3. Autres équations	35
1.3.4. Conditions aux limites	37
1.3.5. Prise en compte du brassage de la charge	38
1.3.6. Prise en compte des métaux lourds et des NO _x	40
1.4. Résolution numérique	40
1.4.1. Méthode numérique	40
1.4.2. Paramètres numériques	40
1.5. Résultats du modèle de lit	41
1.5.1. Définition du cas de base	41
1.5.2. Analyse d'ensemble des résultats du calcul	41
1.5.3. Cartes des températures	42
1.5.4. Carte de pression et vecteurs vitesses.....	44
1.5.5. Transformations dans le solide et le gaz.....	45
1.5.6. Propriétés physiques.....	52
1.6. Conclusion.....	53
 2. METAUX LOURDS	 55
2.1. Introduction	55
2.2. Evolution d'un ML lors du processus d'incinération	56
2.3. Modélisation de la volatilisation des métaux lourds dans le lit d'OM	59
2.3.1. Régime de transfert externe	60
2.3.2. Régime de diffusion interne.....	62
2.3.3. Régime chimique.....	63
2.3.4. Rétrécissement de la particule.....	65
2.3.5. Combinaison des expressions dans le cas général.....	67
2.4. Résultats du modèle métaux lourds	67
2.5. Conclusion.....	70

3. FORMATION DES NO_x	73
3.1. Introduction	73
3.2. Etude bibliographique des processus de formation et de destruction des NO _x	74
3.2.1. Les mécanismes de formation des NO _x	74
3.3. Le sous-modèle NO _x	90
3.3.1. Représentation et hypothèses du modèle	91
3.3.2. Equations du modèle	91
3.3.3. Equations de transport	95
3.4. Résultats de la modélisation de la formation et destruction de NO _x dans le lit d'ordures ménagères	96
3.4.1. Mécanisme NO _x thermique	96
3.4.2. Mécanisme NO _x prompt	97
3.4.3. Mécanisme NO _x combustible	97
3.4.4. Mécanisme de formation par l'intermédiaire de N ₂ O	99
3.4.5. Réduction hétérogène de NO _x par le carbone résiduel	99
3.4.6. Recombustion de NO _x par les radicaux CH _i '	100
3.4.7. Formation (et destruction) de NO _x par tous les mécanismes	101
3.5. Conclusion	103
4. ETUDE DE SENSIBILITE DES PARAMETRES	105
4.1. Introduction	105
4.2. Influence des paramètres numériques	105
4.2.1. Critère de convergence	105
4.2.2. Maillage	106
4.3. Influence des paramètres opératoires	108
4.3.1. Préchauffage de l'air primaire	108
4.3.2. Débit d'air primaire	112
4.3.3. Répartition de l'air primaire sous la grille	117
4.3.4. Diamètre des particules	119
4.3.5. Brassage de la charge d'OM sur la grille	123
4.3.6. Influence du schéma de brassage	127
4.4. Conclusion	130
5. CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	133
5.1. Conclusion	133
5.2. Perspectives	135
BIBLIOGRAPHIE	137

NOMENCLATURE

Symbole	Définition	Unités
[]	concentration molaire	mol m^{-3}
a	absorbance pour le rayonnement	m^{-1}
a	ordre de réaction	-
A	facteur pré-exponentiel	s^{-1}
a_i	activité de l'espèce chimique i	-
a_g	aire spécifique	$\text{m}^2 \text{m}^{-3}$ de lit
b	nombre adimensionnel caractéristique de l'écoulement de Stefan	-
c	concentration molaire	mol m^{-3}
c_p	chaleur massique à pression constante	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
c_t	concentration totale du gaz	mol m^{-3}
d	diamètre	m
D	coefficient de diffusion	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
E	énergie d'activation	J mol^{-1}
f	rapport de concentrations $c_{\text{CO}}/c_{\text{CO}_2}$	-
f_c	facteur correctif pour les hydrocarbures C_xH_y où $x > 4$	-
G	enthalpie libre	J
G_s	rapport du volume instantané et initial d'une particule V_p/V_p^0	-
h	coefficient de transfert de chaleur gaz-solide par convection	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$
I	densité de flux de rayonnement	W m^{-2}
i, j	indices d'un nœud du maillage	-
k	constante de vitesse de réaction	s^{-1}
K	perméabilité du lit	m^2
k_g	conductance de transfert externe	m s^{-1}
k_m	coefficient de transfert de matière	m s^{-1}
L_v	chaleur latente d'évaporation de l'eau	J kg^{-1}
m	masse	kg
M	masse molaire	kg mol^{-1}
N	densité de flux molaire	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
Nu	nombre de Nusselt	-
Pe	nombre de Péclet	-
Pr	nombre de Prandtl	-
p	pression	Pa
q	fraction massique de métal lourd dans le solide	mg kg^{-1}
R	constante des gaz parfaits	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
r	coordonnée radiale dans une particule de déchet	m
r	vitesse de réaction	$\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-3}$ de lit
r^*	vitesse molaire de réaction	$\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-3}$ de gaz
r_{surf}^*	vitesse molaire surfacique de réaction hétérogène	$\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$
Re	nombre de Reynolds	-
$R_{p,0}$	rayon initial des particules d'OM	m

Sc	nombre de Schmidt	-
Sh	nombre de Sherwood	-
S_i	terme source relatif à l'extensité i	$\text{kg s}^{-1} \text{ m}^{-3}$ de lit
S_{ray}	terme source de chaleur relatif à rayonnement	W m^{-3} de lit
S_{w_i}	terme source de la formation de l'espèce i dans le solide par l'ensemble des réactions hétérogènes	$\text{kg s}^{-1} \text{ m}^{-3}$ de lit
T	température	K
T_m	température moyenne entre gaz et solide	K
v	vitesse du solide ou du gaz	m s^{-1}
w	titre massique (constituant solide)	-
x	titre molaire (composés gazeux)	-
x	distance le long de la grille	m
X	degré d'avancement	-
$x_{ml,eq}$	titre molaire en métal lourd dans le gaz à l'équilibre	mol m^{-3}
y	titre massique (composé gazeux)	-
y	une variable quelconque	-
z	hauteur dans le lit depuis la grille	m
z'	distance verticale descendante depuis la surface du lit	m

Lettres grecques

α	fraction de solide décomposée	-
α_i	masse de composé i produit par kg de matière pyrolysée	-
β	absorbance	m^{-1}
γ	coefficient stoechiométrique de l'oxygène dans la réaction d'oxydation du carbone	-
Δh	enthalpie de réaction	J kg^{-1}
$\Delta_r g_0^{*,0}$	enthalpie libre standard de réaction	J kg^{-1}
ε_{conv}	critère de convergence	-
ε_l	porosité du lit	-
λ	conductivité thermique	$\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
μ	viscosité dynamique	Pa s
ν	viscosité cinématique	$\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$
ρ_{app}	concentration massique apparente du solide	kg m^{-3} de lit
ρ_g	masse volumique du gaz	kg m^{-3} de gaz
σ	constante de Stefan-Boltzmann ($= 5,672 \times 10^{-8}$)	$\text{W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$
ϕ	richesse en combustible du mélange	-
Ω_{act}	fraction de la surface du solide qui est active pour une réaction hétérogène	-
τ	tortuosité	-

Indices et exposants

app	apparent
C	carbone résiduel
$cell$	cellulosique
$chim$	régime chimique
$comb$	combustible
$comb,C$	combustion de carbone résiduel
$conv$	convergence
$diff$	régime diffusionnel

<i>diff,int</i>	diffusion interne dans la particule
<i>eff</i>	effectif
<i>eq</i>	à équilibre
<i>g</i>	gaz
<i>gaz,CO₂</i>	gazéification du carbone résiduel par CO ₂
<i>gaz,H₂O</i>	gazéification du carbone résiduel par H ₂ O
<i>I</i>	inertes
<i>i_g</i>	une espèce gazeuse (H ₂ O, O ₂ , CH ₄ , CO ₂ , CO, N ₂)
<i>i_s</i>	une espèce solide
<i>mél</i>	mélange gazeux
<i>ml</i>	métal lourd
<i>ncell</i>	non cellulosique
<i>p</i>	particule
<i>pr</i>	prompt
<i>proto</i>	protoxyde d'azote
<i>pyro</i>	pyrolyse ou matière pyrolysable
<i>N-C</i>	azote lié au carbone résiduel
<i>re</i>	réactionnelle
<i>r_g</i>	indice pour une réaction en phase gazeuse (oxydation de H ₂ , CH ₄ et CO)
<i>r_s</i>	indice pour une transformation dans le solide (séchage, pyrolyse, oxydation ou gazéification)
<i>ray</i>	rayonnement
<i>s</i>	solide
<i>séch</i>	séchage
<i>surf</i>	surface
<i>th</i>	thermique
<i>tr.ext</i>	transfert externe dans la couche limite
<i>vol.chim</i>	volatilisation chimique proprement dite hors processus de transport
<i>vs</i>	vapeur saturante

LISTE DES FIGURES

Figure I.	Les modes de traitement des OM collectées en France en 2004 [ADEME, 2007].....	17
Figure II.	Nombre d'unités d'incinération d'OM en service en France [ADEME, 2007].....	18
Figure III.	(a) Schéma de l'usine d'incinération d'ordures ménagères de Strasbourg et (b) zoom sur la chambre de combustion avec ses trois grilles.....	20
Figure 1.1	Carte des températures (°C) du solide dans le lit d'OM sur grille [MENARD, 2003].....	22
Figure 1.2	Comparaison de l'évolution de la température au sein du combustible prédit par le modèle transitoire avec les mesures expérimentales sur le pilote KLEAA [MENARD, 2003].....	23
Figure 1.3	Les phénomènes physiques décrits dans le modèle GARBED-ss	25
Figure 1.4	Brassage d'une charge d'ordures ménagères à l'aide de barreaux tournants [SEGHERS, 2006]	38
Figure 1.5	La grille à mouvement alterné de type Martin [MARTIN GMBH, 2007].....	38
Figure 1.6	Mouvement des particules de traceur dans la charge lors du brassage d'une charge sur une grille Martin [NAKAMURA et THEMELIS, 2004]	39
Figure 1.7	Représentation schématique du brassage de la charge [MENARD, 2003].....	39
Figure 1.8	Synthèse qualitative des différentes zones du lit d'un incinérateur d'ordures ménagères sur grille, telles que révélées par le calcul.....	43
Figure 1.9	Cartes de températures (a) du solide et (b) du gaz.....	43
Figure 1.10	Orientation des vecteurs vitesses et cartes des pression [Pa] au sein de la charge	44
Figure 1.11	Séchage de la charge : (a) vitesse de séchage ($\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-1}$), (b) titre massique en eau du solide et (c) titre molaire en vapeur d'eau du gaz.....	46
Figure 1.12	Pyrolyse de la charge : (a) vitesse de pyrolyse ($\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-1}$), (b) titre massique en matière pyrolysable dans le solide, (c) titre molaire en CH_4 , (d) titre molaire en H_2 , (e) titre molaire en CO , et (f) titre molaire en CO_2	48
Figure 1.13	Oxydation des gaz de pyrolyse : (a) vitesse d'oxydation de CH_4 , $\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-1}$ (b) vitesse d'oxydation de H_2 , $\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-1}$, (c) vitesse d'oxydation de CO , $\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-1}$, et (d) titre molaire en O_2	49
Figure 1.14	Evolution du carbone résiduel : (a) titre massique en carbone résiduel, (b) vitesse d'oxydation du carbone résiduel ($\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-1}$), (c) vitesse de gazéification du carbone résiduel par la vapeur d'eau ($\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-1}$), et (d) vitesse de gazéification du carbone résiduel par CO_2 ($\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-1}$)	51
Figure 1.15	Evolution globale de la charge : (a) titre massique en inertes, (b) masse volumique apparente du lit (kg m^{-3}), et (c) hauteur des cellules, m.....	52
Figure 1.16	Propriétés physiques : (a) coefficient de transfert convectif solide-gaz ($\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$), (b) viscosité dynamique du gaz (Pa s) et (c) conductivité thermique du gaz ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$).....	53

Figure 2.1.	Evolution physico-chimique d'un métal au cours de l'incinération, d'après BARTON et coll. [1990] ; SEEKER [1992] ; MENARD [2003]	56
Figure 2.2.	Spéciation de (a) Cd et (b) Pb au sein du lit d'OM en combustion [MENARD et coll., 2006]	57
Figure 2.3.	Influence de la température sur la vitesse de volatilisation du cadmium [GAUTHIER et coll. 2007].....	58
Figure 2.4.	Profil de concentration du métal lourd (vapeur) dans la particule et dans la couche limite dans le cas du régime contrôlé par le transport externe	60
Figure 2.5.	Profil de concentration du métal lourd dans la particule dans le cas du régime contrôlé par la diffusion intraparticulaire	62
Figure 2.6.	Comparaison de vitesses de volatilisation du cadmium calculées par l'expression (2.25) avec les mesures expérimentales de GAUTHIER et coll. [2007].....	64
Figure 2.7.	Régime chimique avec rétrécissement de la particule	66
Figure 2.8.	Régime de transfert externe avec rétrécissement de la particule	66
Figure 2.9.	Régime diffusionnel interne avec rétrécissement de la particule.....	66
Figure 2.10.	Cartes de (a) avancement de volatilisation du Cd ; (b) température du solide, °C ; (c) titre molaire en Cd dans la phase gaz (g) ; et (d) vitesse de volatilisation du Cd, $\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-1}$ en échelle logarithmique.	68
Figure 2.11.	Carte des titres massiques en Cd dans le solide	69
Figure 2.12.	Comparaison des trois résistances : (a) résistance due à la réaction de volatilisation, (b) résistance due à la diffusion interne, et (c) résistance due au transfert externe	70
Figure 3.1.	Sources d'émissions des NO_x dans le monde en pourcentages [DELMAS et coll., 1997]	73
Figure 3.2.	Formation de NO_x combustible par les intermédiaires azotées selon HILL et coll. [1984]	81
Figure 3.3.	Schéma n° 1 : formation du NO_x combustible avec l'intermédiaire HCN selon SMOOT et SMITH, 1985	83
Figure 3.4.	Schéma n° 2 : formation du NO_x combustible avec l'intermédiaire HCN selon LOCKWOOD et ROMO-MILLARES [1992].....	83
Figure 3.5.	Schéma n° 3 : formation du NO_x combustible avec l'intermédiaire NH_3 selon SMOOT et SMITH [1985].....	83
Figure 3.6.	Schéma n° 4 : formation du NO_x combustible avec l'intermédiaire NH_3 selon LOCKWOOD et ROMO-MILLARES [1992].....	83
Figure 3.7.	Le schéma de la formation de NO_x combustible	93
Figure 3.8.	Vitesse de formation de NO_x par le mécanisme thermique et sa dépendance avec la température	96
Figure 3.9.	Vitesse de formation de NO_x par le mécanisme prompt	97
Figure 3.10.	Titres molaires en HCN et NH_3	98
Figure 3.11.	Vitesse de formation de NO_x combustible	98
Figure 3.12.	Vitesse de formation de NO_x par l'intermédiaire de N_2O	99
Figure 3.13.	Vitesse de réduction de NO_x par le carbone résiduel	100
Figure 3.14.	Vitesse de recombustion des NO_x par les radicaux $\text{CH}_1^\bullet$	100
Figure 3.15.	Titre molaire en NO dans le lit	101

Figure 4.1.	Influence du critère de convergence sur (a) les titres massiques en inertes et (b) les températures du gaz	106
Figure 4.2.	Influence du maillage sur les températures du gaz	107
Figure 4.3.	Influence de maillage sur les titres massiques en carbone résiduel	107
Figure 4.4.	Influence de la température de l'air primaire sur (a) les températures du solide et (b) les températures du gaz	109
Figure 4.5.	Influence de la température de l'air primaire sur les titres massiques (a) en eau du solide et (b) en carbone résiduel.....	109
Figure 4.6.	Influence de la température d'air primaire sur les titres molaires en oxygène.....	110
Figure 4.7.	Influence de la température d'air primaire sur les titres molaires en NO	111
Figure 4.8.	Influence du débit de l'air primaire sur (a) les titres massiques en eau et (b) les titres massiques en matière pyrolysable	112
Figure 4.9.	Influence du débit de l'air primaire sur (a) les titres molaires en oxygène et (b) les titres massiques en carbone résiduel dans le solide	113
Figure 4.10.	Effet du débit d'air primaire sur les régimes de combustion [SHIN et CHOI, 2000].....	114
Figure 4.11.	Extinction de la combustion due à un débit d'air primaire trop élevé : (a) températures du gaz, °C et (b) titres molaires en oxygène.....	114
Figure 4.12.	Titres massiques en carbone résiduel lors d'une extinction de la combustion due à un débit d'air primaire trop élevé.....	115
Figure 4.13.	Influence du débit d'air primaire sur les titres molaires en NO.....	116
Figure 4.14.	Vitesses de formation et de destruction de NO pour un débit d'air primaire de $105\,000\text{ Nm}^3\text{ h}^{-1}$	117
Figure 4.15.	Influence de la répartition de l'air primaire sur (a) les titres massiques en carbone résiduel et (b) les titres molaires en oxygène	118
Figure 4.16.	Influence de la répartition de l'air primaire sur (a) les températures du solide et (b) les titres massiques en cadmium dans le solide.....	119
Figure 4.17.	Influence du diamètre des particules d'OM sur les températures du solide	121
Figure 4.18.	Influence du diamètre des particules d'OM sur les températures du gaz.....	121
Figure 4.19.	Influence du diamètre des particules d'OM sur les titres massiques en carbone résiduel	122
Figure 4.20.	Influence du diamètre des particules d'OM sur le titre molaire en NO	122
Figure 4.21.	Influence du brassage sur la température du solide (°C) dans le lit.....	124
Figure 4.22.	Influence du brassage sur les titres massiques en eau du solide.....	125
Figure 4.23.	Influence du brassage sur les titres massiques en matière pyrolysable.....	125
Figure 4.24.	Influence du brassage sur le titre massique en carbone résiduel du solide ...	126
Figure 4.25.	Influence du brassage de la charge sur les titres massiques en cadmium	127
Figure 4.26.	Schéma du brassage sinusoïdal avec vitesse verticale doublée	128
Figure 4.27.	Schéma du brassage sinusoïdal simple [MENARD, 2003].....	128
Figure 4.28.	Influence de la vitesse de brassage sur les températures du solide (°C)	129
Figure 4.29.	Influence de la vitesse de brassage sur le titre massique en eau du solide....	129
Figure 4.30.	Influence de la vitesse de brassage sur le titre molaire en oxygène.....	130

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I	Réduction des émissions des incinérateurs (mg Nm^{-3} sauf PCDD/PCDF en ng Nm^{-3}) [VOGG, 1988].....	18
Tableau 1.1	Modèles récents de lit d'incinération d'ordures ménagères	22
Tableau 1.2	Composition de la fraction pyrolysée des OM	28
Tableau 1.3	Composition de la charge d'ordures ménagères en titres massiques des principaux constituants.....	37
Tableau 1.4	Paramètres physiques et numériques de calcul dans le cas de base.....	42
Tableau 3.1.	Energie des différentes liaisons avec l'azote [KERR, 2000]	81
Tableau 3.2.	Constantes cinétiques du mécanisme NO_x combustible.....	85
Tableau 3.3.	Teneur en azote des différents constituants des OM [IGONI et coll., 2007]	85
Tableau 3.4.	Emissions de produits azotés lors de la pyrolyse de divers déchets [ROGAUME, 2001].....	86
Tableau 3.5.	Constantes de vitesse de réactions pour des combustibles de recombustion [LEUNG et LINDSTED, 1995].....	90
Tableau 3.6.	Répartitions des espèces azotées produites lors de la pyrolyse	93
Tableau 3.7.	Vitesse des réactions impliquant NH_3 et HCN [DE SOETE, 1975]	94
Tableau 3.8.	Concentration normale en NO moyenne à la surface de lit résultant des différents mécanismes de formation/destruction de NO_x	102
Tableau 4.1.	Influence du critère de convergence sur le temps de calcul, (maillage 150×75).....	106
Tableau 4.2.	Influence du maillage sur le temps de calcul (critère de convergence de 10^{-6})	108
Tableau 4.3.	Influence du préchauffage de l'air primaire sur les émissions de NO_x et la volatilisation du cadmium.....	111
Tableau 4.4.	Influence de débit de l'air primaire sur les émissions de NO_x et la volatilisation du cadmium	116
Tableau 4.5.	Influence de la répartition d'air primaire sous la grille sur les émissions de NO_x et la volatilisation du cadmium.....	119
Tableau 4.6.	Influence du diamètre des particules d'OM sur la formation de NO_x et la volatilisation du cadmium	120
Tableau 4.7.	Influence du brassage de la charge sur les émissions de NO_x et la volatilisation du cadmium	126
Tableau 4.8.	Paramètres physiques et numériques de calcul pour la comparaison des brassages à vitesse double et simple	128

INTRODUCTION

Historiquement, la question de la gestion des déchets produits par les hommes n'est devenue critique qu'à la fin du XIX^{ème} siècle, au moment de la révolution industrielle. Depuis toujours, les déchets naturels comme les déchets de produits alimentaires ont été utilisés (on ne parlait pas encore de recyclage) comme source de nourriture pour le bétail ou comme engrais pour enrichir le sol. Les outils cassés, la poterie ou d'autres matériaux inertes qui n'étaient plus utiles étaient simplement jetés dans les zones périphériques des villes. Cela ne signifie pas qu'il n'existait aucune gestion des déchets. L'étude archéologique des villes anciennes complexes de Mésopotamie et de l'Indus a révélé, qu'à côté des systèmes d'égouts, existaient des pratiques de collecte séparée des déchets solides. On retrouve cette pratique organisée de la collecte par les municipalités des villes de l'Europe médiévale, suite à leur densification au XV^{ème} siècle [CHANDLER et coll., 1997]. En 1473, une nouvelle étape est franchie dans la gestion des déchets avec l'apparition à Amsterdam d'une entreprise commerciale payée pour collecter les déchets putrescibles de la ville pour ensuite les rendre sous forme d'engrais aux agriculteurs de la campagne environnante [ERHARD, 1964]. Avec la révolution industrielle au 19^{ème} siècle, apparaissent de nouveaux types de déchets et les quantités explosent, ce qui suscite le développement de nouvelles filières de gestion des déchets, comme l'incinération industrielle.

Les premiers incinérateurs industriels sont apparus en Angleterre (1870) pour des raisons essentiellement sanitaires. La technologie s'est ensuite répandue en Europe du fait de son grand intérêt pour réduire significativement le volume des déchets (90%). Au cours des années, les performances des incinérateurs se sont améliorées avec entre autre l'apparition en 1926 de la première grille mécanisée (brevet allemand Martin) permettant une meilleure distribution sous la grille de l'air primaire. Outre la réduction du volume des déchets, les incinérateurs actuels assurent la valorisation énergétique des ordures ménagères (OM). En France, l'énergie issue de l'incinération des OM éclaire chaque année plus d'un million de personnes et en chauffe plus de quatre millions. Les OM sont devenues la seconde source d'énergie renouvelable utilisée en France derrière l'hydraulique.

Aujourd'hui l'incinération est une solution incontournable pour la gestion des déchets. Elle devance en France, en quantités traitées, l'enfouissement et les autres méthodes (figure I).

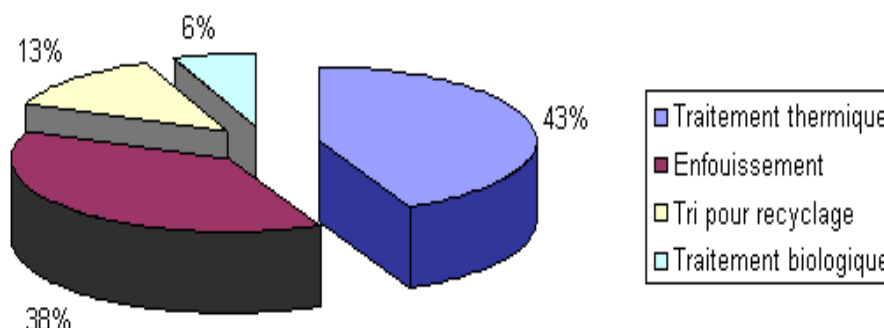


Figure I. Les modes de traitement des OM collectées en France en 2004 [ADEME, 2007]

Les limitations de ce procédé sont la maîtrise des émissions de polluants et de valorisation des résidus. Les gaz de sortie toxiques ont souvent conduit à un rejet des UIOM (usines d'incinération d'ordures ménagères) par les opinions politiques dans les années 1980. Depuis,

l'apparition de contraintes réglementaires de plus en plus sévères (Tableau I) a provoqué l'évolution technique des fours d'incinération et le développement d'unités de traitement des fumées. En France, ceci c'est traduit par une diminution du nombre d'usines d'incinération en service (figure II) et par une augmentation de la capacité unitaire des équipements.

*Tableau I Réduction des émissions des incinérateurs
(mg Nm⁻³ sauf PCDD/PCDF en ng Nm⁻³) [VOGG, 1988]*

Année	Technologie de traitement des fumés	Poussières	HCl	SO ₂	NO _x	CO	Hg	PCDD/PCDF
1900	Aucune	5000	1000	500	300	1000	0,5	–
<1970	Cyclones	500	1000	500	300	1000	0,5	–
1970-80	PES*	100	1000	500	300	500	0,5	–
1980-90	PES*+CP**	50	100	200	300	100	0,2	10
>1990	CP** avancé	<10	<10	<50	<100	<10	<0,05	<0,1

*PES : Précipitateur Electro-Statique

**CP : Contrôle des Polluants

Sans les unités de traitement des rejets, les incinérateurs produisent de nombreuses substances toxiques pour la santé humaine et pour l'environnement. Les polluants primaires sont les métaux lourds, les oxydes d'azote, les poussières, les composés organiques volatils (COV), les oxydes de soufre, les dioxines, les furannes... Beaucoup d'entre eux ont des effets néfastes qui vont de la simple irritation des yeux et de la peau à des propriétés cancérigènes et mutagènes graves.

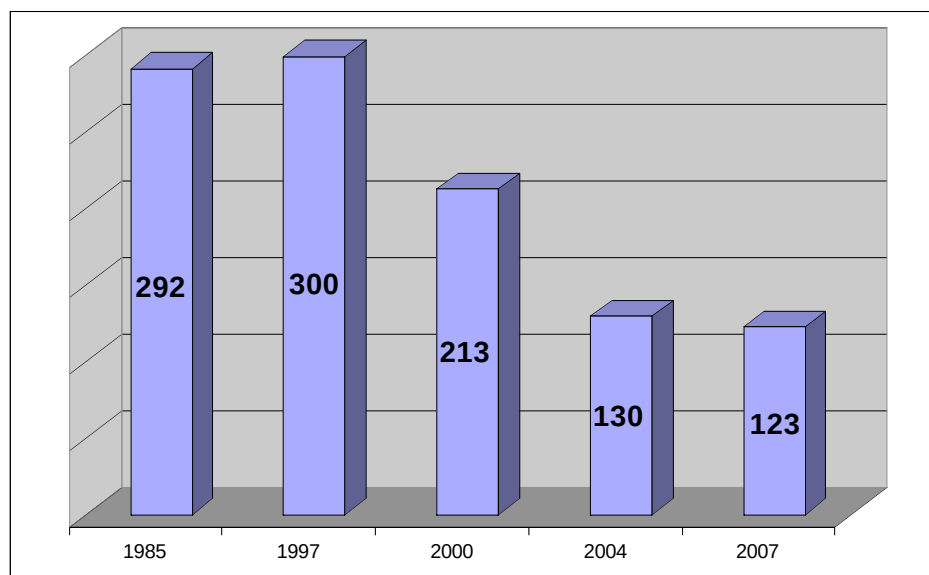


Figure II. Nombre d'unités d'incinération d'OM en service en France [ADEME, 2007]

Au Laboratoire de Science et Génie des Matériaux et de Métallurgie (LSG2M), les recherches sur l'incinération des déchets municipaux ont commencé en 1999 avec le travail de thèse de Yannick Ménard. Cette étude a été entreprise dans le cadre d'une action de recherche coordonnée (ARC) "Cycle des métaux lourds lors de l'incinération des ordures ménagères", en partenariat entre le CNRS et l'ADEME. Ménard a développé un modèle 2-D en coordonnées cylindriques et en régime transitoire de l'incinération d'un lit de déchets en batch,

modèle baptisé GARBED-tr par la suite. Il a également réalisé des expériences de combustion de copeaux de bois et d'OM reconstituées pour mesurer l'évolution de la température et des concentrations des différentes espèces gazeuses produites dans le processus. Le modèle décrit la plupart des phénomènes physico-chimiques qui interviennent lors de l'incinération des déchets et fournit des résultats en bon accord avec les mesures effectuées. Ménard a ensuite transposé ce modèle mathématique au cas de l'incinération d'une charge sur grille en régime permanent (modèle GARBED-ss). Il a également ébauché une description du brassage de la charge sur la grille mais il n'a pas pu achever ce travail. Par ailleurs, il a développé un modèle 3-D de la chambre de post-combustion et de la chaudière de l'incinérateur en utilisant le code de mécanique des fluides numérique FLUENT. Le modèle de lit 2-D a été couplé avec le modèle 3-D de la chambre de post combustion et la chaudière. En utilisant ces deux modèles, il a déterminé les températures locales et les concentrations des espèces concernées et a ensuite utilisé ces informations pour prévoir la spéciation des métaux lourds dans les différentes parties de l'incinérateur par des calculs thermodynamiques.

Après une interruption de deux ans, cette action de recherche a repris au LSG2M avec le présent travail de thèse, à nouveau soutenu par l'ADEME (convention n°0372008), consacré exclusivement à la modélisation de l'incinération sur grille d'une charge d'ordures ménagères. Notre objectif était d'améliorer le modèle de combustion du lit d'OM en l'enrichissant par la prise en compte de nouveaux phénomènes physico-chimiques afin

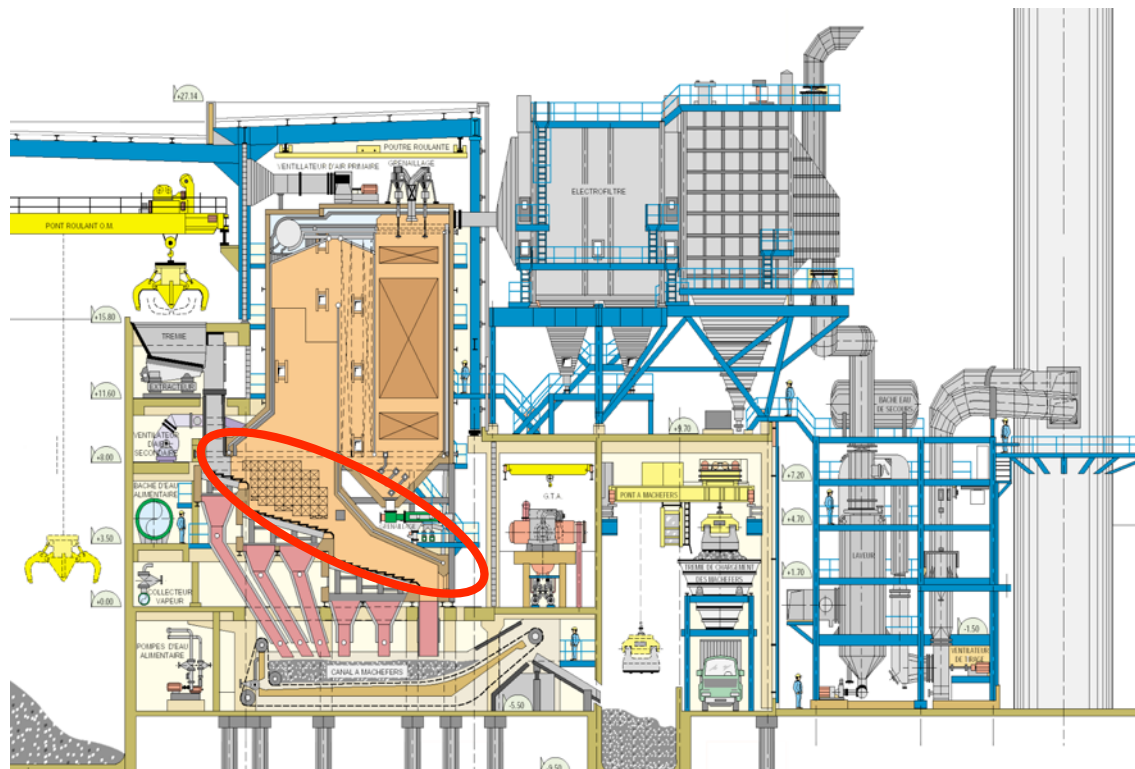
- de mieux comprendre le comportement et les mécanismes de formation des polluants lors de l'incinération des OM,
- d'être capable de prédire les émissions de polluants comme les métaux lourds et les oxydes d'azote en fonction des conditions opératoires.

Le premier chapitre de ce mémoire présente le modèle de combustion sur grille d'un lit d'OM en régime permanent. Ce modèle repose sur les travaux de MENARD [2003]. On décrit les phénomènes physico-chimiques intervenant lors de la combustion et leur modélisation. Des résultats typiques d'une simulation, appelée cas de base, sont présentés et discutés. Ce cas de base correspond aux conditions de fonctionnement nominales de l'unité d'incinération de Strasbourg (figure III).

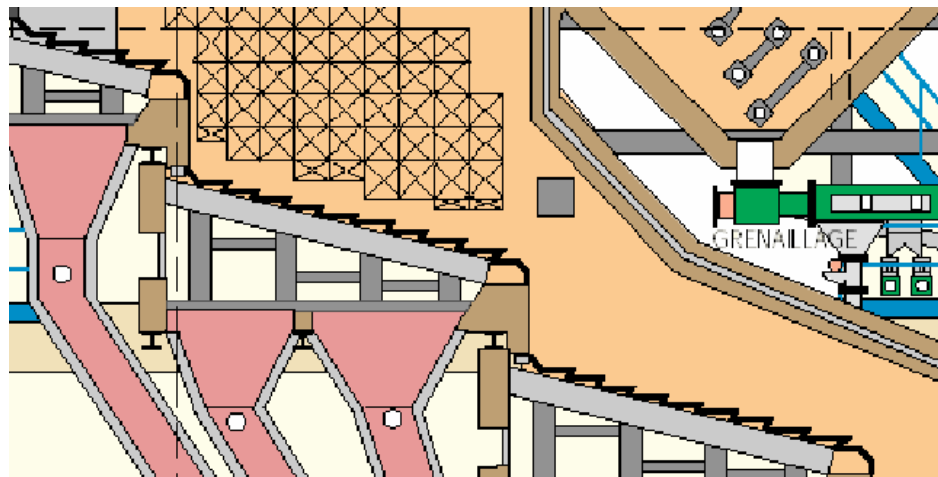
Le deuxième chapitre est consacré à la modélisation du comportement des métaux lourds (ML) lors de l'incinération d'une charge d'OM. Une représentation mathématique de la cinétique de largage des ML à partir d'une particule de déchet en combustion a été intégrée au modèle de lit. L'approche des temps caractéristiques additifs a été utilisée pour décrire les différents phénomènes mis en jeu. Ce travail a fait l'objet d'une collaboration avec le laboratoire PROMES à Odeillo.

Le troisième chapitre concerne la description des phénomènes de formation et destruction des oxydes d'azote (NO_x) au sein du lit d'ordures ménagères. Les réactions complexes intervenant ont été modélisées en utilisant des mécanismes globaux simplifiés tirés de la littérature. Ce sous-modèle NO_x permet de hiérarchiser les différentes contributions à la formation des NO_x et de calculer la quantité de NO_x formée en fonction des paramètres opératoires.

Le modèle complet, incluant cinétique de largage des métaux lourds et formation-destruction des NO_x , a finalement été utilisé pour analyser l'influence de certains paramètres de fonctionnement de l'incinérateur sur les résultats calculés. Cette étude de sensibilité du modèle est détaillée dans le dernier chapitre.



(a)



(b)

Figure III. (a) Schéma de l'usine d'incinération d'ordures ménagères de Strasbourg et
(b) zoom sur la chambre de combustion avec ses trois grilles

1. MODELE DE LIT D'INCINERATION

1.1. Introduction

Malgré un nombre significatif d'UIOM (Unité d'Incineration d'Ordures Ménagères) en service, la conception des fours et leur conduite sont encore essentiellement basées sur de la connaissance empirique. Il existe peu de mesures de paramètres physiques sur les incinérateurs industriels car celles-ci sont difficiles à réaliser et très coûteuses. De plus, leur interprétation est souvent délicate car les résultats ont tendance à être spécifiques à l'UIOM étudiée.

Le lit de déchets qui brûlent sur la grille d'un incinérateur représente le véritable cœur du procédé d'incinération des OM. C'est là que la matière solide combustible est dégradée pour former des gaz et c'est aussi à ce niveau que se forment la plupart des précurseurs des polluants qui seront ensuite traités par le circuit de lavage des fumées. Ce constat nous a conduits, dans notre démarche de modélisation, à développer un modèle spécifique destiné à simuler l'essentiel des phénomènes physico-chimiques et thermiques mis en jeux lors de la combustion des OM sur la grille.

L'intérêt d'un tel modèle est d'accéder par le calcul à l'ensemble des variables pertinentes du procédé, ce qui permet de mieux comprendre le déroulement des processus physico-chimiques et leurs interactions. En multipliant les simulations, on peut ensuite analyser et qualifier l'influence de modifications des paramètres physiques et des conditions opératoires.

Dans ce chapitre, nous allons présenter ce modèle mathématique du lit en détails, après avoir rappelé les travaux antérieurs analogues publiés dans la littérature. Les hypothèses et les équations seront explicitées, puis les résultats calculés dans un cas de référence seront illustrés et discutés. La présentation de la modélisation du comportement des métaux lourds et de la formation des oxydes d'azote, ainsi que l'influence des paramètres fera l'objet des chapitres suivants.

1.2. Bibliographie

Dans la littérature, on trouve de nombreux modèles numériques de combustion d'une charge de combustible. Ces modélisations vont du modèle 1-D à contre courant pour la combustion de combustible classique comme le charbon [HOBBS et coll., 1992], jusqu'à des modélisations plus complexes de la combustion d'un lit d'OM sur grille. ROGERS et coll. [1972] ont formulé la première représentation d'un lit d'OM sur grille basé sur leurs expériences de combustion dans un incinérateur à lit fixe. D'autres travaux ont donné lieu à des modélisations, plus ou moins complexes, de l'incinération d'OM : BEHRENDT et coll. [1992], DOS SANTOS [1992], WANDRAZ et JAWORSKI [1992], DE GEYTER et coll. [1995]... MENARD [2003] avait fait une revue bibliographique détaillée des modèles antérieurs au sien. Nous y renvoyons le lecteur et nous ne mentionnerons ici que les travaux plus récents. Le tableau 1.1 liste ceux postérieurs à 2000.

Tableau 1.1 Modèles récents de lit d'incinération d'ordures ménagères

Auteurs	Année	Type de modèle	Combustible	Caractéristiques
LARFELDT et coll.	2000	2-D	Biomasse	Combustion de biomasse sur grille
SCHARLER et OBERNBERGER	2000	2-D	Biomasse	Combustion de biomasse sur grille
PÄTTIKANGAS et coll.	2000	2-D	Charbon	Combustion de charbon sur grille
SHIN et CHOI	2000	1-D	OM	Combustion d'OM sur grille
YANG et coll.	2002a	2-D	OM	Combustion d'OM sur grille
MARIAS	2003	3-D	OM	Combustion de déchets modèles en four tournant
MENARD	2003	2-D	OM	Modèle de combustion d'OM sur grille couplé avec un modèle 3-D du four d'incinération
HUTTUNEN et coll.	2004	3-D	Bois	Combustion de bois sur grille couplé avec un modèle de four
YANG et coll.	2007	2-D	Paille	Modèle sur grille couplé avec un modèle 3-D de four

MENARD [2003] a développé un modèle de lit d'incinérateur sur grille en régime permanent. Celui-ci décrit la plupart des phénomènes physico-chimiques et thermiques intervenant lors de l'incinération comme la gazéification et l'oxydation du carbone résiduel, les transferts thermiques par convection, conduction et rayonnement, l'effondrement du lit, etc. Il utilise des cinétiques de pyrolyse tirées d'une étude expérimentale d'OM réelles. La figure 1.1 présente un des résultats de ce modèle de lit. Le modèle de lit est couplé à un modèle 3-D sous FLUENT de la chambre de post-combustion et de la chaudière. Une des originalités de la modélisation de MENARD est que les résultats du modèle de lit (conditions à la surface) deviennent les conditions limites pour les calculs du four d'incinération.

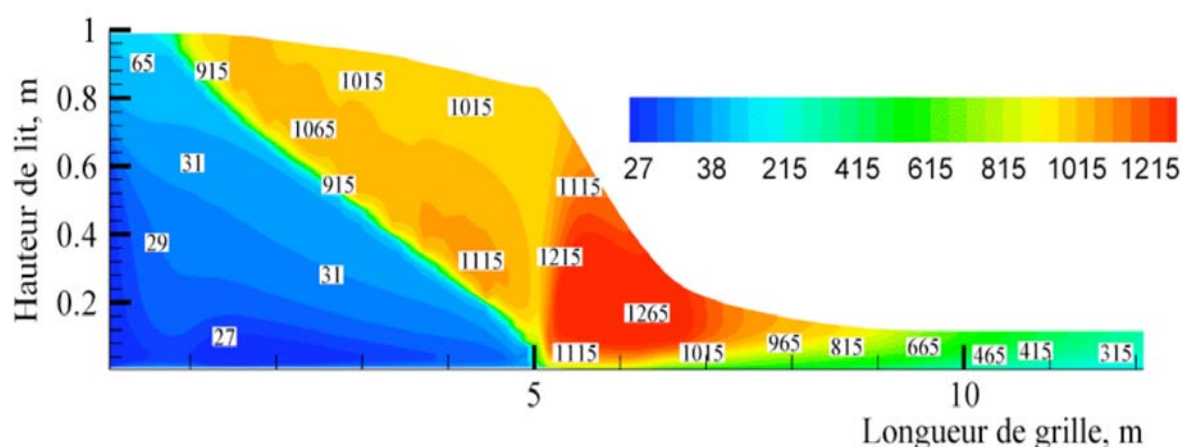


Figure 1.1 Carte des températures (°C) du solide dans le lit d'OM sur grille
[MENARD, 2003]

Les mesures expérimentales sur un incinérateur industriel étant très difficiles, MENARD, pour valider sa modélisation, a transposé son modèle en régime continu en un modèle batch (mêmes équations mais en régime transitoire, [cf. SHIN et CHOI, 2000] pour pouvoir les comparer avec des données expérimentales issues du four pilote batch KLEAA (laboratoire ITC-TAB à Karlsruhe, Allemagne). La figure 1.2, qui représente l'évolution des températures dans la charge lors de sa combustion, montre le bon accord entre les résultats du modèle transitoire et les données expérimentales et constitue un élément de validation du modèle.

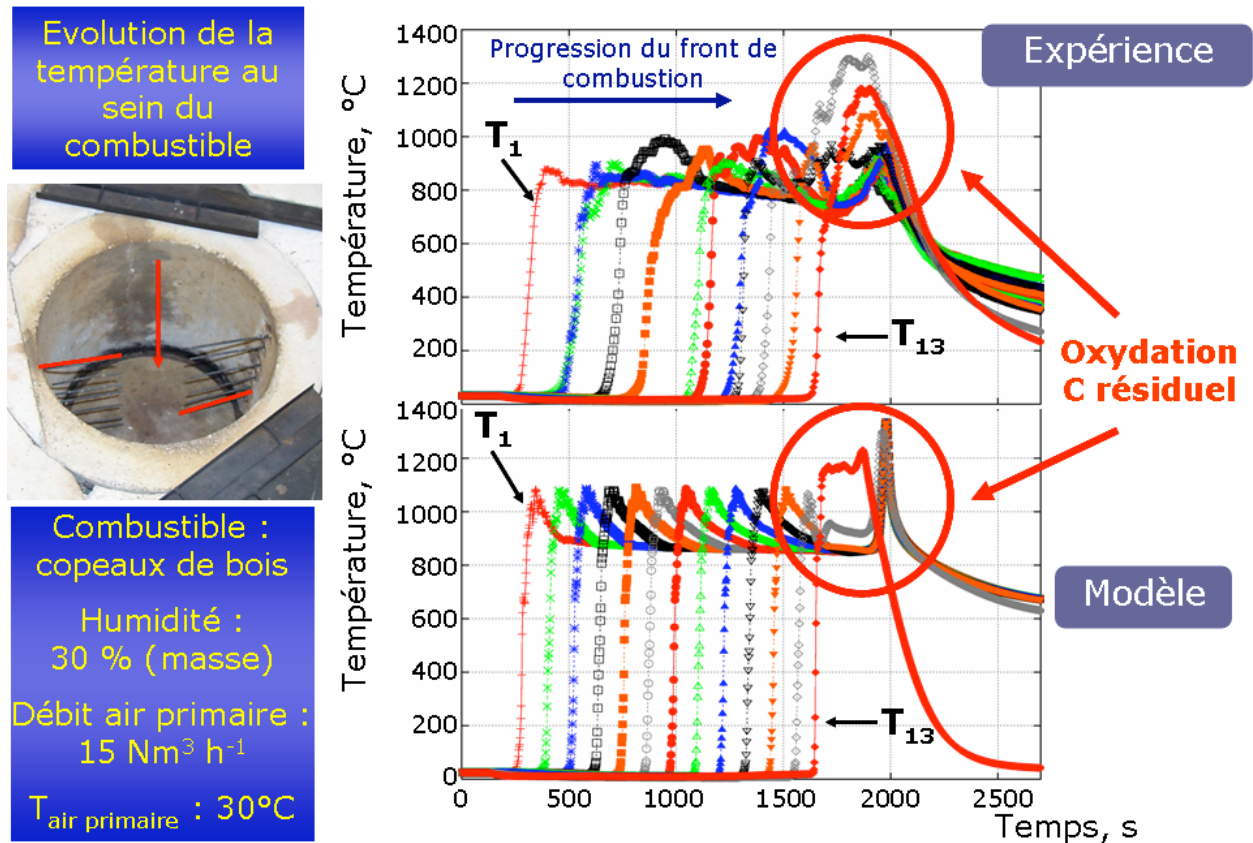


Figure 1.2 Comparaison de l'évolution de la température au sein du combustible prédit par le modèle transitoire avec les mesures expérimentales sur le pilote KLEAA [MENARD, 2003]

MARIAS [2003] a développé un modèle d'incinération en four tournant pour étudier le comportement d'un déchet modèle composé de bois, carton et PVC. Son modèle suppose une loi de pyrolyse globale produisant un certain nombre d'espèces volatiles dont la composition est connue. Cependant, il ne prend pas en compte la modification de masse volumique de la charge due à la pyrolyse.

HUTTUNEN et coll. [2004] ont étudié la combustion de bois sur grille. Comme le modèle de MENARD [2003], leur modèle fait le couplage entre des calculs de lit et des calculs de la chambre de post-combustion. Ce modèle est écrit entièrement sous FLUENT avec des fonctions définies par l'utilisateur pour décrire le séchage, la pyrolyse, la combustion et la gazéification du lit. Les auteurs prennent en compte les interactions entre le lit de combustible et la phase gazeuse au dessus du lit. Par contre, des phénomènes importants comme la gazéification du carbone résiduel sont ignorés. De même, le phénomène de brassage de la charge n'est pas considéré.

De nombreux travaux de modélisation du procédé d'incinération sur grille ont été réalisés par l'équipe SUWIC de l'université de Sheffield [YANG et coll., 2002 a et b ; RYU et coll., 2004 ;

GODDARD et coll., 2005 ; YANG et coll. 2005 a et b]. Le modèle de lit (logiciel FLIC) est couplé à un modèle 3-D sous FLUENT du four d'incinération. La dernière version du modèle a été appliquée à l'incinération sur grille de résidus agricoles (paille) [YANG et coll., 2007] pour une étude de sensibilité des paramètres opératoires de l'incinérateur sur les caractéristiques de l'écoulement et de la combustion, et sur les émissions de polluants comme les NO_x , CO, etc. La modélisation de l'équipe de Sheffield est sans doute, avec celle du LSG2M, la plus avancée sur la question. Les phénomènes décrits sont pour l'essentiel les mêmes, mais les modèles réactionnels et les équations diffèrent sensiblement. Le modèle de lit FLIC n'a par exemple qu'une équation globale de pyrolyse contre deux (cellulosique et non cellulosique) chez MENARD [2003]. Le comportement des métaux lourds n'a pas été étudié. Enfin le modèle de brassage de YANG et coll. [2005 b], qui utilise un pseudo coefficient de diffusion du solide est très différent de celui que nous présenterons plus loin.

1.3. Modèle numérique

Le modèle bidimensionnel de lit en régime permanent, nommé ci-après GARBED-ss, que nous allons présenter est le résultat de l'amélioration du modèle développé au LSG2M par Yannick Ménard lors de sa thèse. A partir du travail de MENARD [2003], des articles antérieurs de la littérature et de nos réflexions, nous avons affiné le modèle existant par quelques modifications de représentation des phénomènes physiques, une optimisation des paramètres numériques et la prise en compte de nouveaux phénomènes comme le brassage de la charge sur la grille, l'introduction de la modélisation du comportement des métaux lourds et la description de la formation/destruction d'un nouveau polluant : les oxydes d'azote. A l'instar des autres auteurs de la littérature, nous avons choisi de ne pas inclure la description de certains aspects jugés secondaires, tels que la forme initiale des OM à l'entrée du lit, le tassement mécanique de la charge ou certaines caractéristiques de cette dernière comme l'existence de particules de tailles différentes en fonction des constituants, l'asphéricité des particules et leur distribution granulométrique, les variations temporelles de la composition de la charge arrivant sur la grille, etc.

1.3.1. Choix d'une représentation et hypothèses du modèle

GARBED-ss est un modèle mathématique, résolu numériquement fondé sur la description mathématique des processus physico-chimiques et thermiques mis en jeu lors de l'opération d'incinération : phénomènes de transport de matière, de chaleur et de quantité de mouvement, et mécanismes réactionnels.

La dynamique des solides (particules de déchets) est représentée en suivant une approche eulérienne : le mouvement de chacun des constituants de la charge le long de la grille est ignoré au profit d'un mouvement d'ensemble. De plus, la charge est considérée comme un continuum, caractérisé par des grandeurs physiques macroscopiques telles que la porosité, la masse volumique apparente, le diamètre moyen des grains, etc. Une approche du type lagrangienne nous a semblé inadaptée en termes de temps de calcul vu le très grand nombre de particules qu'il aurait fallu considérer.

Les principales hypothèses de notre modèle de combustion de lit d'OM sont les suivantes.

- Le modèle est bidimensionnel de géométrie cartésienne (axe x le long de la grille et axe y hauteur dans le lit) et en régime permanent.
- Le lit d'OM est un milieu poreux constitué de grains de déchets sphériques, le solide avance axialement sur la grille du fait des mouvements des barreaux, le gaz traverse le lit à courant croisé.
- On considère une température pour le solide et une température pour le gaz.
- La charge est constituée d'une partie inerte (ferrailles, gravas, verre), de carbone fixe, d'humidité et de matière pyrolysable. La matière pyrolysable, quant à elle, est composée d'une partie cellulosique (carton, papiers, bois) et d'une partie non-cellulosique (plastiques, textiles, fermentescibles).
- La pyrolyse est décrite par un modèle à deux équations de dévolatilisation, une équation pour la partie cellulosique des OM, une seconde équation pour la partie pyrolysable restante. La pyrolyse laisse un résidu carboné après dévolatilisation des gaz de pyrolyse.
- On suppose que les gaz de pyrolyse suivants sont libérés lors de la pyrolyse : CO_2 , H_2O , CO , CH_4 , H_2 . Les trois derniers peuvent s'oxyder en présence d'oxygène même à l'intérieur du lit.
- Dans les zones où l'oxygène est disponible, le carbone résiduel (résidu carboné et carbone fixe) est oxydé en CO et CO_2 . Dans les zones réductrices, le carbone résiduel est consommé par la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone au cours de réactions de gazéification qui produisent CO et H_2 .
- La transmission de chaleur dans le lit s'effectue par rayonnement, convection et conduction. Au départ, la charge est chauffée par le rayonnement des parois du four. Après l'allumage, c'est la zone de combustion à l'intérieur de lit qui apporte l'énergie nécessaire.

La figure 1.3 illustre les principaux phénomènes physico-chimiques et thermiques intervenant lors de la combustion et qui sont pris en compte dans notre modèle.

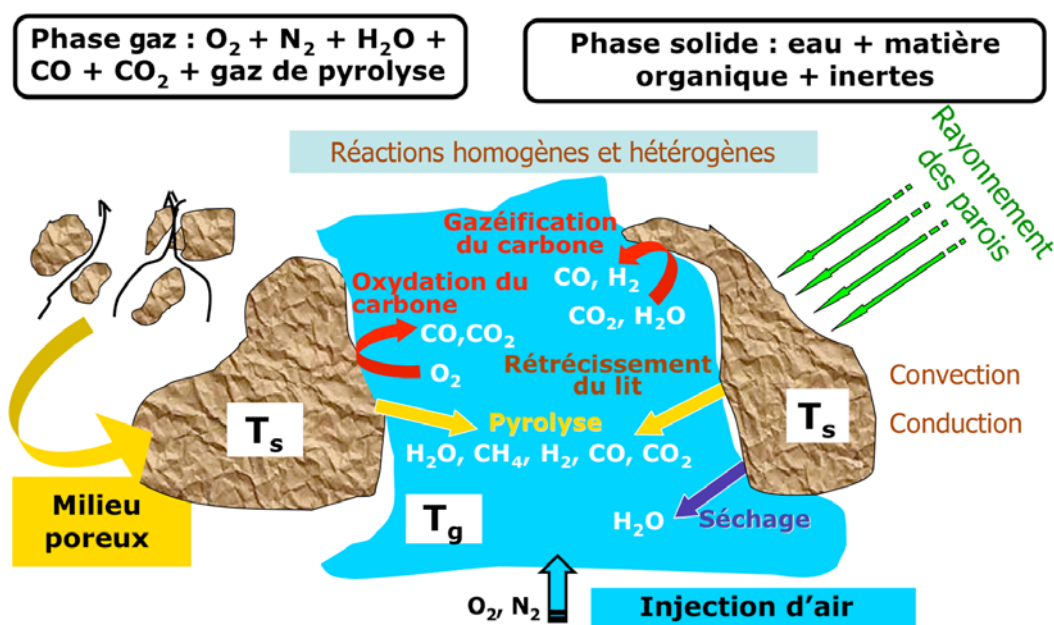


Figure 1.3 Les phénomènes physiques décrits dans le modèle GARBED-ss

1.3.2. Bilans de matière, d'énergie et de quantité de mouvement

Les bilans locaux des différentes extensités sont à la base de notre modèle et c'est donc ces équations que nous présentons en premier lieu ci-dessous.

1.3.2.1. Bilans de matière et vitesses des réactions

Bilans de matière relatifs au solide

Les bilans de matière pour les constituants du solide s'écrivent :

$$\text{Pour la partie pyrolysable } \frac{\partial}{\partial x} (v_s w_{pyro} \rho_{app}) = -r_{pyro} \quad (1.1)$$

$$\text{Pour l'eau du solide } \frac{\partial}{\partial x} (v_s w_{H_2O} \rho_{app}) = -r_{séch} \quad (1.2)$$

$$\text{Pour le carbone résiduel } \frac{\partial}{\partial x} (v_s w_C \rho_{app}) = r_{pyro} \alpha_C - r_{comb,C} - r_{gaz,CO_2} - r_{gaz,H_2O} \quad (1.3)$$

$$\text{Pour les inertes } \frac{\partial}{\partial x} (v_s w_I \rho_{app}) = 0 \quad (1.4)$$

L'équation de conservation relative au solide dans sa totalité est :

$$\frac{\partial}{\partial x} (\rho_{app} v_s) = -r_{séch} - r_{pyro} (1 - \alpha_C) - r_{comb,C} - r_{gaz,CO_2} - r_{gaz,H_2O} \quad (1.5)$$

Pour la signification des notations, le lecteur pourra se reporter à la section Nomenclature figurant au début du mémoire. Les termes sources qui apparaissent dans ces bilans sont explicités dans les paragraphes qui suivent.

Séchage

Le séchage d'une particule poreuse de déchet est gouverné par des processus de transport de matière et de chaleur couplés. Au début, le séchage se limite à la vaporisation de l'eau liquide en surface, cinétiquement contrôlé par l'apport de chaleur du gaz et le transfert externe convectif de la vapeur car le transport interne de l'eau est suffisamment rapide. C'est l'étape dite de séchage à vitesse constante. En dessous d'une humidité dite critique, le séchage se poursuit à vitesse décroissante, contrôlée par la cinétique des différents processus de transport interne de l'eau.

SHIN et CHOI [2000] supposent que le séchage de la charge d'OM a lieu dans le régime à vitesse constante, et nous avons adopté cette approche pour simplifier la description du séchage. La vitesse de séchage du lit $r_{séch}$ (en kg d'eau par seconde et par m³ de lit) s'écrit donc sous la forme suivante :

$$r_{séch} = \frac{k_m a_g M_{H_2O}}{RT_g} (p_{eau,surf} - p_{eau,\infty}) \quad (1.6)$$

où

$p_{eau,\infty}$: pression partielle en vapeur d'eau dans le gaz [Pa]

$p_{eau,surf}$: pression de vapeur saturante de l'eau à la surface du solide [Pa]

Cette pression de vapeur saturante est calculée par [KEEY, 1978] :

$$\ln(p_{eau,surf}) = 25,541 - \frac{5211}{T_s} \quad 284 \leq T_s \leq 441K \quad (1.7)$$

Le coefficient de transfert k_m est calculé à l'aide de la corrélation suivante [WAKAO et KAGUEI, 1982] valable pour un lit de particules :

$$Sh = 2 + 1,1Re_p^{0,6} Sc^{\frac{1}{3}} \quad (1.8)$$

avec

$$\begin{aligned} Sh &= \frac{k_m d_p}{D_{H_2O/gaz}} \\ Re_p &= \frac{\rho_g v d_p}{\mu_g} \\ Sc &= \frac{\mu_g}{\rho_g D_{H_2O/gaz}} \end{aligned} \quad (1.9)$$

où v est la vitesse du gaz en fut vide [$m s^{-1}$]. Cette corrélation a été établie pour des lits fixes de particules traversés par un fluide. Vu la très grande vitesse du gaz par rapport à celle du solide, nous considérerons que l'on peut pour ce type de corrélation assimiler le lit d'OM à un lit fixe.

Pyrolyse

Lors de la pyrolyse (décomposition thermique sans combustion) qui résulte du chauffage de la charge, la matière organique donne naissance à des matières volatiles d'une part et à un résidu carboné d'autre part. Les matières volatiles (MV) comprennent des espèces chimiques condensables à température et pression ambiantes, les goudrons, des gaz légers (H_2 , CO , CO_2 , hydrocarbures légers en C_1 , C_2 , C_3 , C_4), la vapeur d'eau et quelques autres constituants comme des BTX (benzène, toluène, xylène), des acides, des alcools et des espèces azotées telles que NH_3 et HCN . Les goudrons formés sont à leur tour craqués à plus haute température pour donner des gaz combustibles plus légers. En présence d'oxygène, la plupart des espèces gazeuses issues de la pyrolyse et du craquage des goudrons sont ensuite oxydées. Le résidu carboné solide peut également brûler si l'oxygène est disponible, ou être gazéifié par la vapeur d'eau ou le dioxyde de carbone si l'oxygène est en défaut. Nous passerons en revue les réactions d'oxydation et de gazéification un peu plus loin.

Il existe dans la littérature de nombreux modèles cinétiques de pyrolyse [AKITA et KASE, 1967 ; KUNG, 1972 ; HAJALIGOL et coll., 1982 ; ZACHARIASSEN et ROSENDAHL, 1994 ; TURNS, 1996...]. Nous avons retenu l'approche à deux équations proposée par GARCIA et coll. [1995] qui considère un comportement distinct des fractions cellulosiques (*cell*) et non cellulosiques (*ncell*) des OM. La vitesse de pyrolyse est alors donnée par :

$$r_{pyro} = k_{cell} \exp\left(-\frac{E_{pyro,cell}}{RT_s}\right) \rho_{app} w_{cell} + k_{ncell} \exp\left(-\frac{E_{pyro,ncell}}{RT_s}\right) \rho_{app} w_{ncell} \quad (1.10)$$

Les paramètres cinétiques de cette équation sont issus des mesures expérimentales de MENARD [2003] :

$$\begin{aligned}
k_{cell} &= 2,257 \times 10^2 \left[s^{-1} \right] \\
k_{ncell} &= 4,5 \times 10^{-2} \left[s^{-1} \right] \\
E_{pyro,cell} &= 16,375 \times 10^3 \left[J \text{ mol}^{-1} \right] \\
E_{pyro,ncell} &= 3,229 \times 10^3 \left[J \text{ mol}^{-1} \right]
\end{aligned} \tag{1.11}$$

Notons ici que notre distinction entre fractions cellulosique et non-cellulosique porte uniquement sur la cinétique ; en l'absence d'informations spécifiques, nous n'avons pas distingué ces fractions pour ce qui relève des compositions des solides et des gaz. Enfin, si l'équation (1.10) permet le calcul de la vitesse de pyrolyse, elle ne renseigne pas sur la composition du gaz de pyrolyse. Pour prédire celle-ci à partir d'un modèle, il faudrait disposer des données cinétiques adaptées, par exemple issues d'analyses de gaz avant et après craquage des goudrons. Les expériences nécessaires semblent difficiles à mettre en œuvre dans le cas des OM. Comme LEBAS [1995] dans le cas des charbons et MENARD [2003] dans le cas des OM, nous supposons à priori une composition (cf. tableau 1.2).

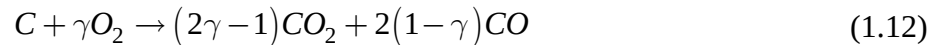
Tableau 1.2 Composition de la fraction pyrolysée des OM

<i>i</i>	α_i , g de <i>i</i> /kg de matière pyrolysée	mol de <i>i</i> /kg de matière pyrolysée
CH ₄	272	17,0
H ₂	34	17,0
CO	204	7,3
CO ₂	407	9,3
H ₂ O	83	4,6

Combustion du carbone résiduel

Si la littérature ne mentionne, à notre connaissance, aucune étude spécifiquement consacrée à la combustion du résidu carboné formé par pyrolyse des OM, elle fourmille, par contre, d'études consacrées à l'oxydation du carbone sous la forme de charbon, coke, coke de pétrole...

Cette oxydation produit CO et CO₂, CO₂ pouvant lui-même être formé par l'intermédiaire de CO, dans des proportions qui sont principalement fonction de la température. Les mécanismes réactionnels sont encore l'objet de recherches [TOMECEK, 1994 ; HAYHURST et PARMAR, 1998]. Nous écrivons l'équation de la réaction sous la forme globale suivante [ARTHUR, 1951 ; LINJEWILE et coll., 1995] :



où le coefficient γ est une fonction de la température que l'on peut calculer par l'intermédiaire du rapport $f = c_{CO} / c_{CO_2}$.

$$\gamma = \frac{2 + f}{2(1 + f)} \tag{1.13}$$

Nous avons retenu la corrélation de LINJEWILE et coll. [1995] pour estimer f :

$$\begin{aligned}
f &= 1340 \exp\left(-\frac{63500}{RT_s}\right) & 850 < T_s \leq 970 \text{ K} \\
f &= 4,72 \cdot 10^{-3} \exp\left(-\frac{37700}{RT_s}\right) & 970 < T_s \leq 1220 \text{ K} \\
f &= 12,4 \exp\left(-\frac{42000}{RT_s}\right) & 1220 < T_s < 1650 \text{ K}
\end{aligned} \tag{1.14}$$

Du point de vue cinétique, les régimes les plus couramment observés pour l'oxydation du carbone sont le régime diffusionnel externe (vitesse de diffusion du réactif gazeux vers la surface de la particule limitante), le régime chimique (loi de vitesse de type Arrhenius), et le régime mixte intermédiaire entre ces deux régimes. L'étude bibliographique effectuée par MENARD [2003] a montré que les réactions de combustion et de gazéification du carbone résiduel pouvaient être décrites par un modèle en régime mixte avec un ordre réactionnel égal à un. En se plaçant dans cette hypothèse, en considérant de plus l'influence de l'écoulement de Stefan sur le transfert externe et celle des cendres sur la diminution de surface réactive, on obtient l'expression suivante de la vitesse de combustion du carbone résiduel (en $\text{kg s}^{-1} \text{m}_{\text{lit}}^{-3}$) :

$$r_{\text{comb},C} = a_g \left(\frac{e^{b_{O_2}}}{\Omega_{\text{act}} r_{C,\text{chim}}} + \frac{e^{b_{O_2}} - 1}{b_{O_2} r_{C,\text{diff}}} \right)^{-1} \tag{1.15}$$

a_g est l'aire spécifique externe des particules

$$a_g = \frac{6(1 - \varepsilon_l)}{d_p} \tag{1.16}$$

Ω_{act} est un coefficient adimensionnel correctif qui rend compte de la diminution de la surface réactive lorsque, au fur et à mesure de la disparition du carbone, la teneur en inertes (cendres) augmente. Ω_{act} est calculé comme proposé par ROSENDAHL [1998] :

$$\Omega_{\text{act}} = \frac{w_C}{w_C + w_I} \tag{1.17}$$

Les termes $e^{b_{O_2}}$ et $\frac{e^{b_{O_2}} - 1}{b_{O_2}}$ traduisent l'effet de l'écoulement de Stefan. En effet, lorsque la

vapeur d'eau, les gaz de pyrolyse ou les produits d'oxydation et de gazéification du carbone quittent la particule solide et entrent dans l'écoulement gazeux principal, ce dernier est perturbé par cet écoulement secondaire au voisinage de la particule, ce qui gêne le transfert des réactifs gazeux à la surface de celle-ci. La loi de vitesse doit donc être corrigée pour tenir compte de cette perturbation [ROSENDAHL, 1998 ; MENARD, 2003]. Le coefficient b_{O_2} vaut

$$b_{O_2} = \frac{N_{\text{vol},R} d_p}{2D_{O_2-\text{mél}} c_t} \tag{1.18}$$

$r_{C,\text{chim}}$ et $r_{C,\text{diff}}$ sont respectivement les vitesses spécifiques de réaction en régime chimique et diffusionnel ($\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-2}$). Selon COOPER et HALLETT [2000] et ROSENDAHL [1998],

$$r_{C, chim} = 860 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{18 \times 10^3}{T_s}\right) p_{O_2} \quad (1.19)$$

$$r_{C, diff} = \frac{k_{m, O_2} M_C p_{O_2}}{\gamma R T_m} \quad (1.20)$$

La conductance du transfert externe est calculée selon VAN DER LANS et coll. [2000] :

$$k_{m, O_2} = \frac{D_{O_2 - m\acute{e}l}^{\frac{2}{3}} \nu_g}{\nu_g^{\frac{2}{3}} \varepsilon_l} \left[\frac{0,765}{Re^{0,82}} + \frac{0,365}{Re^{0,386}} \right] \quad (1.21)$$

Gazéification du carbone résiduel

Le carbone résiduel peut être gazéifié par la vapeur d'eau



mais aussi par CO₂ selon la réaction de Boudouard :



Ces deux réactions sont des réactions hétérogènes du même type que l'oxydation précédemment décrite et elles portent sur le même solide. En l'absence d'autres données, nous calculons donc les vitesses de ces réactions de manière similaire à celle de l'oxydation du carbone résiduel, soit :

$$r_{gaz, CO_2} = a_g \left(\frac{e^{b_{CO_2}}}{\Omega_{act} r_{gaz, CO_2, chim}} + \frac{e^{b_{CO_2}} - 1}{b_{CO_2} r_{gaz, CO_2, diff}} \right)^{-1} \quad (1.24)$$

$$r_{gaz, H_2O} = a_g \left(\frac{e^{b_{H_2O}}}{\Omega_{act} r_{gaz, H_2O, chim}} + \frac{e^{b_{H_2O}} - 1}{b_{H_2O} r_{gaz, H_2O, diff}} \right)^{-1}$$

Selon CHELLIAH et coll. [1996],

$$r_{gaz, CO_2, chim} = 28,3 \times 10^2 \exp\left(-\frac{284,6 \times 10^3}{R T_s}\right) \left(p_{CO_2}^{0,5} - (p_{CO_2}^{eq})^{0,5} \right)$$

$$r_{gaz, H_2O, chim} = 1,5 \times 10^3 \exp\left(-\frac{287,5 \times 10^3}{R T_s}\right) \left(p_{H_2O}^{0,5} - (p_{H_2O}^{eq})^{0,5} \right) \quad (1.25)$$

et

$$r_{gaz, CO_2, diff} = \frac{k_{m, CO_2} M_C (p_{CO_2} - p_{CO_2}^{eq})}{R T_m}$$

$$r_{gaz, H_2O, diff} = \frac{k_{m, H_2O} M_C (p_{H_2O} - p_{H_2O}^{eq})}{R T_m} \quad (1.26)$$

Les coefficients de transfert k_{m,CO_2} et k_{m,H_2O} sont calculés par la relation de WAKAO et KAGUEI [1982] (équation 1.8). Les pressions partielles à l'équilibre en vapeur d'eau $p_{H_2O}^{eq}$ et en dioxyde de carbone $p_{CO_2}^{eq}$, sont calculées à partir des enthalpies libres standard des réactions :

$$\begin{aligned} \frac{(p_{CO_2}^{eq})^2}{p_{CO_2}^{eq} p^0} &= \exp\left(-\frac{\Delta_r g_{gaz,CO_2}^{*,0}}{RT_s}\right) \\ \frac{p_{H_2O}^{eq} p_{CO_2}^{eq}}{p_{CO_2}^{eq} p^0} &= \exp\left(-\frac{\Delta_r g_{gaz,H_2O}^{*,0}}{RT_s}\right) \end{aligned} \quad (1.27)$$

Les enthalpies libres standard des réactions sont celles tirées des tables de données thermodynamiques THERMODYNAMICS.

$$\begin{aligned} \Delta_r g_{gaz,CO_2}^{*,0}(T) &= 4,8 \times 10^{-4} T^2 - 141,62T + 134,4 \times 10^3 \\ \Delta_r g_{gaz,H_2O}^{*,0}(T) &= 5,5 \times 10^{-4} T^2 - 143,69T + 135,1 \times 10^3 \end{aligned} \quad (1.28)$$

Les termes b_{CO_2} et b_{H_2O} de l'écoulement de Stefan sont calculés comme :

$$b_{CO_2} = \frac{N_{vol,R} d_p}{2 D_{CO_2-mél} c_t} \quad (1.29)$$

$$b_{H_2O} = \frac{N_{vol,R} d_p}{2 D_{H_2O-mél} c_t} \quad (1.30)$$

Bilans de matière relatifs au gaz

L'équation locale de conservation d'une espèce gazeuse i s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial x}(\rho_g v_{g,x} y_i) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho_g v_{g,z} y_i) = S_i \quad (1.31)$$

où y_i est le titre massique de i et S_i est la vitesse nette de formation de l'espèce i par l'ensemble des réactions impliquant cette espèce.

Le bilan matière total de la phase gazeuse s'en déduit :

$$\frac{\partial}{\partial x}(\rho_g v_{g,x}) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho_g v_{g,z}) = \sum_{i_g} S_{i_g} \quad (1.32)$$

Les termes sources pour chaque espèce gazeuse i sont explicités ci-dessous :

$$\begin{aligned} S_{N_2} &= 0 \\ S_{O_2} &= \varepsilon_l \left(-\frac{3}{2} r_{CH_4}^* - \frac{1}{2} r_{H_2}^* - \frac{1}{2} r_{CO}^* \right) M_{O_2} - \gamma r_{comb,C} \frac{M_{O_2}}{M_C} \\ S_{CO} &= \varepsilon_l \left(-r_{CO}^* + r_{CH_4}^* \right) M_{CO} + \left(r_{comb,C} (2 - 2\gamma) + r_{gaz,H_2O} + 2r_{gaz,CO_2} \right) \frac{M_{CO}}{M_C} + \alpha_{CO} r_{pyro} \end{aligned} \quad (1.33)$$

$$\begin{aligned}
S_{H_2O(\text{vapeur})} &= \varepsilon_l (2r_{CH_4}^* + r_{H_2}^*) M_{H_2O} + r_{\text{séch}} - r_{\text{gaz}, H_2O} \frac{M_{H_2O}}{M_C} + \alpha_{H_2O} r_{\text{pyro}} \\
S_{CO_2} &= \varepsilon_l r_{CO}^* M_{CO_2} + (r_{\text{comb}, C} (2\gamma - 1) - r_{\text{gaz}, CO_2}) \frac{M_{CO_2}}{M_C} + \alpha_{CO_2} r_{\text{pyro}} \\
S_{CH_4} &= -\varepsilon_l r_{CH_4}^* M_{CH_4} + \alpha_{CH_4} r_{\text{pyro}} \\
S_{H_2} &= -\varepsilon_l r_{H_2}^* M_{H_2} + r_{\text{gaz}, H_2O} \frac{M_{H_2}}{M_C} + \alpha_{H_2} r_{\text{pyro}}
\end{aligned} \tag{1.33}$$

(suite)

Le calcul des vitesses des réactions homogènes dans la phase gazeuse est présenté ci-dessous, les réactions hétérogènes ayant déjà été présentées à l'occasion des bilans matières solides.

Nous avons considéré que la pyrolyse d'ordures ménagères et le craquage des goudrons dégagent les espèces gazeuses suivantes : H_2O , CO_2 , H_2 , CH_4 et CO (cf. tableau 1.2). Ces trois dernières espèces étant combustibles, elles peuvent être oxydées par l'oxygène de l'air.

Les mécanismes de ces réactions impliquent un grand nombre d'intermédiaires réactionnels avec plusieurs réactions radicalaires [LAIDLER, 1985 ; BARBE et coll., 1995 ; etc.]. Pour une intégration au modèle de lit, il est commode de disposer de lois cinétiques globales, où les vitesses des réactions sont fonctions de la température et des concentrations des réactifs en présence. La littérature en propose un grand nombre. Compte tenu des températures rencontrées lors de l'incinération, nous avons retenu les lois cinétiques d'oxydation suivantes (les vitesses sont en $\text{mols}^{-1} \text{m}_{\text{gaz}}^{-3}$) :

HOWARD et coll. [1973] :

$$CH_4 + \frac{3}{2} O_2 \rightarrow CO + 2H_2O \quad r_{CH_4}^* = 1,5 \times 10^8 \exp \left(-\frac{200,8 \times 10^3}{RT_g} \right) c_{CH_4}^{0,7} c_{O_2}^{0,8} \tag{1.34}$$

DRYER et GLASSMAN [1973] :

$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O \quad r_{H_2}^* = 1,1 \times 10^{13} \exp \left(-\frac{75 \times 10^3}{RT_g} \right) c_{H_2} c_{O_2} \tag{1.35}$$

VAN TIGELEN [1968] :

$$CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2 \quad r_{CO}^* = 1,3 \times 10^8 \exp \left(-\frac{125,5 \times 10^3}{RT_g} \right) c_{CO} c_{O_2}^{0,5} c_{H_2O}^{0,5} \tag{1.36}$$

1.3.2.2. Bilans thermiques

Bilan thermique relatif au solide

Dans le lit d'OM, la chaleur est transportée par rayonnement, convection et conduction. Le rayonnement, mode dominant dans les couches les plus chaudes, est traité en considérant, d'une part, l'absorption progressive du rayonnement incident (au dessus du lit) sous la forme d'un terme source dans le bilan thermique de la phase solide et, d'autre part, un échange entre particules voisines qui peut être traduit comme une contribution du rayonnement à la conductivité thermique effective du lit. La convection intervient dans le transport d'enthalpie lié au mouvement du solide et par un terme d'échange convectif entre gaz et solides. La conduction par contact entre particules solides est, quant à elle, introduite sous la forme d'une

seconde contribution à la conductivité thermique effective du lit. Enfin, les gradients de température internes dans les particules sont ignorés, le nombre de Biot étant petit [MENARD, 2003]. Compte tenu de ces hypothèses, le bilan thermique pour les solides s'écrit donc :

$$v_s \rho_{app} c_{ps} \frac{\partial T_s}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_{eff} \frac{\partial T_s}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_{eff} \frac{\partial T_s}{\partial z} \right) = a_g h (T_g - T_s) - \sum_{r_s} r_s \Delta h_{r_s} + S_{ray} \quad (1.37)$$

Le terme source $\sum_{r_s} r_s \Delta h_{r_s}$, somme des chaleurs de réaction dans le solide, s'exprime comme :

$$\begin{aligned} \sum_{r_s} r_s \Delta h_{r_s} = & - \underbrace{r_{séch} L_v(T_s)}_{\text{séchage}} - \underbrace{r_{pyro} (1 - \alpha_C) \Delta_r h_{pyro}}_{\text{pyrolyse}} - \underbrace{r_{comb,C} \Delta_r h_{comb,C}(T_s)}_{\text{oxydation du carbone}} \\ & - \underbrace{r_{gaz,CO_2} \Delta_r h_{gaz,CO_2}(T_s) - r_{gaz,H_2O} \Delta_r h_{gaz,H_2O}(T_s)}_{\text{gazéification du carbone par CO}_2 \text{ et H}_2\text{O}} \end{aligned} \quad (1.38)$$

Echanges de chaleur par convection

Les échanges convectifs de chaleur solide-gaz sont calculés à l'aide d'un coefficient de transfert thermique, h , calculé à l'aide de la relation [WAKAO et KAGUEI, 1982] :

$$Nu = 2 + 1,1 Re_p^{0,6} Pr^{\frac{1}{3}} \quad \text{pour } 10 < Re_p < 1000 \quad (1.39)$$

avec

$$\begin{aligned} Nu &= \frac{h d_p}{\lambda_g} \\ Re_p &= \frac{\rho_g v d_p}{\mu_g} \\ Pr &= \frac{c_{pg} \mu_g}{\lambda_g} \end{aligned} \quad (1.40)$$

Transfert de chaleur par rayonnement

Le rayonnement provenant des parois du four et des flammes au-dessus du lit permet aux couches supérieures du lit d'OM de sécher, de se pyrolyser et de débiter la combustion. Le transfert de chaleur par rayonnement dans le lit de déchets entretient la combustion en permettant au front de flamme de progresser en profondeur. Dans notre modèle, le terme source de rayonnement est calculé en tenant compte d'une absorption du rayonnement incident I_0 selon une loi du type loi de Beer [KASHIWAGI, 1974 ; MENARD, 2003] :

$$S_{ray} = (I_0 - \sigma T_s^4) \beta e^{-\beta z'} \quad (1.41)$$

où β est l'absorbance, calculée par

$$\beta = \frac{3(1 - \epsilon_l)}{2 d_p} \quad (1.42)$$

Le transfert radiatif entre particules à l'intérieur du lit est quant à lui représenté par l'intermédiaire d'une contribution à la conductivité efficace du milieu poreux comme expliqué ci-dessous. La notion de conduction effective ou efficace, avec le calcul d'une conductivité effective rendant compte de plusieurs modes de transport de l'énergie, est bien

adaptée à la description de ce transport à travers les lits de particules [FROMENT et BISCHOFF, 1990 ; ZEHNER et SCHLUNDER, 1972]. Dans le cas d'un lit d'OM, ZHOU et coll. [1995] préconisent la relation suivante :

$$\lambda_{eff} = (1 - \varepsilon_l) \lambda_s + \lambda_{ray} \quad (1.43)$$

la contribution du rayonnement étant évaluée par (HOTTEL et SAROFIM, 1967) :

$$\lambda_{ray} = \frac{16}{3} \sigma d_{e,ray} T_s^3 \quad (1.44)$$

avec $d_{e,ray}$, le diamètre équivalent des particules pour le rayonnement :

$$d_{e,ray} = \frac{2\varepsilon_l}{3(1 - \varepsilon_l)} d_p = \frac{\varepsilon_l}{\beta} \quad (1.45)$$

Bilan thermique relatif au gaz

En ce qui concerne la phase gazeuse, on néglige le transport de chaleur par conduction devant le terme de convection. Cette hypothèse est justifiée par des nombres de Péclet thermiques de particules élevés [MENARD, 2003].

Le bilan thermique relatif au gaz s'écrit :

$$\begin{aligned} v_{g,x} \rho_g c_{pg} \frac{\partial T_g}{\partial x} + v_{g,z} \rho_g c_{pg} \frac{\partial T_g}{\partial z} = \\ a_g h (T_s - T_g) - \sum_{i \in [CH_4, CO, H_2]} \varepsilon_l r_i^* \Delta_r h_i^* + \sum_{i \in [H_2O, O_2, CH_4, H_2, CO, CO_2]} r_{production,i}^* \int_{T_g}^{T_s} c_{pi}^* dT \end{aligned} \quad (1.46)$$

Les vitesses de production nette de chaque espèce par les réactions hétérogènes sont données par :

$$\begin{aligned} r_{production, N_2}^* &= 0 \\ r_{production, O_2}^* &= -\frac{\gamma r_{comb,C}}{M_C} \\ r_{production, H_2O}^* &= \frac{(r_{séch} + \alpha_{H_2O} r_{pyro})}{M_{H_2O}} - \frac{r_{gaz, H_2O}}{M_C} \\ r_{production, H_2}^* &= \frac{\alpha_{H_2} r_{pyro}}{M_{H_2}} + \frac{r_{gaz, H_2O}}{M_C} \\ r_{production, CH_4}^* &= \frac{\alpha_{CH_4} r_{pyro}}{M_{CH_4}} \\ r_{production, CO}^* &= \frac{\alpha_{CO} r_{pyro}}{M_{CO}} + \frac{(2 - 2\gamma) r_{comb,C} + r_{gaz, H_2O} + 2r_{gaz, CO_2}}{M_C} \\ r_{production, CO_2}^* &= \frac{\alpha_{CO_2} r_{pyro}}{M_{CO_2}} + \frac{(2\gamma - 1) r_{comb,C} - r_{gaz, CO_2}}{M_C} \end{aligned} \quad (1.47)$$

1.3.2.3. Bilan de quantité de mouvement

A travers un milieu poreux tel qu'un lit de particules, le bilan de quantité de mouvement du gaz se réduit à l'équation de Darcy qui relie la vitesse du gaz en fût vide à la chute de pression dans le milieu poreux (ici sans influence de la gravité) :

$$\vec{v} = -\frac{K}{\mu_g} \vec{\text{grad}} p \quad (1.48)$$

où K est la perméabilité du lit [m^2].

Quand on combine cette équation à la loi des gaz parfaits et au bilan global de la phase gazeuse (équation 1.32), on obtient une équation en pression, ou plutôt en p^2 :

$$-\text{div} \left(\frac{K M_g}{2 R T_g \mu_g} \vec{\text{grad}} (p^2) \right) = \sum_{i_g} S_{i_g} \quad (1.49)$$

C'est cette équation qui est résolue pour donner le champ de pression à travers le lit. L'équation de Darcy est ensuite utilisée pour calculer les deux composantes du vecteur vitesse du gaz à partir du champ de pression.

Aucune équation dynamique n'est résolue pour déterminer la vitesse du solide. Hors brassage, on suppose que les particules sont toutes animées d'une vitesse horizontale uniforme calculée à partir du débit solide et de la longueur de la grille. Le cas du brassage est abordé au § 1.3.5.

1.3.3. Autres équations

1.3.3.1. Equation des gaz parfaits

Les gaz sont supposés obéir à la loi des gaz parfaits

$$p = c_t R T_g \quad (1.50)$$

et

$$\rho_g = c_t \sum_{i=\text{gaz}} M_i x_i \quad (1.51)$$

1.3.3.2. Paramètres thermophysiques

La chaleur massique, la viscosité et la conductivité de la phase gazeuse dépendent de sa température et de sa composition. La chaleur massique moyenne de la phase gazeuse est égale à la somme des chaleurs massiques de chacun de ses constituants, pondérées par leurs titres massiques (loi de Neumann et Kopp) :

$$c_{pg}(T_g) = \sum_{i_g} y_{i_g} c_{pi_g}(T_g) \quad (1.52)$$

Les chaleurs massiques de chaque gaz sont celles données par des tables THERMODATA.

La viscosité et la conductivité thermique de la phase gazeuse sont respectivement calculées d'après les formules de WILKE (BIRD et coll., 1962) :

$$\mu_g(T_g) = \sum_{i=1}^n \frac{x_i \mu_i(T_g)}{\sum_{j=1, j \neq i}^n x_i \phi_{ij}} \quad (1.53)$$

$$\lambda_g(T_g) = \sum_{i=1}^n \frac{x_i \lambda_i(T_g)}{\sum_{j=1, j \neq i}^n x_i \psi_{ij}} \quad (1.54)$$

où ϕ_{ij} et ψ_{ij} sont calculés par les formules de BROKAW (GOSSE, 1991).

La chaleur massique du solide est calculée de façon analogue :

$$C_{ps} = w_{H_2O} C_{p,H_2O} + w_{comb} C_{p,comb} + w_C C_{p,C} + w_I C_{p,I} \quad (1.55)$$

ainsi que la conductivité thermique du solide, fonction de la composition en eau, matière pyrolysable, carbone et inertes.

1.3.3.3. Représentation de l'évolution du diamètre, du volume, de la masse et de la masse volumique des particules, ainsi que du tassement du lit

Lors de leur incinération, les OM perdent typiquement 75 % de leur masse et 90 % de leur volume. Il est donc indispensable de modéliser cet effet le plus précisément possible.

GOH et coll. [1998] ont été les premiers à chercher à le décrire en considérant six constituants distincts des OM ayant des masses volumiques différentes. Avec des hypothèses un peu différentes, MENARD [2003] a lui aussi décrit l'évolution du volume des particules et du lit à partir des masses volumiques des différents constituants. Nous avons repris son approche. On considère que la masse des particules de déchets diminue lors du séchage et de toutes les réactions hétérogènes. Le volume de déchets apparent est quant à lui supposé constant lors du séchage et de la pyrolyse. En revanche la matière perdue (eau et matières volatiles) donne naissance à une porosité interne nouvelle, d'un volume égal à celui de la matière perdue. Enfin, on suppose que le diamètre des particules ne diminue qu'avec la consommation du carbone résiduel, que ce soit par combustion ou gazéification. Avec ces hypothèses, on calcule, pour une particule,

$$V_p = V_{p,0} G_s \quad (1.56)$$

$$m_p = m_{p,0} \frac{w_{I,0}}{w_I} \quad (1.57)$$

$$\rho_p = \rho_{p,0} \frac{1}{G_s} \frac{w_I}{w_{I,0}} \quad (1.58)$$

$$d_p = d_{p,0} G_s^{1/3} \quad (1.59)$$

où le paramètre de réduction du volume G_s est donné par la formule suivante

$$G_s = A + BC \quad (1.60)$$

avec,

$$\begin{aligned}
A &= \left[\left(\frac{w_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} + \frac{w_{comb}}{\rho_{comb}} + \frac{w_C}{\rho_C} \right) \frac{w_I^0}{w_I} + \frac{w_I^0}{\rho_I} \right] \rho_p^0 \\
B &= \left[\left(\frac{w_{H_2O}^0}{\rho_{H_2O}} + \frac{w_{pyro}^0}{\rho_{pyro}} \right) - \left(\frac{w_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} + \frac{w_{pyro}^0}{\rho_{pyro}} \frac{w_{comb}}{w_{comb}^0} \right) \frac{w_I^0}{w_I} \right] \rho_p^0 \\
C &= \left(w_C + w_C^{fixe} \frac{w_{comb}}{w_{comb}^0} \right) \frac{w_I^0}{w_I w_C^{fixe}}
\end{aligned} \tag{1.61}$$

En ce qui concerne le lit, ayant négligé tout effet de tassement gravitaire ou mécanique de la charge, on considère que son volume varie proportionnellement au volume des particules. En pratique, c'est la hauteur de chaque maille de calcul qui est modifiée selon

$$\Delta_y = (\Delta_y)_0 G_s \tag{1.62}$$

1.3.4. Conditions aux limites

La charge d'OM entre sur la grille de l'incinérateur à la température de 25 °C, avec un débit connu (typiquement 11 t h⁻¹) et une composition connue (tableau 1.3).

Tableau 1.3 Composition de la charge d'ordures ménagères en titres massiques des principaux constituants

Eau	0,350
Matière pyrolysable	0,295
Carbone fixe	0,100
Matière inerte	0,255

La température de l'air primaire injecté sous la grille est de 25 °C, sa composition (en titres massiques) est $y_{O_2} = 0,23$ et $y_{N_2} = 0,77$. Les fractions massiques des autres gaz sont supposées nulles.

Les conditions aux limites pour le bilan thermique relatif au solide sont :

- au niveau de la grille, on estime la température T_{grille} comme la moyenne des températures d'injection de l'air primaire et du solide situé immédiatement au dessus de la grille. Il y a conduction de chaleur entre la grille et la première couche de la charge ;
- à la surface de la charge, la condition thermique imposée est celle du flux thermique constant (flux thermique de rayonnement avec l'hypothèse que la température des parois du four est fixée à 1000 °C).

Enfin, deux conditions aux limites sont nécessaires à la résolution de l'équation de conservation de la quantité de mouvement :

- Au niveau de la grille, on fixe la densité de flux massique de la phase gazeuse $\rho_g v$;
- A la surface de la charge, on fixe la pression de sortie des gaz ($p_{surface} = 101325$ Pa).

1.3.5. Prise en compte du brassage de la charge

Le brassage de la charge sur grille est une technique courante pour améliorer l'efficacité de la combustion dans les UIOM. Les constructeurs de fours d'incinération (Von Roll, Stein, Sogea, Kablitz, Volund, etc.) ont développé un grand nombre de technologies de grilles différentes comme les barreaux tournants, la grille à mouvement alterné de type Martin... Les figures 1.4 et 1.5 illustrent quelques exemples d'appareils de brassage de la charge d'ordures ménagères sur grille.



Figure 1.4 Brassage d'une charge d'ordures ménagères à l'aide de barreaux tournants [SEGHERS, 2006]

Le brassage modifie la dynamique de l'écoulement du solide sur la grille et influence ainsi l'ensemble du processus d'incinération. Des informations expérimentales relatives au mouvement du solide avec brassage sont nécessaires en préalable à toute modélisation.

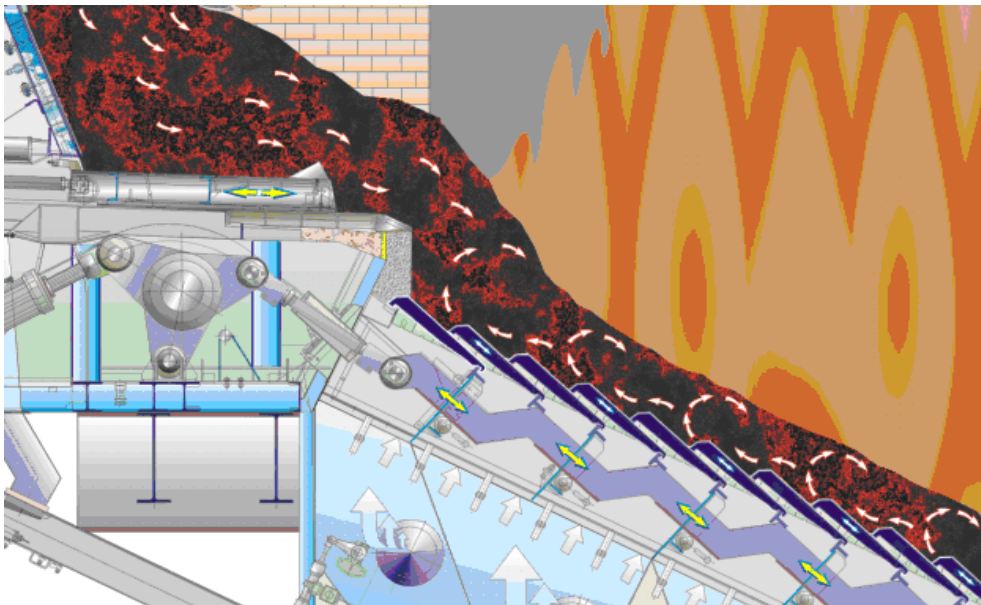


Figure 1.5 La grille à mouvement alterné de type Martin [MARTIN GMBH, 2007]

NAKAMURA et THEMELIS [2004] ont simulé par un modèle probabiliste de chaînes de Markov le mouvement des particules de déchets sur une grille Martin. Sur une telle grille, le brassage est assuré par une alternance de barreaux fixes et de barreaux animés d'un mouvement contraire à celui de l'écoulement. La figure 1.6 montre un des résultats calculé par leur modèle : les profils de distribution de présence de particules de traceurs pour différents nombres ($n=5, 10, 40$ et 80) de mouvements des barreaux mobiles. Dans le cas $n = 80$ (nombre de mouvements alternés assez élevé), le profil est proche d'une courbe sinusoïdale. Ce résultat est en accord ceux de GOH et coll. [2000] qui ont observé expérimentalement un mouvement sinusoïdal des particules. PETERS et coll. [2005], à partir d'un modèle numérique

(Discrete Element Method, DEM) basé sur les données statistiques des vitesses et des trajectoires des particules et prenant en compte des tailles variables de particules et l'effet de ségrégation du lit, concluent que le mouvement sinusoïdal semble être une bonne approximation pour représenter l'effet du brassage.

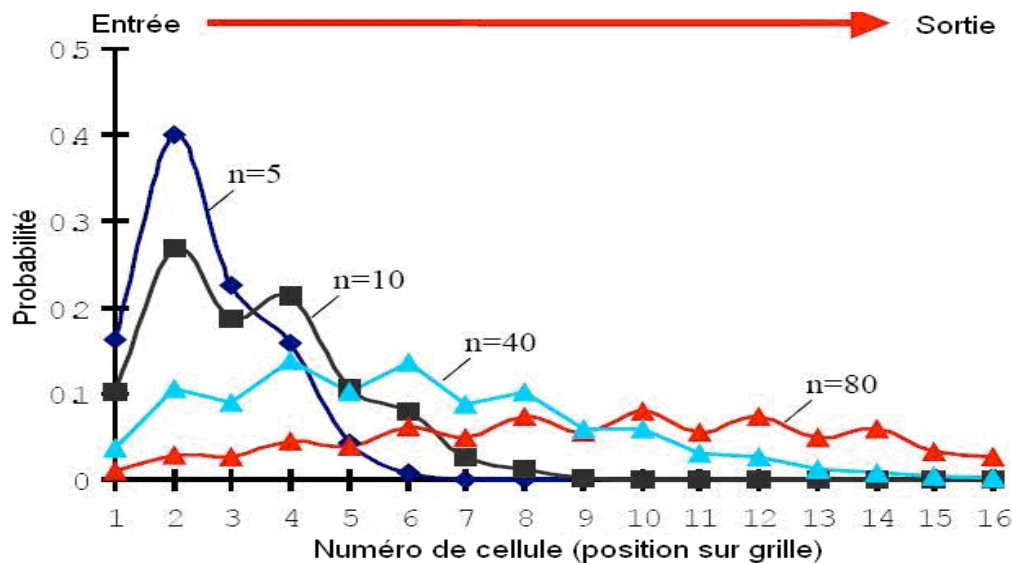


Figure 1.6 Mouvement des particules de traceur dans la charge lors du brassage d'une charge sur une grille Martin [NAKAMURA et THEMELIS, 2004]

Pour simuler le brassage dans notre modèle, nous avons donc imaginé un algorithme de calcul inspiré des travaux de SHIN et CHOI [2000] et de RYU et coll. [2001], qui traduit un mouvement sinusoïdal de l'ensemble des cellules du domaine de calcul. Ce mouvement est illustré sur la figure 1.7. Le but de cette représentation n'est pas de traduire précisément le mouvement que pourraient impulser les barreaux aux OM, mais d'évaluer l'influence d'un brassage typique sur la combustion, en comparant les résultats des simulations obtenus avec et sans prise en compte de cet aspect.

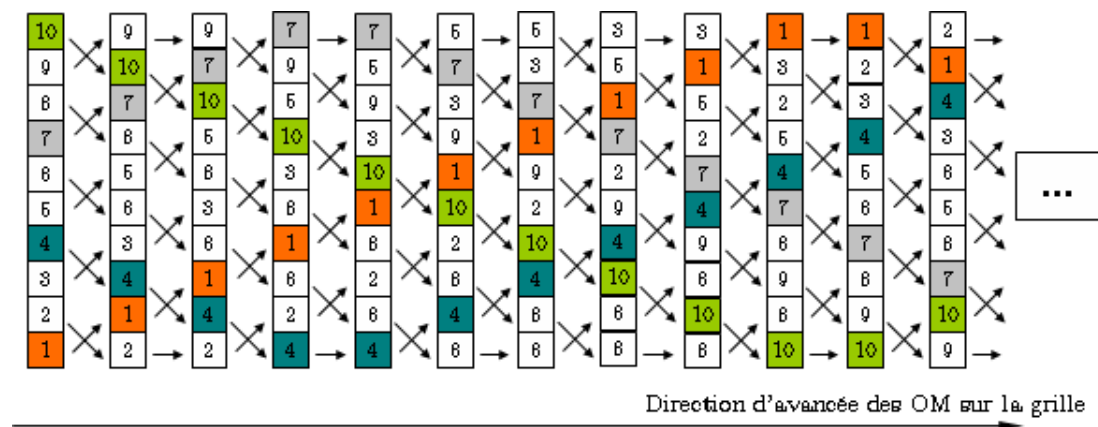


Figure 1.7 Représentation schématique du brassage de la charge [MENARD, 2003]

Le brassage induit un mouvement vertical des particules de déchets entre les différentes couches dans le lit lors de l'avancement de la charge sur la grille. Ceci a pour effet de mettre en contact des particules chaudes venues de la surface du lit avec des déchets froids proches de la grille, et inversement.

Au niveau de la modélisation, les équations de conservation de l'enthalpie, de la masse totale et des masses des constituants solides, doivent être modifiées pour prendre en compte le brassage. Une des difficultés majeures est la résolution de l'équation de conservation de l'enthalpie du solide lors de brassage. Pour le gaz, on suppose que son écoulement n'est pas perturbé par les mouvements de la phase solide. Les résultats obtenus avec brassage seront présentés dans la section § 4.3.5.

1.3.6. Prise en compte des métaux lourds et des NO_x

Les polluants potentiels, sous la forme d'espèces solides ou gazeuses contenant des métaux lourds ou azotées autres que N₂, sont intégrés au modèle de lit qui vient d'être décrit. Les modélisations adoptées demandent cependant à être développées en détail et font donc l'objet de chapitres séparés (2 et 3).

1.4. Résolution numérique

1.4.1. Méthode numérique

Les équations précédemment présentées, en particulier les équations aux dérivées partielles des bilans locaux des différentes extensités, doivent être résolues numériquement. Nous avons utilisé la méthode des volumes finis [PATANKAR, 1980]. Le volume de calcul, c'est-à-dire ici le lit d'OM est partitionné en cellules (ou mailles ou 'volumes de contrôle'). Les équations de conservation locales sont intégrées sur chaque volume de contrôle, moyennant des approximations mathématiques sur les gradients des variables (ex : schéma 'upwind' utilisé dans notre cas), et une linéarisation des termes sources. On obtient alors un système d'équations algébriques linéaires qui est résolu par des méthodes itératives classiques (ici Gauss-Seidel). L'ensemble des calculs est répété jusqu'à convergence, c'est-à-dire quand les valeurs calculées n'évoluent pas d'une itération à l'autre, ce que l'on vérifie par la condition

$$\forall y \in \{v_x, v_y, \rho_g, T_s, T_g, \rho_{app}\}, \quad \sum_{i,j} |y(i,j) - y^*(i,j)| / \sum_{i,j} |y(i,j)| < \varepsilon_{conv} \quad (1.63)$$

où y et y^* sont les valeurs d'une variable à l'itération courante et à l'itération précédente, (i,j) les coordonnées des nœuds du maillage et ε_{conv} le critère de convergence.

Trois originalités de notre modèle peuvent être soulignées. La première est la solution du problème du couplage pression/vitesse grâce à l'équation en p^2 présentée au §1.3.2.3. La deuxième est l'utilisation d'un maillage variable : les cellules sont des rectangles $\Delta x \times \Delta y$ dont la hauteur Δy varie pour refléter le tassement du lit, le nombre de cellules sur la hauteur restant constant. Enfin, la troisième est la description du brassage au moyen d'une permutation numérique des cellules.

1.4.2. Paramètres numériques

Nous avons cherché à optimiser les paramètres de résolution numérique dans l'objectif de réduire les temps de calcul et d'améliorer la précision des résultats.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés au critère de convergence. MENARD [2003] utilisait un critère de convergence ε_{conv} égal à 10^{-9} . L'étude de l'influence du critère de convergence, qui sera présentée au § 4.2.1, a montré que des résultats quasi-semblables étaient obtenus pour des critères de convergence compris entre 10^{-6} et 10^{-15} . Le passage de 10^{-9} à 10^{-6} permet en revanche des gains très importants en terme de temps de calcul (de 5 jours à 1h30 avec un maillage 100×50). Ces temps de calculs sont ceux obtenus sur un nœud du cluster de calcul du LSG2M (16 processeurs AMD ATHLON DualCore).

L'autre paramètre numérique étudié a été la finesse du maillage. Le maillage relativement grossier de MENARD [2003] de 100×50 , dicté par les temps de calcul, se traduisait sur les cartes des résultats par des discontinuités locales (atténuées par un effet de lissage graphique). L'étude de l'influence des critères de convergence nous a d'ailleurs permis de montrer que ces discontinuités ne résultaient pas d'une convergence inachevée des calculs, mais bien de la taille du maillage.

Nous avons donc testé l'influence du maillage en utilisant des maillages plus fins (150×75 , 200×100 et 300×150 cellules). Les résultats, qui sont présentés en détail dans le Chapitre 4 (§ 4.2.2) montrent une influence assez nette de la finesse du maillage. D'une part, les 'discontinuités' observées tendent à entièrement disparaître quand le maillage s'affine. D'autre part, et c'est moins satisfaisant, les résultats du modèle restent influencés par la taille du maillage dans les domaines que nous avons explorés. Nous n'avons pu aller au-delà d'un maillage 300×150 pour des raisons de temps de calcul. Pour un critère de convergence égal à 10^{-6} , celui-ci passe de 1h30 pour un maillage de 100×50 à 20 jours pour le maillage 300×150 . Il nous a donc fallu optimiser maillage et temps de calcul. Les simulations présentées dans la suite de ce document ont été réalisées avec un maillage 150×75 .

1.5. Résultats du modèle de lit

1.5.1. Définition du cas de base

Nous récapitulons dans le tableau 1.4 les principaux paramètres opératoires, physiques et numériques utilisés pour la simulation qui sera par la suite appelée 'cas de base' et qui, pour ce qui est des paramètres opératoires, correspondent aux conditions nominales de fonctionnement de l'UIOM de Strasbourg.

Les portions de grille (figure III, Introduction) dont il est question sont en fait trois grilles successives de longueurs respectives 1,15, 5,50 et 5,50 m, séparées par des chutes. Elles sont modélisées par une grille unique pour les calculs.

1.5.2. Analyse d'ensemble des résultats du calcul

Avec le modèle de lit, on peut calculer les valeurs en tous points des principales variables macroscopiques : pression, vecteurs vitesses, températures du gaz et du solide, titres molaires et massiques des espèces gazeuses, titres massiques des constituants solides, masse volumique du gaz et concentration massique apparente du solide, vitesses des réactions homogènes et hétérogènes et hauteur du lit. On détermine aussi les valeurs de paramètres comme la viscosité du gaz, les conductivités thermiques et les coefficients d'échanges thermiques gaz-solide, etc.

Tableau 1.4 Paramètres physiques et numériques de calcul dans le cas de base

Données géométriques relatives à la grille	
Hauteur initiale du lit circulant	0,8 m
Longueur totale de grille	12,15 m
Brassage	Non
Conduction charge/grille	Oui
Caractéristiques de la charge	
Type de combustible	OM
Débit de chargement	11 t h ⁻¹
Température en entrée	25 °C
Titre massique en eau	0,350
Titre massique en matériaux pyrolysables	0,295
Titre massique en carbone fixe	0,100
Titre massique en matériaux inertes	0,255
Caractéristiques du lit circulant	
Perméabilité du lit	10 ⁻⁹ m ²
Porosité du lit	0,5
Caractéristiques de l'air primaire	
Débit volumique total	30000 Nm ³ h ⁻¹
% _v du débit d'air primaire sous la 1 ^{ère} portion de grille	01 %
% _v du débit d'air primaire sous la 2 ^{ème} portion de grille	89 %
% _v du débit d'air primaire sous la 3 ^{ème} portion de grille	10 %
Température air primaire sous la 1 ^{ère} portion de grille	25 °C
Température air primaire sous la 2 ^{ème} portion de grille	25 °C
Température air primaire sous la 3 ^{ème} portion de grille	25 °C
Caractéristiques des particules	
Diamètre 'thermique'	6 cm
Diamètre 'réactionnel'	4 cm
Paramètres numériques	
Critère de convergence	10 ⁻⁶
Maillage	150 × 75

Des cartes d'isovaleurs des variables calculées sont présentées et commentées dans les paragraphes suivants, pour la simulation du cas de base. Pour faciliter la discussion et l'interprétation de ces cartes, nous commencerons par présenter la figure 1.8, qui est une synthèse qualitative des résultats calculés grâce au modèle de lit. Cette figure met en évidence différentes zones dans le lit, caractérisées par les phénomènes physico-chimiques qui y prennent place. Les trois grilles de l'incinérateur sont présentées à la même ordonnée pour une meilleure visualisation.

1.5.3. Cartes des températures

La figure 1.9 présente les cartes des températures du solide et du gaz. Les OM progressent sur la grille de la gauche vers la droite. L'évolution de la hauteur du lit est directement reliée à la consommation du combustible. Enfin, il est nécessaire d'avoir à l'esprit que les représentations graphiques présentées ci-après sont exagérément dilatées dans le sens de la hauteur du lit pour une meilleure lecture des résultats mais que dans la réalité, le rapport hauteur initiale du lit / longueur totale de grille est égal à 1/15.

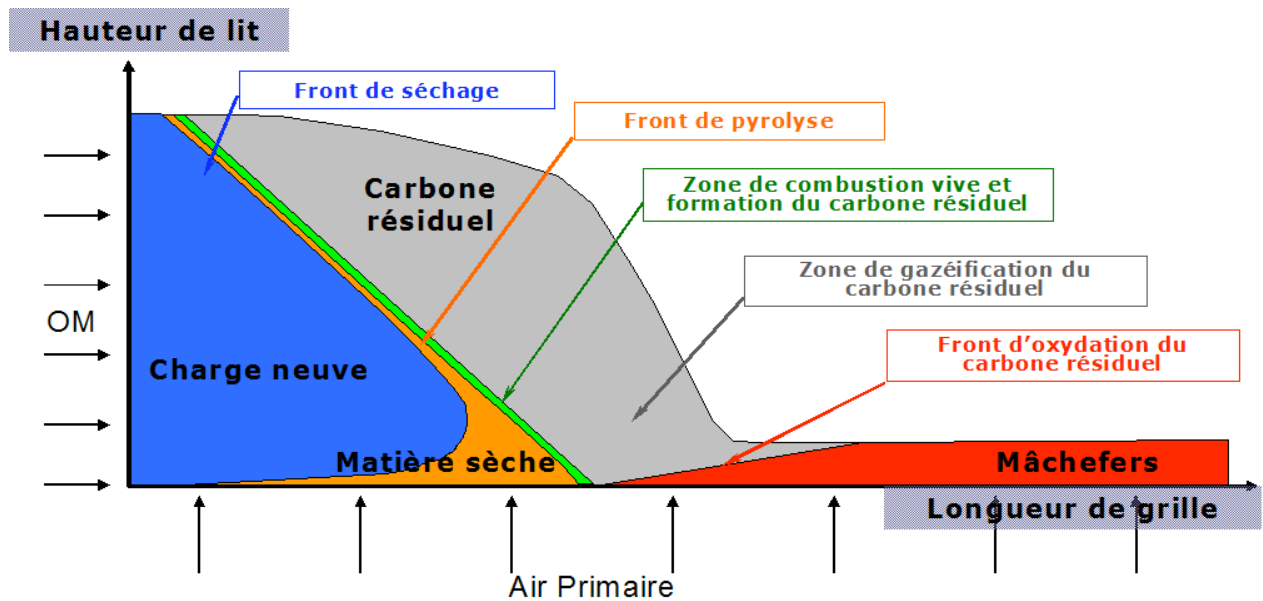


Figure 1.8 Synthèse qualitative des différentes zones du lit d'un incinérateur d'ordures ménagères sur grille, telles que révélées par le calcul.

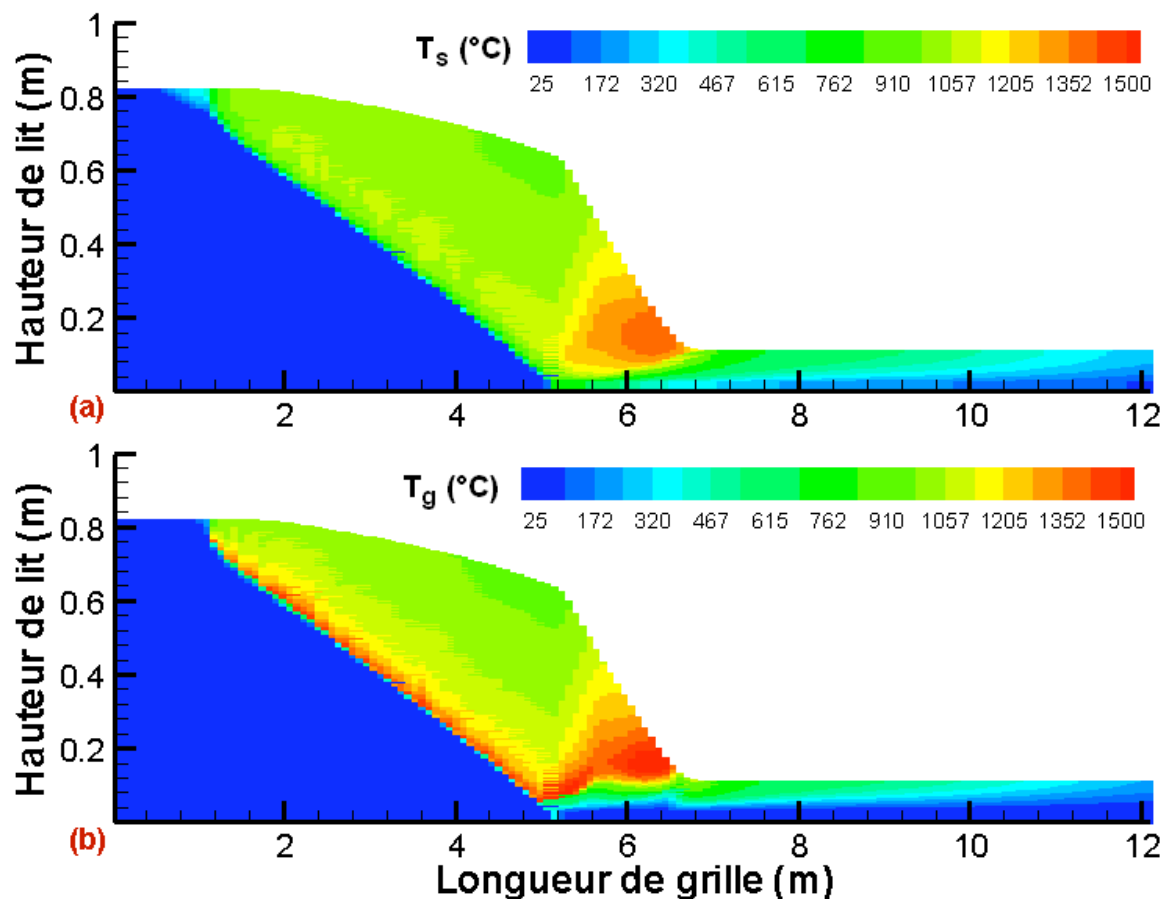


Figure 1.9 Cartes de températures (a) du solide et (b) du gaz

Dans toute la zone située en dessous du front de pyrolyse, le solide reste globalement froid. Toute la chaleur transférée des couches supérieures (par rayonnement et conduction) est utilisée pour sécher la charge (cf. figure 1.11 plus loin). Le séchage intense des couches

supérieures est achevé un mètre après l'arrivée des OM sur la grille. L'enthalpie jusqu'alors essentiellement consommée pour vaporiser l'eau sert alors uniquement à l'échauffement de ces couches dont la température augmente rapidement. Ce faisant, la pyrolyse de la charge débute en surface ($x = 1$ m) et l'oxygène apporté par l'air primaire réagit avec les espèces gazeuses combustibles libérées. Ceci conduit à la naissance d'une zone de combustion vive à haute température (> 1250 °C dans le gaz). C'est la progression de cette zone qui conditionne la suite des processus. Les couches situées en dessous, chauffées par conduction et rayonnement, vont sécher, se dévolatiliser et alimenter le front de combustion. Ce front atteint la grille à une abscisse d'environ 5 mètres. Le carbone résiduel résultant de la phase de pyrolyse ne s'oxyde qu'au-delà de cette position. En effet, l'oxygène, qui était, en amont, totalement consommé par les réactions de combustion homogènes au niveau du front de combustion des gaz de pyrolyse (cf. figure 1.13-d), est alors disponible pour oxyder le carbone. Les températures de la charge sont les plus élevées à cet endroit (> 1500 °C). En bout de grille, le solide est refroidi par l'air primaire. La hauteur de la couche en bout de grille correspond au volume occupé par les matériaux inertes (cf. figure 1.15-a).

Les températures du gaz sont assez proches de celles du solide mais supérieures, notamment dans la zone de combustion des gaz de pyrolyse.

1.5.4. Carte de pression et vecteurs vitesses

Dans un four d'incinération industriel, les quantités d'air primaire injectées varient le long de la grille afin d'optimiser l'apport d'oxygène aux zones de combustion vives. Dans le cas de l'UIOM de Strasbourg, nous avons vu que cette répartition suivait un schéma particulier (1 %, 89 %, 10 %) sous les trois parties de grille dont les longueurs sont respectivement 1,15 m, 5,50 m et 5,50 m. Cette distribution résulte le plus souvent du savoir-faire des opérateurs chargés de contrôler la bonne marche du four et en particulier de s'assurer que les OM sont entièrement brûlés en fin de grille. En pratique, les conducteurs de four font en sorte que la combustion soit achevée 3 à 4 mètres avant l'extrémité de la grille.

La répartition de l'air primaire et la présence de forts gradients thermiques au niveau du front de combustion conduisent à la naissance de gradients de pression horizontaux (en plus des gradients verticaux) au sein de la charge et par conséquent à une modification de la direction d'écoulement des gaz. Cet effet est illustré sur la figure 1.10 où sont représentés la pression du gaz et les vecteurs vitesses, dont les normes ont été uniformisées pour une meilleure lisibilité.

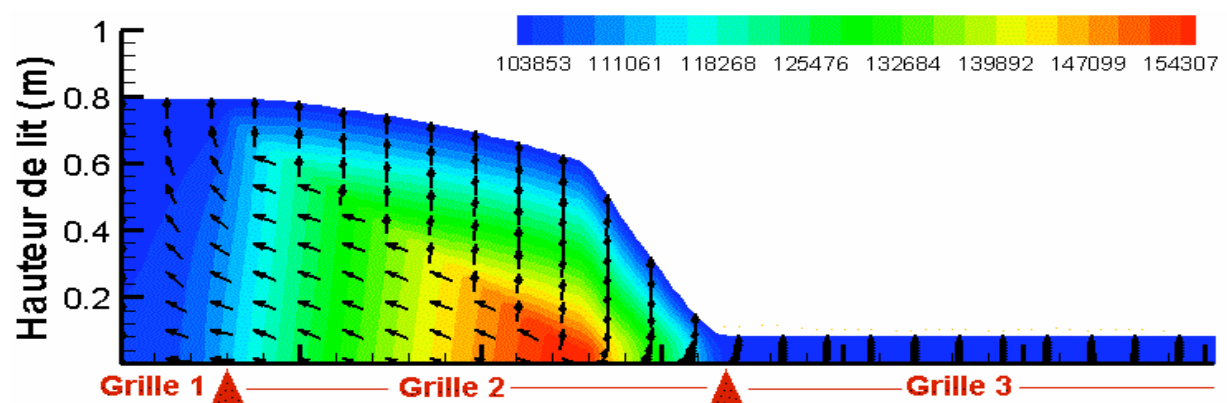


Figure 1.10 Orientation des vecteurs vitesses et cartes des pression [Pa] au sein de la charge

On observe sur cette figure un infléchissement des vecteurs vitesses sous les fronts de combustion des gaz de pyrolyse et du carbone résiduel, qui constituent des zones du lit moins perméables par simple effet thermique. L'intérêt d'un traitement bidimensionnel de l'écoulement des gaz apparaît alors évident. C'est une nécessité pour tenir compte d'une répartition non uniforme des gaz au sein de la charge induite par les conditions opératoires, mais aussi par les processus qui prennent place pendant l'incinération et en particulier la présence de fronts de combustion.

1.5.5. Transformations dans le solide et le gaz

1.5.5.1. Séchage

La figure 1.11 montre les vitesses de séchage de la charge (en $\text{kg s}^{-1} \text{ m}^{-1}$ de largeur de grille) et les titres en eau du solide et du gaz. La teneur massique initiale en eau dans les OM est prise égale à 0,35. A l'entrée de la grille, le séchage à la surface du lit est déclenché par le rayonnement des parois du four. Avec l'avancement de la charge sur la grille, ce front de séchage descend au sein du lit jusqu'au environ 5 m, ou il atteint la grille. Au-delà de ce front, la charge est complètement sèche.

La comparaison des figures 1.9-a et 1.11-b dévoile que la température de la charge n'augmente pas significativement tant que l'eau est présente dans la charge. En revanche, après le séchage, un accroissement brutal de la température est observé.

Les sources de vapeur d'eau sont le séchage, la pyrolyse et l'oxydation de H_2 et CH_4 . Les maxima des titres en vapeur d'eau sont donc situés au-dessus du front de combustion des gaz de pyrolyse. Au-delà, ces titres diminuent quand la vapeur d'eau est consommée par la gazéification du carbone résiduel.

1.5.5.2. Pyrolyse

La figure 1.12-a montre les vitesses de pyrolyse de la charge sur une échelle logarithmique. Après le séchage, la température du solide augmente rapidement et la charge est pyrolysée (pyrolyse active pour des températures supérieures à 300-350°C) dans une zone étroite, le front de pyrolyse. Les vitesses de pyrolyse au niveau de ce front (de l'ordre de $4 \times 10^{-3} \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-1}$) sont 100 fois supérieures à celles observées dans les zones voisines (environ $4 \times 10^{-5} \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-1}$). La pyrolyse dans le reste du lit est négligeable. Comme le montre la carte des titres massiques en matière pyrolysable dans le solide (figure 1.12-b), la pyrolyse de la charge se termine à environ 5,2 m. Les gaz de pyrolyse (CH_4 , H_2 , CO , CO_2 et H_2O) apparaissent au niveau du front de pyrolyse (figure 1.12-c, d, e et f). CH_4 ne provient que de la pyrolyse de la charge. Sitôt produit, il est oxydé par l'oxygène de l'air primaire (cf. figure 1.13-a plus loin) ce qui explique que son titre reste faible. H_2 est produit et consommé par les mêmes mécanismes, en revanche il est de nouveau produit par la réaction de gazéification du carbone résiduel par la vapeur d'eau (cf. figure 1.14-c plus loin) d'où l'augmentation de son titre dans la zone concernée. CO est produit par la pyrolyse de la charge, l'oxydation du méthane et du carbone résiduel, ainsi que par la gazéification du carbone résiduel par CO_2 et H_2O ; il peut aussi être oxydé en CO_2 par O_2 . La répartition complexe de CO (figure 1.12-e) reflète l'ensemble de ces mécanismes. CO_2 est généré lors de la pyrolyse de la charge, de la combustion de CO et de celle du carbone résiduel (figure 1.12-f). Il est aussi consommé par la réaction de gazéification du carbone résiduel (figure 1.14-d plus loin). Les concentrations maximales en CO_2 sont atteintes au-dessus du front de combustion du carbone résiduel.

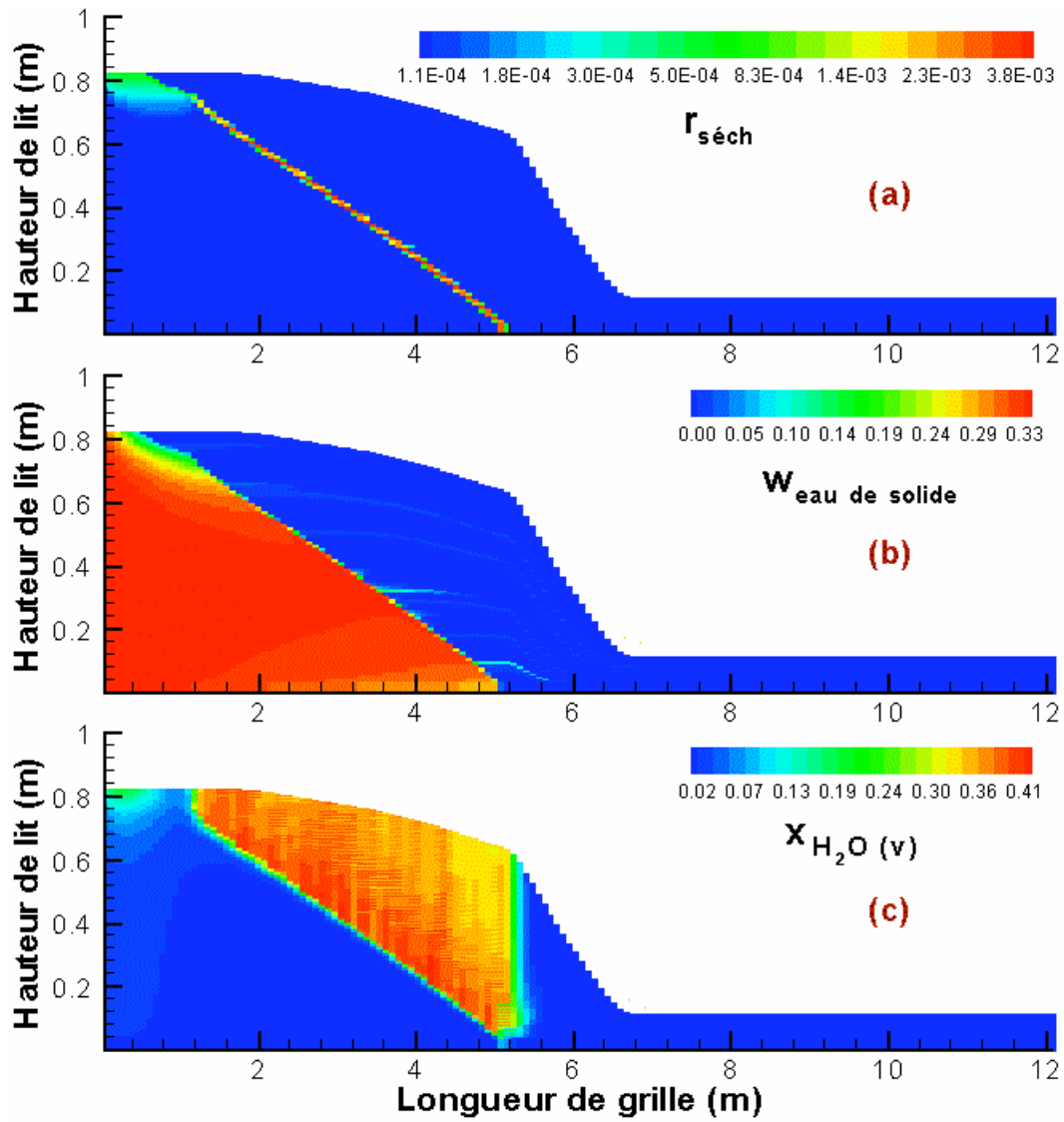


Figure 1.11 Séchage de la charge : (a) vitesse de séchage ($\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-1}$), (b) titre massique en eau du solide et (c) titre molaire en vapeur d'eau du gaz

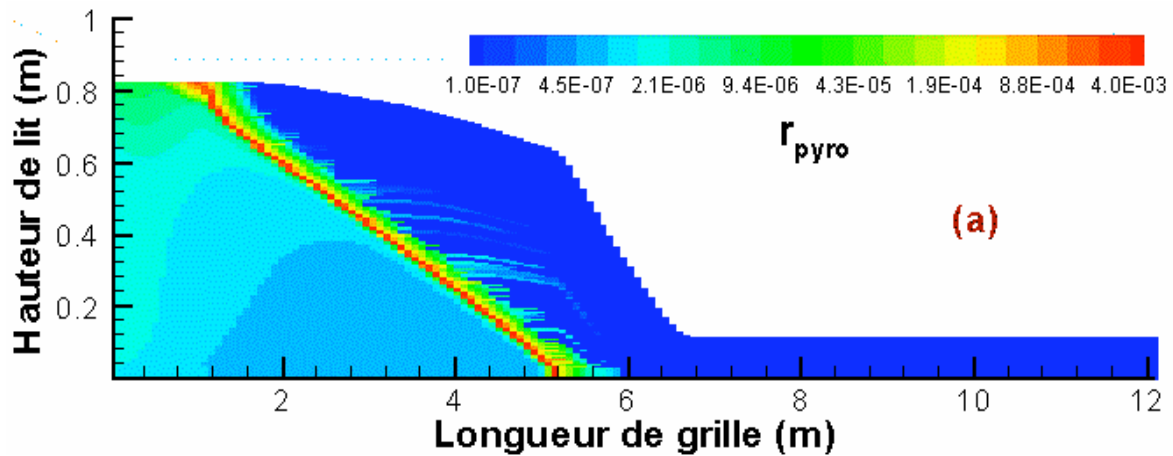


Figure 1.12-(a). (légende et suite page suivante)

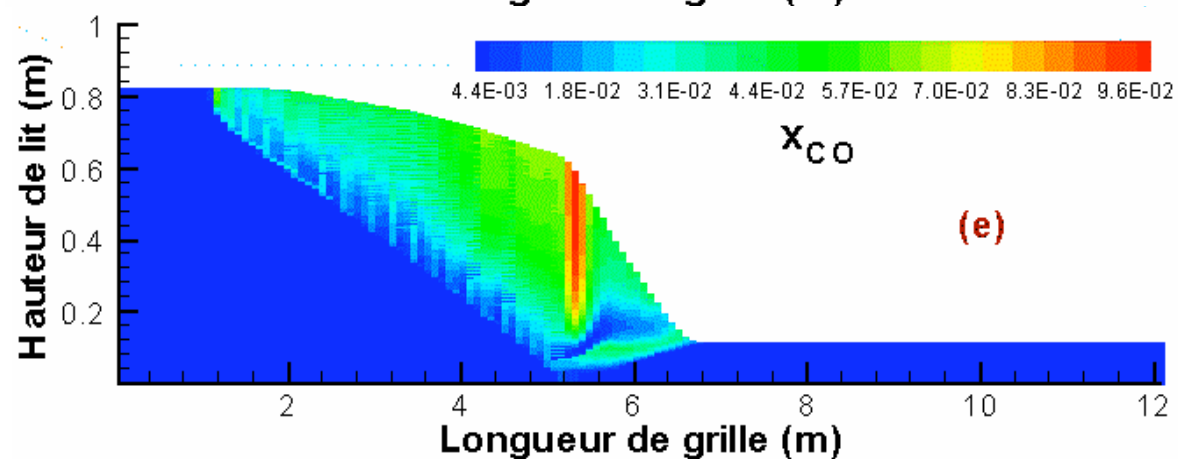
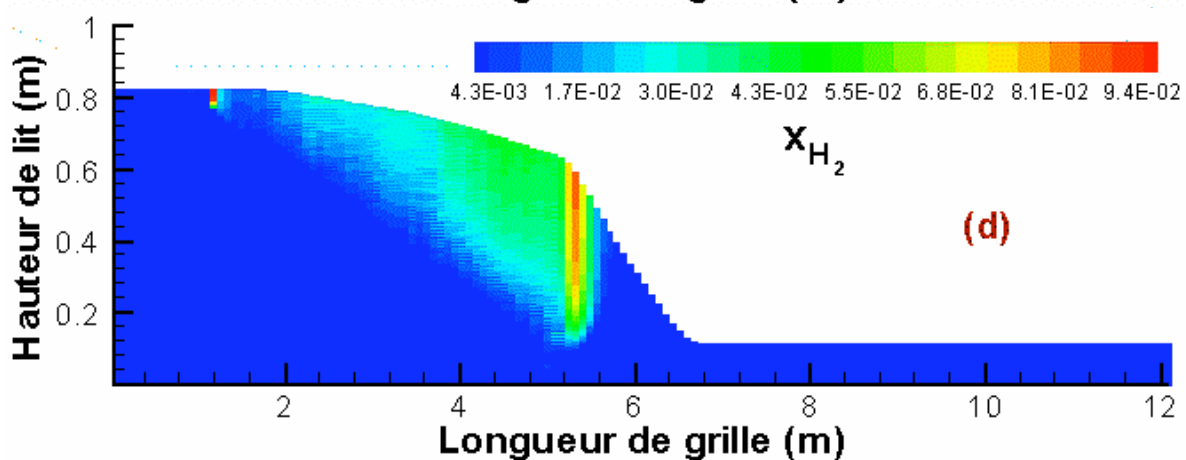
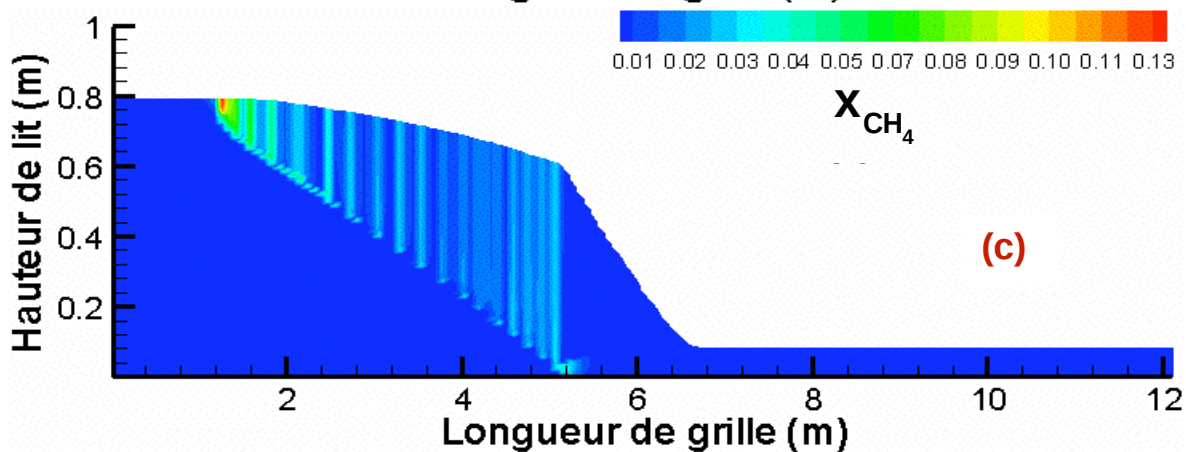
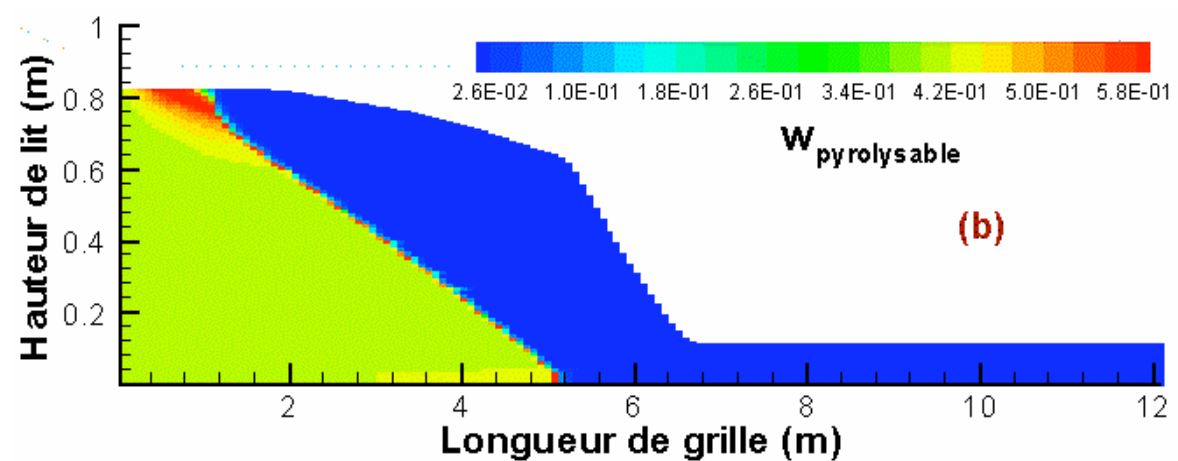


Figure 1.12-(b) à (e). (légende et suite page suivante)

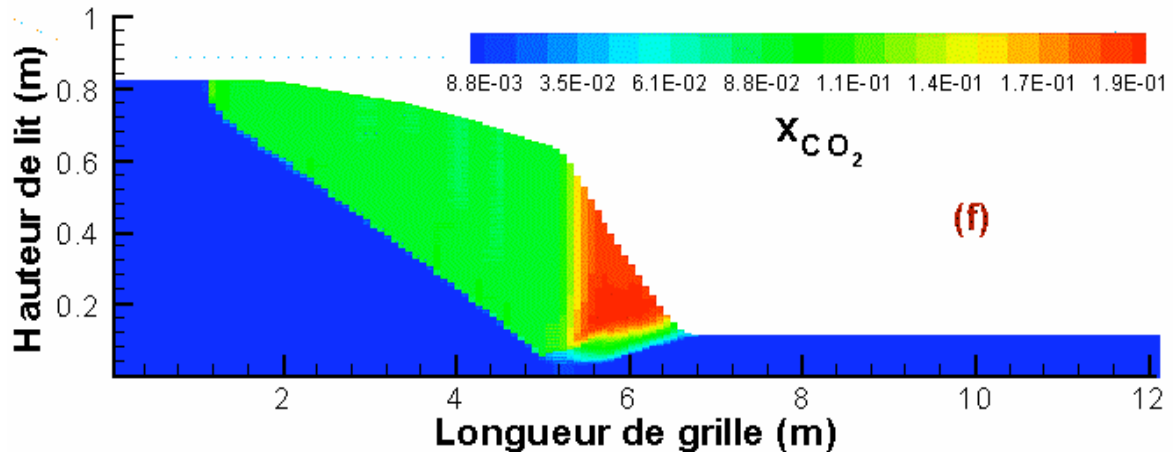
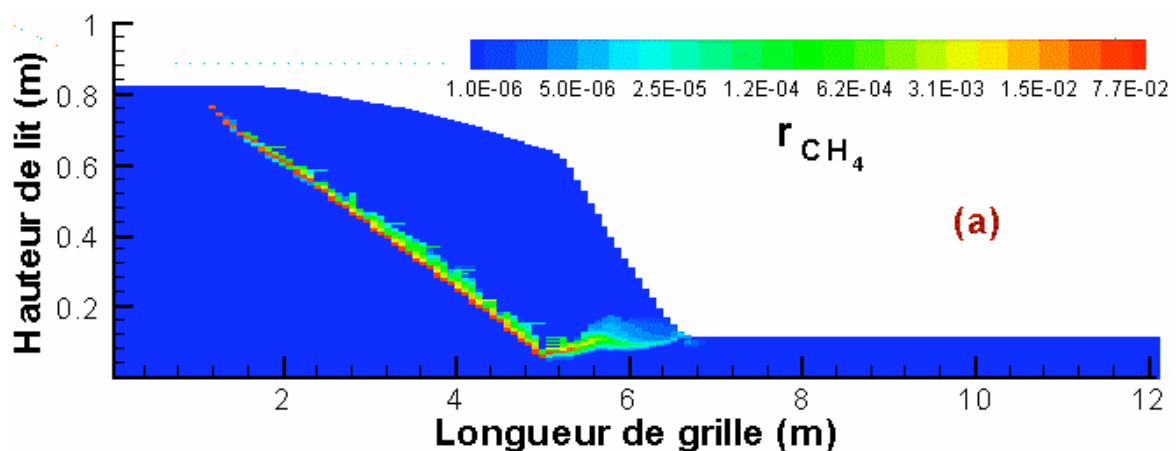


Figure 1.12 Pyrolyse de la charge : (a) vitesse de pyrolyse ($\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-1}$), (b) titre massique en matière pyrolysable dans le solide, (c) titre molaire en CH_4 , (d) titre molaire en H_2 , (e) titre molaire en CO , et (f) titre molaire en CO_2

1.5.5.3. Oxydation des gaz de pyrolyse

Les gaz de pyrolyse (CH_4 , H_2 et CO) sont oxydés très rapidement (réactions homogènes en phase gazeuse) si l'oxygène nécessaire est disponible. La combustion de ces trois espèces est localisée dans la zone de combustion vive, adjacente au front de pyrolyse (figures 1.13-a, b et c). A cause du manque d'oxygène dans cette zone, ces gaz ne sont pas entièrement consommés dans le lit. Ils seront oxydés dans la chambre de post combustion grâce à l'injection de l'air secondaire.

La concentration en oxygène varie fortement dans les différentes zones du lit (cf. figure 1.13-d). Jusqu'au front de pyrolyse, il n'y a aucune consommation de l'oxygène. En revanche, tout l'oxygène disponible est consommé par la combustion des gaz de pyrolyse. Il existe donc une large zone réductrice entre le front de pyrolyse et le front d'oxydation du carbone résiduel, où l'oxygène redevient disponible au niveau de la grille (5,2 m). A l'extrémité du front d'oxydation du carbone résiduel (6,8 m, cf. figure 1.14-b), toutes les réactions d'oxydation des espèces localement présentes sont terminées et le titre en oxygène redevient égal à celui de l'air.



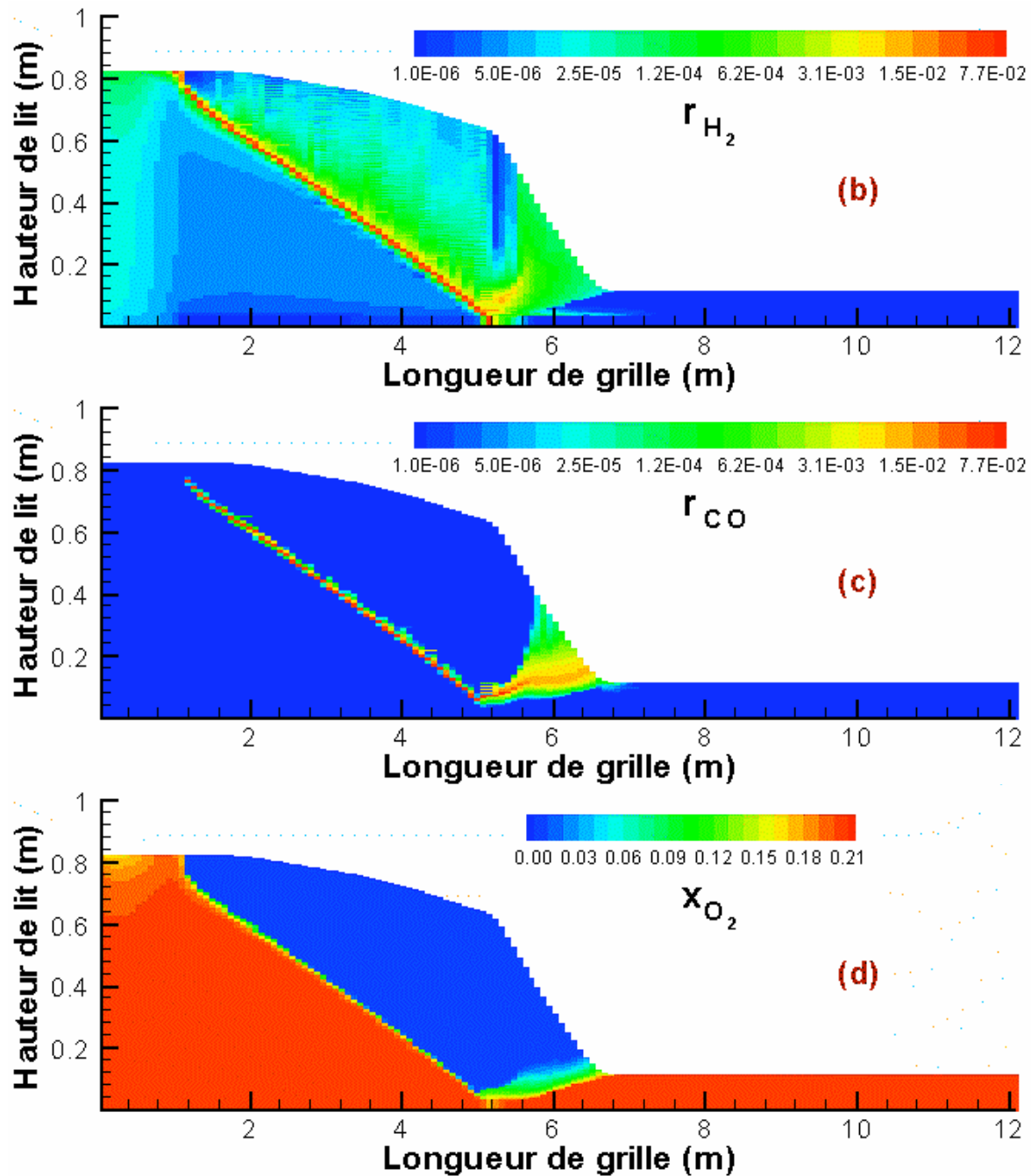
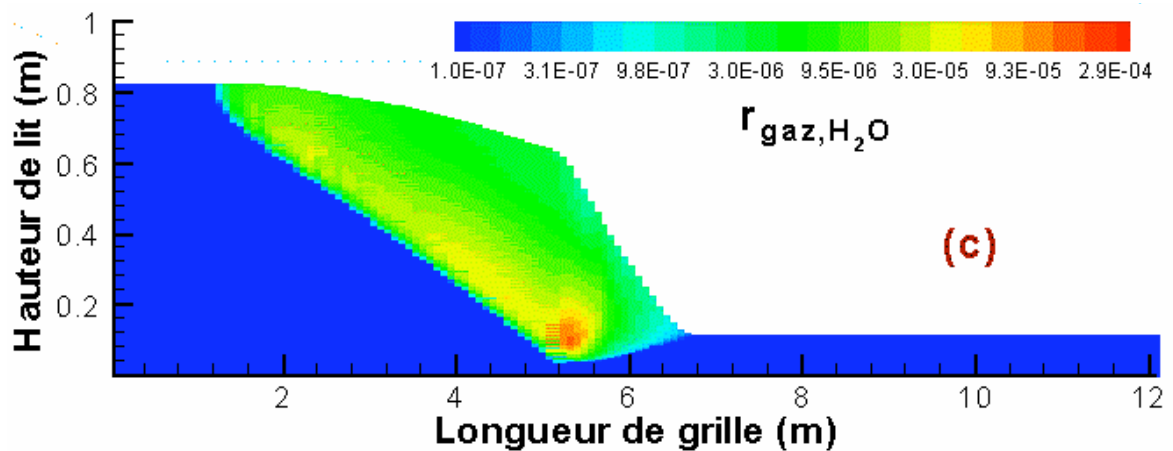
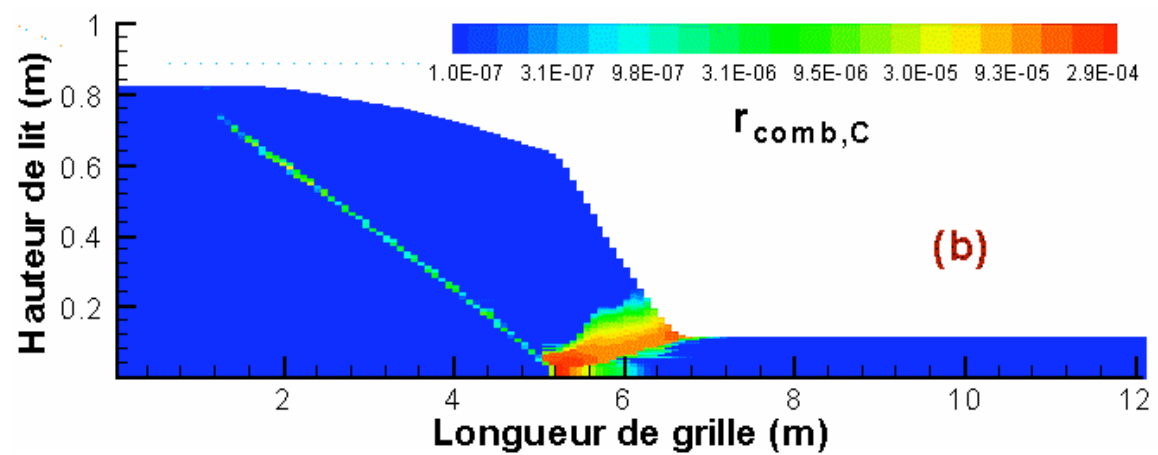
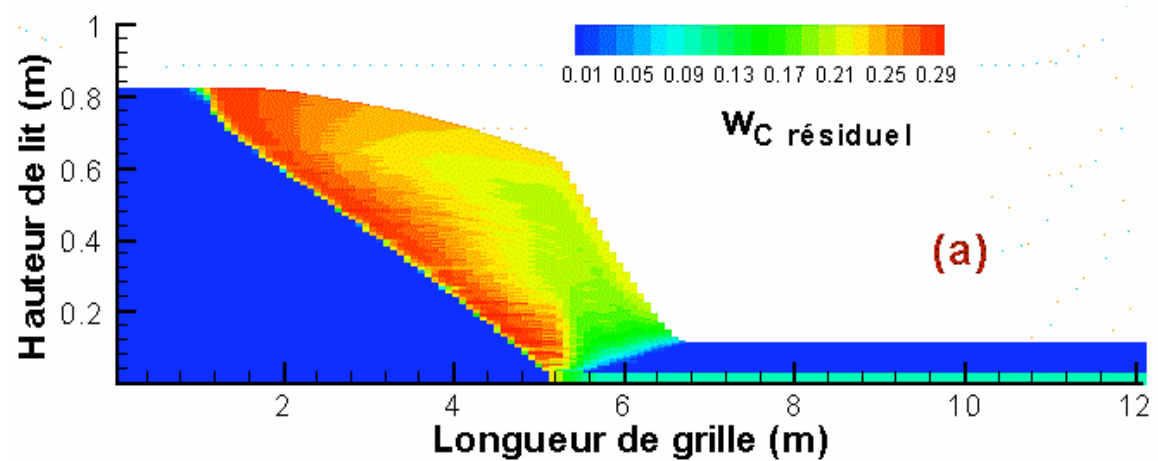


Figure 1.13 Oxydation des gaz de pyrolyse : (a) vitesse d'oxydation de CH_4 , $\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-1}$, (b) vitesse d'oxydation de H_2 , $\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-1}$, (c) vitesse d'oxydation de CO , $\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-1}$, et (d) titre molaire en O_2

1.5.5.4. Oxydation et gazéification du carbone résiduel

Le résidu solide issu de la pyrolyse, le résidu carboné, apparaît naturellement au niveau du front de pyrolyse (figure 1.14-a). Les cinétiques d'oxydation d'une partie des gaz de pyrolyse (H_2 , CH_4 , CO) étant plus rapides que celle du carbone résiduel, on observe une oxydation préférentielle de ces gaz par rapport à celle du carbone. La zone réductrice (cf. figure 1.13-d) résulte de la consommation complète de l'oxygène par réaction avec les gaz de pyrolyse. Dans cette zone réductrice, le carbone résiduel est alors gazéifié par la vapeur d'eau et le CO_2 .

Les figures 1.14-c et d présentent respectivement les cartes des vitesses de gazéification du carbone résiduel par la vapeur d'eau et le CO_2 . Les trois figures (1.14-b, c et d) sont présentées avec les mêmes échelles logarithmiques pour faciliter la comparaison. La gazéification par la vapeur d'eau est plus importante que celle par le CO_2 , mais la source de consommation principale du carbone résiduel est l'oxydation lorsque l'oxygène est disponible (entre 5 et 7 m, cf. figure 1.14-b - les vitesses d'oxydation dans cette zone sont 100 fois supérieures à celles obtenues au front de pyrolyse).



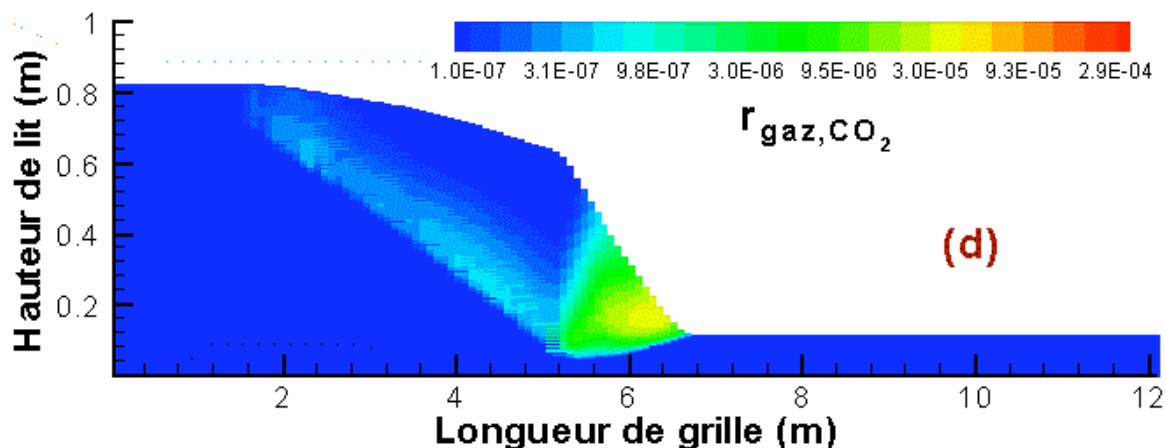


Figure 1.14 Evolution du carbone résiduel : (a) titre massique en carbone résiduel, (b) vitesse d'oxydation du carbone résiduel ($\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-1}$), (c) vitesse de gazéification du carbone résiduel par la vapeur d'eau ($\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-1}$), et (d) vitesse de gazéification du carbone résiduel par CO_2 ($\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-1}$)

L'analyse de la composition de la charge en carbone résiduel permet d'avoir une vue d'ensemble sur la combustion puisque le titre de ce dernier dans le solide augmente en aval des fronts de séchage et de pyrolyse et que la diminution de ce titre indique la fin de la combustion. La diminution lente de la hauteur du lit entre 1,2 m et 5 m est une conséquence de la gazéification du carbone résiduel par la vapeur d'eau et, dans une moindre mesure, par le dioxyde de carbone. Plus loin, entre 5,2 m et 6,8 m, la diminution brutale de la hauteur du lit est due à l'oxydation du carbone résiduel. Il reste en sortie un peu de carbone résiduel dans les couches au contact de la grille, qui n'ont pas atteint une température suffisante pour permettre son oxydation complète. Le titre massique moyen en C des mâchefers calculé est de 0,33 %. Cette valeur est un peu au-dessous des valeurs relevées (1 à 2%) pour les mâchefers de l'UIOM de Strasbourg [TIRU, 1999].

1.5.5.5. Evolution globale de la charge

La combustion de la charge est terminée à 6,8 m (tout le carbone résiduel est consommé). Au-delà de cette limite, la hauteur du lit demeure constante et le titre massique en inertes est quasiment égal à 1 (figure 1.15-a). Les couches d'OM les plus près de la grille ne sont cependant pas complètement oxydées : il reste une partie du carbone résiduel. On peut constater que la fin de la combustion correspond à l'extrémité de la deuxième grille. La troisième partie ne sert que pour le refroidissement de la charge. Ce phénomène est conforme à ce qui est observé à l'UIOM de Strasbourg.

La figure 1.15-b illustre l'évolution de la masse volumique apparente de la charge d'ordures ménagères lors de son passage sur la grille de l'incinérateur. Au départ, la masse volumique apparente de la charge est de l'ordre de 580 kg m^{-3} de lit. Après le front de pyrolyse, elle tombe à 265 kg m^{-3} de lit, suite au départ de l'eau et de la matière pyrolysable du solide. Le volume de ces composés est remplacé par de la porosité intraparticulaire responsable de la diminution de la masse volumique apparente. Avec la gazéification et l'oxydation du carbone résiduel, il ne reste pratiquement plus que les inertes (mâchefers) d'où une augmentation de la masse volumique apparente jusqu'à 1440 kg m^{-3} de lit, masse volumique des mâchefers.

Un des plus importants objectifs de l'incinération est la réduction du volume des déchets. La réduction de la hauteur du lit d'OM est montrée sur la figure 1.15-c. La hauteur initiale du lit est de 0,8 m. Au cours de l'incinération, dans notre modèle, la largeur des cellules ne change

pas mais leur hauteur diminue. La hauteur initiale des cellules est de 10,8 mm (avec un maillage de 150x75), elle diminue à la fin de combustion (6,8 m) jusqu'à être inférieure à 1,5 mm. La diminution de volume calculée par notre modèle (86 %) est conforme à celle qui est généralement observée dans les incinérateurs.

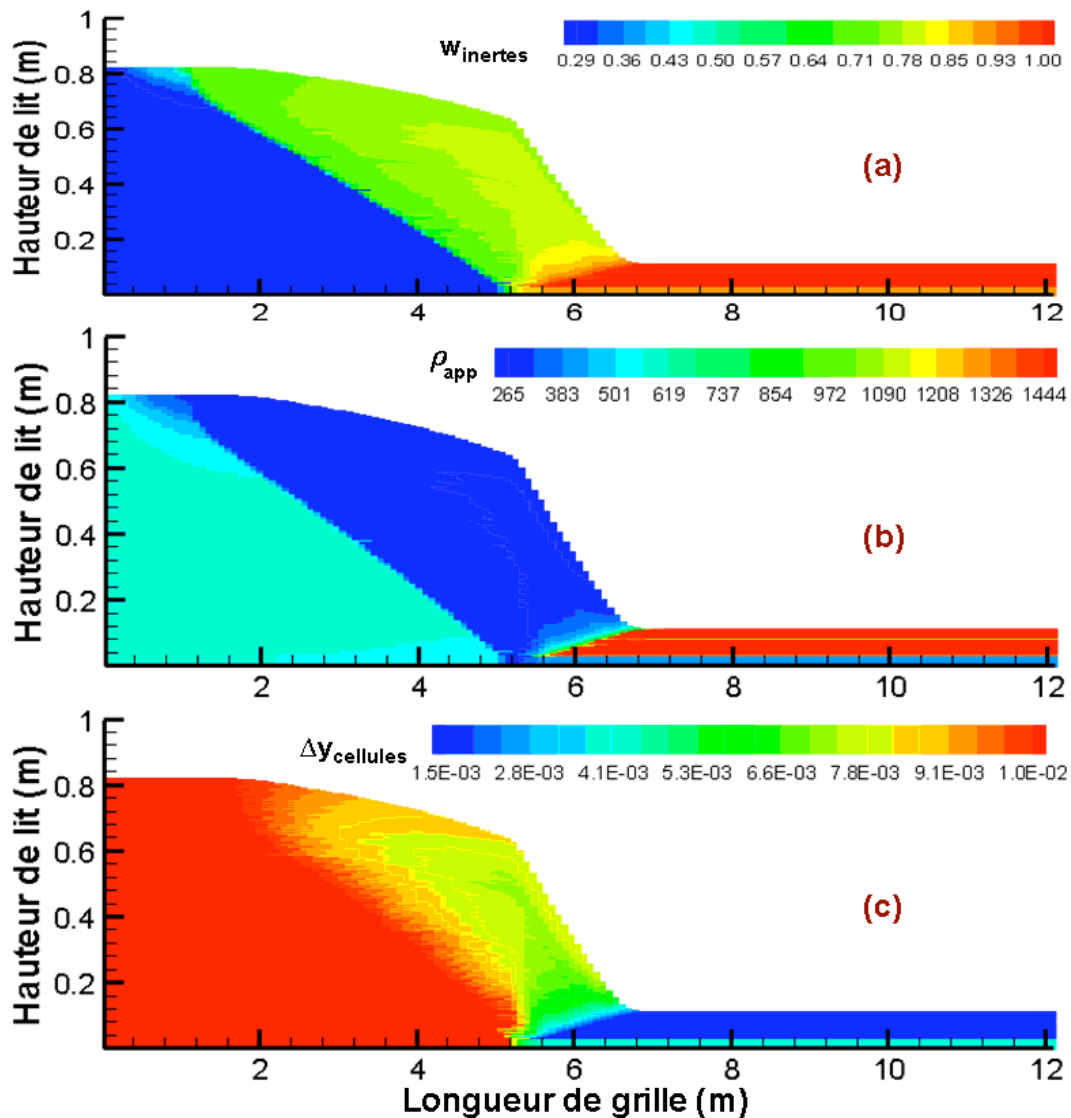


Figure 1.15 Evolution globale de la charge : (a) titre massique en inertes, (b) masse volumique apparente du lit (kg m^{-3}), et (c) hauteur des cellules, m

1.5.6. Propriétés physiques

Les valeurs du coefficient de transfert convectif solide-gaz sont représentées figure 1.16-a. Les plus élevées se situent au dessus du front de pyrolyse. La viscosité dynamique du gaz et sa conductivité thermique sont illustrées sur les figures 1.16-b et c respectivement. Les grandes viscosités au niveau du front de pyrolyse sont responsables de la moindre perméabilité apparente de cette zone (loi de Darcy).

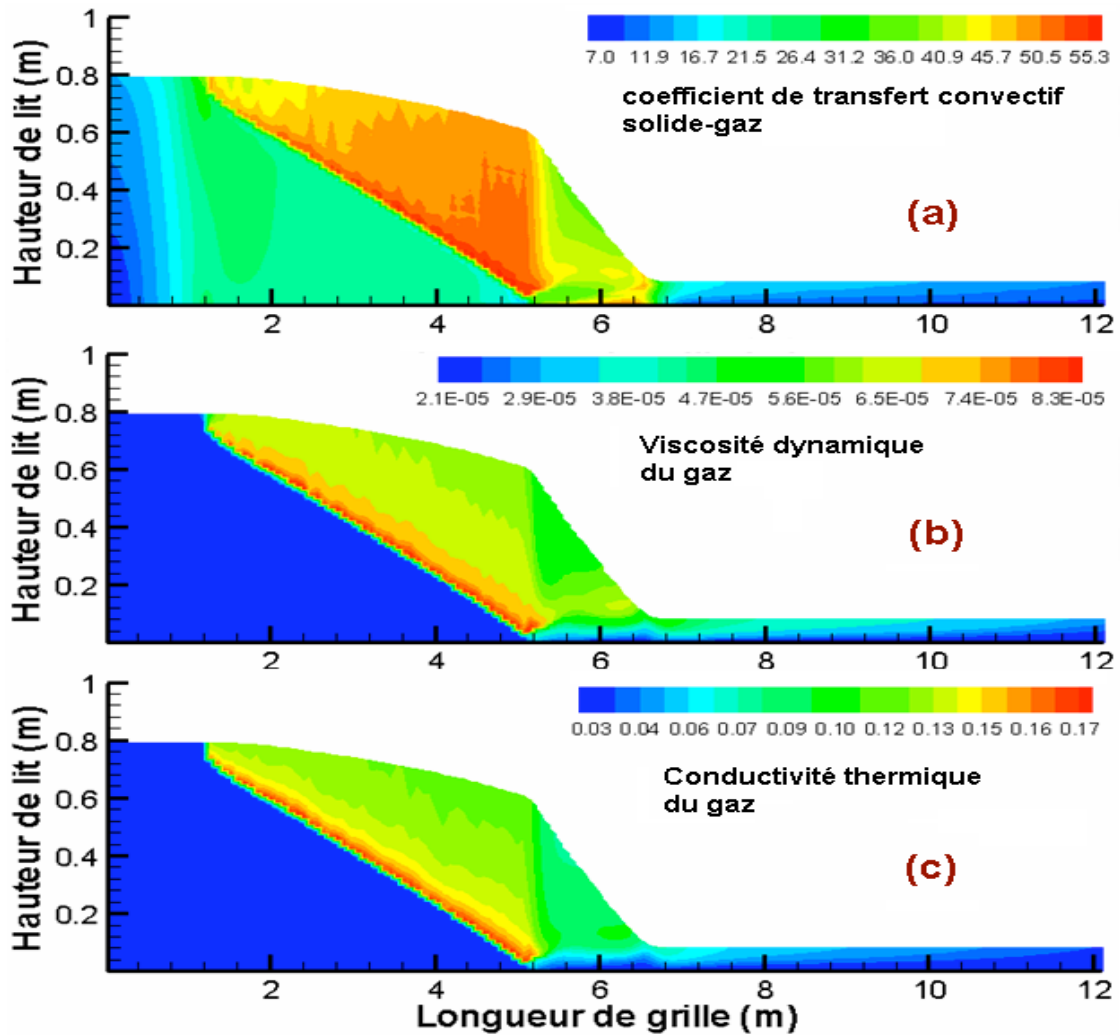


Figure 1.16 Propriétés physiques : (a) coefficient de transfert convectif solide-gaz ($W m^{-2} K^{-1}$), (b) viscosité dynamique du gaz ($Pa s$) et (c) conductivité thermique du gaz ($W m^{-1} K^{-1}$)

1.6. Conclusion

La combustion du lit d'OM est au cœur du procédé d'incinération. Pour la décrire, nous avons conçu et mis au point un modèle bidimensionnel de combustion d'un lit de déchets sur une grille mobile en régime permanent. Ce modèle, dénommé GARBED-ss, a été développé à partir des travaux de MENARD [2003]. Il prend en compte les principaux phénomènes physico-chimiques et thermiques intervenant lors de l'incinération des OM, comme l'écoulement de gaz au travers du lit (considéré comme un milieu poreux), les échanges de chaleur par conduction, convection et rayonnement, le séchage, la pyrolyse, l'émission des matières volatiles, la combustion des gaz de pyrolyse, la formation, gazéification et oxydation du carbone résiduel, l'effondrement du lit, etc. Les lois cinétiques de pyrolyse employées distinguent les matières cellulosique et non-cellulosique et sont dérivées des mesures expérimentales effectuées par MENARD [2003]. Toutes les équations du modèle ont été présentées dans ce chapitre et la manière de calculer les différents paramètres explicitée. La

méthode numérique de résolution est celle des volumes finis. Les critères de convergence et le maillage ont été optimisés pour conduire à une bonne précision dans des temps de calcul raisonnables.

Le modèle de lit calcule les températures et les compositions des phases solide et gaz, la vitesse et la pression du gaz, les vitesses des réactions homogènes et hétérogènes, la hauteur du lit, divers paramètres thermophysiques, etc. Les résultats des simulations numériques ont été présentés pour des conditions standard de fonctionnement d'une grille d'incinération d'OM empruntées au cas de l'UIOM de Strasbourg. Les résultats calculés par le modèle donnent une vision approfondie des phénomènes complexes ayant lieu dans le lit d'OM en combustion. On peut citer, entre autres traits marquants, la progression de deux fronts de combustion (des gaz de pyrolyse et du carbone résiduel), ainsi que l'absence d'oxygène dans une zone étendue du lit, qui entraîne l'existence d'une zone de gazéification du carbone résiduel.

Les résultats du modèle en régime permanent n'ont pas été validés directement par des mesures sur les incinérateurs industriels, du fait de la difficulté d'accès à ce type de données. Cependant, le même modèle transposé en régime transitoire, GARBED-tr, avait été validé par comparaison à des mesures sur le réacteur pilote batch KLEAA du centre de recherche ITC-TAB à Karlsruhe, Allemagne.

Nous avons donc vu comment ce modèle mathématique aidait à la compréhension de phénomènes physico-chimiques couplés qui prennent place au sein du lit d'OM. Il peut aussi être un outil d'aide à l'optimisation du fonctionnement d'une unité, notamment lorsqu'il est ensuite couplé avec des modèles des autres parties de l'incinérateur, comme le four et la chaudière.

Dans le cadre du présent travail, il nous permet surtout d'accéder aux conditions locales de températures et de concentrations gazeuses au sein de la charge, nécessaires aux calculs thermodynamiques et cinétiques du comportement des ML présentés dans le chapitre 2, et à la prédiction de la formation des NO_x présentée dans le chapitre 3.

2. METAUX LOURDS

2.1. Introduction

L'incinération des ordures ménagères contribue de manière significative à la dispersion de métaux lourds dans les aérosols urbains et par suite dans l'environnement. Pour évaluer leur impact sur celui-ci et sur la santé des êtres vivants, il est important de pouvoir aussi bien quantifier ces émissions de métaux lourds que de connaître leur forme chimique. Ce sont ces deux aspects que nous allons préciser dans ce chapitre, en nous concentrant sur leur émission à partir d'un lit d'OM en combustion.

Définition des métaux lourds

Au cours des deux dernières décennies, le terme "métaux lourds" a été utilisé dans de nombreuses publications et réglementations pour désigner un produit métallique ou métalloïde responsable de contamination ou ayant un potentiel de toxicité ou d'écotoxicité. [DUFFUS, 2001] a répertorié plus de 40 définitions du terme métaux lourds, les plus communes étant :

- (i) tout élément métallique ayant une masse atomique élevée (supérieure à 23 g) [LEWIS, 1993],
- (ii) les métaux ayant une masse volumique supérieure à 5000 kg m⁻³ [PARKER, 1989].

L'appellation "métaux lourds" devenant souvent imprécise du fait de sa trop fréquente utilisation, beaucoup de scientifiques préfèrent employer le terme "élément métallique à l'état trace" ou par extension "éléments traces" [MIQUEL, 2001].

Dans le domaine de l'incinération, le terme "métaux lourds" (ML) regroupe les 8 éléments listés par la réglementation [directive européenne, 2000] : Hg, Cd, Pb, Cr, Cu, Zn, Ni et As.

Effets sur la santé et l'environnement

Les ML présentent un fort potentiel de toxicité et d'écotoxicité d'autant plus que ces produits sont persistants dans les sols, l'air et l'eau. Chez l'homme l'effet toxique peut être renforcé par l'effet de bioaccumulation qui dépend de la spéciation du métal considéré. La plupart des ML sont classés dans les substances mutagènes et cancérigènes et sont responsables de l'altération de différents organes (foie, reins...), des systèmes nerveux et immunitaire.

Forme et sources des ML dans les OM

Du fait de leurs intéressantes propriétés physiques, électriques, thermiques... les métaux lourds sont utilisés dans des nombreux secteurs d'activités et se retrouvent donc présents dans de nombreux produits. Leur présence dans les déchets ménagers a donc des origines très variées.

De nombreuses études ont été consacrées à l'incinération et aux sources des ML dans les OM [KORZUN et HECK, 1990 ; PRUDENT, 1992 ; RIGO et CHANDLER, 1994 ; GAGNEPAIN, 1998...]. Nous y renvoyons le lecteur pour des analyses métal par métal. Dans la suite de ce chapitre, nous allons nous intéresser plus spécifiquement au cas du cadmium. Les sources les plus communes de ce métal sont les piles et batteries (Ni-Cd), les alliages dentaires, certaines ampoules, certaines céramiques, les appareillages électriques... Le cadmium est aussi utilisé

comme stabilisant dans la fabrication de plastiques (PVC) et le caoutchouc ou comme pigment. Il participe aussi à la composition de certains fongicides et pesticides. Le cadmium est également présent sous forme d'impureté dans plusieurs produits (engrais phosphatés, détergents, huile automobile, huîtres...).

2.2. Evolution d'un ML lors du processus d'incinération

Le comportement des ML lors du processus d'incinération peut être multiple (vaporisation, transformation physico-chimique, pas de modification...). La figure 2.1 schématise les différentes transformations susceptibles d'intervenir. Quelle que soit la voie par laquelle le métal quitte une installation d'incinération (gaz, cendres volantes, mâchefers), sa teneur, dans le résidu où il se retrouve majoritairement, est largement supérieure à sa teneur initiale dans le déchet. L'incinération conduisant à cette concentration, il est particulièrement souhaitable, pour la maîtrise des émissions de ML par les UIOM de pouvoir prédire le comportement des ML pendant l'incinération en fonction des conditions opératoires [FALCOZ et coll., 2007].

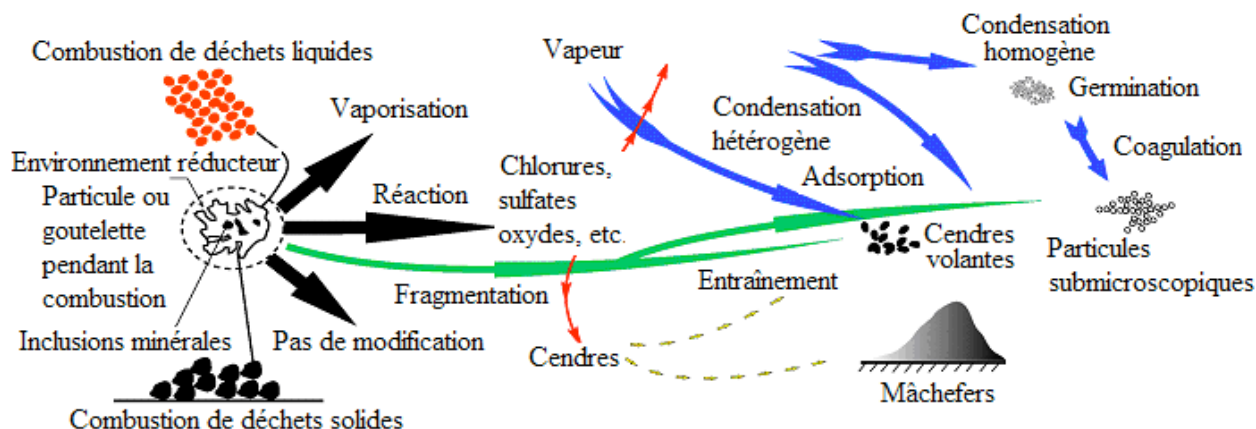


Figure 2.1. Evolution physico-chimique d'un métal au cours de l'incinération, d'après BARTON et coll. [1990] ; SEEKER [1992] ; MENARD [2003]

De nombreux travaux ont été consacrés à la caractérisation des ML issus des procédés de combustion du charbon ou d'incinération des OM. Généralement ces études analysent la composition et la spéciation des ML dans les différents effluents [HO et coll., 1995, GAGNEPAIN, 1998, LINAK & WENDT, 1993, SENIOR & LAWRENCE, 2000]. Leurs résultats montrent que les ML ayant des pressions de vapeur saturante élevées se retrouvent émis dans la phase gazeuse, puis participent à l'enrichissement en ML des cendres volantes.

Deux approches sont possibles pour prédire le comportement des ML lors de l'incinération : l'approche thermodynamique et l'approche cinétique. Dans le cas où les températures sont suffisamment élevées et les temps de séjour assez longs, l'approche thermodynamique peut donner des résultats assez précis. De nombreux chercheurs ont utilisé cette approche pour prédire les formes chimiques des métaux lourds dans les différents parties de réacteur [LEE, 1988 ; WU et BISWAS, 1993 ; DURLAK et coll., 1997 ; MILLER et coll., 2002 ; MENARD et coll., 2006]. ABANADES [2001] a fait une étude thermodynamique en vue de prévoir la spéciation des métaux lourds à l'équilibre en fonction des conditions opératoires de l'incinérateur (influence de la température, atmosphère de combustion, teneur en chlore).

Un atout de l'approche thermodynamique est qu'elle prend en compte les systèmes multiconstitués et polyphasiques et permet ainsi de simuler un système complexe dans lequel un grand nombre de réactions en phase gazeuse, liquide ou solide interviennent [MENARD, 2003].

MENARD et coll. [2006] ont utilisé cette approche pour prédire la spéciation des métaux lourds dans le lit et la chambre de post-combustion et la chaudière d'un incinérateur d'OM. Utilisant leur modèle de lit et des données bibliographiques, ils ont calculé les températures et les concentrations des différentes espèces en chaque point du lit. Ils ont également réalisé ce type de calculs dans la chambre de post-combustion et la chaudière en utilisant le logiciel FLUENT. Ensuite, ils ont utilisé le logiciel GEMINI (*Gibbs Energy MINImizer*) de Thermodata qui permet la détermination des équilibres chimiques complexes par minimisation de l'énergie de Gibbs du système. Les stabilités des différentes espèces chimiques à l'équilibre sont alors déterminées. La figure 2.2 montre leurs résultats pour les spéciations du cadmium et du plomb dans le lit de l'incinérateur de Strasbourg. Le caractère local de ces calculs constitue leur point fort.

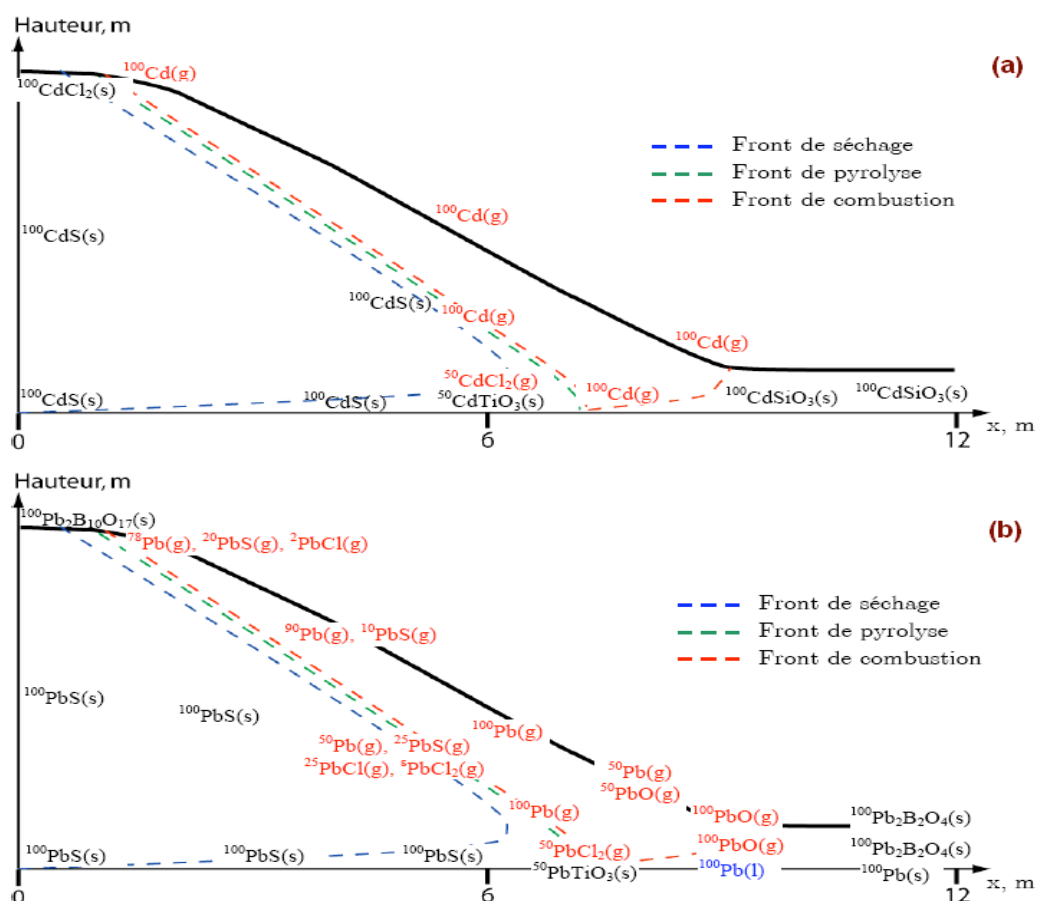


Figure 2.2. Spéciation de (a) Cd et (b) Pb au sein du lit d'OM en combustion [MENARD et coll., 2006]

Ce travail a été réalisé pour quatre métaux : le cadmium, le plomb, le zinc et le chrome. Les résultats des calculs thermodynamiques ont été comparés aux résultats d'analyses des résidus issus de l'incinération [EIGHMY et coll., 1995 ; GAGNEPAIN, 1998]. Les auteurs notent un bon accord avec les analyses disponibles, mais la volatilisation du plomb semble surestimée. Ce résultat confirme les travaux de BARTON et coll. [1990] qui avaient montré expérimentalement que les calculs thermodynamiques surestiment la quantité de ML vaporisés.

TOLEDO et coll. [2005] ont montré que l'équilibre pouvait ne pas être atteint (au niveau des cendres volantes et des particules submicroscopiques), d'où des résultats des calculs thermodynamiques qui ne sont pas en accord avec les analyses expérimentales. La seule approche thermodynamique n'est donc pas suffisante pour prédire le comportement des ML [LIND et coll. 1999 et 2000, LATVA-SOMPPU et coll., 1998]. Elle ignore en premier lieu les aspects cinétiques, mais elle ne prend pas en compte non plus la spéciation initiale de ML dans les OM, ni les localisations des ML au sein des constituants des OM (pièces massives et inertes...) qui contribuent à diminuer leur volatilisation [MENARD, 2003].

Il existe peu d'études sur la cinétique de volatilisation des ML lors de l'incinération d'OM, ce qui s'explique par la difficulté de réaliser des expériences appropriées. HO et coll. [1995] ont déterminé des constantes cinétiques de volatilisation pour le cadmium et le plomb à partir d'expériences en lit fluidisé dans le cadre de la dépollution des sols par traitement thermique. Au laboratoire PROMES à Odeillo, ABANADES et coll. [2003 ; 2005] ont développé un montage expérimental original pour mesurer en ligne la teneur en métaux lourds dans les fumées d'un réacteur à lit fluidisé. Ces travaux ont été complétés par des mesures de cinétique de volatilisation du cadmium, du plomb et du zinc à 850 °C, à la fois à partir de matrices d'alumine imprégnée et à partir d'un déchet modèle très proche des OM [LIU et coll., 2005 ; FALCOZ et coll., 2007]. Plus récemment, la cinétique de volatilisation du cadmium à partir du déchet modèle a pu être déterminée pour quatre températures : 700, 740, 780 et 840 °C [GAUTHIER et coll., 2007]. Les résultats sont présentés sur la figure 2.3, sous la forme de la vitesse de volatilisation mesurée en fonction de la teneur en cadmium restant dans le déchet.

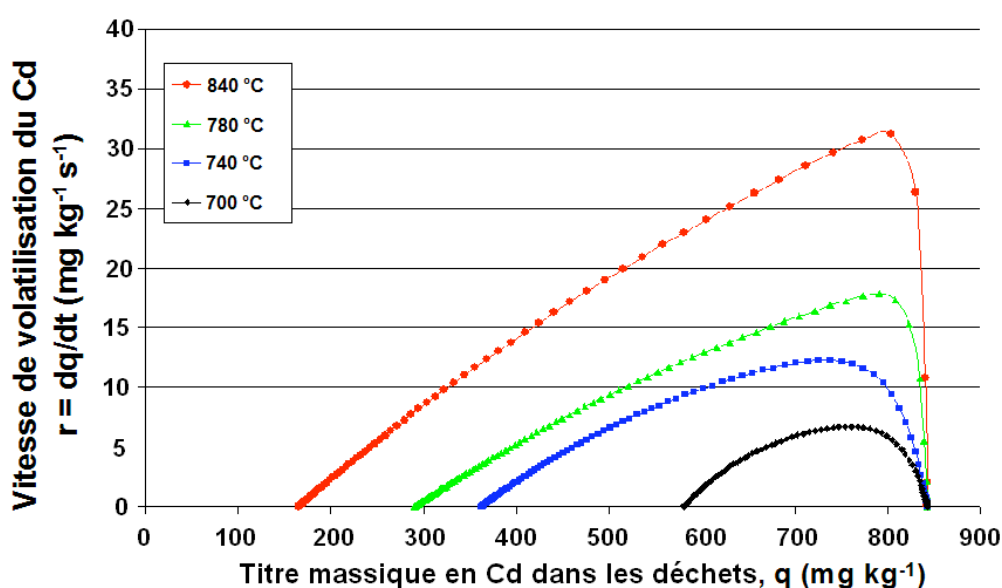


Figure 2.3. Influence de la température sur la vitesse de volatilisation du cadmium [GAUTHIER et coll. 2007].

Cette figure montre qu'une réduction de la température entraîne une diminution de la vitesse de vaporisation du cadmium et de la quantité globale de métal vaporisé. Ceci est en accord avec une activation thermique du type loi d'Arrhenius.

De ces mesures, nous avons tiré une loi cinétique simplifiée que nous avons ensuite intégré au modèle de volatilisation des ML du lit d'OM en combustion (cf. equation 2.25 ci-après).

2.3. Modélisation de la volatilisation des métaux lourds dans le lit d'OM

Ayant montré que l'approche thermodynamique seule n'est pas suffisante pour décrire le comportement des ML au sein d'un lit d'OM en combustion, nous avons donc choisi de modéliser la cinétique de largage des ML en intégrant au modèle de lit (GARBED-ss, cf. Chapitre 1) une description cinétique des phénomènes de transport mis en jeu lors du départ des métaux lourds. Pour cela, nous avons fait les hypothèses suivantes :

- les particules d'OM sont considérées sphériques et homogènes ;
- la teneur initiale en métaux lourds est uniforme ;
- les concentrations en ML dans la phase solide et dans la phase gaz étant très faibles, ces espèces peuvent être négligées dans l'écriture des bilans matière et thermique globaux ;
- on considère que la pression partielle en ML à l'endroit où le ML se volatilise est égale à la pression à l'équilibre $P_{m.l.,eq}(T)$;
- on intègre le fait que le diamètre de la particule peut varier lors de la combustion et de la gazéification du carbone résiduel.

Pour modéliser le dégagement d'une vapeur métallique à partir d'une particule de déchet, nous avons employé l'approche des temps caractéristiques additifs [SOHN, 1978 ; PATISSON et coll., 2006] que nous avons adaptée au présent cas de figure. On tient compte du processus de volatilisation proprement dit, du transport diffusionnel de la vapeur métallique dans la particule et du transfert externe, et on calcule la résistance globale au transport en sommant de manière adéquate les contributions de chacun de ces processus. Cette loi n'est qu'approchée dans le cas général, mais la validité de son application pour la modélisation d'un certain nombre de réacteurs multiparticulaires gaz - solide a été démontrée [PATISSON et coll., 2006]. Le gros avantage de cette méthode, notamment par rapport aux modèles numériques particuliers ou "modèles de grains", est d'obtenir une expression analytique de la vitesse de volatilisation en fonction des conditions locales, que l'on peut intégrer au modèle de lit sans pénaliser les temps de calcul.

Sous sa forme différentielle, la loi des temps caractéristiques additifs s'écrit dans ce cas :

$$\frac{1}{r_{X,m.l.}} = \underbrace{\frac{1}{r_{X,tr.ext.}}}_{\text{transfert externe dans la couche limite}} + \underbrace{\frac{1}{r_{X,diff.int.}}}_{\text{transport par diffusion dans la particule}} + \underbrace{\frac{1}{r_{X,vol.chim.}}}_{\text{volatilisation proprement dite hors processus de transport}} \quad (2.1)$$

où r_x désigne la vitesse de volatilisation globale, en s^{-1} et $X_{m.l.}$ le degré d'avancement de la volatilisation du métal lourd. Le calcul des trois termes de l'équation 2.1 est présenté dans les paragraphes qui suivent.

Ces termes représentent, respectivement, l'inverse de la vitesse que l'on observerait dans les cas limites, c'est-à-dire si la volatilisation globale était contrôlée par le processus de transfert externe, par le transport diffusionnel et par la réaction de volatilisation proprement dite.

NB : Dans ce qui suit, on parle de métal lourd, noté $m.l.$, pour désigner, par extension, dans le solide, le composé qui contient ce $m.l.$ (qu'il s'agisse du métal pur lui-même ou d'un composé du type oxyde, chlorure...) et, dans le gaz, un composé qui peut être, selon les conditions thermodynamiques, la vapeur simple du métal ou un oxyde, ou encore un chlorure ou dichlorure, etc. Les titres considérés sont les titres molaires $x_{m.l.}$ (dans le gaz) et massiques $w_{m.l.}$ (dans le solide) du métal indépendamment de sa spéciation.

2.3.1. Régime de transfert externe

Les hypothèses nécessaires pour que la volatilisation des ML soit contrôlée par le transport externe sont que les temps caractéristiques de la réaction de volatilisation et celui du transport par diffusion intraparticulaire soient négligeables devant celui du transport externe. Les profils de concentration en ML gazeux sont alors ‘plats’ dans la particule (figure 2.4) et la variation de concentration est localisée dans la couche externe. On supposera aussi que la concentration en ML dans le gaz au delà de la couche limite est égale à zéro (teneur en ML très faible dans le gaz).

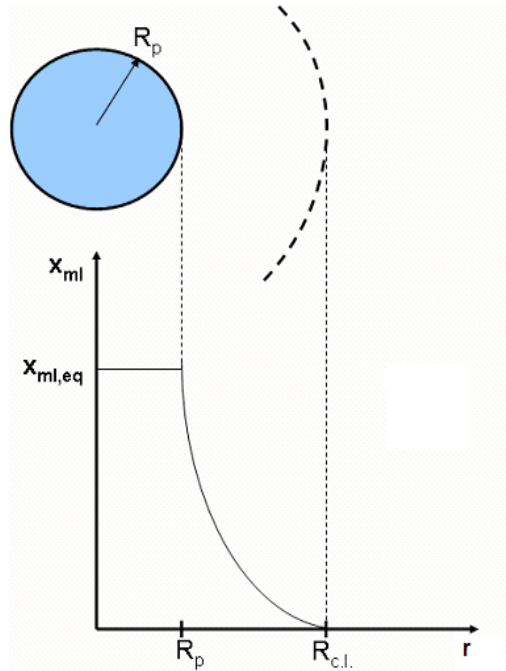


Figure 2.4. Profil de concentration du métal lourd (vapeur) dans la particule et dans la couche limite dans le cas du régime contrôlé par le transport externe

Le flux (mol s^{-1}) de métal lourd évacué est alors donné par :

$$4\pi R_p^2 N_{m.l.,surf} = 4\pi R_p^2 k_g c_t x_{m.l.,eq} \quad (2.2)$$

où,

c_t est la concentration molaire totale du gaz,

$N_{m.l.,surf}$ est la densité de flux à la surface ($\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$),

$x_{m.l.,eq}$ est le titre molaire en métal lourd dans le gaz à l'équilibre.

Pour une vapeur métallique simple comme $\text{Cd}_{(g)}$, la pression de vapeur saturante (en bars) est donnée par :

$$P_{vs,Cd} = f(T) = 10^{(-0,3316 - 5181/T + 2,056 \log_{10} T - 8,5 \times 10^{-4} T)} \quad (2.3)$$

La concentration en métal lourd dans le gaz à l'équilibre est alors :

$$x_{Cd,eq} = \frac{P_{vs,Cd}}{P} \quad (2.4)$$

La conductance de transfert externe, k_g dans l'équation (2.2), est calculée par la corrélation de WAKAO et KAGUEI [1982] :

$$Sh = 2 + 1,1 Re_p^{0,6} Sc^{\frac{1}{3}} \quad (2.5)$$

avec,

$$Sh = \frac{2R_p k_g}{D_{m.l.-mél}} \quad (2.6)$$

$$Re_p = \frac{\rho_g v_g d_p}{\mu_g} \quad (2.7)$$

$$Sc = \frac{\mu_g}{\rho_g D_{m.l.-mél}} \quad (2.8)$$

où $D_{m.l.-mél}$ dans l'équation (2.6) est le coefficient de diffusion du métal lourd dans le mélange gazeux qui, pour la valeur de ce coefficient, sera considéré être du diazote ($\sim 70\%$ en volume classiquement dans les fumées d'incinération). Nous avons exprimé ce coefficient, calculé à partir de la théorie cinétique des gaz [BRODKEY et HERSHEY, 1988], en fonction de la température comme :

$$D_{Cd,N_2} (m^2 s^{-1}) = 5,3974 \times 10^{-10} T^{1,7807} \quad (2.9)$$

Un bilan massique sur le métal lourd du solide donne

$$4\pi R_p^2 N_{m.l.,surf} M_{m.l.} = - \frac{dm_{m.l.}}{dt} \quad (2.10)$$

$M_{m.l.}$ est la masse molaire du métal lourd et $m_{m.l.}$ est la masse du métal lourd sous forme solide dans la particule à l'instant t .

Si l'on définit l'avancement de la volatilisation X comme

$$X = 1 - \frac{m_{ml}}{m_{ml,0}} \quad (2.11)$$

où $m_{ml,0}$ est la masse initiale de ML dans la particule de déchet, on a alors :

$$- \frac{dm_{m.l.}}{dt} = m_{m.l.,0} \frac{dX}{dt} = w_{m.l.,0} \rho_{p,0} \frac{4}{3} \pi R_{p,0}^3 \frac{dX}{dt} \quad (2.12)$$

avec :

$w_{ml,0}$ titre massique initial en ML dans la particule de déchet (il sera pris égal au titre massique initial en ML dans les OM humides),

$\rho_{p,0}$ masse volumique apparente initiale des particules de déchets,

$$\rho_{p,0} = \frac{\rho_{app,0}}{1 - \varepsilon_l} \quad (2.13)$$

$\rho_{app,0}$ étant la masse volumique apparente initiale de la charge d'OM.

En combinant 2.2, 2.10 et 2.12 on obtient

$$r_{X, tr. ext} = \frac{dX}{dt} \Big|_{\text{régime de transfert externe}} = \frac{3 k_g c_t x_{m.l., eq} M_{m.l.}}{w_{m.l., 0} \rho_{p, 0}} \frac{R_p^2}{R_{p, 0}^3} \quad (2.14)$$

Le terme $\frac{R_p^2}{R_{p, 0}^3}$ rend compte de la variation de taille de la particule lors de la gazéification et/ou de la combustion du carbone résiduel.

2.3.2. Régime de diffusion interne

Dans le cas où le transport par diffusion du métal lourd dans la particule (on va supposer ici la diffusion du ML dans le gaz des pores, mais cela pourrait être une diffusion en phase solide pour des morceaux massifs) est le processus cinétique limitant, on a alors un cœur intact (condition de départ) et une enveloppe complètement transformée dans laquelle le titre massique en ML dans la phase solide est nul et où est localisée la variation du titre en ML dans la phase gazeuse (figure 2.5).

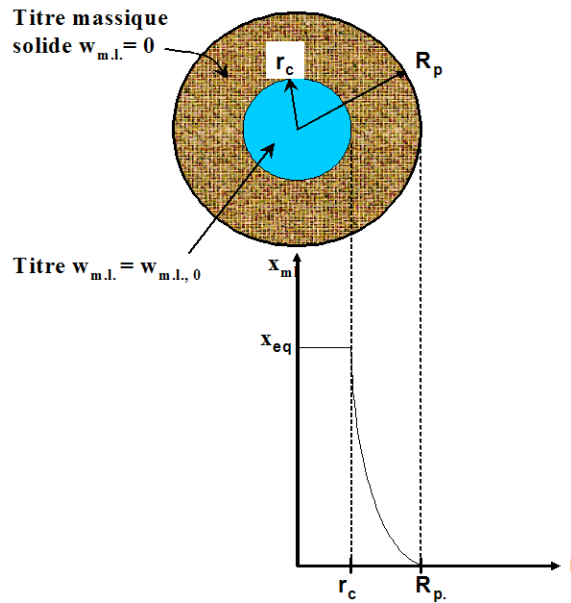


Figure 2.5. Profil de concentration du métal lourd dans la particule dans le cas du régime contrôlé par la diffusion intraparticulaire

Le flux dans l'enveloppe s'écrit :

$$\forall r, r_c \leq r \leq R_p, \quad 4\pi r^2 N(r) = C^e = K \quad (2.15)$$

d'où :

$$N(r) = -D_{e, m.l.} c_t \frac{dx_{m.l.}}{dr} \quad (2.16)$$

avec

$D_{e,m.l.} = \frac{\varepsilon}{\tau} D_{m.l.,g}$ est le coefficient de diffusion effectif du ML à la température T_s ,

ε est la porosité interne des particules,

τ est la tortuosité. Nous avons pris la valeur du rapport $\frac{\varepsilon}{\tau}$ égale à 0,1.

Combinant les équations (2.15 et 2.16) et en intégrant entre le rayon du cœur et le rayon de la particule (figure 2.5), on a :

$$\int_{r_c}^{R_p} -\frac{dr}{r^2} = \int_{x_{m.l.,eq}}^0 \frac{4\pi D_{e,m.l.} c_t}{K} dx_{m.l.} \quad (2.17)$$

d'où

$$\frac{1}{R_p} - \frac{1}{r_c} = -\frac{4\pi D_{e,m.l.} c_t}{K} x_{ml,eq} \quad (2.18)$$

Par ailleurs, dans cette situation l'avancement est

$$X = 1 - \left(\frac{r_c}{R_{p,0}} \right)^3 \quad (2.19)$$

et le bilan sur le ML dans le solide donne

$$-\frac{dm_{m.l.}}{dt} = KM_{m.l.} \quad (2.20)$$

En combinant (2.18), (2.19) et (2.20) on obtient

$$\frac{M_{m.l.}}{\frac{4}{3}\pi R_{p,0}^3 w_{m.l.,0} \rho_{p,0}} = \frac{1}{4\pi D_{e,m.l.} c_t x_{m.l.,eq}} \left(\frac{1}{R_{p,0}(1-X)^{1/3}} - \frac{1}{R_p} \right) \frac{dX}{dt} \quad (2.21)$$

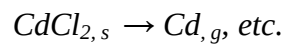
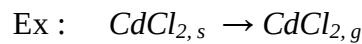
d'où

$$r_{X, diff. int} = \frac{dX}{dt} \Bigg|_{\substack{\text{régime de} \\ \text{diffusion interne}}} = \frac{3D_{e,m.l.} c_t x_{m.l.,eq} M_{m.l.}}{R_{p,0}^2 w_{m.l.,0} \rho_{p,0}} \left[(1-X)^{-\frac{1}{3}} - \frac{R_{p,0}}{R_p} \right]^{-1} \quad (2.22)$$

2.3.3. Régime chimique

Dans le cas du régime "chimique", on suppose que la vitesse du processus de volatilisation :

(espèce $m.l.$) dans le solide $\rightarrow$ ($m.l.$ ou autre espèce $m.l.$) dans le gaz



est l'étape limitante. Il n'y a alors pas de résistances dues à la diffusion interne ni au transfert externe. Le profil de $x_{m.l.}$ dans le gaz et dans la particule est plat, et le profil de $w_{m.l.}$ dans le solide est plat aussi.

La vitesse de volatilisation pour le cadmium est calculée à partir des données expérimentales :

$$\frac{dq}{dt}(\text{mg kg}^{-1}\text{s}^{-1}) = f(q, T) \quad (2.23)$$

que l'on peut écrire avec nos notations habituelles :

$$r_{\text{vol,Cd}}(w_{\text{Cd}}) = -\frac{dw_{\text{Cd}}}{dt} = g(w_{\text{Cd}}, T) \quad (2.24)$$

A partir des courbes de la figure 2.3, dans le cas du cadmium, nous avons déterminé une loi empirique qui simule approximativement les résultats expérimentaux (figure 2.6) :

$$r_{\text{vol,Cd}}(w_{\text{Cd}}) / \text{s}^{-1} = e^{-\frac{98845}{RT}} x(1-x) \left(-147,9x^5 + 483,32x^4 - 622,04x^3 + 401,19x^2 - 136,12x + 23,744 \right) \quad (2.25)$$

avec

$$x = \frac{q_0 - 10^6 w_{\text{Cd}}}{q_0 - q_f}, \quad q_0 = 843, \quad q_f = 3263 - 2,8068T, \quad T / K \quad (2.26)$$

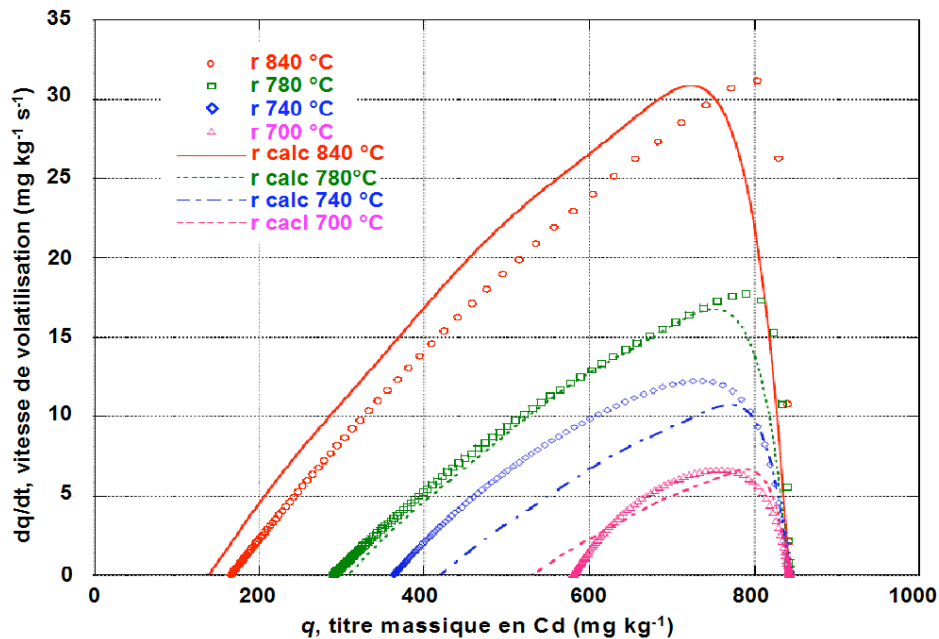


Figure 2.6. Comparaison de vitesses de volatilisation du cadmium calculées par l'expression (2.25) avec les mesures expérimentales de GAUTHIER et coll. [2007]

Dans les OM, la concentration du cadmium est assez faible (entre 5 et 15 ppm selon CHANDLER et coll. [1997] et entre 2 et 22 ppm selon DURLAK et coll. [1997]). Pour nos calculs, nous avons pris la concentration initiale en Cd dans les OM égale à 15 ppm. Or, les mesures de GAUTHIER et coll. [2007] sont réalisées pour des concentrations comprises entre 170 et 850 ppm, c'est-à-dire bien supérieures. Nous sommes donc conscients d'utiliser dans

nos calculs une relation empirique en dehors de son domaine d'établissement, mais ce sont aujourd'hui les seules données de ce type de la littérature.

Une autre remarque doit être faite ici. En assimilant la vitesse de volatilisation expérimentale à la vitesse de la réaction de volatilisation proprement dite dans notre modèle, nous avons supposé implicitement que les cinétiques mesurées étaient bien les cinétiques "chimiques", sans influence des phénomènes de transport. Nous vérifierons ce point à posteriori lors de l'interprétation des résultats.

Dans le modèle des temps caractéristiques, on utilise la variable avancement de volatilisation (X) plutôt que le titre massique (w).

$$X = 1 - \frac{m_{m.l.}}{m_{m.l.,0}} = 1 - \frac{w_{m.l.} m_p}{w_{m.l.,0} m_{p,0}} = 1 - \frac{w_{m.l.}}{w_{m.l.,0}} M_s \quad (2.27)$$

avec
$$M_s = \frac{m_p}{m_{p,0}} \quad (2.28)$$

d'où
$$\frac{dX}{dt} = - \frac{M_s}{w_{m.l.,0}} \frac{dw_{m.l.}}{dt} - \frac{w_{m.l.}}{w_{m.l.,0}} \frac{dM_s}{dt} \quad (2.29)$$

En posant $r_{M_s} = \frac{dM_s}{dt}$, (2.30)

on obtient
$$r_{X, \text{ vol. chim}} = \frac{dX}{dt} \Big|_{\text{contrôle par la volatilisation}} = \frac{1}{w_{m.l.,0}} M_s r_{\text{vol}, m.l.}(w_{m.l.}) - \frac{w_{m.l.}}{w_{m.l.,0}} r_{M_s} \quad (2.31)$$

M_s est donnée par les formules (1.56 et 57) et r_{M_s} par

$$r_{M_s} = \frac{r_{sol} G_s}{\rho_{app,0}} \quad (2.32)$$

où r_{sol} est le membre de droite de l'équation de conservation du solide global (eq.1.5).

2.3.4. Rétrécissement de la particule

Le rétrécissement de la particule lors de la disparition (combustion ou gazéification) du carbone résiduel complique la situation car

- il faut tenir compte d'une particule de rayon variable (ce qui a été fait dans les expressions 2.14 de transfert externe et 2.22 de diffusion interne),
- il faut tenir compte de la compétition entre les processus (indépendants) de disparition du carbone résiduel et la volatilisation. Si, par exemple, la disparition du carbone résiduel est extrêmement rapide, le rayon de la particule diminue très vite et des ML se trouvent « libérés » par le solide disparu (ou restent dans les cendres).

Dans le cas du régime "chimique", c'est bien la vitesse de volatilisation qui continue de contrôler la cinétique d'ensemble (les "grains" de ML libérés ne se volatilisent pas instantanément) (figure 2.7).

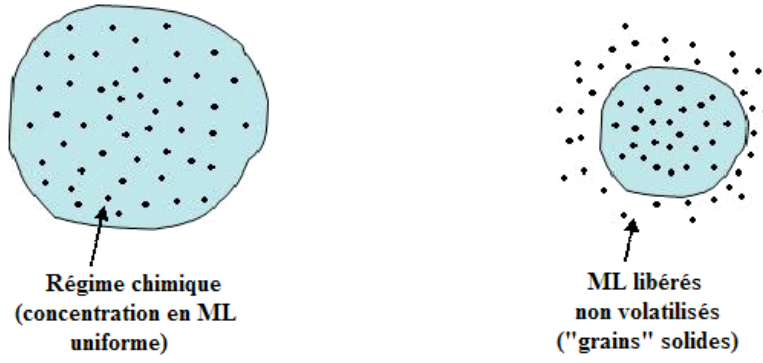


Figure 2.7. Régime chimique avec rétrécissement de la particule

Dans le cas du régime de transfert externe, on a toujours une résistance externe dont la valeur évolue en fonction du rayon de la particule (cf. formule 2.14) (figure 2.8).

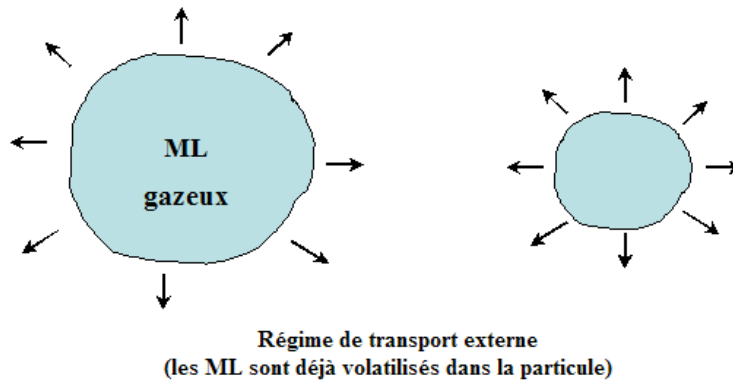


Figure 2.8. Régime de transfert externe avec rétrécissement de la particule

Dans le cas du régime diffusionnel interne, la résistance diffusionnelle disparaît complètement dès lors que $R_p < r_c$ (cf. figures 2.5 et 2.9) R_p étant contrôlé par le rétrécissement dû à la disparition du carbone, r_c étant contrôlé par la volatilisation.

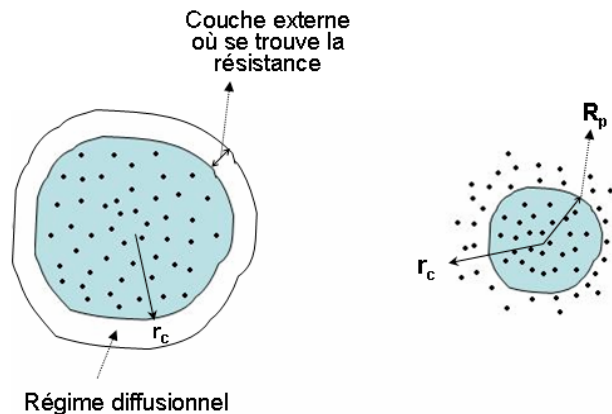


Figure 2.9. Régime diffusionnel interne avec rétrécissement de la particule

Finalement, il suffit donc (outre la prise en compte de R_p variable) de contrôler le signe du crochet $\left[(1 - X)^{-\frac{1}{3}} - \frac{R_{p,0}}{R_p} \right]$ dans (2.22) (régime diffusionnel). S'il devient négatif, il faut considérer que $r_{X, \text{diff. int}} \rightarrow +\infty$ (pas de résistance).

2.3.5. Combinaison des expressions dans le cas général

La loi des temps caractéristiques additifs (2.1) s'écrit donc finalement :

$$\begin{aligned}
 r_{X_{m.l.}}^{-1} = & \underbrace{\left(\frac{M_s r_{vol,m.l.}(w_{m.l.})}{w_{m.l.,0}} - \frac{w_{m.l.}}{w_{m.l.,0}} r_{M_s} \right)^{-1}}_{\text{volatilisation proprement dite}} \\
 & + \underbrace{\frac{w_{m.l.,0} \rho_{p,0} R_{p,0}^2}{3D_{e,m.l.} c_t x_{m.l.,eq} M_{m.l.}} \sup \left[\left(1 - X_{m.l.} \right)^{-\frac{1}{3}} - \frac{R_{p,0}}{R_p}, 0 \right]}_{\text{diffusion intraparticulaire}} \\
 & + \underbrace{\frac{w_{m.l.,0} \rho_{p,0} R_{p,0}^3}{3k_g c_t x_{m.l.,eq} M_{m.l.} R_p^2}}_{\text{transfert externe}}
 \end{aligned} \tag{2.33}$$

L'intégration de la modélisation de la cinétique de largage des ML dans le modèle de lit intervient au travers des équations de conservation d'un ML donné, qui s'écrivent, pour la phase solide et pour la phase gazeuse :

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial x} (\rho_{app} v_s w_{m.l.}) &= -r_{m.l.} \\
 \frac{\partial}{\partial x} (\rho_g v_x y_{m.l.}) + \frac{\partial}{\partial z} (\rho_g v_z y_{m.l.}) &= r_{m.l.}
 \end{aligned} \tag{2.34}$$

où $r_{m.l.}$ est la vitesse volumique de volatilisation globale ($\text{kg s}^{-1} \text{m}_{\text{de lit}}^{-3}$), qu'il faut calculer à partir de $r_{X,m.l.}$. La relation entre ces deux vitesses est la suivante :

$$r_{m.l.} = w_{m.l.,0} \rho_{app,0} r_{X,m.l.} \tag{2.35}$$

2.4. Résultats du modèle métaux lourds

Nous présentons dans cette partie les résultats de la modélisation du comportement du cadmium au sein d'un lit d'OM en combustion. Comme nous l'avons déjà indiqué, en l'absence de données cinétiques de volatilisation des autres métaux lourds (Cr, Zn, Pb...) à différentes températures, les calculs n'ont été effectués que pour le cadmium.

La simulation présentée ci-dessous correspond aux conditions de fonctionnement standard de l'incinération appelé "cas de base" (cf. chapitre 1).

La figure 2.10 synthétise les principaux résultats de cette simulation. La carte de l'avancement global de la volatilisation (figure 2.10-a) montre que le cadmium est totalement volatilisé, sauf au niveau des couches voisines de la grille. Le lieu de la volatilisation (cf. figure 2.10-d) est situé juste au-dessus du front de pyrolyse. La volatilisation est brutale et coïncide avec l'échauffement de la charge. Dans le cas du cadmium, il ne semble pas y avoir de réelle limitation cinétique : dès que la charge s'échauffe suffisamment, le cadmium est volatilisé. Une fraction reste cependant dans le solide, dans les couches juste au-dessus de la

grille, qui restent froides (cf. figure 2.10-b). La vitesse de volatilisation n'y dépasse pas $8 \times 10^{-5} \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-3}$.

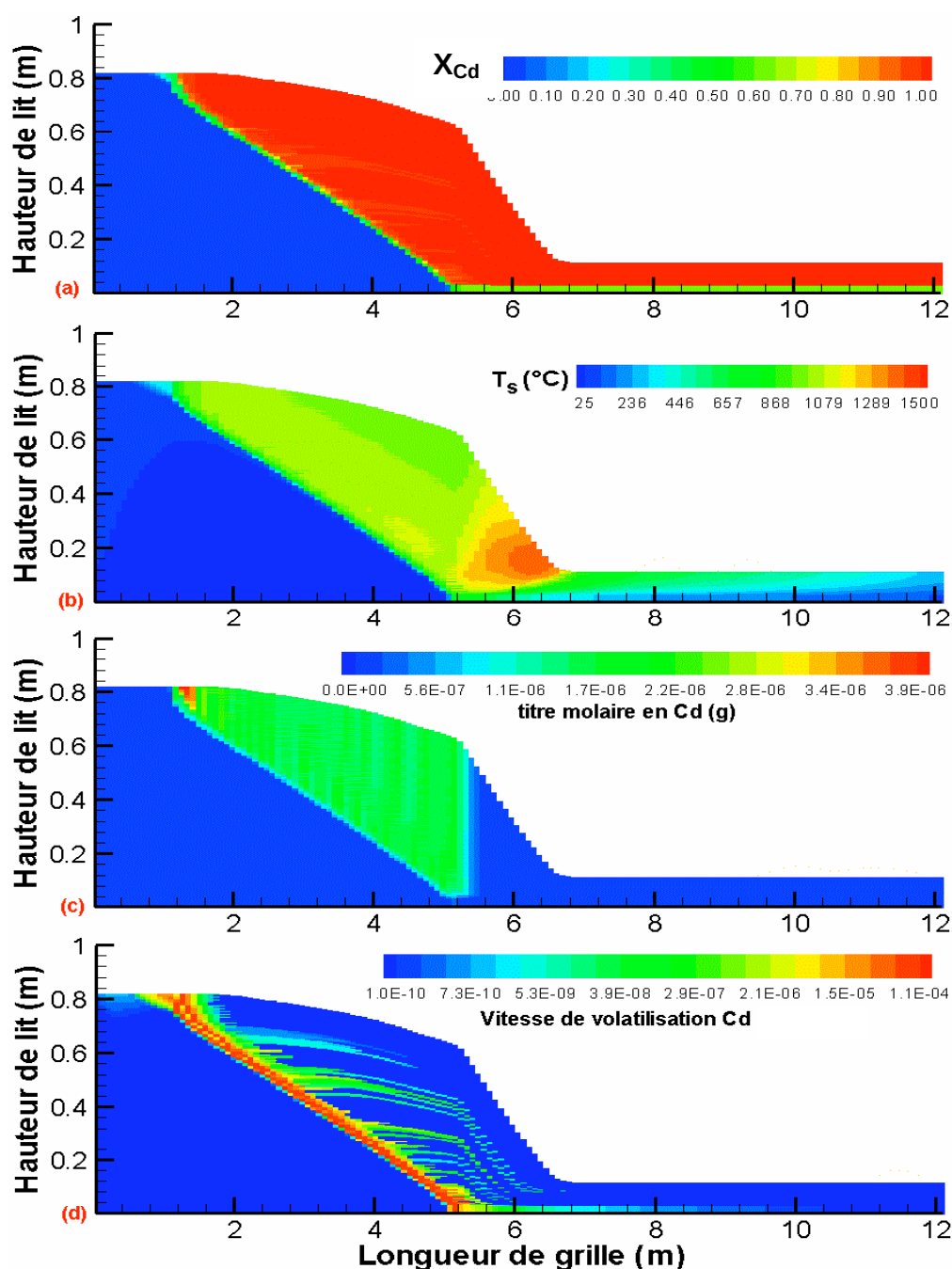


Figure 2.10. Cartes de (a) avancement de volatilisation du Cd ; (b) température du solide, °C ; (c) titre molaire en Cd dans la phase gaz (g) ; et (d) vitesse de volatilisation du Cd, $\text{kg s}^{-1} \text{ m}^{-3}$ en échelle logarithmique.

On retrouve le même résultat sur la figure 2.11, qui montre les titres massiques en cadmium dans le solide, avec une échelle logarithmique. Le titre final est nul pour la majeure partie de la charge et vaut 23 ppm dans les mâchefers proches de la grille (valeur supérieure à la valeur initiale, la masse totale du solide ayant diminué). Le titre massique moyen en Cd à la sortie de la grille est égal à 1,06 ppm. 98,4 % du cadmium initial ont été volatilisés. Ce résultat est conforme aux observations de la littérature. Le cadmium, qui possède une pression de vapeur

saturante élevée, est un élément qui se volatilise très facilement et la majorité du cadmium se retrouve dans les cendres volants [HO et coll., 1995 ; JAKOB et coll., 1995, MENARD et coll., 2006, GAGNEPAIN, 1998, LIU et coll., 2005...]. Concernant le titre dans le solide en sortie de grille, les analyses des mâchefers de l'incinérateur de Strasbourg donnent 0,8 à 3,5 ppm de Cd [TIRU, 1999]. Pour NAKAMURA et coll. [1996], les valeurs sont de 2 à 3 %, tandis que la revue bibliographique de KORZUN et HECK [1990] donne une fourchette plus large, de 1 à 46 ppm de Cd.

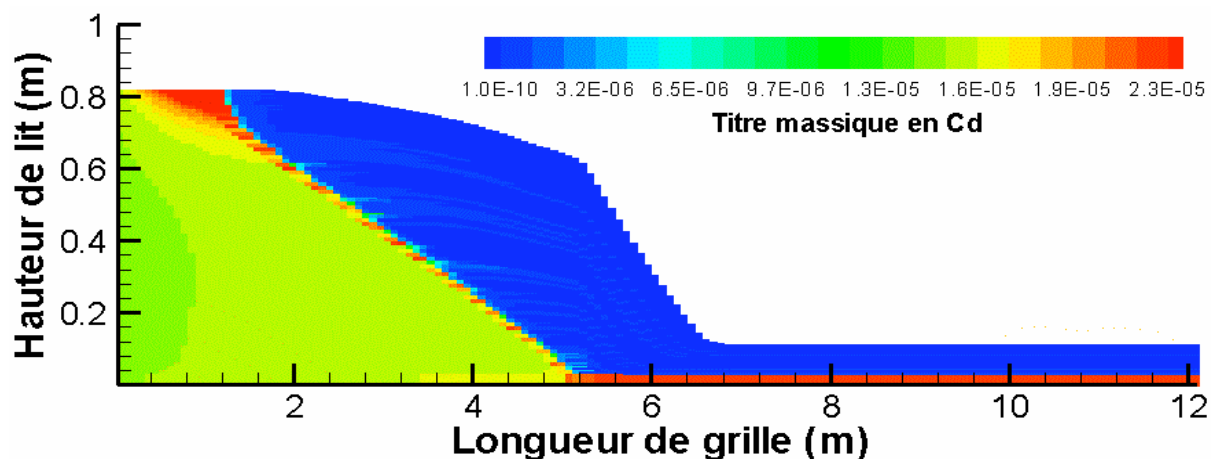


Figure 2.11. Carte des titres massiques en Cd dans le solide

Notre calcul apporte cependant un renseignement supplémentaire : en l'absence de brassage, quasiment tout le cadmium est volatilisé, sauf dans les couches voisines de la grille. Des analyses du solide par tranches permettraient de vérifier cette prédiction du modèle. Enfin, remarquons que la comparaison avec les calculs thermodynamiques (cf. figure 2.2-a) est ici très bonne. La large zone de stabilité de $\text{Cd}_{(g)}$ au-dessus du front de pyrolyse suggérerait une probable volatilisation complète, sauf peut-être au niveau de la grille où cette zone ne faisait qu'affleurer.

Grâce au modèle, nous avons pu en outre calculer et comparer les résistances caractéristiques des trois mécanismes intervenant dans la volatilisation du cadmium (figure 2.12). Ayant montré que la volatilisation avait lieu au niveau du front de pyrolyse (cf. figure 2.10), on constate que dans cette zone, entourée d'un trait blanc sur la figure 2.12, c'est la réaction de volatilisation proprement dite qui est l'étape limitante, sauf en tout début de volatilisation où le transfert externe intervient un peu. Il n'y a pas de limitation par le transport diffusionnel à l'intérieur des particules de déchet (pour des particules poreuses et une diffusion en phase gazeuse, comme considéré dans le modèle). On en déduit aussi indirectement que les cinétiques mesurées à PROMES étaient bien caractéristiques du régime chimique, puisque s'il s'était agi d'un régime diffusionnel ou mixte, les fractions de résistance dues à la volatilisation et à la diffusion interne sur les figures 2.12-a et b auraient alors été du même ordre de grandeur.

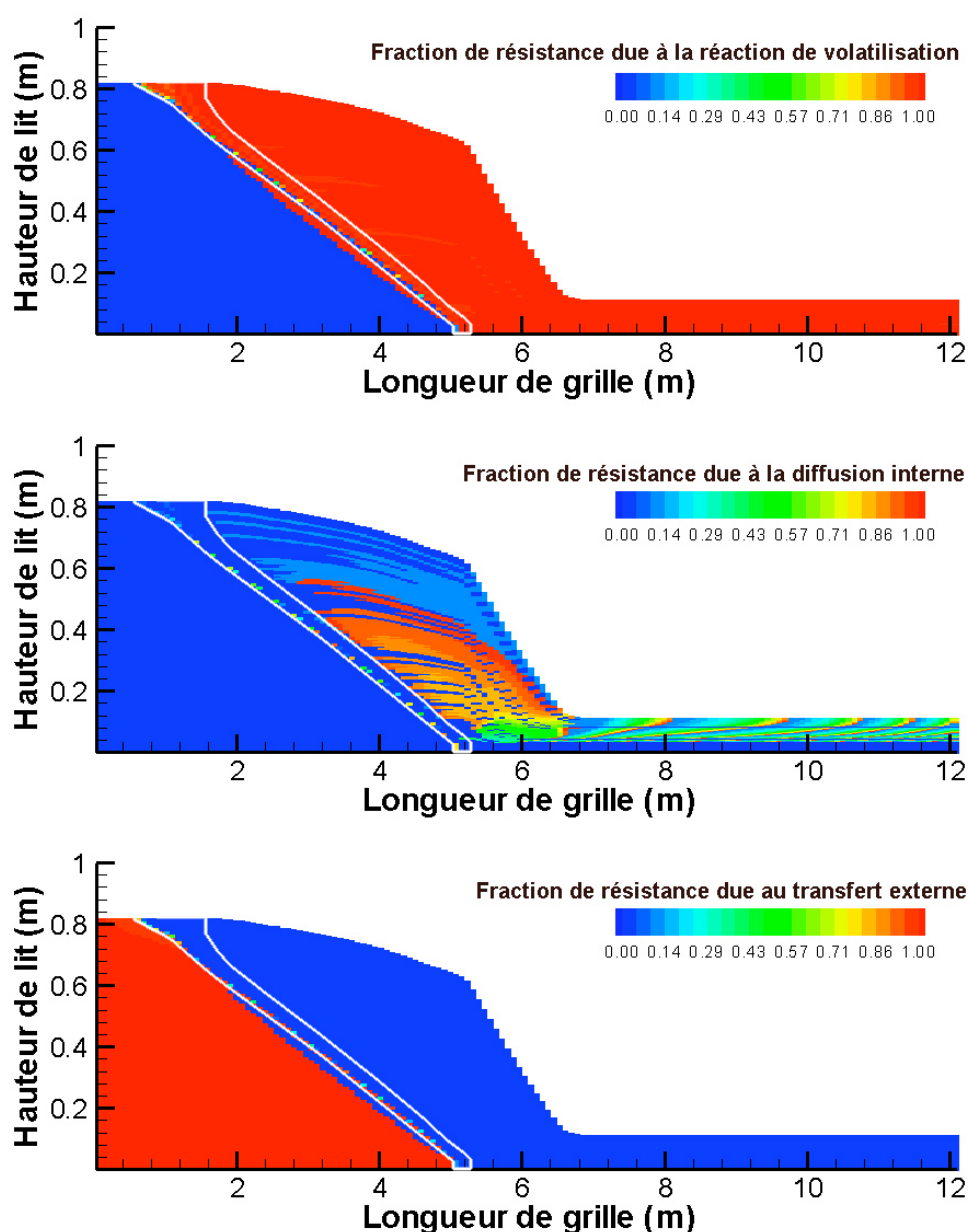


Figure 2.12. Comparaison des trois résistances : (a) résistance due à la réaction de volatilisation, (b) résistance due à la diffusion interne, et (c) résistance due au transfert externe

2.5. Conclusion

Les études thermodynamiques, et notamment l'approche locale développée par MENARD et coll. [2006], ont le grand intérêt de préciser la spéciation des ML dans le lit d'OM en combustion, ainsi que dans le reste de l'incinérateur. Elles permettent aussi d'avoir une idée qualitative de la volatilité des différents métaux. Par contre elles ne peuvent prédire les quantités réellement volatilisées à partir du lit puisque par nature elles ne prennent pas en

compte les limitations cinétiques. Nous avons donc modélisé la cinétique de départ des ML d'un lit d'OM en combustion en intégrant à notre modèle de lit une description cinétique des mécanismes intervenant (transfert externe, transport pas diffusion intraparticulaire, volatilisation proprement dite) en suivant l'approche des temps caractéristiques additifs. La cinétique de la réaction de volatilisation a été tirée des résultats expérimentaux du laboratoire PROMES à Odeillo, obtenus sur des déchets du type OM brûlés en lit fluidisé.

En absence de données expérimentales sur les cinétiques de volatilisation à différentes températures des ML comme Cr, Zn, Pb, etc., nous n'avons simulé que le cas du cadmium.

La zone de volatilisation est étroite et correspond à la zone de combustion des gaz de pyrolyse. La volatilisation est intense : le modèle prédit que presque tout le cadmium est volatilisé du lit. La teneur moyenne en Cd calculée dans les mâchefers est d'environ 1 ppm, en bon accord avec les résultats de la littérature, contre 15 ppm introduits dans les OM. Le cadmium restant dans les mâchefers est concentré dans les couches basses du lit, au contact de la grille.

Les calculs montrent en outre que la cinétique globale de départ du cadmium est contrôlée par la volatilisation proprement dite, sans limitation diffusionnelle intraparticulaire.

A notre connaissance, ce travail représente la première entreprise de modélisation de la cinétique de volatilisation d'un métal lourd lors de l'incinération d'un lit d'OM. Il serait bien sûr souhaitable de le prolonger et de l'approfondir. Traiter le cas d'autres métaux lourds moins volatils, comme le zinc et surtout le plomb, serait du plus grand intérêt pour la maîtrise de leur répartition entre mâchefers et fumées.

3. FORMATION DES NO_x

3.1. Introduction

Les différents processus de combustion ont de tous temps été une source majeure de pollution par les oxydes d'azote. L'importance du contrôle et de la maîtrise des NO_x est aujourd'hui reconnue et partagée. Le niveau atteint par ces émissions nocives pour l'homme et son environnement est d'autant plus élevé que l'industrialisation du globe, ainsi que le parc automobile, sont en forte progression et que l'utilisation de combustibles alternatifs, généralement de moins bonne qualité, tend à aggraver le phénomène.

Les oxydes d'azote regroupent tous les composés de formules du type N_xO_y, avec un degré d'oxydation s'échelonnant de I à V. Mais la très fréquente appellation NO_x est généralement réservée pour désigner NO et/ou NO₂. Dans la littérature scientifique consacré au sujet, on considère les composés NO (monoxyde d'azote), NO₂ (dioxyde d'azote) et N₂O (protoxyde d'azote), qui sont les plus nuisibles pour l'homme et l'environnement. Les oxydes d'azote sont responsables de la formation de l'ozone troposphérique et de la pollution photochimique, ils participent aux pluies acides et à la détérioration de la qualité des ressources en eau. Le protoxyde d'azote est un des gaz à effet de serre contribuant au réchauffement climatique ainsi qu'à la déplétion de la couche d'ozone stratosphérique... Sur la santé humaine, les effets néfastes les plus fréquents sont d'ordre pulmonaire et souvent indirects, par exemple via la formation d'ozone par réaction des NO_x avec les composés organiques volatils au niveau du sol, ou celle de fines particules par réaction avec NH₃ et H₂O.

La formation des NO_x résulte essentiellement de l'oxydation de l'azote de l'air et de l'azote contenu dans les combustibles lors de combustions, qu'elles soient naturelles ou anthropiques (figure 3.1).

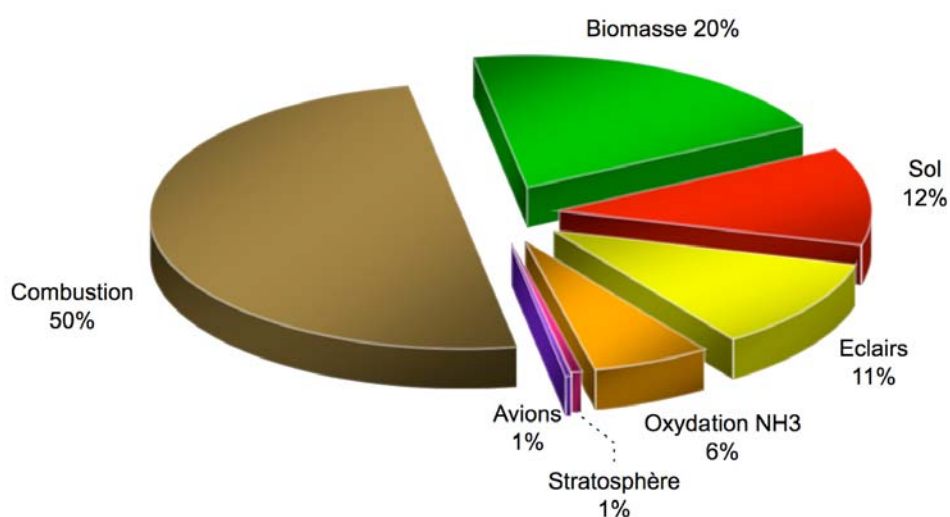


Figure 3.1. Sources d'émissions des NO_x dans le monde en pourcentages
[DELMAS et coll., 1997]

En France, de nombreuses usines d'incinération d'ordures ménagères (UIOM) ont fermé ces dernières années en raison d'émissions de polluants jugées trop importantes. De 292 unités en 1985, on est passé à 213 en 2000, à 123 en 2007. Les rejets de NO_x par les UIOM sont une

question d'actualité pour tous les exploitants d'usine depuis la nouvelle réglementation de 2002. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés à la formation des NO_x dans le cadre de notre modélisation de l'incinération sur grille des OM. Notre objectif à terme est de pouvoir prédire par le calcul les quantités de NO_x émises, notamment en sortie du lit et en sortie de la chambre de post combustion/chaudière, et d'étudier comment des modifications de conditions opératoires pourraient conduire à une réduction de ces émissions.

3.2. Etude bibliographique des processus de formation et de destruction des NO_x

Les études portant sur la combustion du charbon [ABBAS et coll., 1992 et MEREB et WENDT, 1994] montrent que les quantités de N_2O et de NO_2 formées au cours d'une combustion sont généralement négligeables (inférieures à 5% du NO_x total) devant celle de NO . La formation de dioxyde d'azote a tendance à se produire dans les régions de basse température [FIVELAND et WESSEL, 1991], telles que les zones où se mélangent les gaz chauds de combustion avec l'air entrant. Concernant le protoxyde d'azote, plusieurs chercheurs ont établi que sa participation dans les émissions d'une combustion n'est pas significative [HILL et SMOOT, 2000]. En fait, N_2O ne se forme que dans les parties les plus chaudes de la chambre, au niveau des flammes et dans des conditions de forte richesse en oxygène [ABBAS et coll., 1992]. En dehors de ces zones, cette espèce réagit très rapidement avec les radicaux $\text{OH}^\bullet$ et $\text{H}^\bullet$, formés par les processus de combustion, pour donner N_2 . La valeur maximale de N_2O émise représente moins de 2% de celle de NO .

Ainsi les études de formation / destruction de NO_x dans les mécanismes de combustion montrent que les mécanismes prépondérants sont ceux de formation et disparition de NO .

3.2.1. Les mécanismes de formation des NO_x

La modélisation de la formation des NO_x dans les systèmes de combustion est complexe, dans la mesure où elle requiert une description fine des procédés et des phénomènes physiques, faisant appel à la dynamique des fluides, au mélange local, aux transferts thermiques et à la cinétique chimique. Tous ces phénomènes se produisent simultanément et sont intimement couplés, ce qui rend l'étude d'autant plus délicate. Dans le modèle développé ici, nous avons choisi de ne pas représenter la totalité des mécanismes et réactions chimiques mis en œuvre, mécanismes qui font intervenir de nombreux radicaux libres et espèces intermédiaires, mais d'utiliser des réactions globales représentatives des processus ayant lieu au sein de l'incinérateur [HILL et SMOOT, 2000].

Dans les processus de combustion, la formation de NO_x peut être attribuée à quatre schémas réactionnels distincts :

- formation de NO_x thermique, basée sur l'oxydation du diazote de l'air et dominante à haute température ;
- formation de NO_x prompt, provenant de réactions à grande vitesse en présence d'hydrocarbures ;

- formation de NO_x combustible, provenant de l'oxydation de l'azote présent dans le combustible par l'oxygène de l'air ;
- formation de NO_x par l'intermédiaire de N₂O, dans les zones riches en oxygène et à haute pression.

3.2.1.1. NO_x thermique

Processus de formation de NO_x thermique

La formation de NO_x thermique a pour source l'azote présent dans l'air. La réaction est favorisée par les hautes températures et par les fortes concentrations en oxygène. La réaction globale peut être écrite :



La formation de NO résulte d'un ensemble de processus élémentaires fortement dépendants de la température, dit mécanisme de Zeldovich [ZELDOVICH, 1946]. Les différents auteurs s'accordent pour décomposer ce mécanisme en deux étapes : [MALTE et PRATT, 1974 ; SAWYER, 1981] :



Cette description a été améliorée par l'ajout d'une troisième réaction : ce mécanisme est connu sous le nom de "mécanisme de Zeldovich prolongé" [BOWMAN, 1973].



Cinétique de formation de NO_x thermique

Avec ce mécanisme, la vitesse de formation de NO (en mol m⁻³ gaz s⁻¹) est donnée par la formule :

$$r_{NO,th}^* = k_{f1}[O^\bullet][N_2] + k_{f2}[N^\bullet][O_2] + k_{f3}[N^\bullet][OH^\bullet] - k_{r1}[NO][N^\bullet] - k_{r2}[NO][O^\bullet] - k_{r3}[NO][H^\bullet] \quad (3.5)$$

Les constantes des trois réactions précédentes ont été mesurées dans de nombreuses études expérimentales, dont les résultats ont fait l'objet d'examen critiques [cf. HANSON et SALIMIAN, 1984]. Nous donnons ci-dessous les valeurs de ces constantes en (m³ mol⁻¹ s⁻¹), telles qu'évaluées par ces auteurs et utilisées dans notre modèle.

$$\begin{aligned}
k_{f1} &= 1,8 \times 10^8 e^{-38370/T} & k_{r1} &= 3,8 \times 10^7 e^{-425/T} \\
k_{f2} &= 1,8 \times 10^4 e^{-4680/T} & k_{r2} &= 3,81 \times 10^3 e^{-20820/T} \\
k_{f3} &= 7,1 \times 10^7 e^{-450/T} & k_{r3} &= 1,7 \times 10^8 e^{-24560/T}
\end{aligned} \tag{3.6}$$

Dans GARBED-ss, les concentrations en O₂, N₂ et NO sont des variables calculées par des équations de conservation locales. Elles sont donc directement utilisables pour évaluer $r_{NO,th}^*$. Par contre, il est nécessaire de connaître également les concentrations en radicaux N[•], O[•], OH[•] et H[•].

L'hypothèse d'état quasi-stationnaire pour [N[•]]

La vitesse de formation de NO_x thermique est réputée significative seulement à température élevée (au dessus de 1500 °C) parce que la fixation de l'oxygène exige la rupture de la liaison triple de N₂ (énergie de dissociation de 951 kJ mol⁻¹). Cet effet se traduit par une énergie d'activation élevée de la réaction (3.2), qui est l'étape limitante du mécanisme de Zeldovich prolongé.

A l'inverse, l'énergie d'activation pour l'oxydation des atomes d'azote est faible et la réaction est rapide. Quand il y a suffisamment d'oxygène, la vitesse de consommation des atomes d'azote libres peut être considérée égale à celle de leur formation et donc un état quasi-stationnaire est établi. L'AEQS (Approximation de l'Etat Quasi-Stationnaire) permet alors de calculer simplement la concentration molaire [N[•]], et fournit donc une nouvelle formulation de la vitesse de formation de NO, à savoir [HAYHURST et VINCE, 1980] :

$$r_{NO,th}^* = 2k_{f1}[O^{\bullet}][N_2] \frac{\left(1 - \frac{k_{r1}k_{r2}[NO]^2}{k_{f1}[N_2]k_{f2}[O_2]}\right)}{\left(1 + \frac{k_{r1}[NO]}{k_{f2}[O_2] + k_{f3}[OH^{\bullet}]}\right)} \quad (mol\ m^{-3}\ s^{-1}) \tag{3.7}$$

Cette relation souligne d'une part l'importance de la température (via k_{f1}) dans le mécanisme de NO thermique, comme nous l'expliquions précédemment, et celle de la concentration en oxygène d'autre part. Elle met également en évidence le fait que la nature du combustible n'intervient pas dans la vitesse de formation de NO, ou tout du moins pas directement. La nature du combustible aura plutôt des incidences indirectes sur les concentrations en O[•] et OH[•], ainsi que sur la température de flamme. En se basant sur les énergies d'activation, on montre que la vitesse de production de NO_x thermique double pour chaque augmentation en température de 90°C au delà de 1900°C. La vitesse de conversion en NO dépend également du temps de séjour au niveau des zones chaudes, en particulier pour apporter l'énergie nécessaire aux réactions.

Une version plus simple de la relation (3.7) est parfois obtenue en supposant que les concentrations en NO et OH[•] sont très faibles, on a alors :

$$r_{NO,th}^* = 2k_{f1}[O^{\bullet}][N_2] \tag{3.8}$$

Détermination des concentrations en radicaux

La détermination de la vitesse de formation du NO thermique selon la relation (3.7) implique que soient connues les concentrations en radicaux OH[•] et O[•] (en plus des concentrations des espèces stables O₂, NO et N₂).

Les radicaux [O[•]]

D'après DRISCOLL et coll. [1992], une estimation précise de la concentration en radicaux O[•] est indispensable pour la bonne prédiction de NO_x thermique. Pour déterminer la concentration en radicaux O[•], les chercheurs utilisent une des trois approches décrites ci-après : l'approche d'équilibre, l'approche d'équilibre partielle et l'approche de la concentration prédite.

▪ *Méthode 1 : L'approche d'équilibre*

Dans la mesure où la cinétique de formation des NO_x est beaucoup plus lente que la cinétique d'oxydation du combustible, on peut estimer que la majeure partie de NO_x thermique est formée après la combustion. Selon cette approche, on considère alors que les réactions de combustion et de formation de NO_x sont indépendantes et que les réactions de combustion ont atteint leur équilibre quand commence le processus de formation de NO_x.

En utilisant cette approche, le calcul de la vitesse de formation de NO_x thermique est considérablement simplifié. Dans de telles conditions, WESTENBERG [1971] propose l'expression suivante pour le calcul de la concentration en O[•] à l'équilibre :

$$[O^{\bullet}] = 3,97 \times 10^5 T^{-1/2} [O_2]^{1/2} e^{-31090/T} \quad (mol\ m^{-3}) \quad (3.9)$$

Cette loi est valable dans les zones de combustion secondaire, pauvres en combustible, où le CO est oxydé en CO₂ et les atomes d'oxygène sont en équilibre avec les molécules d'O₂ [BOARDMAN et SMOOT, 1988]. Dans les autres cas, cette approche sous-estime la concentration en O[•] [BILGER et BECK, 1975 ; DRAKE et coll., 1987 ; MISSAGHI et coll., 1993].

▪ *Méthode 2 : L'approche d'équilibre partiel*

Cette méthode présente une amélioration sensible [BOARDMAN et SMOOT, 1993] par rapport à la précédente dans la mesure où elle prend en considération des réactions de dissociation et de recombinaison de l'oxygène par collision avec des espèces tierces M, du type :



où M est n'importe quel troisième corps intervenant dans la collision. La concentration en oxygène peut alors être évaluée par la formule suivante [WARNATZ, 1990] :

$$[O^{\bullet}] = 36,64 T^{1/2} [O_2]^{1/2} e^{-27123/T} \quad (mol\ m^{-3}) \quad (3.11)$$

qui conduit à une plus forte concentration en radicaux oxygène que la relation (3.9).

BOARDMAN et SMOOT [1988], proposent une autre expression de la concentration en O[•] considérant un équilibre entre CO, CO₂ et O₂, valable dans les flammes de combustion des hydrocarbures :

$$[O^{\bullet}] = k_{eq} \frac{[O_2][CO]}{[CO_2]} \quad (3.12)$$

- *Méthode 3 : L'approche de la concentration prédite*

Lorsque l'on dispose d'un modèle avancé de cinétique de combustion, la concentration en radicaux $O^\bullet$ peut être simplement un résultat du calcul global.

Les radicaux $[OH^\bullet]$

Trois méthodes sont utilisables pour déterminer la concentration en radicaux $OH^\bullet$: l'exclusion d' $OH^\bullet$, l'approche d'équilibre partiel et l'utilisation de la concentration prédite.

- *Méthode 1 : L'exclusion d' $OH^\bullet$*

Dans cette approche, on fait l'hypothèse que la troisième réaction dans le mécanisme de Zeldovich prolongé (équation 3.4) est négligeable du fait que :

$$k_{f2}[O_2]_{\text{éq}} \gg k_{f3}[OH^\bullet]_{\text{éq}} \quad (3.13)$$

Cette hypothèse est justifiée pour des conditions de faibles concentrations en combustible. Cependant, nous verrons que dans les zones de formation des NO_x dans le lit, les conditions qui prévalent sont plutôt une richesse en combustible avec très peu d'oxygène.

- *Méthode 2 : L'approche d'équilibre partiel*

Dans cette approche, la concentration en $OH^\bullet$ est donnée par [BAULCH et coll., 1992 ; WESTBROOK et DRYER, 1984] :

$$[OH^\bullet] = 2,129 \times 10^2 T^{-0,57} e^{-4595/T} [O^\bullet]^{1/2} [H_2O]^{1/2} \quad (3.14)$$

- *Méthode 3 : L'approche de la concentration en $OH^\bullet$ prédite*

Comme pour $[O^\bullet]$, la concentration en radicaux $OH^\bullet$ peut être calculée dans le cadre d'un modèle cinétique avancé (ex. modèles des flammelettes).

3.2.1.2. NO_x prompt

Il a été constaté que, lors de la combustion des hydrocarbures, le taux de formation de NO_x pouvait excéder celui produit à partir de l'oxydation directe des molécules d'azote de l'air (c'est-à-dire par le mécanisme NO_x thermique).

La présence d'un deuxième mécanisme menant à la formation de NO_x a été identifiée la première fois par FENIMORE [1971] et a été confirmée par d'autres auteurs [MILLER et BOWMAN, 1989 ; KRAMLICH et coll., 1989 ; BOSE et coll., 1988 ; BOWMAN, 1973...]. Ce mécanisme est aujourd'hui connu sous le nom de " NO_x prompt". Son importance est significative dans les conditions de basses températures, de fortes richesses en combustible et dans les zones où les temps de séjour sont courts. Les brûleurs placés en surface de fours, les systèmes de combustion étagés et les turbines à gaz sont des systèmes où de telles conditions peuvent exister [BARNES, 1988]. On peut considérer ce mécanisme comme une combinaison des mécanismes NO_x thermique et NO_x combustible dans la mesure où il implique le diazote moléculaire et où il est néanmoins soumis à des réactions avec des radicaux hydrocarbonés capables d'attaquer la triple liaison. Le mécanisme NO_x prompt est beaucoup moins endothermique que le mécanisme NO_x thermique, et beaucoup plus rapide (d'où l'appellation de *prompt*).

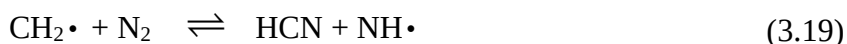
Ce mécanisme est actuellement reconnu ne contribuer que légèrement aux émissions d'oxydes d'azote dans les problèmes de combustion. Néanmoins, avec les nouvelles technologies de réduction de NO_x employées par l'industrie, son importance relative pourrait augmenter.

Processus de formation de NO_x prompt

Nous présentons ici le mécanisme de formation de NO_x prompt simplifié qui est le plus souvent mentionné dans la littérature. Parmi l'ensemble des réactions mises en jeu, on retient le schéma réactionnel suivant [MORLEY, 1976] :



De nombreuses espèces résultant de la décomposition thermique du combustible participent à la formation de NO prompt (comme CH[•], CH₂[•], C[•], C₂H[•]...), mais la contribution majeure vient des radicaux CH[•] (réaction 3.15) et CH₂[•] selon la réaction :



Les produits de ces réactions peuvent éventuellement mener en outre à la formation d'amines et de composés cyanurés qui réagissent plus tard pour former NO par des réactions semblables à celles qui se produisent dans l'oxydation de l'azote du combustible (cf. figure 3.2 plus loin).

Facteurs influençant la formation de NO_x prompt

Comme le mécanisme prompt est initié par un hydrocarbure, il est évidemment plus important dans les flammes riches en combustible que dans les flammes pauvres en combustible [SAWYER, 1981]. Globalement, la formation de NO_x prompt est proportionnelle au nombre d'atomes de carbone présents par unité de volume, et ceci quel que soit le type d'hydrocarbure mis en jeu.

Un autre paramètre important qui détermine la concentration en radicaux hydrocarbonés est la richesse du mélange qui est définie comme le quotient du rapport réel combustible/air au rapport stoechiométrique combustible/air pour une oxydation complète. Avec la croissance de la richesse, la production du NO prompt augmente dans un premier temps, passe par un maximum, puis diminue finalement à cause du défaut en oxygène.

Cinétique du mécanisme NO_x prompt

La réaction (3.15) faisant intervenir le radical CH[•] semble être la réaction principale. En effet les études de SCHEFER et coll. [1991] comparant la position du pic de NO_x dans la distribution de la probabilité de densité des espèces avec celle du pic de CH[•] ont montré qu'il existait une étroite corrélation entre les deux. Ceci suggère donc qu'à la base des flammes, la majorité des NO_x formés sont des NO_x prompts produits par la réaction (3.16). En supposant donc que la réaction (3.15) contrôle la vitesse de formation des NO_x prompts, on a :

$$r_{\text{NO},pr}^* = k_0 [\text{CH}^\bullet] [\text{N}_2] \quad (3.20)$$

Pour être utilisable, cette relation nécessite de connaître la constante cinétique et, surtout, la concentration en radicaux $\text{CH}^\bullet$. Celle-ci ne peut qu'être déduite d'un modèle complet de combustion des hydrocarbures (qui d'ailleurs décrirait les 5 réactions présentées et non pas seulement la première), coûteux en temps de calcul et donc inadapté à notre cas. Une alternative est d'utiliser une loi cinétique empirique globale, telle que celle proposée par DE SOETE [1975] :

$$r_{\text{NO},pr}^* = k_{pr} [\text{O}_2]^a [\text{N}_2] [\text{combustible}] e^{-E/RT} \quad (3.21)$$

Pour les flammes C_2H_4 (éthylène) - air, cet auteur donne les valeurs :

$$\begin{aligned} k_{pr} &= 1,2 \times 10^7 (RT / p)^{a+1} \\ E &= 251151 \text{ J mol}^{-1} \end{aligned} \quad (3.22)$$

La vitesse donnée par l'expression 3.21 a été confrontée aux résultats expérimentaux de BACHMAIER et coll. [1973] pour différents types de mélanges et différents types de combustibles. Cette confrontation a permis de montrer l'influence du type de combustible et de corriger l'expression de DE SOETE [1975] par un terme correctif f_c basé sur le nombre d'atomes de carbone du combustible et le facteur de richesse du mélange ϕ . La vitesse de formation de NO prompt devient :

$$r_{\text{NO},pr}^* = f_c k_{pr} [\text{O}_2]^a [\text{N}_2] [\text{combustible}] e^{-E/RT} \quad (3.23)$$

avec,

$$f_c = 4,75 + 0,0819n - 23,2\phi + 32\phi^2 - 12,2\phi^3 \quad (3.24)$$

Cette expression a été obtenue pour des combustibles aliphatiques du type alcane $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ et des richesses comprises entre 0,6 et 1,6.

L'ordre a de réaction par rapport à la concentration en oxygène ne dépend d'après DE SOETE [1975] que de la fraction molaire en oxygène du gaz :

$$a = \left\{ \begin{array}{ll} 1,0 & x_{\text{O}_2} \leq 4,1 \times 10^{-3} \\ -3,95 - 0,9 \ln x_{\text{O}_2} & 4,1 \times 10^{-3} \leq x_{\text{O}_2} \leq 1,11 \times 10^{-2} \\ -0,35 - 0,1 \ln x_{\text{O}_2} & 1,11 \times 10^{-2} \leq x_{\text{O}_2} \leq 0,03 \\ 0 & 0,03 \leq x_{\text{O}_2} \end{array} \right\} \quad (3.25)$$

3.2.1.3. NO_x combustible

Les NO_x combustibles sont formés à partir de l'azote contenu dans le combustible. L'azote du combustible est une source particulièrement importante des émissions d'oxyde d'azote pour le fioul lourd et le charbon, qui contiennent typiquement des fractions massiques en azote de 0,3 à 2%, et dans des conditions de température modérée. Le tableau 3.1 récapitule l'énergie de liaison de l'atome N dans différentes structures moléculaires. Cette énergie ne dépasse en général pas 630 kJ/mol, alors qu'elle atteint 951 kJ/mol pour le N_2 moléculaire. Les NO_x issus des combustibles doivent donc se former plus facilement que ceux issus du diazote.

Tableau 3.1. Energie des différentes liaisons avec l'azote [KERR, 2000]

Liaison	ΔH (kJ mol ⁻¹)
H-H	388
H-N	314
C-N	300
C=N	614
C $\equiv$ N	890
N=O	628
NC-CN	609
H-CN	505
H-NO	205
N-N	163
N=N	418
N $\equiv$ N	951

Ce résultat confirme donc, au moins partiellement, le fait communément admis par différents chercheurs que, pour des températures inférieures à 1250°C, les oxydes d'azote ont pour source principale l'azote constitutif du combustible. Les expériences menées par SORUM [2001], par exemple, ont ainsi montré que, dans ces conditions et pour un milieu réactionnel dont la teneur en oxygène est de 12%, NO est formé à 95% à partir de l'azote du combustible.

Le degré de conversion de l'azote du combustible en NO_x dépend des caractéristiques locales de combustion et de la concentration initiale des composés azotés. La décomposition thermique des composés azotés dans la zone de réaction donne des radicaux et espèces tels que HCN, NH₃, N[•], CN[•] et NH[•], qui peuvent être convertis en NO_x. Les radicaux libres ci-dessus sont impliqués dans deux groupes de réactions compétitives [MILLER & FISK, 1987] :

- l'un conduisant à la formation de NO_x à partir de ces espèces azotées réagissant avec diverses espèces oxydées,
- l'autre conduisant à la formation du diazote moléculaire par réaction de ces espèces azotées avec NO lui-même.

Bien que le chemin menant à la formation et la destruction de NO_x combustible ne soit pas toujours complètement identifié, les différents travaux semblent converger sur le modèle simplifié suivant :

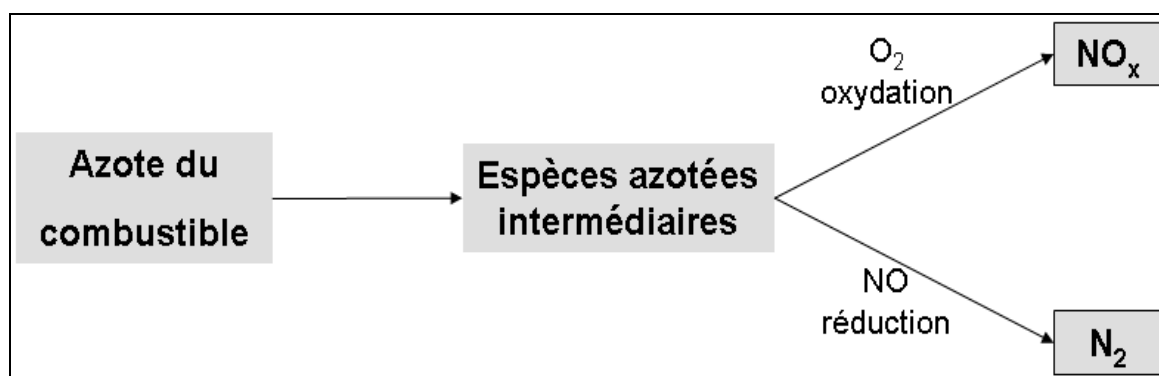


Figure 3.2. Formation de NO_x combustible par les intermédiaires azotées selon HILL et coll. [1984]

Les travaux de HOUSER et coll. [1980] ont montré que lorsque l'azote du combustible est présent sous formes aromatique ou cyclique l'espèce intermédiaire principalement produite est HCN. En revanche, lorsque l'azote du combustible est présent sous forme d'amines aliphatiques, l'ammoniac NH_3 devient le principal produit de la dévolatilisation.

Outre la compétition de réactions conduisant à la formation de NO et de N_2 dans l'ensemble du processus conduisant au NO combustible, il faut encore établir des distinctions selon la nature des combustibles. Avec un combustible gazeux, seules des réactions homogènes sont mises en jeu, alors que des réactions hétérogènes supplémentaires interviennent pour un combustible solide. Les OM appartenant à cette dernière catégorie, nous limitons la suite de cette étude bibliographique au cas des combustibles solides.

Mécanismes de formation dans le cas des solides

Dans le cas où le combustible se présente sous la forme de charbon ou d'autres types de solides carbonés sujets à dévolatilisation, on suppose que l'azote du combustible se répartit lors de la dévolatilisation entre les matières volatiles et le résidu carboné (*char* en anglais, ou carbone résiduel). Puisqu'il n'y a aucune raison de supposer que l'azote est distribué également entre les volatils et le carbone résiduel, la fraction d'azote dans les volatils et le carbone résiduel doit être connue.

L'azote présent dans les matières volatiles va évoluer comme l'azote des combustibles gazeux (cf. figure 3.2). Par contre, l'azote du carbone résiduel, lors de la combustion ou de la gazéification ultérieure de celui-ci pourra, soit former directement NO, principalement comme produit de désorption des atomes de C oxydés [LOCKWOOD et ROMO-MILLARES, 1992], soit être émis sous forme de HCN ou NH_3 qui seront ensuite partiellement convertis en NO [SMOOT et SMITH, 1985] (cf. aussi WENDT [1980] pour l'ensemble de ces mécanismes). Ceci donne au total, suivant qu'on considère HCN ou NH_3 comme intermédiaire, 4 chemins réactionnels, schématisés ci-dessous (figures 3.3 à 3.6).

Outre le comportement de l'azote du résidu carboné, ces schémas diffèrent des schémas NO_x combustibles gazeux par la présence de la réaction hétérogène notée (3), qui est en fait une destruction possible d'une partie de NO formé, par réduction à la surface des particules carbonées.

Ces modèles sont des simplifications de l'ensemble du processus intervenant dans la formation du NO_x combustible. D'une part, l'azote du carbone résiduel peut vraisemblablement donner naissance à NO à la fois directement et à la fois via HCN ou NH_3 . Notons à ce propos que les schémas 2 et 4 tendent à favoriser la production d'émissions de NO_x par rapport aux schémas 1 et 3.

D'autre part, HCN et NH_3 peuvent être formés ensemble. C'est notamment le cas à haute température quand le combustible est solide dans une chambre de combustion à lit fluidisé [NELSON et coll., 1992]. En ce qui concerne la répartition, le charbon de bas rang (lignite) produit 10 fois plus de NH_3 que de HCN, tandis que le charbon de haut rang (bitumeux) produit seulement du HCN [NARUSE et coll., 1996]. Les études de WINTER et coll. [1996] ont montré que pour le charbon bitumeux, un rapport HCN/ NH_3 de 9/1 donne de meilleures prévisions des émissions de NO_x comparé aux calculs impliquant une seule espèce intermédiaire (HCN ou NH_3). LIU et GIBBS [2001] travaillant sur la biomasse (copeaux en bois de pin) ont, pour leur part, suggéré un rapport HCN/ NH_3 de 1/9, valeur due d'après eux à l'âge plus jeune du combustible.

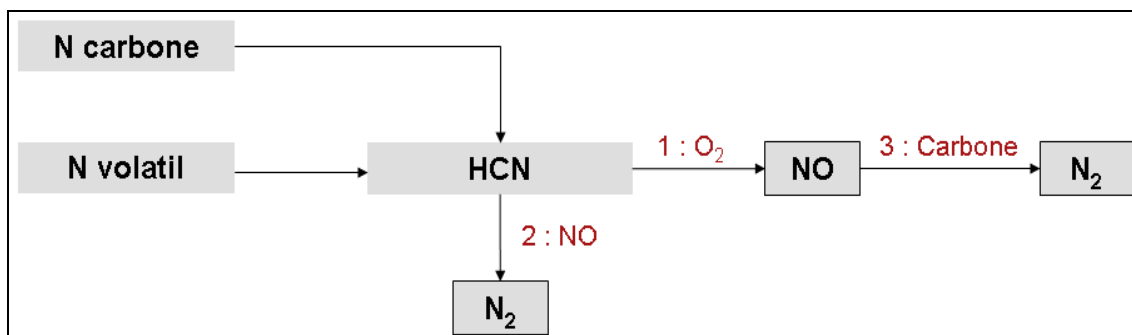


Figure 3.3. Schéma n° 1 : formation du NO_x combustible avec l'intermédiaire HCN selon SMOOT et SMITH, 1985

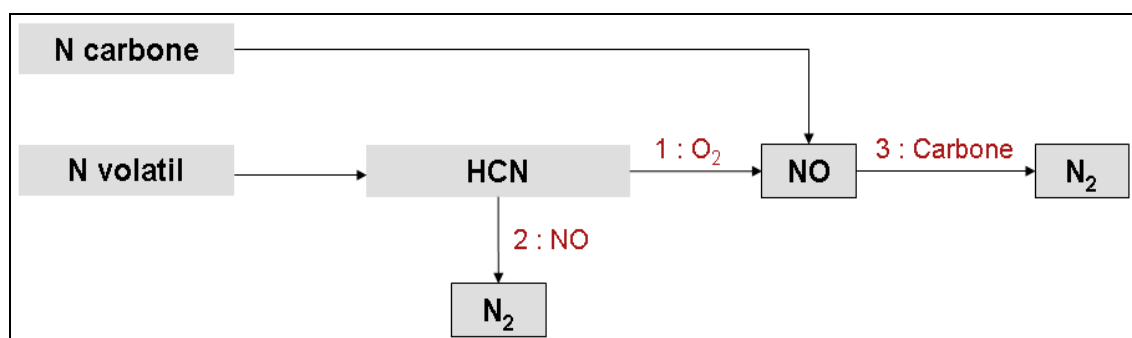


Figure 3.4. Schéma n° 2 : formation du NO_x combustible avec l'intermédiaire HCN selon LOCKWOOD et ROMO-MILLARES [1992]

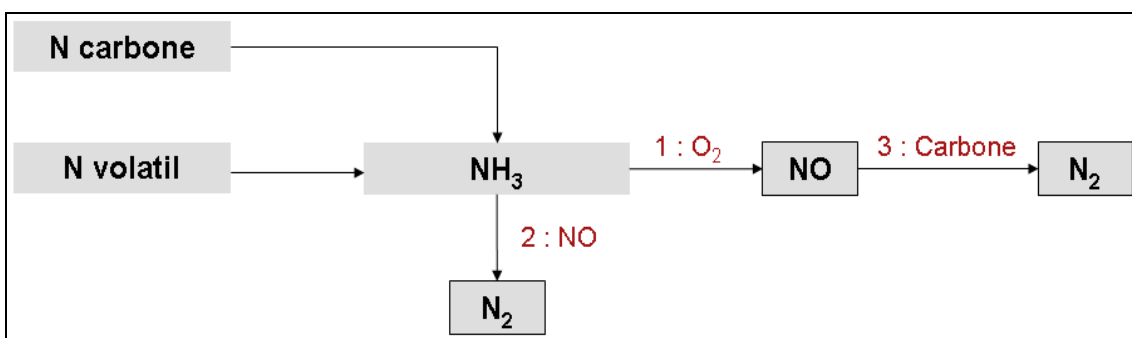


Figure 3.5. Schéma n° 3 : formation du NO_x combustible avec l'intermédiaire NH_3 selon SMOOT et SMITH [1985]

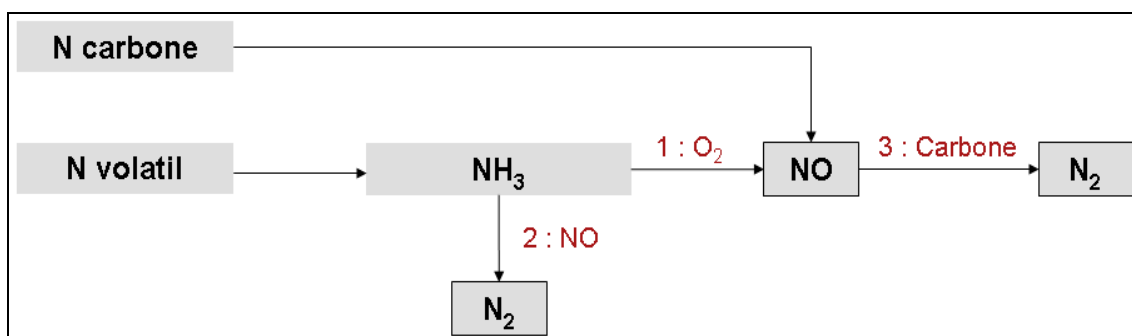


Figure 3.6. Schéma n° 4 : formation du NO_x combustible avec l'intermédiaire NH_3 selon LOCKWOOD et ROMO-MILLARES [1992]

Cinétiques des réactions

Volatilisation en HCN, NH₃ et NO

Peu de travaux sont disponibles pour déterminer la vitesse de ces réactions. Dans le cas, certes différent, d'un combustible gazeux, on considère en général que la vitesse de formation de HCN (ou bien NH₃) est simplement proportionnelle à la vitesse de combustion et à la teneur en azote du combustible. Par analogie, dans le cas des OM l'approche la plus simple qui nous a paru néanmoins réaliste est sans doute de considérer que HCN, NH₃ et NO sont dégagés comme matières volatiles à une vitesse proportionnelle à la vitesse de pyrolyse globale après avoir estimé, d'une part, la fraction de matières volatiles et, d'autre part, une répartition à priori entre HCN, NH₃ et NO.

Formation de NO à partir du résidu carboné

Après pyrolyse, une partie de l'azote du combustible est restée dans le résidu carboné. Lorsque ensuite celui-ci est consommé (combustion ou gazéification par H₂O ou CO₂), l'azote est libéré sous forme de NO [LOCKWOOD et ROMO-MILLARES, 1992 ; MEREB et WENDT, 1994] ou bien sous forme d'un intermédiaire HCN ou NH₃. En l'absence d'informations spécifiques, nous avons retenu dans le cas des OM une formation directe de NO, à une vitesse proportionnelle à la teneur en azote du résidu carboné et à la vitesse de la réaction hétérogène considérée (oxydation ou gazéification).

Consommation de HCN et NH₃

Les vitesses des 4 réactions homogènes d'oxydation (notées 1) de NH₃ et HCN en NO par O₂ et de réduction (notées 2) de NO en N₂ par NH₃ et HCN ont été précisées par DE SOETE [1975] :

$$r_{HCN-1}^* = k_{HCN-1} x_{HCN} x_{O_2}^a e^{-E_{HCN-1}/RT} \quad (3.26)$$

$$r_{HCN-2}^* = k_{HCN-2} x_{HCN} x_{NO} e^{-E_{HCN-2}/RT} \quad (3.27)$$

$$r_{NH_3-1}^* = k_{NH_3-1} x_{NH_3} x_{O_2}^a e^{-E_{NH_3-1}/RT} \quad (3.28)$$

$$r_{NH_3-2}^* = k_{NH_3-2} x_{NH_3} x_{NO} e^{-E_{NH_3-2}/RT} \quad (3.29)$$

où les vitesses sont en s⁻¹. L'ordre de la réaction par rapport à l'oxygène, a , est déterminé comme indiqué dans l'équation (3.25). Les constantes de vitesses et les énergies d'activation sont récapitulées dans le tableau 3.2.

Réduction de NO_x sur la surface des particules carbonées

LEVY et coll. [1981] ont exprimé la vitesse de réduction de NO à la surface de particules carbonées par la loi :

$$r_{surf,NO,réd,C}^* = 230 e^{-142737/RT_m} p_{NO} \quad (3.30)$$

où $r_{surf,NO,réd,C}^*$ est la vitesse de réduction de NO par unité de surface de particule carbonée ($mol\ m^{-2}\ s^{-1}$) et p_{NO} est la pression partielle de NO (atm).

Comme pour toute réaction hétérogène, la vitesse de réduction de NO dépend aussi de la surface interne des particules de carbone résiduel [SHIMIZU et coll., 1992]. Si l'on considère un régime chimique et que l'ensemble de la surface des pores du solide est accessible aux

molécules de NO, l'aire de la surface réactionnelle sera donc l'aire totale du solide, que l'on peut mesurer par exemple par la méthode BET [BRUNAUER, EMMET et TELLER, 1938].

Tableau 3.2. Constantes cinétiques du mécanisme NO_x combustible

Réaction	Référence	k	E (J mol ⁻¹)
$HCN + O_2 \rightarrow NO + \dots$	DE SOETE [1975]	$1,0 \times 10^{10}$	280 452
$HCN + NO \rightarrow N_2 + \dots$	DE SOETE [1975]	$3,0 \times 10^{12}$	251 151
$NH_3 + O_2 \rightarrow NO + \dots$	DE SOETE [1975]	$4,0 \times 10^6$	133 947
	MITCHELL et TARBELL [1982]	$\frac{3,48 \times 10^{20}}{1 + 7 \times 10^{-6} \exp(2110/T)}$	50 300
$NH_3 + NO \rightarrow N_2 + \dots$	DE SOETE [1975]	$1,80 \times 10^8$	113 018
	BOSE [1988]	$1,92 \times 10^4$	94 100
	MITCHELL et TARBELL [1982]	$6,22 \times 10^{14}$	230 100

Composition en azote des OM et des produits de pyrolyse

La teneur en azote des OM peut s'élever jusqu'à 4% massiques [JOKELA et RINTALA, 2003]. Celle des charbons est de l'ordre de 1% massique [PALMER et SEERY, 1973] selon le type du charbon. IGONI et coll. [2007] ont analysé la teneur en azote des OM selon les différents constituants (tableau 3.3).

Tableau 3.3. Teneur en azote des différents constituants des OM [IGONI et coll., 2007]

Constituant d'OM	Teneur en azote (% massique sur sec)
Putrescibles	2,3
Bois, feuilles	1,2
Papier	0,6
Plastiques	-
Textiles/caoutchouc/cuir	5,4

ROGAUME [2001] a montré que les espèces intermédiaires résultant de la pyrolyse du combustible à prendre en compte dans le mécanisme du NO_x combustible sont HCN, NH₃ et NO. Ses résultats expérimentaux concernant la répartition des espèces azotées dans les gaz de pyrolyse pour différents types de déchets sont présentés tableau 3.4. Pour un type de déchet donné, la première ligne de chaque partie du tableau montre la masse en mg de chaque espèce produite lors de la pyrolyse de 1 g de déchet à 1000°C. La deuxième ligne indique le pourcentage de l'azote initial libéré sous la forme de chacune des espèces intermédiaires : NO, HCN et NH₃. Dans le cas du bois, par exemple, compte tenu de la teneur initiale en azote (0,2%), les quantités de toutes les espèces azotées sont très petites. L'analyse de l'ensemble

des trois composés NO, HCN et NH₃ a permis à ROGAUME de retrouver 80% de l'azote constitutif du bois. Les 20% de l'azote restant dans le bois ne sont pas pyrolysés et se retrouvent au niveau du carbone résiduel. Selon GLASS et WENDT [1982] et SONG et BARTOK [1982], jusqu'à 50% de l'azote du combustible peut rester dans le carbone résiduel après la dévolatilisation. WANG et THOMAS [1992] ont trouvé que la fraction d'azote du combustible restant dans le carbone résiduel était une fonction de la taille des particules. Le polyamide ayant une teneur en azote de 12%, son apport en espèces azotées issues de la pyrolyse est très important. MAPPERLY et SEWELL [1973] ont obtenu une valeur de 105 mg g⁻¹ de HCN (au lieu de 124 ici) à la même température de 1000°C. Enfin, la teneur en azote dans le mélange synthétique proche des OM est de 0,3% (sur sec) et 0,2% (sur humide). Dans tous les cas, le produit principal est HCN.

Tableau 3.4. Emissions de produits azotés lors de la pyrolyse de divers déchets
[ROGAUME, 2001]

	NO	HCN	NH ₃
Pyrolyse du bois à 1000°C - Teneur en azote = 0,2% massique (sec)			
mg g ⁻¹ de bois	0,78	1,7	0,4
% N	18	45	17
Pyrolyse du carton à 1000°C - Teneur en azote = 0,2% massique (sec)			
mg g ⁻¹ de carton	0,36	0,67	0,19
% N	8	17	8
Pyrolyse du polyamide à 1000°C - Teneur en azote = 12% massique (sec)			
mg g ⁻¹ de polyamide	0	124	14
% N	0	54	10
Pyrolyse d'un mélange synthétique (ressemblant aux OM) à 1000°C - Teneur en azote = 0,3% massique (sec)			
mg g ⁻¹ de mélange	0,38	4,5	0,66
% N	3,5	44	10

3.2.1.4. NO_x formé à partir de l'intermédiaire N₂O

MALTE et PRATT [1974] ont été les premiers à proposer un mécanisme de formation de NO_x à partir de l'azote moléculaire (N₂) par l'intermédiaire du protoxyde d'azote (N₂O). Dans le domaine de la combustion, de nombreux auteurs [BARLOW et coll., 2000 ; CORREA, 1992 ; GLARBORG et coll., 1994 ; STEELE et coll., 1995; et TABACCO et coll., 2002] se sont intéressés à ce mécanisme. Dans les conditions les plus favorables, qui sont des pressions élevées et une grande richesse en oxygène, ce mécanisme peut contribuer jusqu'à 90% à la formation du NO_x pendant la combustion. Ceci le rend particulièrement important dans des équipements comme les turbines à gaz et les moteurs à explosion. Puisque ces dispositifs fonctionnent à des températures de plus en plus basses pour empêcher la formation de NO_x par le mécanisme thermique, l'importance relative du mécanisme par l'intermédiaire N₂O augmente. Il a été observé qu'environ 30% du NO_x formé dans ces systèmes peut être attribué au mécanisme avec l'intermédiaire N₂O [CORREA, 1992].

Ce mécanisme avec l'intermédiaire N₂O peut également être important dans les systèmes opérant sans flammes. En mode sans flammes, le combustible et l'oxygène sont dilués avec des gaz inertes de telle manière que les réactions de combustion et le dégagement de chaleur associé ont lieu dans une zone diffuse. Par conséquent, des pics élevés de température sont évités, ce qui défavorise la formation du NO_x thermique. La bibliographie suggère que le mécanisme avec l'intermédiaire N₂O contribue à environ 90% des NO_x formés en mode sans flammes, et que le reste peut être attribué au mécanisme de NO_x prompt.

La forme la plus simple du mécanisme [MALTE et PRATT, 1974] tient compte de deux réactions élémentaires réversibles :



Puisque la première réaction implique un troisième corps (M), le mécanisme est favorisé par des pressions élevées et, comme les deux réactions impliquent le radical O[•], il est également favorisé par des conditions de richesse en oxygène.

D'après l'équation (3.32), la vitesse de formation de NO_x par le mécanisme de l'intermédiaire N₂O est :

$$r_{\text{NO}, \text{proto}}^* = 2 \left(k_{f,2} [\text{N}_2\text{O}] [\text{O}^\bullet] - k_{r,2} [\text{NO}]^2 \right) \quad (3.33)$$

Son calcul nécessite donc de connaître les concentrations [O[•]] et [N₂O]. Pour déterminer [O[•]] on retient l'approche de l'équilibre partiel décrite § 3.1.4 (équation 3.10). Pour [N₂O] on suppose l'approximation de l'état quasi-stationnaire vérifiée, ce qui se traduit par :

$$[\text{N}_2\text{O}] = \frac{k_{f,1} [\text{N}_2] [\text{O}^\bullet] [\text{M}] + k_{r,2} [\text{NO}]^2}{k_{r,1} [\text{M}] + k_{f,2} [\text{O}^\bullet]} \quad (3.34)$$

Le système d'équations (3.33) et (3.34) peut être résolu pour calculer la vitesse de formation de NO_x quand les concentrations de N₂, O₂, et M, les constantes cinétiques des réactions (3.31) et (3.32), et la constante d'équilibre de l'équation (3.10) sont connues.

Pour une vitesse $r_{\text{NO}, \text{proto}}^*$ exprimée en mol m⁻³ s⁻¹, on a les valeurs suivantes des constantes cinétiques [MALTE et PRATT, 1974] :

$$\begin{aligned}
k_{f,1} &= 4,44 \times 10^{32} T^{-8,358} e^{-28234/T} \quad (\text{m}^6 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-2}) \\
k_{f,2} &= 2,90 \times 10^7 e^{-11651/T} \quad (\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}) \\
k_{r,1} &= 2,00 \times 10^8 e^{-28234/T} \quad (\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}) \\
k_{r,2} &= 1,45 \times 10^{-29} T^{9,259} e^{-11651/T} \quad (\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1})
\end{aligned} \tag{3.35}$$

3.2.1.5. La réduction des NO_x par recombustion

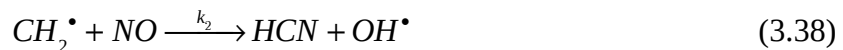
Une méthode utilisée industriellement pour réduire les émissions de NO_x consiste à injecter une quantité appropriée de combustible gazeux (souvent du CH₄, du NH₃, et parfois des fumées de combustion...) dans une zone de combustion à haute température (1000-1050°C) en aval du foyer afin de créer une zone en léger défaut d'air et donc une atmosphère réductrice : c'est la recombustion. Ce phénomène se produit aussi naturellement dans les zones riches en combustible au sein d'un lit de combustion, zone où les radicaux CH_i• réduisent les NO_x en N₂. L'efficacité du processus de recombustion dépend de nombreux paramètres comme la stœchiométrie et le brassage des gaz dans la zone de recombustion [KOLB et coll., 1988]... Dans la littérature, on trouve deux approches du mécanisme de recombustion des NO_x.

L'approche de réduction instantanée

L'équation bilan de ce mécanisme de réduction est la suivante :



Grâce à une étude systématique en utilisant le logiciel CHEMKIN et en considérant 254 réactions élémentaires, CHEN et coll. [1996], ont déterminé les trois équations dominantes du mécanisme :



La vitesse de destruction de NO due à la recombustion est alors donnée par :

$$r_{NO, recomb}^* = k_1 [CH^\bullet] [NO] + k_2 [CH_2^\bullet] [NO] + k_3 [CH_3^\bullet] [NO] \tag{3.40}$$

Les constantes de vitesse de ces trois réactions (en mol m⁻³ s⁻¹) sont issues du travail de BOWMAN [1991] :

$$\begin{aligned}
k_1 &= 1,0 \times 10^8 \\
k_2 &= 1,4 \times 10^6 e^{-550/T} \\
k_3 &= 2,0 \times 10^5
\end{aligned} \tag{3.41}$$

Dans cette approche, l'évaluation de la vitesse de recombustion est conditionnée par la connaissance des concentrations en radicaux hydrocarbures CH•, CH₂• et CH₃•. Sans modèle de combustion couplé, il n'est pas possible d'accéder directement à ces concentrations ; il faut donc avoir recours à d'autres méthodes, comme celle présentée ci-dessous.

L'approche d'équilibre partiel

L'approche d'équilibre partiel a été employée par DE SOETE [1975], LEUNG et LINDSTED [1995], KANDAMBY et coll. [1996] et PERERA et coll. [1997]. En supposant que le combustible impliqué dans la recombustion soit le méthane, les vitesses de formation de HCN et de disparition de NO s'expriment par [LEUNG et LINDSTED, 1995] :

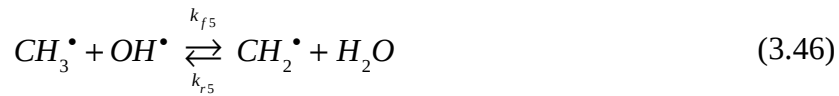
$$r_{\text{HCN, recomb}}^* = A(k_a\chi_1 + k_b\chi_1^2)[CH_4][NO] \quad (3.42)$$

$$r_{\text{NO, recomb}}^* = A(k_a\chi_1 + k_b\chi_1^2 + k_c\chi_1^3\chi_2)[CH_4][NO] \quad (3.43)$$

avec :

$$\chi_1 = \frac{[H^\bullet]}{[H_2]}; \chi_2 = \frac{[OH^\bullet]}{[H_2O]} \quad (3.44)$$

L'intérêt de cette approche est de permettre un calcul complet de la vitesse de recombustion. Son principal inconvénient est de faire appel, comme nous allons le voir, à de nombreuses hypothèses dont la validité n'est pas facile à juger, notamment hors du cas des flammes de diffusion d'hydrocarbures [KANDAMBY et coll., 1996] pour lequel elle a été développée. En premier lieu, un coefficient correcteur $A=4 \times 10^{-4}$ a été introduit pour que les vitesses simulent au mieux un ensemble de résultats expérimentaux [FLUENT, 2007]. On suppose ensuite que l'ensemble des réactions suivantes est en équilibre partiel :



Les constantes de vitesses peuvent alors être calculées comme :

$$k_a = k_1 \frac{k_{f,4}k_{f,5}}{k_{r,4}k_{r,5}} \quad (3.49)$$

$$k_b = k_2 \frac{k_{f,4}k_{f,5}k_{f,6}}{k_{r,4}k_{r,5}k_{r,6}} \quad (3.50)$$

$$k_c = k_3 \frac{k_{f,4}k_{f,5}k_{f,6}k_{f,7}}{k_{r,4}k_{r,5}k_{r,6}k_{r,7}} \quad (3.51)$$

De plus, on suppose que $\chi_1=1$, parce que la concentration en radicaux $H^\bullet$ dans la zone post-flamme d'une flamme de la diffusion d'hydrocarbures a été observée être du même ordre de grandeur que $[H_2]$. Finalement, la concentration en radicaux $OH^\bullet$ est estimée en considérant l'équilibre suivant :



Par conséquent, on a alors :

$$\chi_2 = \frac{k_{r,8}}{k_{f,8}} \quad (3.53)$$

avec [d'après LEUNG et LINDSTED, 1995]

$$\begin{aligned} k_{f,8} &= 1,02 \times 10^5 T^{1,60} e^{-13802/RT} \\ k_{r,8} &= 4,52 \times 10^5 T^{1,60} e^{-80815/RT} \end{aligned} \quad (3.54)$$

Les valeurs des constantes de vitesse k_a , k_b et k_c pour différent types de combustibles équivalents, exprimées sous la forme $AT^b e^{-E/RT}$, sont données dans le tableau 3.5 [LEUNG et LINDSTED, 1995]. Toutes les constantes de vitesse sont en $m^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et les énergies d'activation E en $J \text{ mol}^{-1}$.

Tableau 3.5. Constantes de vitesse de réactions pour des combustibles de recombustion [LEUNG et LINDSTED, 1995]

		CH ₄	CH ₃ •	CH ₂ •	CH•
k_a	A	$5,30 \times 10^9$	$0,37 \times 10^9$	$0,23 \times 10^7$	0,0
	b	-1,54	-1,54	-1,54	0,0
	E	27977	27977	27977	0,0
k_b	A	$3,31 \times 10^{13}$	$0,23 \times 10^{13}$	$0,14 \times 10^{11}$	$0,63 \times 10^8$
	b	-3,33	-3,33	-3,33	-3,33
	E	15090	15090	15090	15090
k_c	A	$3,06 \times 10^{11}$	$0,21 \times 10^{11}$	$0,13 \times 10^9$	$0,58 \times 10^6$
	b	-2,64	-2,64	-2,64	-2,64
	E	77077	77077	77077	77077

3.3. Le sous-modèle NO_x

Le sous-modèle NO_x est intégré dans le modèle de lit sur grille en régime permanent, GARBED-ss. Avant de présenter les équations choisies pour représenter les différents mécanismes décrits précédemment, nous allons dans un premier temps présenter les hypothèses ainsi que le choix de représentation utilisée.

3.3.1. Représentation et hypothèses du modèle

Du fait que les concentrations en gaz NO_x sont négligeables par rapport à celles des autres espèces gazeuses, les réactions de formation et de destruction de NO_x peuvent être découplées des processus de combustion principaux. Par ailleurs, les cinétiques de formation de NO_x sont lentes par rapport aux vitesses d'oxydation des espèces gazeuses combustibles. Ainsi, la formation et la destruction de NO_x sont-elles souvent calculées en *post-traitement*, c'est-à-dire en supposant connues les valeurs des températures, titres des autres espèces gazeuses, pression, conditions d'écoulement, etc. Cela est justifié du fait que les espèces polluantes traces n'ont pas d'influence sur la structure de flamme qui est plutôt contrôlée par des réactions rapides d'oxydation de combustible. En outre, les calculs de résolution d'un système d'équations d'oxydation d'un combustible durent typiquement 10 fois plus longtemps que les calculs du sous-modèle NO_x [HILL & SMOOT, 2000]. C'est cette méthode que nous avons retenue pour modéliser la formation/destruction de NO_x dans un lit d'OM en combustion.

Dans le sous-modèle NO_x , les espèces azotées prises en compte sont NO , espèce majoritaire, mais nous avons également dû introduire un calcul des concentrations en HCN , NH_3 et N_2O , ces espèces jouant un rôle dans la formation/destruction de NO comme cela a été montré dans la partie bibliographique. Pour calculer les concentrations des espèces azotées considérées, nous résolvons les équations de transport correspondantes. Nous employons à cet effet la même méthode numérique que pour le calcul principal, mais après convergence de celui-ci. Les espèces azotées (hormis N_2) ne sont donc pas incluses dans les bilans de matière et d'énergie. Le sous-modèle NO_x intégré au modèle de combustion du lit d'OM, se résume donc pour l'essentiel aux équations de bilan suivantes :

$$\frac{\partial}{\partial x}(\rho_g v_x y_i) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho_g v_z y_i) = S_i; \quad i = \text{NO}, \text{HCN et NH}_3 \quad (3.55)$$

où S_i est la source nette de l'espèce i (en $\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-3}$ de lit) par l'ensemble des réactions qui en produisent ou en consomment. Toute la difficulté porte alors sur le calcul de ces termes sources, cœur du modèle NO_x et objet de la partie suivante.

Au vu des résultats de la bibliographie, nous avons choisi de modéliser les réactions de formation et de destruction des NO_x par des réactions globales simplifiées – les mécanismes de formation pris en compte étant les mécanismes thermique, prompt, combustible et par l'intermédiaire du protoxyde d'azote ; les mécanismes de réduction considérés étant la réduction des NO_x en phase homogène par les radicaux $\text{CH}_i^\bullet$ et en phase hétérogène par le carbone résiduel.

3.3.2. Equations du modèle

3.3.2.1. NO_x thermique

La vitesse de formation de NO_x thermique est obtenue dans notre modèle grâce à la relation (3.7) décrivant le mécanisme de Zeldovich prolongé :

$$r_{\text{NO},th}^* = 2k_{f1}[\text{O}^\bullet][\text{N}_2] \frac{\left(1 - \frac{k_{r1}k_{r2}[\text{NO}]^2}{k_{f1}[\text{N}_2]k_{f2}[\text{O}_2]}\right)}{\left(1 + \frac{k_{r1}[\text{NO}]}{k_{f2}[\text{O}_2] + k_{f3}[\text{OH}^\bullet]}\right)} \quad (\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}) \quad (3.7)$$

avec

$$\begin{aligned} k_{f1} &= 1,8 \times 10^8 e^{-38370/T} & k_{r1} &= 3,8 \times 10^7 e^{-425/T} \\ k_{f2} &= 1,8 \times 10^4 e^{-4680/T} & k_{r2} &= 3,81 \times 10^3 e^{-20820/T} \\ k_{f3} &= 7,1 \times 10^7 e^{-450/T} & k_{r3} &= 1,7 \times 10^8 e^{-24560/T} \end{aligned} \quad (3.6)$$

Les concentrations en radicaux $O^\bullet$ et $OH^\bullet$ sont données par :

$$[O^\bullet] = 36,64 T^{1/2} [O_2]^{1/2} e^{-27123/T} \quad (mol\ m^{-3}) \quad (3.11)$$

$$[OH^\bullet] = 2,129 \times 10^2 T^{-0,57} e^{-4595/T} [O^\bullet]^{1/2} [H_2O]^{1/2} \quad (3.14)$$

3.3.2.2. NO_x prompt

La vitesse de formation de NO_x prompt est calculée dans notre modèle grâce à la relation

$$r_{NO,pr}^* = k_{pr} [O_2]^a [N_2] [combustible] e^{-E/RT} \quad (3.21)$$

le combustible étant le méthane et k_{pr} et E étant tirées du travail de DE SOETE [1975], équation (3.22) :

$$\begin{aligned} k_{pr} &= 1,2 \times 10^7 (RT / p)^{a+1} \\ E &= 251151\ J\ mol^{-1} \end{aligned} \quad (3.22)$$

L'ordre de réaction par rapport à oxygène, a , est calculé selon la relation (3.25) :

$$a = \left\{ \begin{array}{ll} 1,0 & x_{O_2} \leq 4,1 \times 10^{-3} \\ -3,95 - 0,9 \ln x_{O_2} & 4,1 \times 10^{-3} \leq x_{O_2} \leq 1,11 \times 10^{-2} \\ -0,35 - 0,1 \ln x_{O_2} & 1,11 \times 10^{-2} \leq x_{O_2} \leq 0,03 \\ 0 & 0,03 \leq x_{O_2} \end{array} \right\} \quad (3.25)$$

3.3.2.3. NO_x combustible

Conformément aux données de ROGAUME [2001] (cf. tableau 3.4), la teneur initiale en azote dans les OM est prise égale à 0,3 % massique sur sec et nous considérons dans notre modèle que :

- 58 % de l'azote initialement présent dans les OM sont volatils. Cet azote se retrouve dans le gaz lors de la pyrolyse de la charge d'OM sous les formes HCN, NH_3 et NO. La répartition de ces espèces azotées, calculée à partir du tableau 3.4, est celle indiquée sur le tableau 3.6. Les vitesses de volatilisation sont calculées comme

$$r_{pyro,i} = \alpha_i r_{pyro} \quad (3.56)$$

avec $i = HCN, NH_3$ et NO.

- 42 % de l'azote initialement contenu dans les OM sont liés au carbone résiduel. Cette fraction d'azote est libérée sous forme de NO [LOCKWOOD et ROMO-MILLARES, 1992 ;

MEREB et WENDT, 1994] lors de la gazéification et de l'oxydation du carbone résiduel, à la vitesse :

$$w_{N-C} \left(r_{comb,C} + r_{gaz,H_2O} + r_{gaz,CO_2} \right)$$

Le titre massique en azote du carbone résiduel est calculé à partir des données du tableau 3.4 et en supposant que 1 kg de matière pyrolysable donne 177 g de carbone résiduel [MENARD, 2003]. On obtient

$$w_{N-C} = 0,016$$

Tableau 3.6. Répartitions des espèces azotées produites lors de la pyrolyse

<i>i</i>	α_i , g de <i>i</i> /kg de matière pyrolysée	mol de <i>i</i> /kg de matière pyrolysée
HCN	5,60	0,207
NH ₃	0,82	0,048
NO	0,47	0,016

Le schéma global de la formation et de la réduction du NO_x combustible retenu dans notre modèle est illustré par la figure 3.7. Chacun des composés (HCN, NH₃ et NO) issus du combustible solide peut ensuite être transformé par les réactions homogènes et hétérogènes indiquées sur la figure. Les vitesses des réactions homogènes d'oxydation (1) et de réduction (2) de HCN et NH₃ sont récapitulées dans le tableau 3.7.

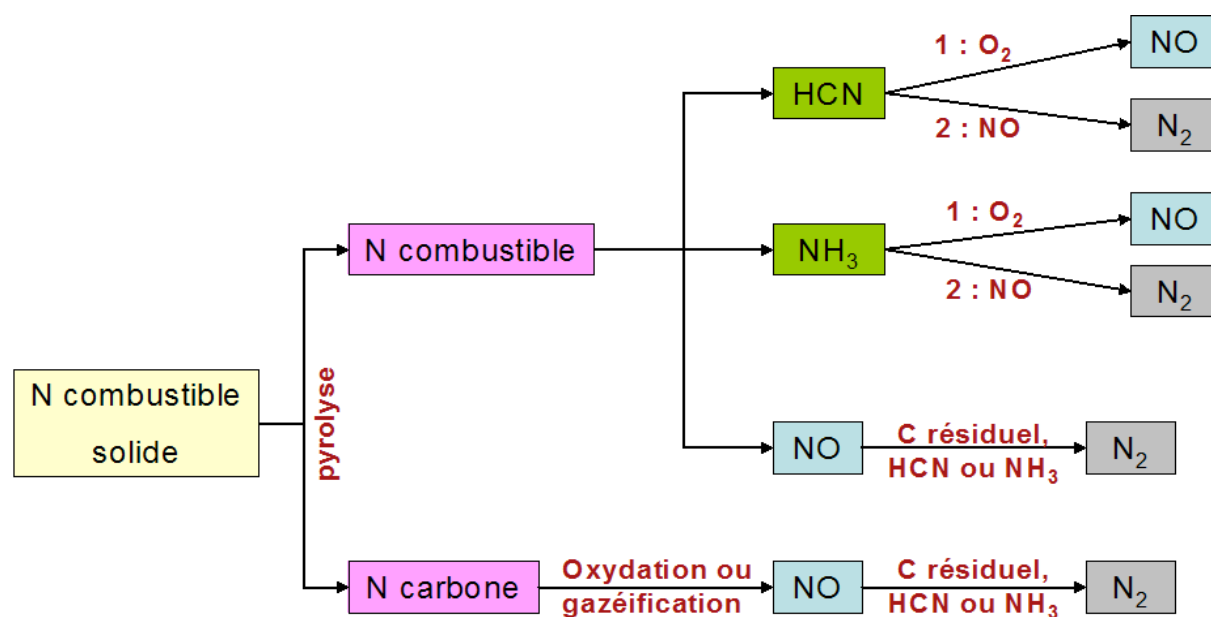


Figure 3.7. Le schéma de la formation de NO_x combustible

Notons ici que la réduction de NO par le carbone résiduel qui figure sur ce schéma implique bien sûr le monoxyde d'azote formé par l'ensemble des mécanismes, et pas seulement par le mécanisme NO_x combustible.

Au total, la vitesse nette de formation de NO par le mécanisme NO_x combustible, hors réduction par carbone résiduel, s'écrit :

$$r_{NO,comb} = \alpha_{NO} r_{pyro} + \varepsilon_l M_{NO} \left(r_{HCN-1}^* - r_{HCN-2}^* + r_{NH_3-1}^* - r_{NH_3-2}^* \right) + w_{N-C} \left(r_{comb,C} + r_{gaz,H_2O} + r_{gaz,CO_2} \right) \quad (3.57)$$

Tableau 3.7. Vitesse des réactions impliquant NH_3 et HCN [DE SOETE, 1975]

Intermédiaire	Vitesse [$mol\ m^{-3}\ s^{-1}$]	Equation
HCN	$r_{HCN-1}^* = 1,0 \times 10^{10} x_{HCN} x_{O_2}^a e^{-280452/RT_g}$	(3.58)
	$r_{HCN-2}^* = 3,0 \times 10^{12} x_{HCN} x_{NO} e^{-251151/RT_g}$	(3.59)
NH_3	$r_{NH_3-1}^* = 4,0 \times 10^6 x_{NH_3} x_{O_2}^a e^{-133947/RT_g}$	(3.60)
	$r_{NH_3-2}^* = 1,8 \times 10^8 x_{NH_3} x_{NO} e^{-113018/RT_g}$	(3.61)

3.3.2.4. NO_x formé par l'intermédiaire de N_2O

La vitesse de formation de NO_x par le mécanisme de l'intermédiaire N_2O est :

$$r_{NO,proto}^* = 2 \left(k_{f,2} [N_2O] [O^\bullet] - k_{r,2} [NO]^2 \right) \quad (3.33)$$

avec :

$$[O^\bullet] = 36,64 T^{1/2} [O_2]^{1/2} e^{-27123/T} \quad (mol\ m^{-3}) \quad (3.11)$$

$$[N_2O] = \frac{k_{f,1} [N_2] [O^\bullet] [M] + k_{r,2} [NO]^2}{k_{r,1} [M] + k_{f,2} [O^\bullet]} \quad (3.34)$$

et selon MALTE et PRATT [1974],

$$\begin{aligned} k_{f,1} &= 4,44 \times 10^{32} T^{-8,358} e^{-28234/T} \quad (m^6\ mol^{-2}\ s^{-2}) \\ k_{f,2} &= 2,90 \times 10^7 e^{-11651/T} \quad (m^3\ mol^{-1}\ s^{-1}) \\ k_{r,1} &= 2,00 \times 10^8 e^{-28234/T} \quad (m^3\ mol^{-1}\ s^{-1}) \\ k_{r,2} &= 1,45 \times 10^{-29} T^{9,259} e^{-11651/T} \quad (m^3\ mol^{-1}\ s^{-1}) \end{aligned} \quad (3.35)$$

où

$$[M] = \sum_{\substack{i: \text{espèce gazeuse} \\ \text{sauf } N_2, NO, N_2O}} [i] \quad (3.62)$$

3.3.2.5. Réduction par le carbone résiduel

La vitesse surfacique de la réduction de NO par le carbone résiduel est calculée selon [LEVY et coll. 1981] :

$$r_{surf,NO,réd,C}^* = 230e^{-142737/RT_m} p_{NO} \quad (3.30)$$

La vitesse volumique (en $\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-3}_{\text{lit}}$) de cette même réaction s'en déduit :

$$r_{NO,réd,C} = a_{BET} \rho_{C,app} M_{NO} r_{surf,NO,réd,C}^* \quad (3.63)$$

où $\rho_{C,app}$ est la concentration massique apparente en carbone résiduel dans le lit (kg m^{-3}) et a_{BET} est l'aire BET ($\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$). En première approximation, nous l'avons prise égale à celle du charbon, soit $25000 \text{ m}^2 \text{kg}^{-1}$, valeur sans doute trop élevée pour les OM. Par conséquent, les vitesses de réduction seront probablement surestimées et il faudra en tenir compte lors de l'interprétation des résultats.

3.3.2.6. Réduction par recombustion

Nous avons retenu le schéma décrit dans le paragraphe §3.2.1.5.2 pour modéliser la réduction des NO_x par les radicaux CH_i^* . Nous avons adapté l'approche d'équilibre partiel en supposant que le combustible est le méthane.

$$r_{HCN, recomb}^* = A(k_a + k_b)[CH_4][NO] \quad (3.64)$$

$$r_{NO, recomb}^* = A(k_a + k_b + k_c \chi_2)[CH_4][NO] \quad (3.65)$$

avec :

$$\begin{aligned} A &= 4 \times 10^{-4} \\ k_a &= 5,3 \times 10^9 T_g^{-1,54} e^{-27977/RT_g} \\ k_b &= 3,31 \times 10^9 T_g^{-3,33} e^{-15090/RT_g} \\ k_c &= 3,06 \times 10^{11} T_g^{-2,64} e^{-77077/RT_g} \end{aligned} \quad (3.66)$$

selon LEUNG et LINDSTED [1995].

3.3.3. Equations de transport

Après cet inventaire des vitesses de production et consommation des espèces azotées, le sous-modèle NO_x est constitué des équations de bilan suivantes :

$$\frac{\partial}{\partial x}(\rho_g v_x y_i) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho_g v_z y_i) = S_i; \quad i = NO, HCN \text{ et } NH_3 \quad (3.55)$$

Les termes sources doivent être exprimés en $\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-3}_{\text{de lit}}$, ce qui donne :

$$S_{NO} = \varepsilon_l M_{NO} (r_{NO,th}^* + r_{NO,pr}^* + r_{NO,proto}^* - r_{NO,recomb}^*) + r_{NO,comb} - r_{NO,réd,C} \quad (3.67)$$

$$S_{HCN} = \alpha_{HCN} r_{pyro} - \varepsilon_l M_{HCN} (r_{HCN-1}^* + r_{HCN-2}^* - r_{HCN,recomb}^*) \quad (3.68)$$

$$S_{NH_3} = \alpha_{NH_3} r_{pyro} - \varepsilon_l M_{NH_3} (r_{NH_3-1}^* + r_{NH_3-2}^*) \quad (3.69)$$

La concentration en N_2O est, quant à elle, calculée directement à partir de l'équation (3.34)

3.4. Résultats de la modélisation de la formation et destruction de NO_x dans le lit d'ordures ménagères

Nous présentons dans les paragraphes qui suivent les résultats obtenus à l'aide du sous-modèle NO_x intégré dans GARBED-ss. Tous les calculs de ce chapitre ont été effectués dans les conditions du “cas de base” présentées au Chapitre 1. Les contributions de chacun des mécanismes sont analysées séparément, avant de discuter les résultats du modèle NO_x dans son ensemble.

3.4.1. Mécanisme NO_x thermique

La figure 3.8 présente la carte calculée des vitesses de formation de NO_x thermique juxtaposée à la carte des températures du gaz. L'échelle de la carte de température du gaz est linéaire alors que celle de la vitesse de NO_x thermique est logarithmique pour une meilleure visualisation. Les vitesses de formation de NO_x , sur cette figure comme sur les suivantes, sont en $\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-1}$ de largeur de grille.

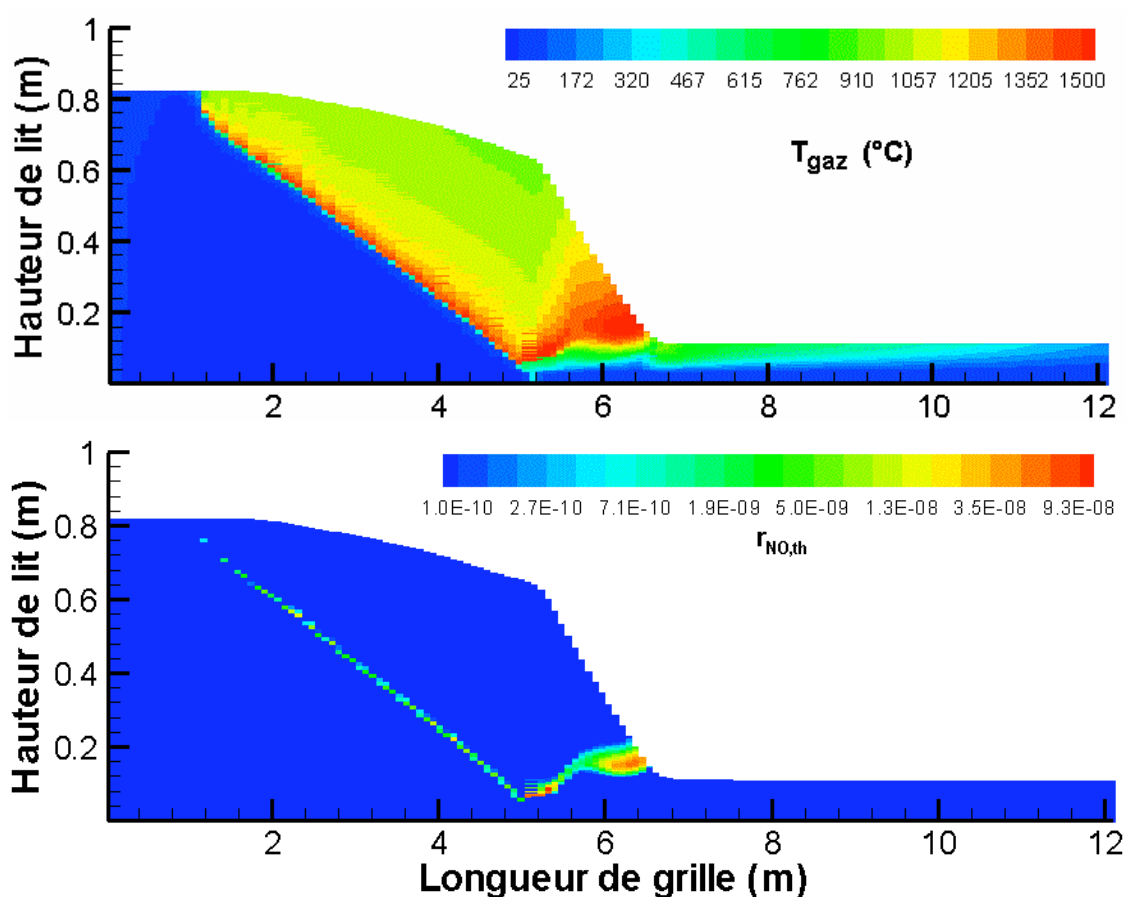


Figure 3.8. Vitesse de formation de NO_x par le mécanisme thermique et sa dépendance avec la température

On constate sur la figure 3.8 qu'il n'y a aucune formation de NO_x dans la zone humide du lit. La formation de NO_x thermique commence en aval du front de pyrolyse, dans la zone d'oxydation des gaz combustibles issus de la pyrolyse. La formation de NO_x thermique la plus importante est néanmoins observée dans la zone d'oxydation du carbone résiduel, qui est la zone la plus chaude du lit. Comme attendu, le mécanisme de formation de NO_x “thermique” dépend effectivement fortement de la température.

La vitesse maximale observée, même dans les zones de haute température ($\sim 1500^\circ\text{C}$), reste faible (de l'ordre de $10^{-8} \text{ mol m}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Ce constat s'explique par le fait qu'aux températures inférieures à 1550°C et dans les zones riches en combustible (CH_4 , H_2 , ...) la concentration en atomes $\text{O}^\bullet$ est très faible [PALMER et SEERY, 1973 ; WENDT, 1980 ; HAYHURST et VINCE, 1980]. Elle l'est d'autant plus dans le cas présent que la concentration en dioxygène lui-même est très faible dans les zones concernées.

3.4.2. Mécanisme NO_x prompt

Les résultats concernant la formation de NO_x par le mécanisme prompt dans les mêmes conditions de calculs sont présentés sur la figure 3.9.

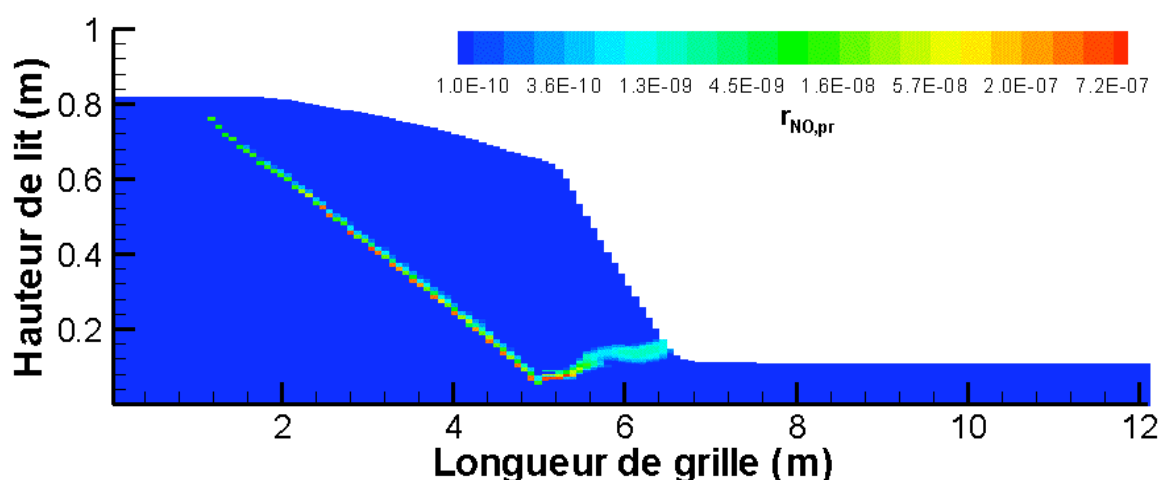


Figure 3.9. Vitesse de formation de NO_x par le mécanisme prompt

Ce mécanisme est réputé significatif dans les zones riches en combustibles et ceci est bien observé sur cette figure. La formation de NO_x prompt ne commence qu'en aval du front de pyrolyse où le combustible (CH_4) est disponible abondamment. Le maximum de NO_x prompt est formé sur ce front (cf. couleurs rouge et orange). Les vitesses maximales observées sont presque d'un ordre de grandeur supérieures à celles obtenues par le mécanisme NO_x thermique.

3.4.3. Mécanisme NO_x combustible

La modélisation de la formation de NO_x par le mécanisme NO_x combustible fait intervenir les intermédiaires réactionnels HCN et NH_3 formés lors de la pyrolyse de la charge. Les résultats concernant les titres molaires en HCN et NH_3 sont présentés figure 3.10.

Conformément à notre choix de modélisation concernant les émissions de HCN et NH_3 lors de la phase de pyrolyse, nous retrouvons sur les cartes représentant les titres molaires en HCN et NH_3 des titres en HCN bien plus élevés que ceux en NH_3 . HCN et NH_3 sont bien formés au niveau du front de pyrolyse et l'on note que leurs titres évoluent peu ensuite. Ceci révèle qu'ils ne sont en fait pas oxydés en NO (par les réactions notées 1 sur la figure 3.7 et le tableau 3.7), ce qui s'explique par l'absence d'oxygène dans la zone.

La figure 3.11 présente la carte des vitesses de formation de NO_x par le mécanisme NO_x combustible. On note tout d'abord des vitesses importantes (de l'ordre de $5 \times 10^{-5} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-1}$, soit 100 fois plus grandes que celles du mécanisme prompt) au niveau du front de pyrolyse,

zone d'émission des précurseurs HCN et NH_3 et aussi zone d'émission directe de NO lors de la pyrolyse de la charge. La vitesse de formation de NO reste par ailleurs élevée dans toute la zone de gazéification du carbone résiduel. Enfin, elle est maximale ($4 \times 10^{-4} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-1}$) dans la zone de combustion du carbone résiduel, là où l'azote resté dans le résidu carboné est brusquement libéré.

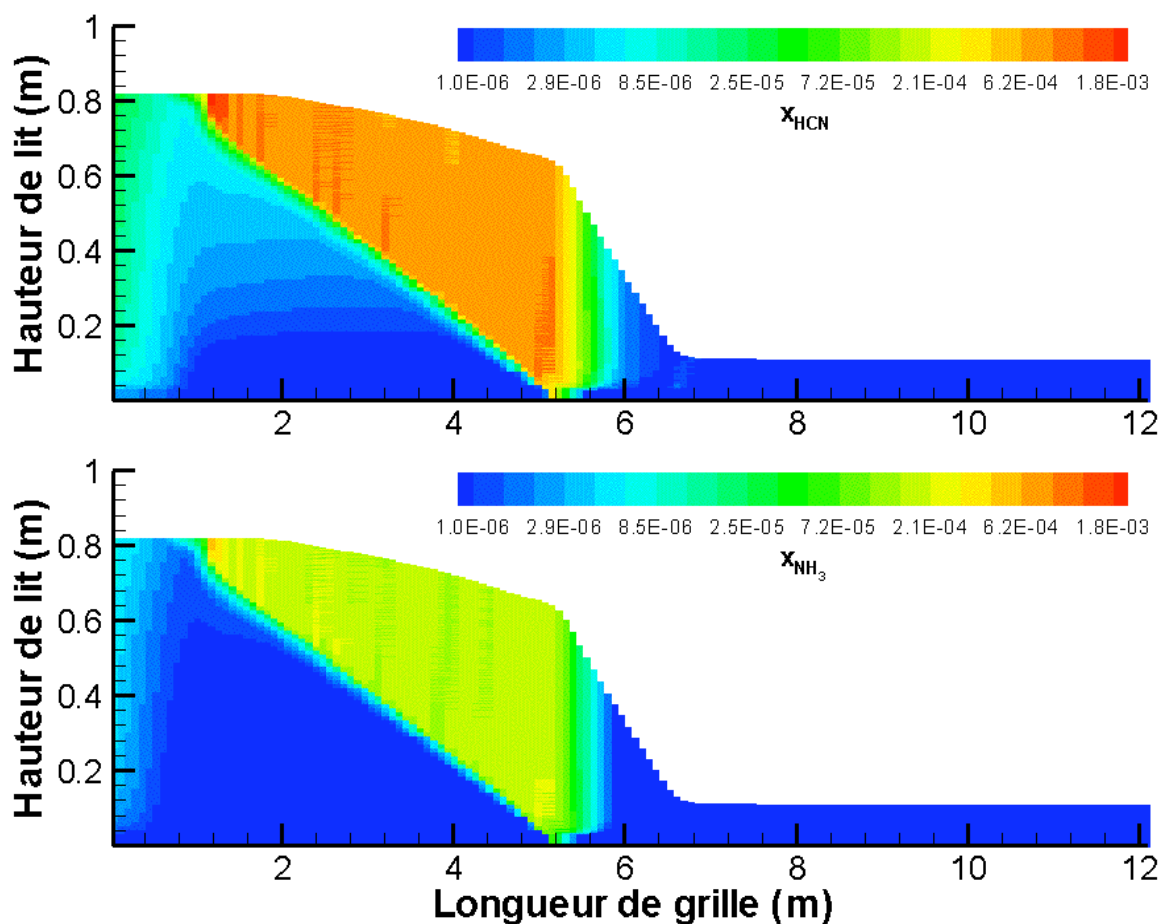


Figure 3.10. Titres molaires en HCN et NH_3

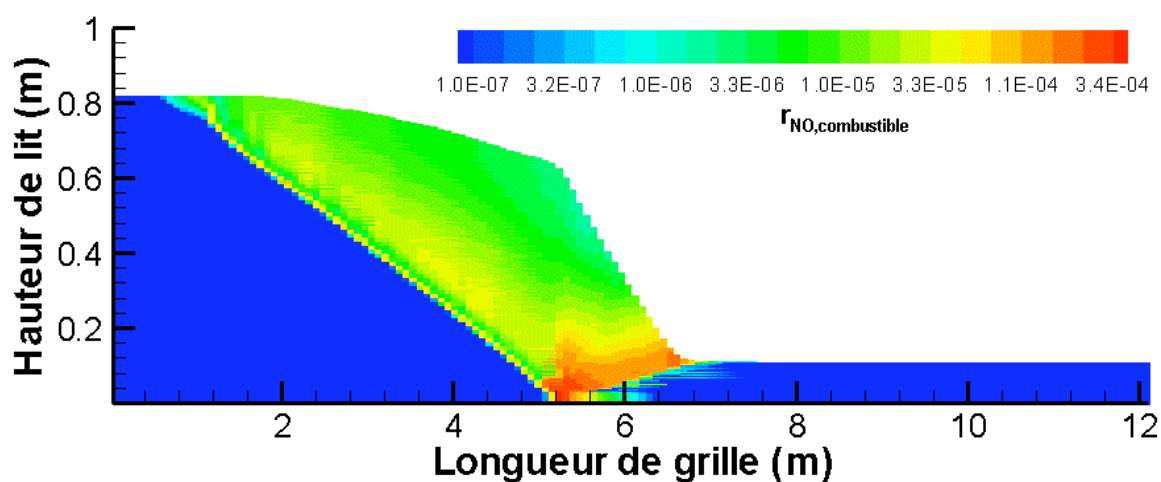


Figure 3.11. Vitesse de formation de NO_x combustible

Il semble ainsi, du moins au vu des vitesses, que la contribution du mécanisme NO_x combustible soit bien plus importante que la contribution des autres mécanismes. Ce cas de figure a déjà été rapporté par la littérature. Par exemple, SMOOT et SMITH [1985] ont trouvé, lors de leur étude sur la combustion du charbon, que le mécanisme combustible contribuait à plus de 80 % du NO formé. Les températures de flamme de combustion des charbons sont du même ordre que celles dans le lit d'une UIOM (1000 à 1350 °C). Dans le cas de l'incinération des OM, GOH et coll. [2003] estiment également que le mécanisme combustible est le mécanisme prépondérant compte-tenu des températures modérées atteintes lors de la combustion.

3.4.4. Mécanisme de formation par l'intermédiaire de N_2O

La formation de NO_x par l'intermédiaire du protoxyde d'azote, illustrée par la figure 3.12, est localisée dans les zones les plus chaudes. Les vitesses de formation sont au maximum de l'ordre de $10^{-8} \text{ mol m}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Ces vitesses sont comparables à celles des mécanismes thermique et prompt et, comme celles-ci, sont faibles par rapport aux vitesses du mécanisme combustible. Les conditions favorables à ce mécanisme par l'intermédiaire de N_2O (haute pression et concentration riche en oxygène) ne sont en fait pas réunies dans le lit d'un incinérateur.

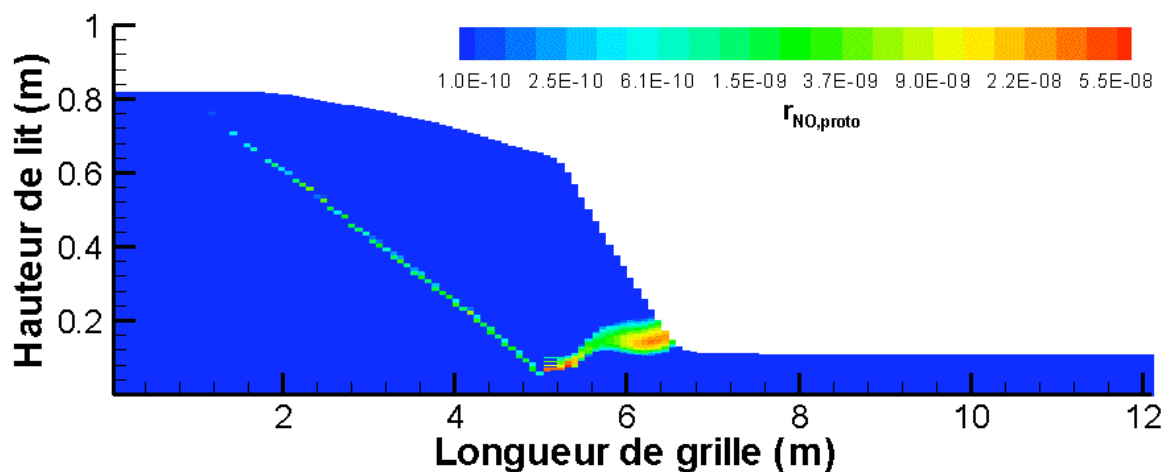


Figure 3.12. Vitesse de formation de NO_x par l'intermédiaire de N_2O

3.4.5. Réduction hétérogène de NO_x par le carbone résiduel

Les gaz NO_x sont réduits en diazote au cours de réactions hétérogènes impliquant le carbone résiduel selon les mécanismes décrits sur la figure 3.7. Les résultats sont synthétisés par la figure 3.13.

Celle-ci révèle, d'une part, que ce processus de destruction de NO_x est actif dans une large portion du lit, en fait partout où le carbone résiduel est présent (entre le front de pyrolyse et le front d'oxydation du carbone résiduel), et, d'autre part, que sa vitesse est tout à fait conséquente. Les vitesses de réduction calculées sont à peine inférieures, dans la plus grande partie de la zone concernée, à celles de formation par le mécanisme combustible et sont même

plus élevées (jusque $4 \times 10^{-4} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-1}$) dans la petite bande située juste au-dessus du front de combustion du carbone résiduel. La vitesse de réduction (équation 3.63) est fonction des teneurs en carbone et en NO , mais aussi de la température (moyenne entre gaz et solide) avec une forte énergie d'activation. C'est la température du solide maximale dans la zone de combustion du carbone résiduel qui conduit au maximum de vitesse observé.

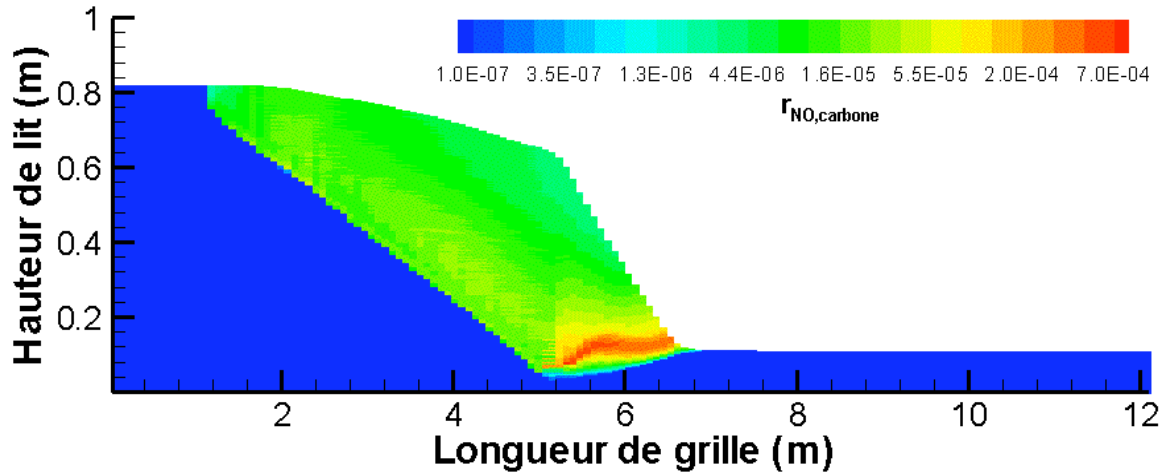


Figure 3.13. Vitesse de réduction de NO_x par le carbone résiduel

3.4.6. Recombustion de NO_x par les radicaux $\text{CH}_i^\bullet$

Les résultats de réduction homogène des NO_x par les radicaux $\text{CH}_i^\bullet$ sont présentés sur la figure 3.14. L'échelle des vitesses est la même que sur la figure précédente pour faciliter les comparaisons.

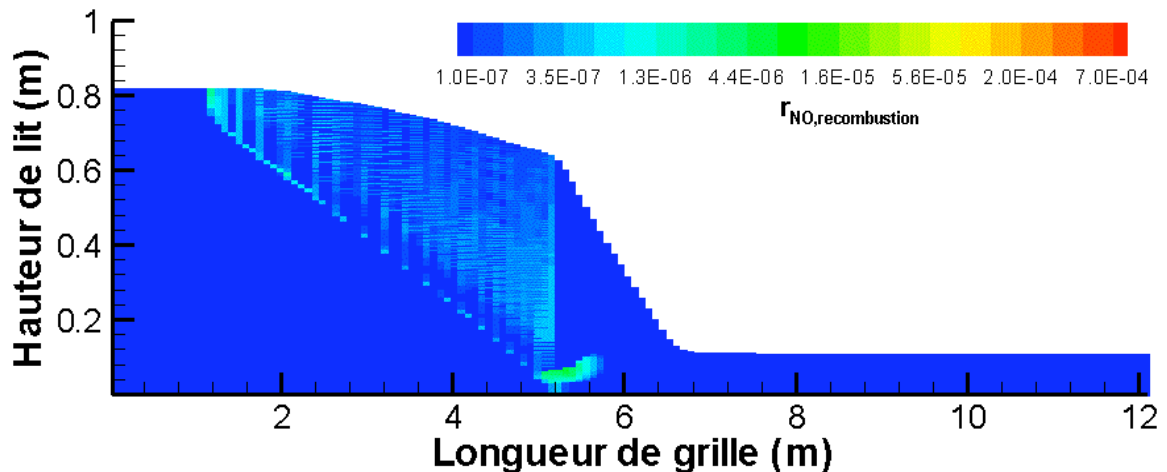


Figure 3.14. Vitesse de recombustion des NO_x par les radicaux $\text{CH}_i^\bullet$

Ces vitesses de destruction de NO par recombustion sont au maximum de l'ordre de $10^{-6} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-1}$, c'est-à-dire nettement plus faibles que celles de la réduction par C et de la formation par le mécanisme combustible, sans être pour autant négligeables puisque plus grandes que les vitesses de formation par les mécanismes thermique et prompt.

Ainsi, dans le lit d'OM en combustion, bien que les radicaux $\text{CH}_i^\bullet$ ne soient produits qu'au cours de la pyrolyse de la charge et de l'oxydation des gaz de pyrolyse et qu'il n'y ait pas de

source externe pour la recombustion des NO_x , ce phénomène a lui aussi un léger effet de destruction partielle in-situ des NO_x .

3.4.7. Formation (et destruction) de NO_x par tous les mécanismes

La figure 3.15 présente le titre molaire en NO dans le lit calculé avec les termes sources provenant de l'ensemble des mécanismes de formation et de destruction modélisés et décrits ci-dessus.

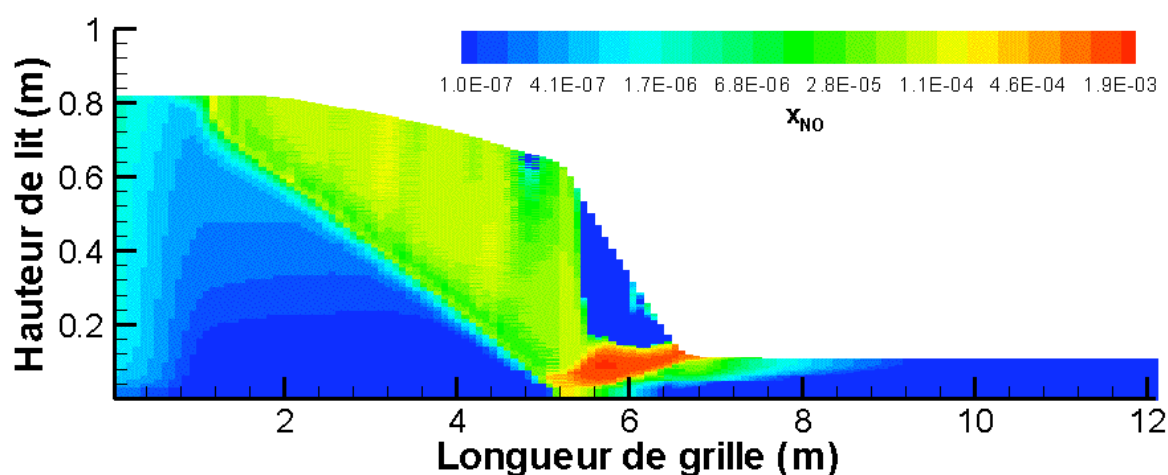


Figure 3.15. Titre molaire en NO dans le lit

On note une distribution de NO dans le lit complexe et inhomogène, mais conforme aux résultats précédents. NO est essentiellement produit par le mécanisme combustible, au niveau des fronts de pyrolyse et d'oxydation du carbone résiduel, mais aussi dans l'ensemble de la zone de présence du carbone résiduel. Il est également détruit *in-situ* par réduction hétérogène, légèrement, dans la zone de gazéification du carbone résiduel au-dessus du front de combustion des gaz de pyrolyse et, spectaculairement (jusqu'à des teneurs pratiquement nulles), au-dessus du front d'oxydation du carbone résiduel. Les titres varient de 0 à 2×10^{-3} au maximum, avec une zone étendue (en jaune sur la figure) de valeurs voisines de 10^{-4} . On note que la formation de NO concerne surtout la deuxième grille, mais qu'elle s'étend aussi en partie au-dessus de la troisième, jusqu'à $x = 9$ m.

Afin d'estimer les contributions de chacun des mécanismes de formation et de destruction de NO_x , nous avons calculé la concentration massique moyenne (sur toute la surface du lit) en NO_x du gaz qui quitte le lit en activant un seul ou plusieurs de ces mécanismes. Le tableau 3.8 récapitule les résultats de ces simulations. Il confirme la prédominance du mécanisme combustible pour la formation des NO_x et du mécanisme de réduction par le carbone résiduel pour la destruction. Le mécanisme de réduction par recombustion est secondaire. Les mécanismes de formation thermique, prompt, et via N_2O sont d'un effet négligeable. Le classement hiérarchique des mécanismes par ordre d'importance décroissante est au final le suivant :

combustible > réduction C >> recombustion >> prompt > thermique > N_2O

Pour valider ces résultats, il faudrait disposer de mesures de la concentration en NO_x en différents points juste au-dessus du lit d'un incinérateur. Nos collègues du Forschungszentrum Karlsruhe ont réalisé de telles mesures sur leur installation pilote TAMARA et nous espérons y avoir accès rapidement pour les comparer à nos calculs.

Après une telle validation, il est probable que la hiérarchie des mécanismes qui vient d'être établie sera confirmée. En revanche, les valeurs des concentrations calculées sont très dépendantes de deux paramètres mal connus. Le premier est la concentration totale en azote du combustible, qui conditionne très directement la quantité de NO_x formée puisque le mécanisme combustible prédomine. Le second est l'aire spécifique du résidu carboné, qui contrôle la vitesse de réduction par le carbone résiduel. Celle-ci a été prise égale à $25\,000\text{ m}^2\text{ kg}^{-1}$, ce qui conduit à une très forte réduction *in-situ* (88%). L'idéal serait de mesurer directement cette valeur, par exemple par adsorption gazeuse sur des échantillons d'OM pyrolysés. A l'appui de nos résultats, signalons cependant ici que GOH et coll. [2003] indiquent qu'une réduction de 90% des émissions de NO_x du lit de déchets peut être obtenue en maximisant l'épaisseur de la couche de carbone résiduel au-dessus du front de pyrolyse.

Tableau 3.8. Concentration normale en NO moyenne à la surface de lit résultant des différents mécanismes de formation/destruction de NO_x

Mécanismes de formation					Mécanismes de réduction		Concentration moyenne à la surface du lit mg Nm^{-3} **
n°	Thermique	Prompt	Combustible	N_2O	Recombustion	Réduction C	
1	×	×	×	×			992,43
2*	×	×	×	×	×	×	114,64
3	×						0,04
4		×					0,09
5			×				992,33
6				×			0,02
7	×	×	×	×	×		979,05
8	×	×	×	×		×	115,58

* Cas de base

** Les nombres sont donnés avec 2 décimales non par excès de précision mais pour faciliter les comparaisons

La concentration en NO_x moyenne calculée en sortie du lit est de 115 mg Nm^{-3} avec une température d'air primaire de 25 °C , elle devient 132 mg Nm^{-3} pour une température de 105 °C (cf § 4.3.1) qui est celle de l'air primaire injecté en conditions nominales dans l'incinérateur de Strasbourg. Toujours sous réserve d'une réelle validation, ce dernier chiffre est à rapprocher de la valeur de 200 à 330 mg Nm^{-3} dans le gaz en sortie de chaudière et avant traitement des fumées [TIRU, 1999]. Compte tenu du phénomène de dilution par l'air secondaire, il montre qu'environ 25 % des NO_x sont formés à partir du lit. Le reste provient du bilan entre formation de NO_x dans la chambre de post-combustion et la chaudière (à partir de l'air secondaire injecté) et destruction des NO_x par recombustion dans ces mêmes chambres.

3.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la formation-destruction des oxydes d'azote au sein du lit d'OM lors de la combustion. Après une recherche bibliographique détaillée, nous avons conçu un modèle de formation-destruction des gaz NO_x adapté au cas de l'incinération d'un lit d'ordures ménagères. Ce modèle, intégré au modèle de combustion du lit, est basé sur des hypothèses simplificatrices permettant de considérer des réactions globales pour simuler les réactions de formation des NO_x , qui comprennent en réalité des centaines d'espèces intermédiaires et des milliers d'étapes de réactions radicalaires. Ce modèle prend néanmoins en compte la plupart des mécanismes classiques de formation des NO_x comme le mécanisme thermique, le mécanisme prompt, le mécanisme de l'azote combustible et le mécanisme par l'intermédiaire N_2O . Il intègre aussi la réduction des NO_x en phase hétérogène par le carbone résiduel et en phase homogène par les radicaux hydrocarbures, $\text{CH}_i^\bullet$. Les calculs de NO_x sont effectués en post traitement des calculs principaux de la combustion.

Les résultats du sous-modèle NO_x correspondent bien aux tendances physiques prédites par les études de la littérature. Compte-tenu des conditions physico-chimiques et thermiques qui prévalent lors de l'incinération d'un lit d'OM, le mécanisme de formation dominant est le mécanisme NO_x combustible, les mécanismes thermique et prompt, et encore plus le mécanisme par l'intermédiaire de N_2O , étant au final négligeables. Les mécanismes de destruction des NO_x au sein même du lit, et essentiellement celui de réduction par le carbone résiduel, jouent également un rôle majeur puisque les calculs indiquent que près de 90 % des NO_x formés sont détruits *in-situ*.

Au final, la concentration massique moyenne en NO_x calculée du gaz quittant le lit est de 132 mg Nm^{-3} , ce qui représente environ 25 % des émissions de NO_x en sortie de chaudière.

Pour valider ce modèle, il sera nécessaire de comparer les concentrations calculées à des mesures locales sur site ou sur pilote.

4. ETUDE DE SENSIBILITE DES PARAMETRES

4.1. Introduction

Nous avons précédemment signalé la difficulté de réaliser des mesures directes de la température, des concentrations des espèces gazeuses et des caractéristiques de l'écoulement à l'intérieur d'un four d'une UIOM. De même une évaluation générale de la performance globale de l'usine pour optimiser les conditions d'exploitation est extrêmement laborieuse et difficile et, dans la plupart des cas, une évaluation indépendante de chaque paramètre de fonctionnement n'est pas possible. Une connaissance empirique du fonctionnement de l'unité peut certes être obtenue après de longues périodes de fonctionnement, mais elle se limite alors aux conditions opératoires et à l'incinérateur considéré.

Au contraire, la modélisation mathématique offre une façon économique, réaliste et rapide d'obtenir des informations détaillées sur les caractéristiques de la combustion dans les lits de déchets et les fours industriels. Par le calcul, on peut accéder aux grandeurs pertinentes (température, vitesse d'écoulement et concentrations des espèces, y compris les polluants, dans l'ensemble du four). Enfin et surtout, on peut analyser l'influence des différents paramètres de fonctionnement pris indépendamment. C'est à cette analyse que nous allons nous livrer dans la suite de ce chapitre, en distinguant les paramètres numériques des paramètres opératoires. Pour chaque simulation présentée, les paramètres seront ceux du "cas de base" sauf pour le paramètre dont on étudie l'influence.

4.2. Influence des paramètres numériques

Les paramètres numériques n'ont naturellement pas d'impact physique direct sur le fonctionnement des UIOM mais leur choix est important pour l'optimisation du modèle mathématique en termes de précision des résultats et de temps de calcul. Nous avons effectué une étude de l'influence du critère de convergence et du maillage afin de définir les meilleures valeurs à utiliser dans notre modèle de lit.

4.2.1. Critère de convergence

Nous présentons ci-dessous une comparaison des résultats pour 3 valeurs du critère de convergence : 10^{-6} , 10^{-9} et 10^{-15} . Les variables comparées (figure 4.1) sont les titres massiques en inertes, représentatifs du solide, et la température du gaz. Visiblement, l'influence de ce critère sur les résultats est négligeable, alors même que son impact sur le temps de calcul est remarquable (cf. tableau 4.1). Pour une relaxation du critère de convergence de 10^{-15} à 10^{-6} , le temps de calcul est réduit d'un facteur 50 (5 heures au lieu de 11 jours avec un maillage de 150×75). Pour une relaxation de 10^{-9} à 10^{-6} le facteur de réduction est d'environ 33 (5 heures au lieu de 7 jours avec l'ordinateur utilisé). Nous avons aussi essayé des critères de

convergence égaux ou inférieurs à 10^{-5} , mais les résultats étaient alors très différents, indiquant que la convergence n'était pas complète. Nous avons finalement décidé d'utiliser la valeur optimale de 10^{-6} . Ce gain de temps de calcul nous a permis d'étudier l'influence du raffinement du maillage.

Tableau 4.1. Influence du critère de convergence sur le temps de calcul, (maillage 150×75)

Critère de convergence	Temps de calcul
10^{-6}	5 heures
10^{-9}	7 jours
10^{-15}	11 jours

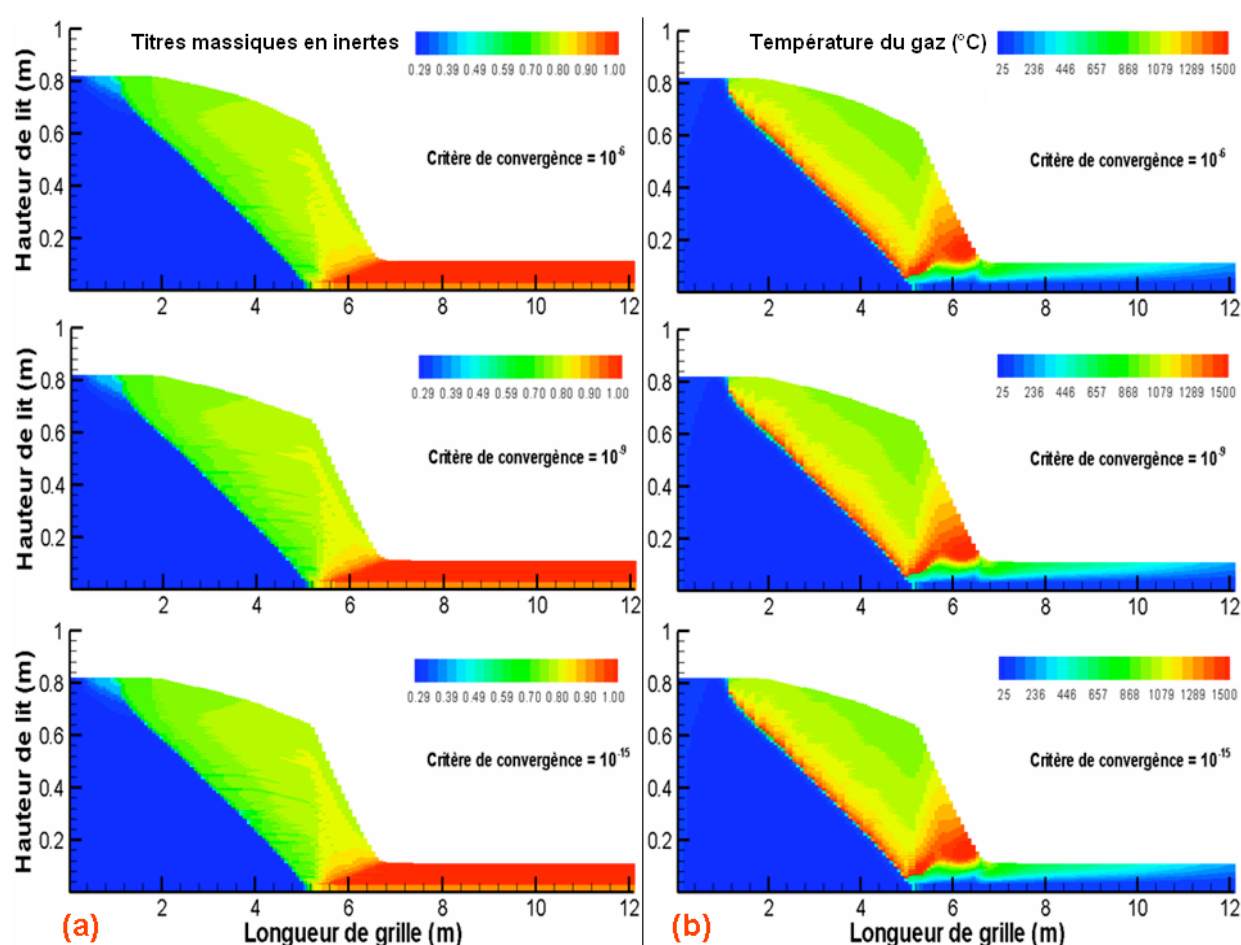


Figure 4.1. Influence du critère de convergence sur (a) les titres massiques en inertes et (b) les températures du gaz

4.2.2. Maillage

Nous avons testé l'influence du raffinement du maillage en utilisant quatre maillages (100×50, 150×75, 200×100 et 300×150). Les cartes suivantes (température du gaz et titres massiques en carbone résiduel, figures 4.2 et 4.3) montrent une influence assez nette de la finesse du maillage. Les résultats diffèrent sensiblement : le profil du lit n'est plus le même, la

température maximale change dans la zone de combustion du carbone résiduel, ainsi que la fin de l'incinération.

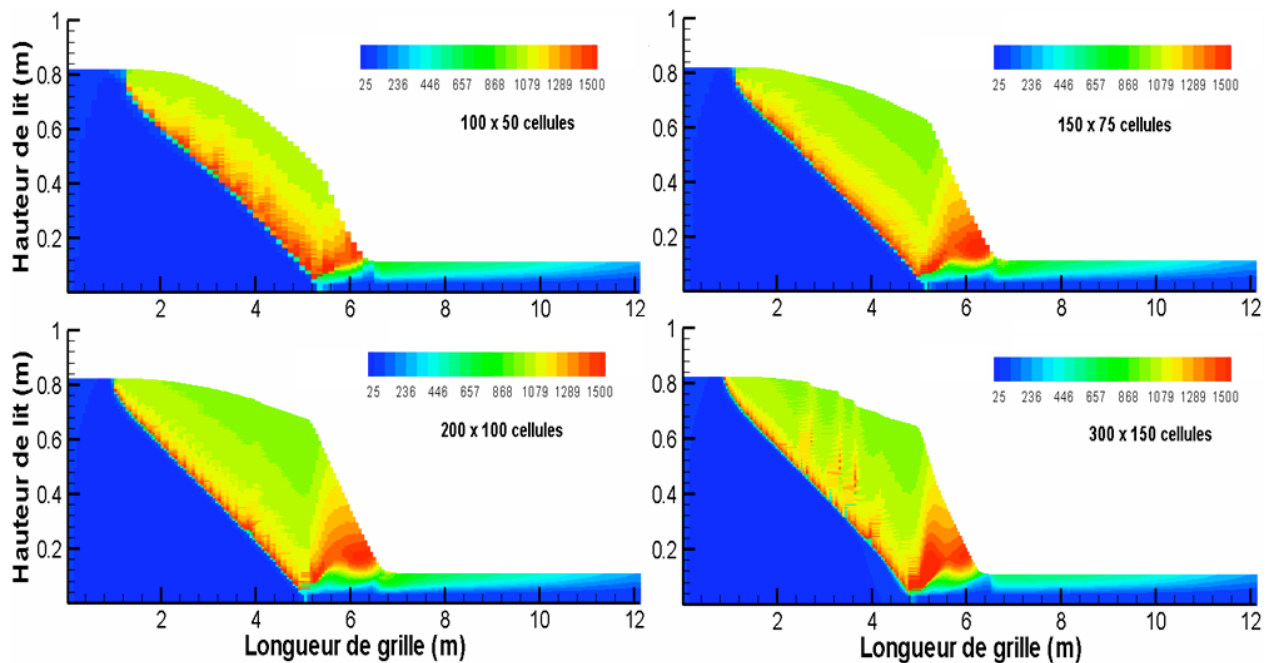


Figure 4.2. Influence du maillage sur les températures du gaz

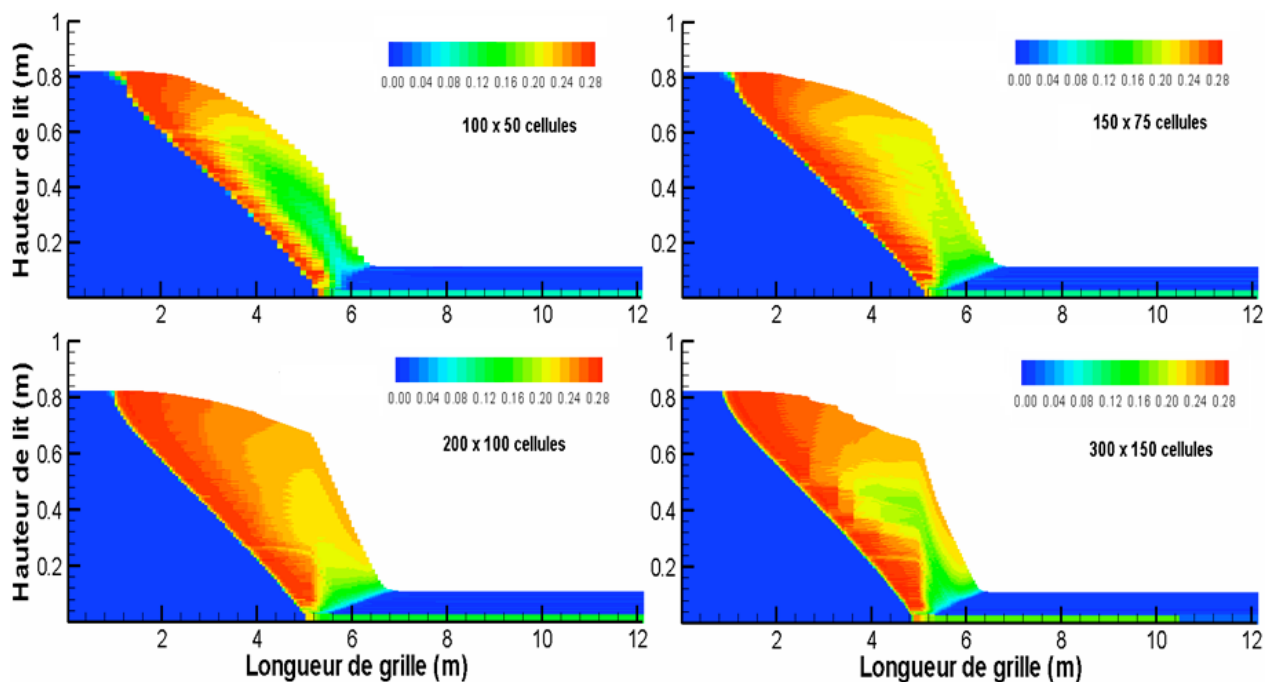


Figure 4.3. Influence de maillage sur les titres massiques en carbone résiduel

Compte tenu de ces résultats, il faudrait utiliser un maillage encore plus fin pour vérifier si l'on note encore une influence du maillage. Nous avons ainsi testé un maillage de 400×200 , mais les calculs n'ont pas convergé. Le tableau 4.2 présente les temps de calculs pour atteindre la même convergence (10^{-6}) pour les différents maillages. L'inconvénient d'utiliser un maillage plus fin est d'augmenter considérablement le temps de calcul. Finalement, malgré l'intérêt théorique d'utiliser des maillages les plus fins possibles, nous nous sommes limités,

pour une raison de temps de calcul, à un maillage de 150×75 (pour la simulation du “cas de base” et pour toutes celles qui suivent).

*Tableau 4.2. Influence du maillage sur le temps de calcul
(critère de convergence de 10^{-6})*

Maillage	Temps de calcul
100×50	1,5 heures
150×75	5 heures
200×100	11 jours
300×150	20 jours

4.3. Influence des paramètres opératoires

Les caractéristiques de la combustion des OM ainsi que les émissions de polluants peuvent à priori varier fortement selon les paramètres opératoires de l’incinérateur. C’est d’ailleurs une des idées qui sous-tendent notre étude que de chercher à jouer sur les conditions opératoires pour mieux contrôler le procédé et ses émissions. Les paramètres opératoires étudiés sont la température et le débit de l’air primaire, la répartition de l’air primaire sous les trois grilles, la taille des particules, le brassage de la charge et les différents schémas de brassage.

4.3.1. Préchauffage de l’air primaire

Le préchauffage de l’air primaire, grâce à une partie de l’énergie récupérée de la chaudière, est une pratique industrielle courante pour accélérer la combustion. Son influence sur les résultats des calculs renseigne non seulement sur son efficacité mais aussi sur la manière dont il modifie les différents processus (séchage, combustion des gaz et du carbone résiduel, etc.). Trois températures d’air primaire ont été employées pour les comparaisons : 25 °C (température ambiante), 105 °C (température nominale à l’UIOM de Strasbourg) et 300 °C (température hypothétique).

La figure 4.4 montre en premier lieu l’influence du préchauffage de l’air primaire sur les cartes des températures du solide et du gaz dans le lit. De 25 à 105 °C, l’augmentation de la température de l’air primaire, modifie assez peu les températures du solide et du gaz. L’effet est par contre bien plus important de 105 à 300 °C, notamment sur la température du gaz, en particulier dans les couches inférieures. La forme de la surface du lit change considérablement, phénomène que nous expliquerons un peu plus loin.

La figure 4.5 montre les variations des titres massiques en eau du solide et en carbone résiduel dans le lit pour ces trois températures d’air primaire. Le préchauffage de l’air primaire accélère le séchage de la charge. À 25 °C, le séchage est achevé à environ 5 m de l’entrée au niveau de la grille. Cette distance est réduite à environ 4,5 m à 105 °C et 3 m à 300 °C. On observe aussi le développement d’un second front de séchage (qui commence au niveau de la grille à environ 2 m), dû au préchauffage de l’air primaire, ainsi qu’une diminution notable de l’étendue de la zone de séchage. L’influence sur les titres massiques en matière pyrolysable (non présentés ici) dans le solide est très semblable à l’influence sur l’eau.

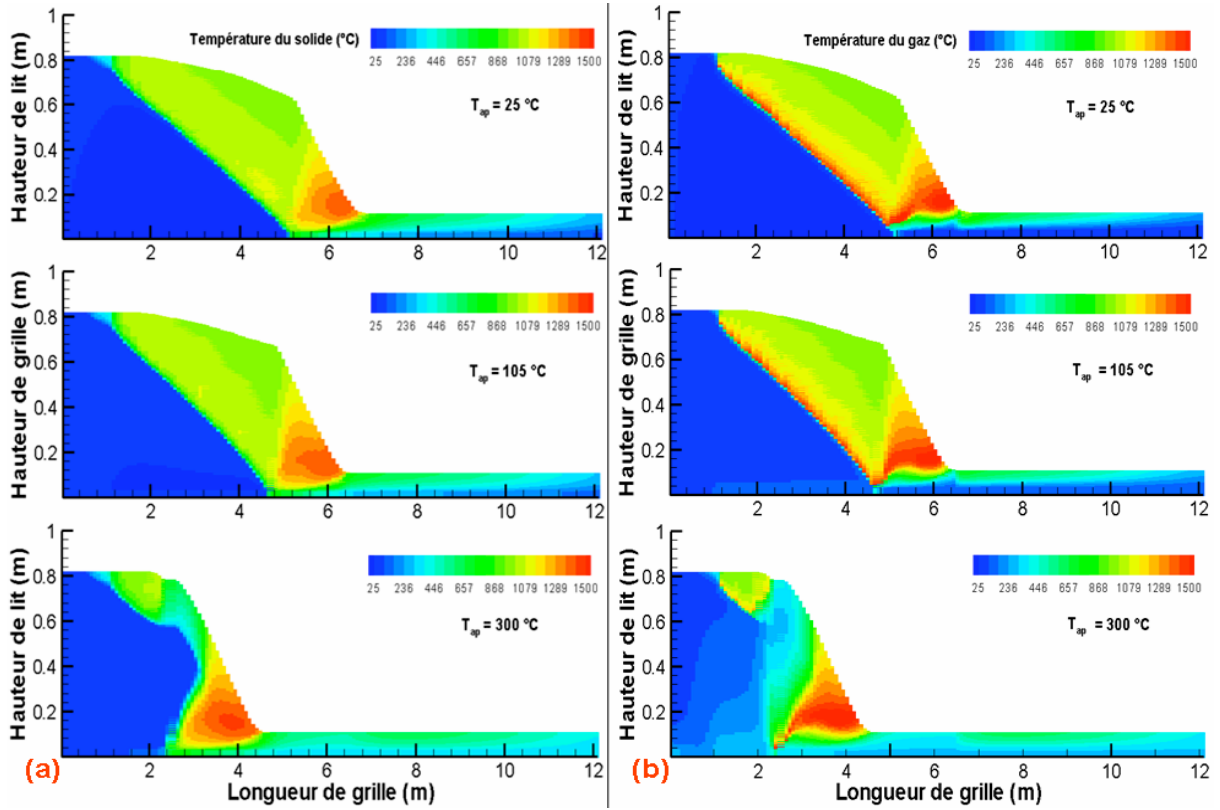


Figure 4.4. Influence de la température de l'air primaire sur (a) les températures du solide et (b) les températures du gaz

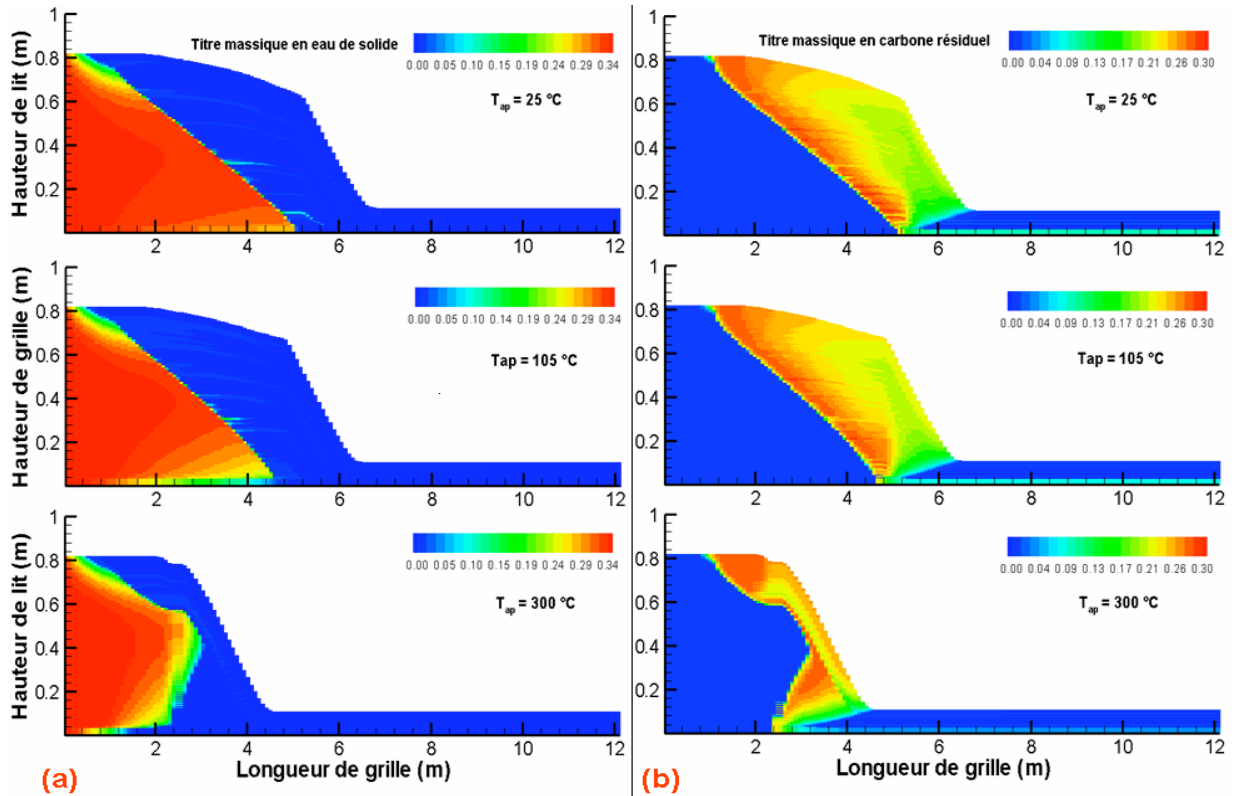


Figure 4.5. Influence de la température de l'air primaire sur les titres massiques (a) en eau du solide et (b) en carbone résiduel

La variation du titre massique en carbone résiduel dans le solide pour les trois températures est illustrée par la figure 4.5-b. Le préchauffage de l'air primaire accélère la formation et la gazéification du carbone résiduel dans le lit d'OM, ainsi que son oxydation. Les dernières traces du carbone résiduel sont détruites à 6,8 m, 6,4 m et 4,4 m de l'entrée, respectivement, pour des températures d'injection d'air primaire de 25 °C, 105 °C et 300 °C. La diminution de la hauteur du lit est directement liée à la consommation du carbone résiduel. Lorsque l'air primaire est préchauffé (105 °C ou 300 °C), on observe une diminution plus rapide de la hauteur du lit, ainsi que la fin de l'incinération de la charge plus tôt sur la grille.

L'augmentation du préchauffage de l'air primaire de 105 °C à 300 °C entraîne une diminution importante de la longueur de grille utilisée pour l'incinération. L'augmentation de productivité qu'elle semble traduire n'est en fait probablement guère intéressante économiquement, puisqu'il faudrait consommer une grande quantité de l'énergie tirée de la combustion pour obtenir ce niveau de température du gaz injecté.

La comparaison des titres molaires en oxygène pour ces trois températures d'air primaire montre l'accélération de l'oxydation de la charge sur la grille (figure 4.6). On peut remarquer des titres en oxygène entre 0 et 1 m plus faibles avec l'injection de l'air primaire à 300 °C. Il ne s'agit cependant pas là d'une quelconque oxydation, mais simplement d'une dilution de l'oxygène par les espèces libérées en plus grande quantité dans le gaz par le séchage et la pyrolyse plus intenses dans ce cas.

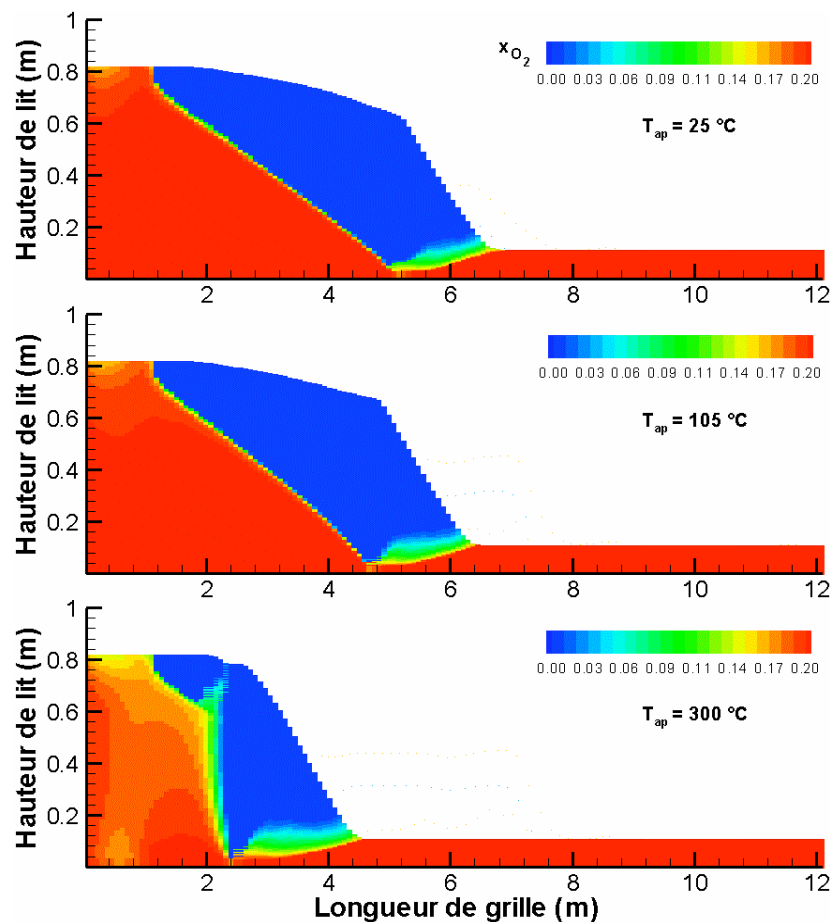


Figure 4.6. Influence de la température d'air primaire sur les titres molaires en oxygène

L'influence du préchauffage de l'air primaire sur les émissions de NO_x (Tableau 4.3) est relativement faible mais complexe dans ses variations. Une augmentation de la température de l'air primaire tend dans un premier temps à augmenter les émissions de NO_x parce que la

réduction par le carbone est moins efficace, comme l'illustre la figure 4.7. De 105 à 300 °C, la diminution calculée des émissions résulte au contraire d'une plus forte réduction par le carbone, favorisée par des températures supérieures et ce en dépit d'une zone de présence du carbone résiduel moins étendue.

Tableau 4.3. Influence du préchauffage de l'air primaire sur les émissions de NO_x et la volatilisation du cadmium

Température d'air primaire, °C			Concentration moyenne en NO_x à la surface du lit, mg Nm^{-3}	Titre massique en Cd des mâchefers à la sortie, ppm
Grille 1	Grille 2	Grille 3		
25	25	25	115	1,06
105	105	105	132	1,13
300	300	300	122	1,13
105	105	25	106	1,13

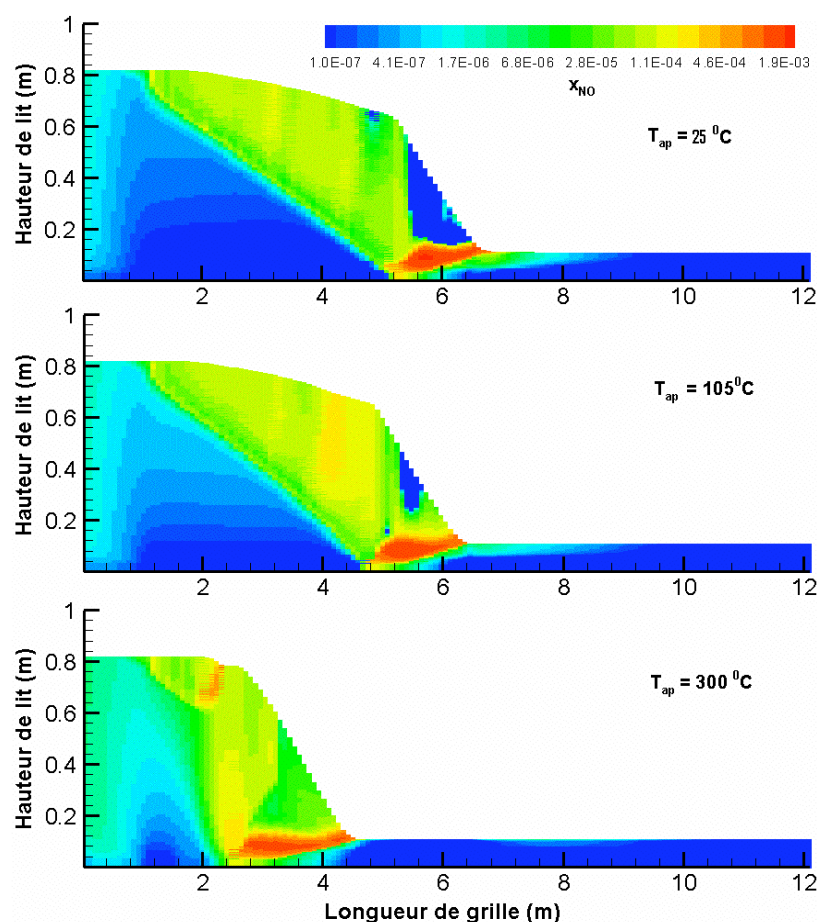


Figure 4.7. Influence de la température d'air primaire sur les titres molaires en NO

Pour ce qui est de la volatilisation du cadmium, l'influence de la température de préchauffage de l'air primaire est très faible. Ceci s'explique si l'on considère que l'essentiel de la volatilisation se produit dans la zone chaude de combustion des gaz de pyrolyse, zone dont les températures ne sont pas affectées par le préchauffage. En fait, il reste même un peu plus de cadmium dans le lit que dans le cas sans préchauffage.

Remarquons que la combustion de la charge se termine toujours sur la deuxième grille (qui s'étend de $x = 1,15$ à $x = 6,65$ m) même dans le cas sans préchauffage de l'air primaire. L'air primaire injecté sous la troisième grille ne sert qu'au refroidissement de la charge. Nous proposons alors, pour économiser le coût d'opération de l'incinérateur, de n'injecter l'air primaire préchauffé à 105 °C que sous les deux premières grilles, l'air injecté sous la troisième grille pouvant être à la température ambiante. Les résultats de la simulation de ce cas hypothétique montrent que le préchauffage sélectif n'a pas d'influence visible sur le fonctionnement de l'incinérateur. Les émissions de NO_x sont par ailleurs plus faibles, tandis que la volatilisation du cadmium est inchangée (cf. tableau 4.3). Tout indique qu'il vaut donc mieux fonctionner dans cette configuration d'un préchauffage de l'air primaire limité aux deux premières grilles.

4.3.2. Débit d'air primaire

Le débit total d'air primaire injecté sous les grilles est typiquement un paramètre opératoire qu'il est relativement facile de faire varier. Nous avons considéré 3 valeurs de ce débit : 30 000 Nm³ h⁻¹ (débit nominal à UIOM de Strasbourg), 24 000 Nm³ h⁻¹ (un débit inférieur) et 36 000 Nm³ h⁻¹ (un débit supérieur) afin de tester l'influence de ce paramètre.

Les figures 4.8-a et b montrent l'effet du débit d'air primaire sur les variations des titres massiques en eau et en matière pyrolysable du solide.

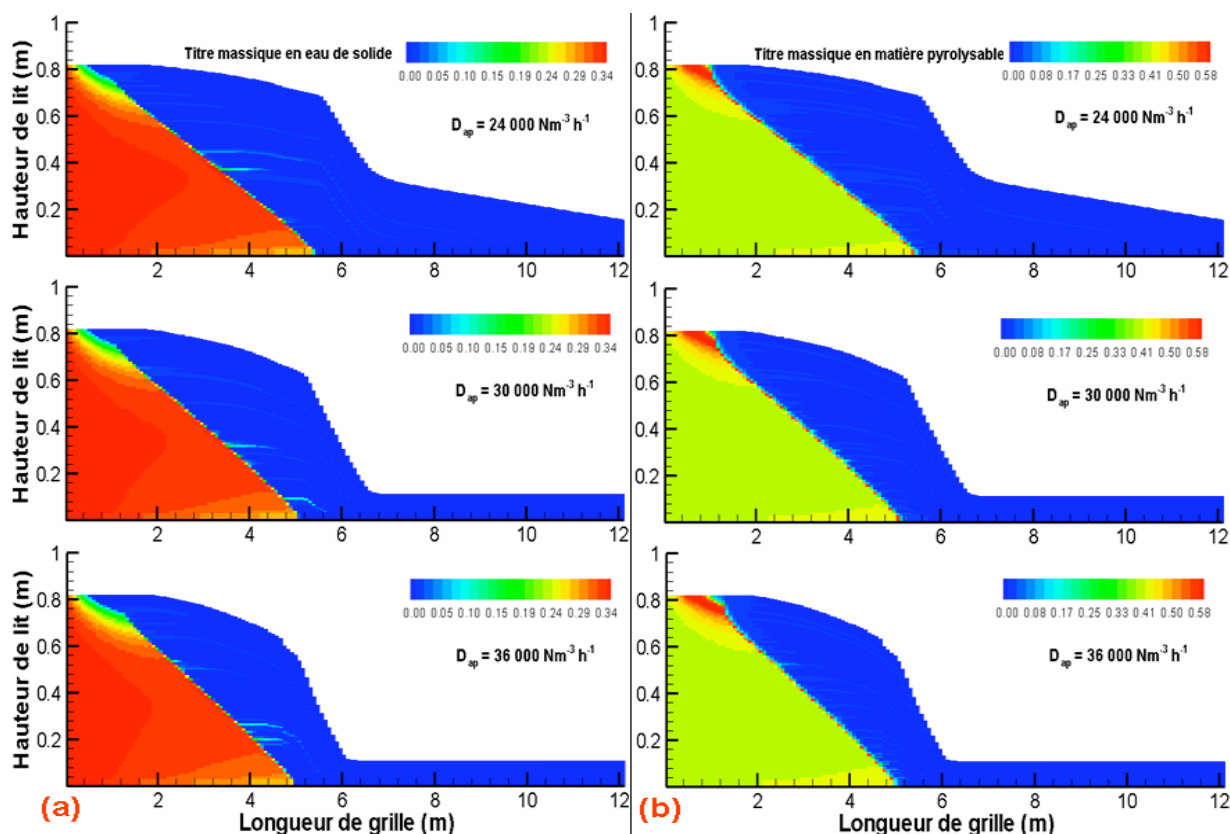


Figure 4.8. Influence du débit de l'air primaire sur (a) les titres massiques en eau et (b) les titres massiques en matière pyrolysable

Comme il était prévisible, un débit plus élevé d'air primaire accélère le séchage de la charge, mais cet effet est bien plus limité que celui du préchauffage de l'air primaire : la fin du séchage est avancée d'environ 0,4 m par une augmentation du débit de 50%. Le titre massique

en matière pyrolysable (figure 4.8-b) montre le même comportement que celui en eau, ce qui s'explique par la succession et la proximité des fronts de séchage et de pyrolyse.

Les résultats concernant les cartes en oxygène et en carbone résiduel sont plus significatifs (figure 4.9). L'augmentation du débit de l'air primaire accélère la consommation du carbone résiduel (cf. figure 4.9-b). Avec un débit de $24\,000\text{ Nm}^3\text{ h}^{-1}$ la quantité d'oxygène apportée n'est pas suffisante pour oxyder tout le carbone résiduel. La zone réductrice au-dessus des fronts de combustion des gaz de pyrolyse et du carbone résiduel est plus étendue quand le débit d'air primaire augmente (cf. figure 4.9-a). Globalement, on peut conclure que l'incinération de la charge d'OM est accélérée par une augmentation du débit d'air primaire.

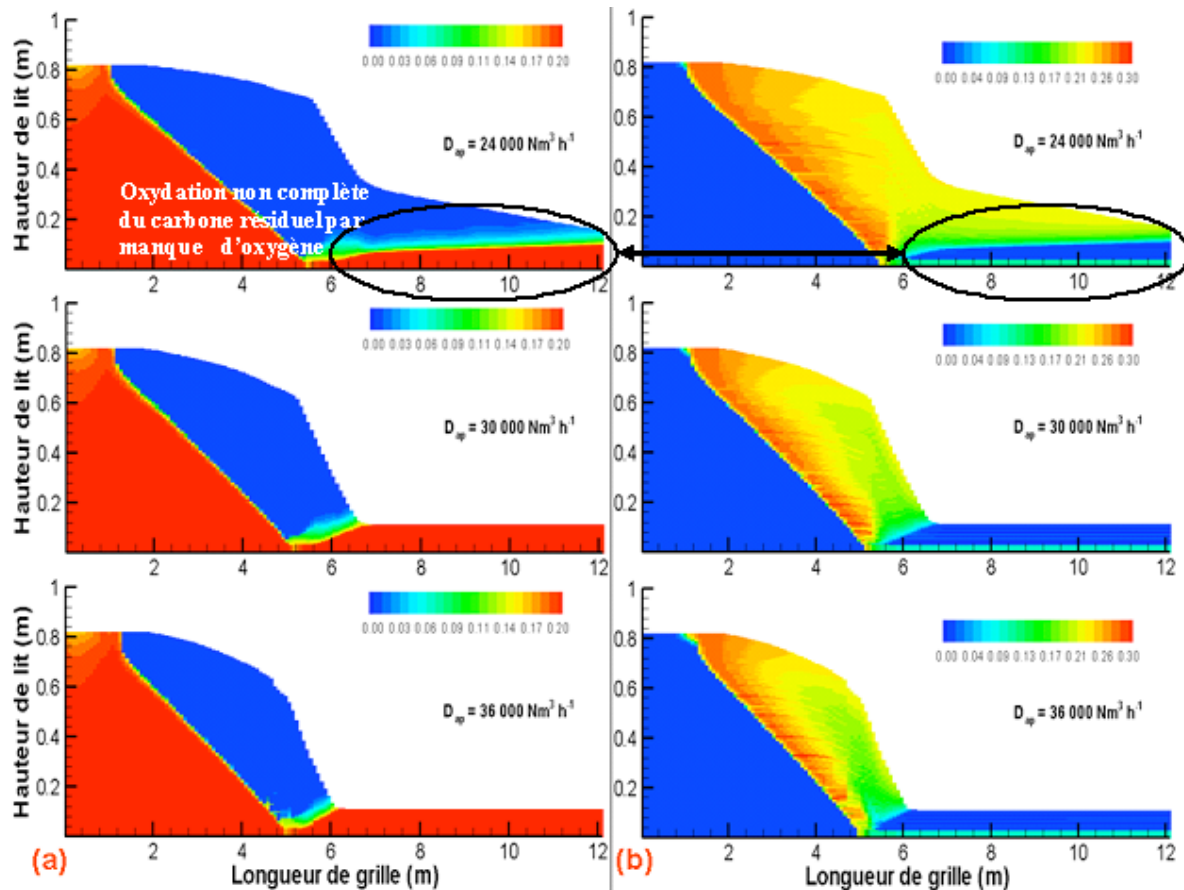


Figure 4.9. Influence du débit de l'air primaire sur (a) les titres molaires en oxygène et (b) les titres massiques en carbone résiduel dans le solide

Sous réserve de disposer des ventilateurs adéquats, l'augmentation de débit d'air primaire est donc une solution intéressante pour augmenter la productivité d'une installation. Cette augmentation n'est cependant possible, du point de vue thermique, que jusqu'à une certaine limite. En effet, comme le montre la figure 4.10, des débits extrêmes conduisent à une extinction de la combustion, liée à une injection d'air primaire en quantité trop importante (extinction par convection) ou au contraire en quantité insuffisante (limitation par apport d' O_2).

Par simulations, nous avons pu vérifier la validité de cette courbe théorique et quantifier, dans le cas de l'incinérateur de Strasbourg, le débit maximal avant extinction : $108\,000\text{ Nm}^3\text{ h}^{-1}$. Un tel débit est évidemment trop élevé pour être employé industriellement. Les simulations qui suivent ne sont donc présentées que pour leur intérêt théorique. L'effet d'extinction est bien visible pour les débits supérieurs ou égaux à ce débit limitant. La figure 4.11-a montre les températures du gaz pour trois débits d'air primaire (105 000, 108 000 et 110 000

$\text{Nm}^3 \text{h}^{-1}$). Une zone froide est visible entre 5 et 6 m pour le débit de $108\,000 \text{ Nm}^3 \text{h}^{-1}$ et entre 5 et 7 m pour celui de $110\,000 \text{ Nm}^3 \text{h}^{-1}$. La combustion est arrêtée dans cette zone, comme le confirme la carte des titres en oxygène dans le lit (figure 4.11-b). L'oxydation recommence à environ 6,5 m, là où la charge entre sur la troisième grille qui reçoit un débit d'air plus faible (10 % du total).

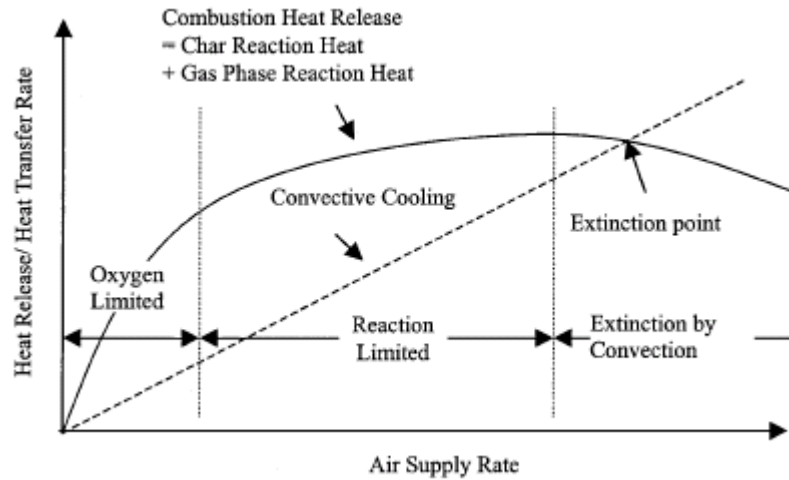


Figure 4.10. Effet du débit d'air primaire sur les régimes de combustion [SHIN et CHOI, 2000]

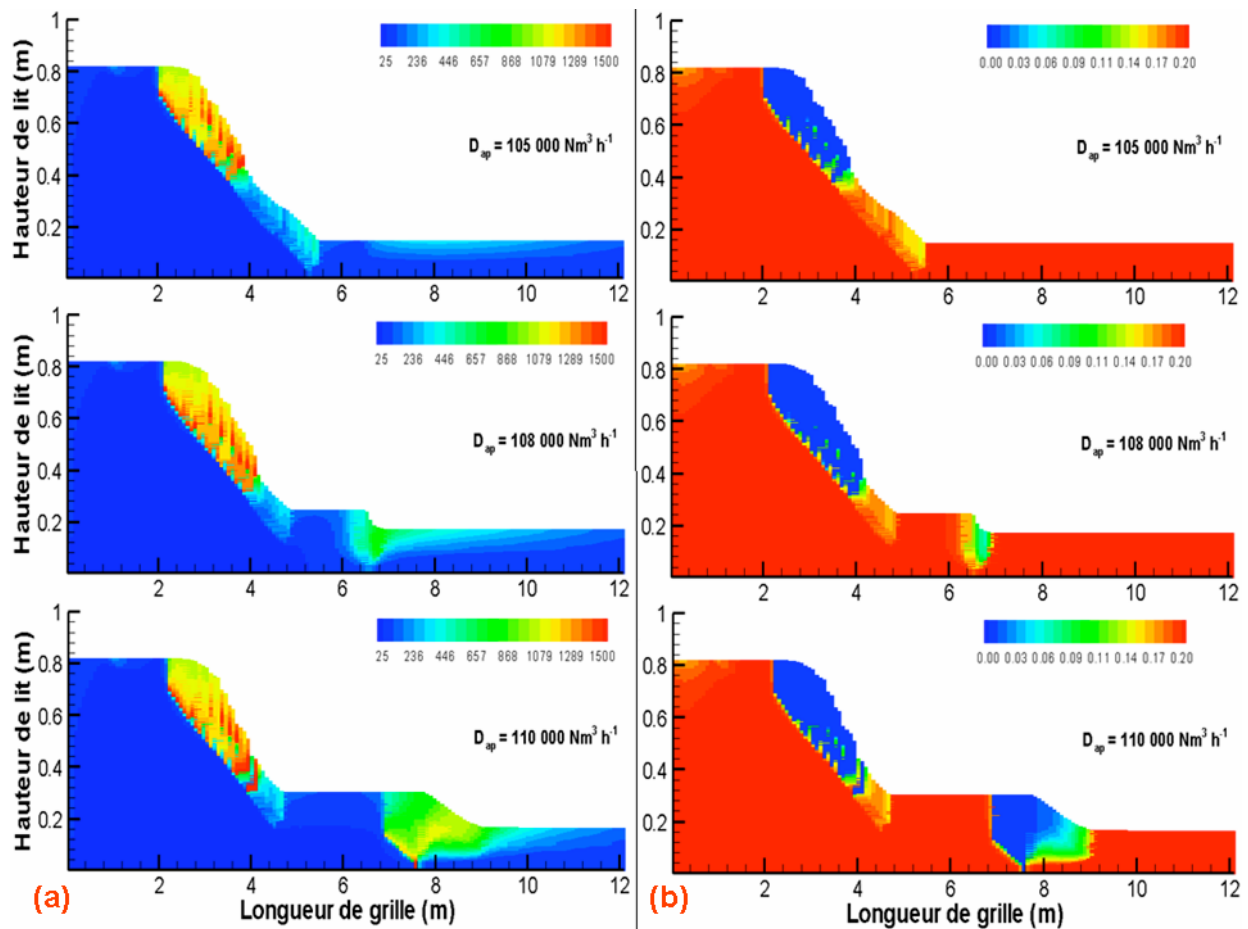


Figure 4.11. Extinction de la combustion due à un débit d'air primaire trop élevé :
(a) températures du gaz, °C et (b) titres molaires en oxygène

Enfin, en comparant les profils du lit sur les cartes correspondant aux débits de 36 000 et 105 000 $\text{Nm}^3 \text{h}^{-1}$ (cf. figures 4.9 et 4.12) on s'aperçoit que l'incinération globale n'est finalement que très peu accélérée par un (presque) triplement du débit. L'augmentation du débit d'air primaire est donc plus efficace dans la gamme des débits modérés qu'aux très forts débits.

L'effet d'extinction est également visible sur les cartes des concentrations en carbone résiduel dans le lit (cf. figure 4.12). Dans les deux cas d'extinction, la concentration en carbone résiduel en sortie est non nulle sur l'ensemble de la hauteur du lit (figure 4.12-b et c), ce qui confirme la combustion incomplète.

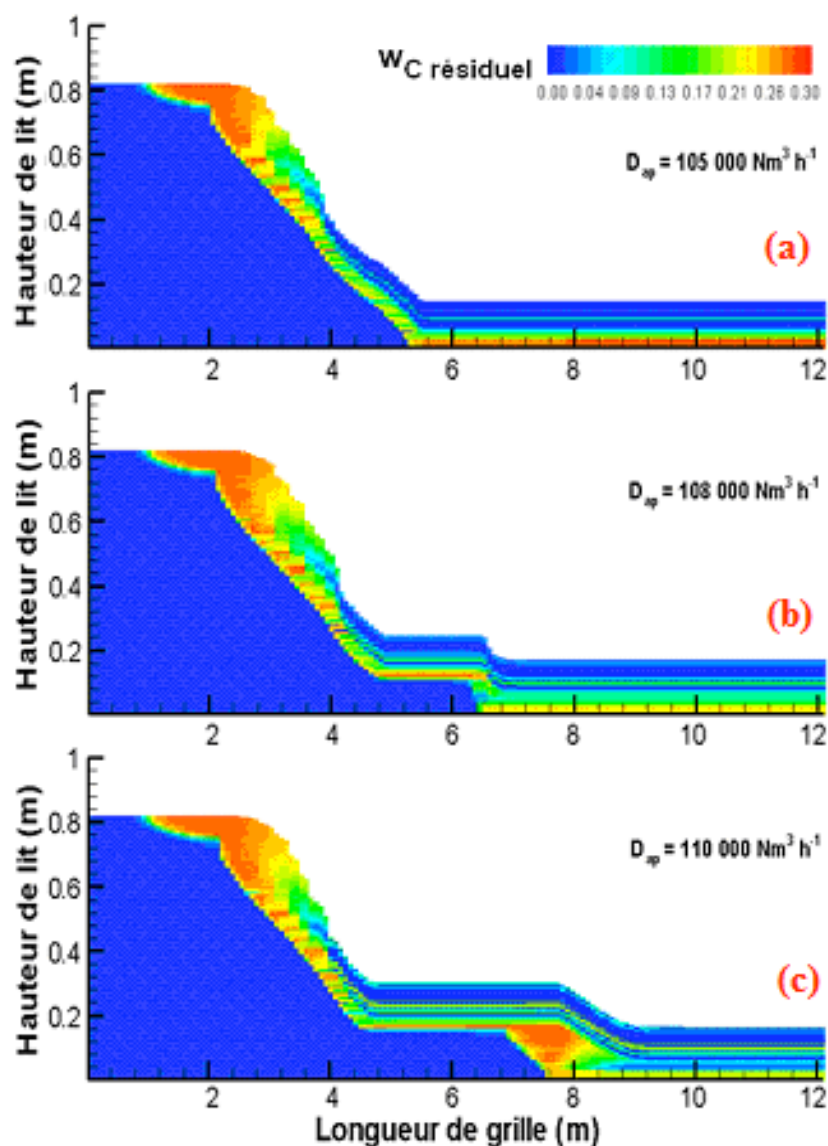


Figure 4.12. Titres massiques en carbone résiduel lors d'une extinction de la combustion due à un débit d'air primaire trop élevé

Pour terminer, nous avons aussi étudié l'influence du débit d'air primaire sur les émissions de NO_x (concentration moyenne sur la surface du lit) et la volatilisation du cadmium (titres massiques moyens en fin de grille). Les résultats sont résumés dans le tableau 4.4. Le débit d'air primaire a peu d'effet sur la volatilisation du cadmium. L'influence, plus sensible, sur la concentration en NO_x est également illustrée par la figure 4.13.

Tableau 4.4. Influence de débit de l'air primaire sur les émissions de NO_x et la volatilisation du cadmium

Débit d'air Primaire, $\text{Nm}^3 \text{h}^{-1}$	Concentration moyenne en NO_x à la surface du lit, mg Nm^{-3}	Titre massique en Cd à la sortie des mâchefer, ppm
24 000	115	1,08
30 000	115	1,10
36 000	110	1,09
105 000	201	1,89
108 000	189	1,83
110 000	181	1,74

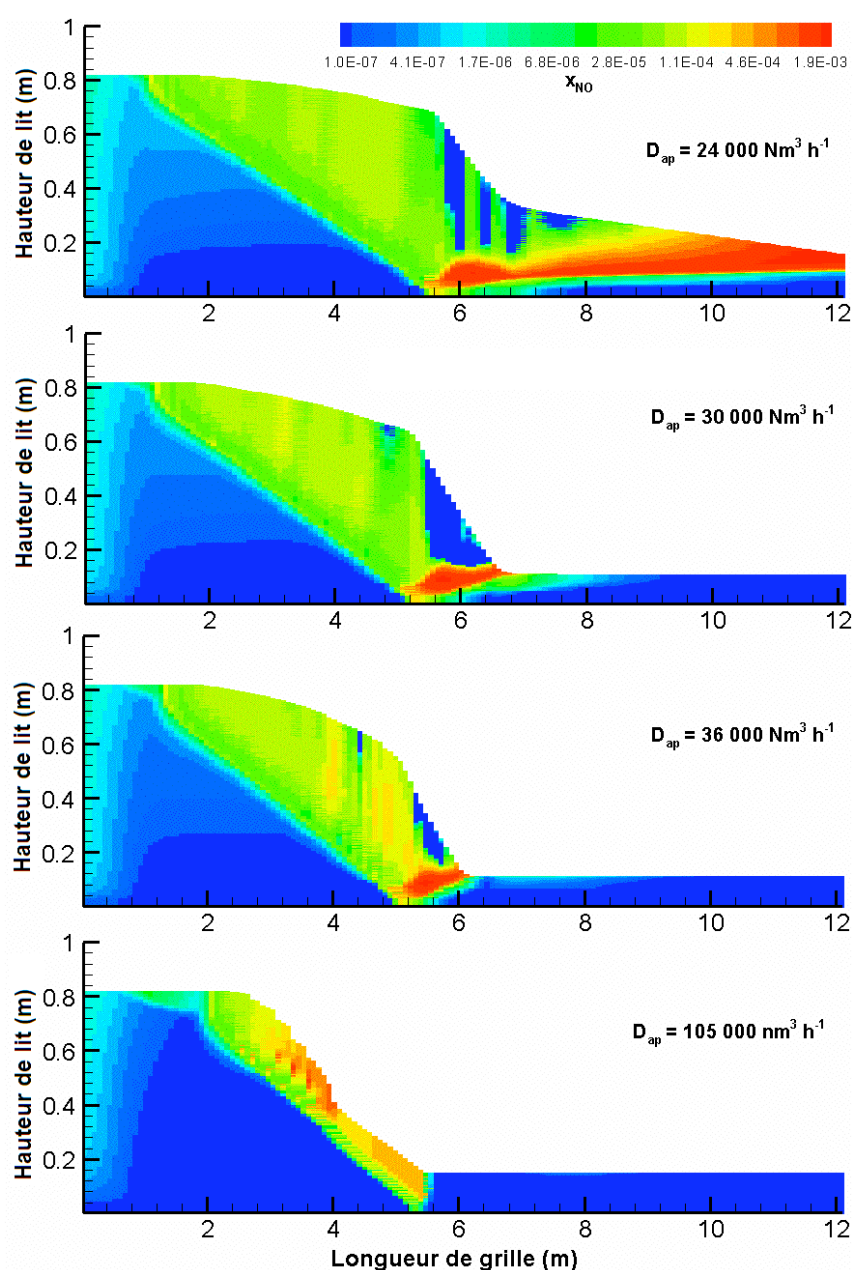


Figure 4.13. Influence du débit d'air primaire sur les titres molaires en NO

De 24 000 à 30 000 $\text{Nm}^3 \text{h}^{-1}$, le débit d'air n'affecte pas l'émission totale de NO_x alors même que les cartes des titres en NO sont très différentes, avec en particulier des titres élevés en fin de grille. L'explication est la suivante : la contribution de la troisième grille ($x > 6,65 \text{ m}$) au total est toujours limitée, du fait que l'on n'y injecte qu'un dixième du débit total, alors que celle de la deuxième prédomine et qu'un examen attentif des cartes montre une production de NO en fait un peu supérieure dans cette zone. De 30 000 à 36 000 $\text{Nm}^3 \text{h}^{-1}$, la légère baisse des émissions est due à une réduction hétérogène plus efficace car réalisée à plus haute température. Enfin, de 36 000 à 105 000 $\text{Nm}^3 \text{h}^{-1}$, le doublement de la concentration moyenne en NO, énorme si l'on considère l'effet contraire de la dilution, résulte d'une forte production de NO_x combustible qui n'est pas compensée par la réduction hétérogène par le carbone, comme le montre la figure 4.14. Cette réduction n'a pas lieu du fait des températures insuffisantes, son énergie d'activation étant bien plus élevée que celle de la production par le mécanisme combustible.

L'influence du débit d'air primaire sur les émissions de NO_x a été également soulignée dans la littérature. A partir d'essais sur le pilote TAMARA du Forschungszentrum Karlsruhe, LEIBOLD et coll. [2002] ont montré expérimentalement qu'une augmentation du débit d'air primaire entraînait une augmentation des émissions de NO_x .

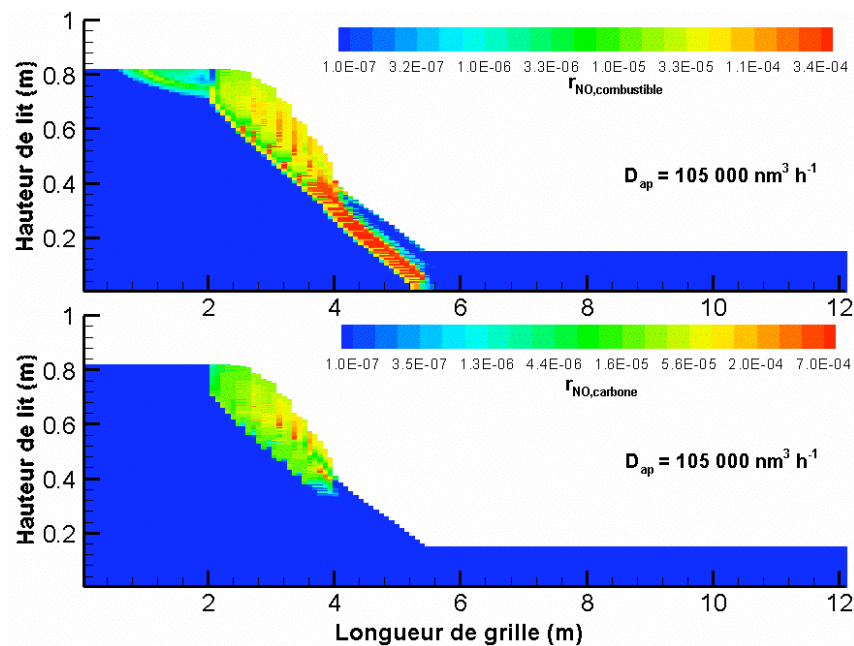


Figure 4.14. Vitesses de formation et de destruction de NO pour un débit d'air primaire de 105 000 $\text{Nm}^3 \text{h}^{-1}$

4.3.3. Répartition de l'air primaire sous la grille

Les incinérateurs modernes répartissent sélectivement l'air primaire entre les différentes sections sous les grilles. L'incinérateur de Strasbourg utilise un système de trois grilles en série (cf. Chapitre 1) dont les longueurs sont 1,15 m, 5,50 m et 5,50 m respectivement et l'air primaire est partagé entre ces trois grilles. Pour le même débit global, nous avons étudié l'influence de la répartition de l'air primaire sous les trois grilles avec trois répartitions (i)

10%, 45% et 45% (qui représente une distribution uniforme sous les trois grilles), (ii) 2%, 70% et 28 % et (iii) 1%, 89% et 10% (conditions nominales à l'UIOM de Strasbourg).

La figure 4.15 illustre l'influence de la répartition de l'air primaire sur les titres massiques en carbone résiduel et les titres molaires en oxygène. Nous avons montré que le maximum d'oxygène était consommé sur la deuxième grille où ont lieu les réactions d'oxydation des gaz de pyrolyse et du carbone résiduel. La première grille sert surtout au séchage de la charge et la troisième est utilisée pour refroidir les mâchefers. Si la répartition est uniforme, moins d'oxygène est disponible pour la combustion. L'efficacité globale de l'incinération va alors diminuer. L'oxydation du carbone résiduel continue jusqu'à 10 m dans le cas d'une répartition uniforme. Elle est terminée à 9 m dans le deuxième cas et à 6,8 m avec la répartition utilisée à l'UIOM de Strasbourg (qui semble optimale pour maximiser la productivité).

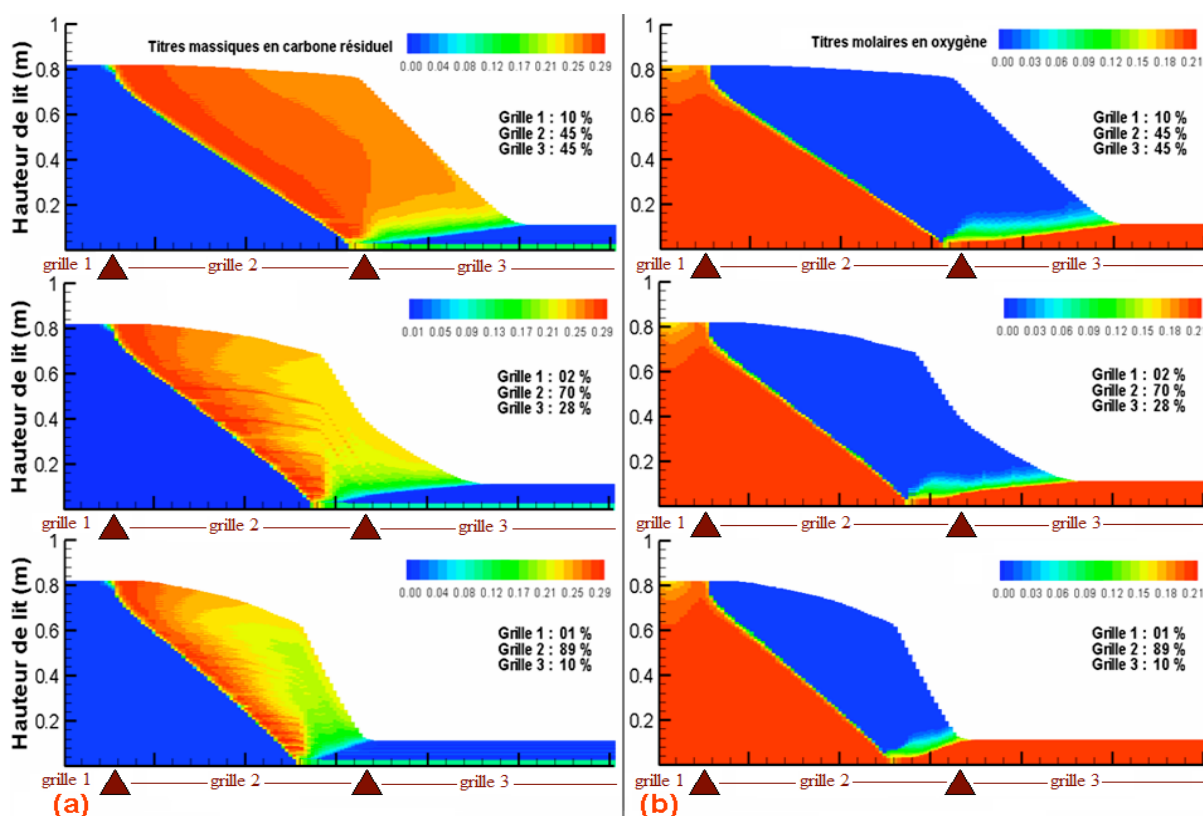


Figure 4.15. Influence de la répartition de l'air primaire sur (a) les titres massiques en carbone résiduel et (b) les titres molaires en oxygène

L'influence de la répartition de l'air primaire sur les émissions de NO_x et la volatilisation du cadmium est présentée dans le tableau 4.5.

Une injection concentrée sous la deuxième grille favorise la production nette de NO_x . L'effet est plus sensible de 70 à 89 % du débit que de 45 à 70 %. Ce résultat est à rapprocher du changement de forme du lit : la zone de présence du carbone résiduel, lieu de la réduction, est bien moins étendue dans ce dernier cas. On retrouve l'influence du débit d'air introduit sous le front de pyrolyse soulignée par LIEBOLD et coll. [2002].

On observe aussi une légère influence de la répartition d'air primaire sur la volatilisation du cadmium quand on augmente l'injection sous la deuxième grille. On peut comprendre cet effet rapprochant les cartes des températures du solide et celles des titres massiques en cadmium (figure 4.16). Avec une injection d'air primaire concentrée sous la deuxième partie

de la grille, plus d'oxygène est disponible et l'oxydation du carbone résiduel (la zone chaude) est possible plus près de la grille. Les couches situées près de la grille sont donc portées à une température supérieure à celle du cas d'une distribution uniforme et libèrent ainsi un peu plus de cadmium.

Tableau 4.5. Influence de la répartition d'air primaire sous la grille sur les émissions de NO_x et la volatilisation du cadmium

% d'A.P. sous la 1 ^{ère} grille	% d'A.P. sous la 2 ^{ème} grille	% d'A.P. sous la 3 ^{ème} grille	Concentration moyenne en NO_x à la surface du lit, mg Nm^{-3}	Titre massique en Cd à la sortie des mâchefers, ppm
10	45	45	83	1,33
2	70	28	84	1,15
1	89	10	115	1,06

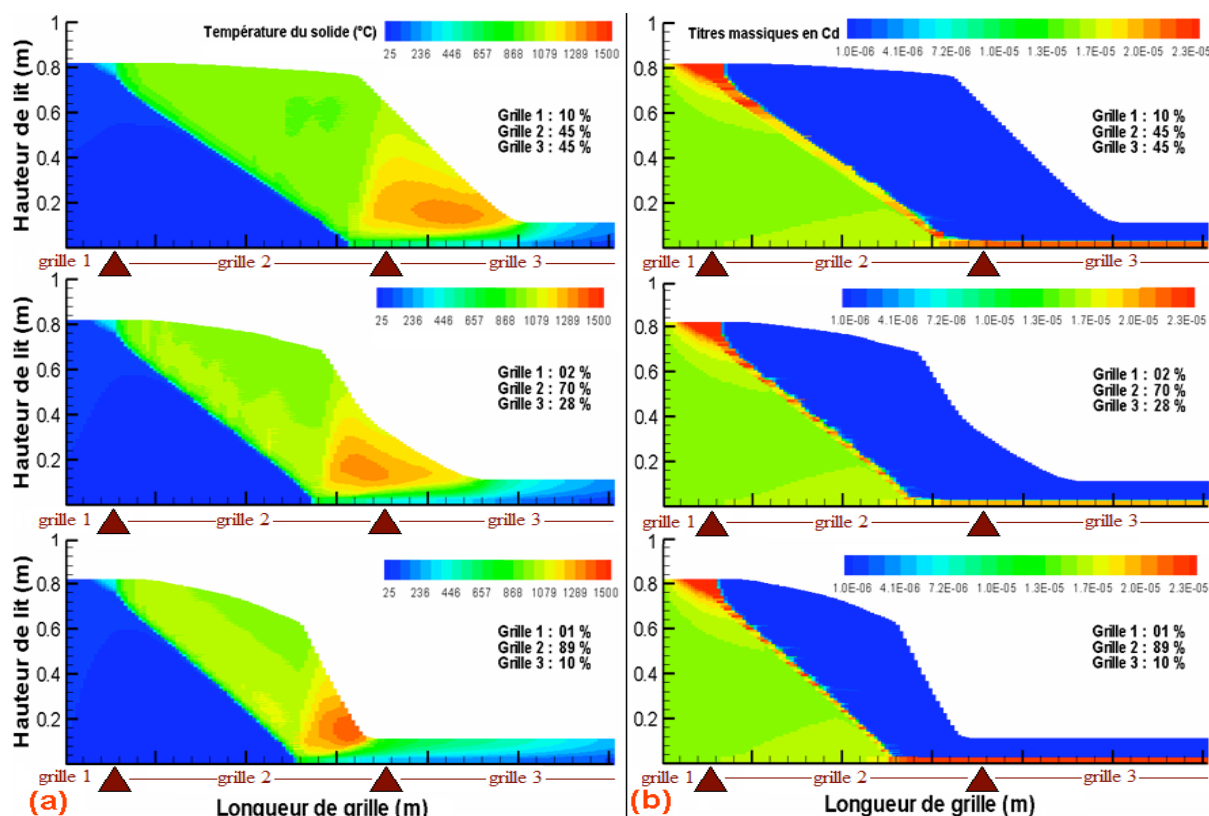


Figure 4.16. Influence de la répartition de l'air primaire sur (a) les températures du solide et (b) les titres massiques en cadmium dans le solide

4.3.4. Diamètre des particules

Le diamètre des particules de déchets enfournées n'est pas vraiment un paramètre opératoire puisqu'en général aucun tri granulométrique n'est effectué à la réception des OM. C'est par contre, nous allons le voir, un paramètre influant sur les calculs et, comme il est par ailleurs

difficile à estimer (les “particules” d’OM n’étant pas vraiment une population de sphères de même taille), il nous a semblé nécessaire d’analyser précisément son influence.

Les diamètres des particules intervient à trois endroits principaux dans les équations : dans les calculs des transferts thermiques, via la conductivité effective et l’aire d’échange convectif gaz-solide, et dans ceux des cinétiques réactionnelles, via l’aire spécifique. Pour les échanges thermiques, seule la surface externe des particules est importante. Pour les réactions chimiques, cependant, la surface interne des particules compte aussi. C’est ce qui a conduit MENARD [2003] à utiliser deux diamètres différents pour ses calculs, un diamètre “thermique” $d_{p,th} = 70$ mm et un diamètre “réactionnel” $d_{p,re} = 40$ mm, le second étant plus petit pour donner une aire spécifique supérieure. YANG et coll. [2002a] ont considéré un diamètre unique égale à 12 mm. Dans notre cas de base, nous avons pris le diamètre thermique égal à 60 mm et le diamètre réactionnel égal à 40 mm.

La figure 4.17 montre l’influence du diamètre des particules d’OM sur les cartes des températures du solide. Globalement, plus le diamètre est petit, plus les aires spécifiques sont grandes. Les vitesses des réactions sont accélérées quand la taille des particules diminue. L’incinération dans son ensemble est alors accélérée. C’est ce qui est observé sur les figures 4.15-b, c et d. Pour un diamètre égal à 12 mm, cependant, on observe un effet d’extinction (figure 4.15-a). A cette taille de particule, le refroidissement par la convection du gaz ascendant (qui augmente quand $d_{p,th}$ diminue) l’emporte sur l’échauffement par conduction effective à partir des couches supérieures (qui diminue quand $d_{p,th}$ diminue). Le front chaud de combustion des gaz de pyrolyse se propage difficilement vers le bas et la combustion n’est localement plus entretenue.

Plus le diamètre est petit, plus les températures du gaz et du solide sont voisines, comme le montre la figure 4.18 lorsqu’on la compare à la figure 4.17. La confrontation des figures (4.17-b et c) et (4.18-b et c) illustre bien l’effet d’une diminution du seul diamètre thermique. Passant du cas (b) au cas (c), ce diamètre diminue, ce qui conduit à rapprocher la température du solide de celle du gaz dans la zone de combustion des gaz, et donc à chauffer davantage le solide. Il s’ensuit une consommation du carbone résiduel plus rapide (cf. figure 4.19) par gazéification, mais pour des raisons thermiques. La comparaison des figures 4.19-d et c montre que la diminution du diamètre réactionnel a finalement moins d’effet sur la consommation du carbone résiduel. Globalement, l’oxydation du carbone résiduel est accélérée par la diminution de la taille initiale des particules (sauf pour le diamètre de 12 mm). SHIN et CHOI [2000] ont observé le même phénomène.

Enfin, le tableau 4.6 montre que le diamètre initial des particules d’OM a une grosse influence sur la formation de NO_x et une légère influence sur la volatilisation des ML.

Tableau 4.6. Influence du diamètre des particules d’OM sur la formation de NO_x et la volatilisation du cadmium

$D_{p,thermique}$, mm	$D_{p,réactionnel}$ mm	Concentration moyenne en NO_x à la surface du lit, mg Nm^{-3}	Titre massique en Cd à la sortie des mâchefers, ppm
12	12	161	2,59
40	40	368	1,08
60	40	115	1,06
60	60	92	0,92

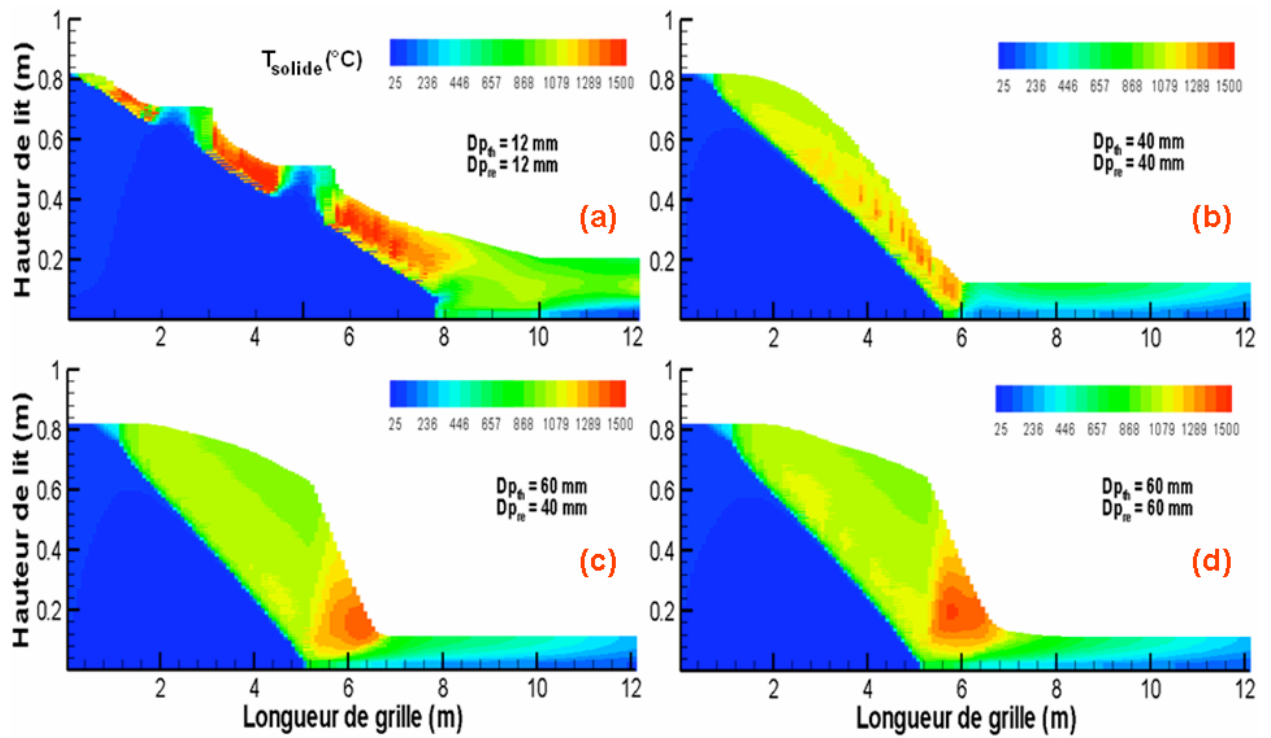


Figure 4.17. Influence du diamètre des particules d'OM sur les températures du solide

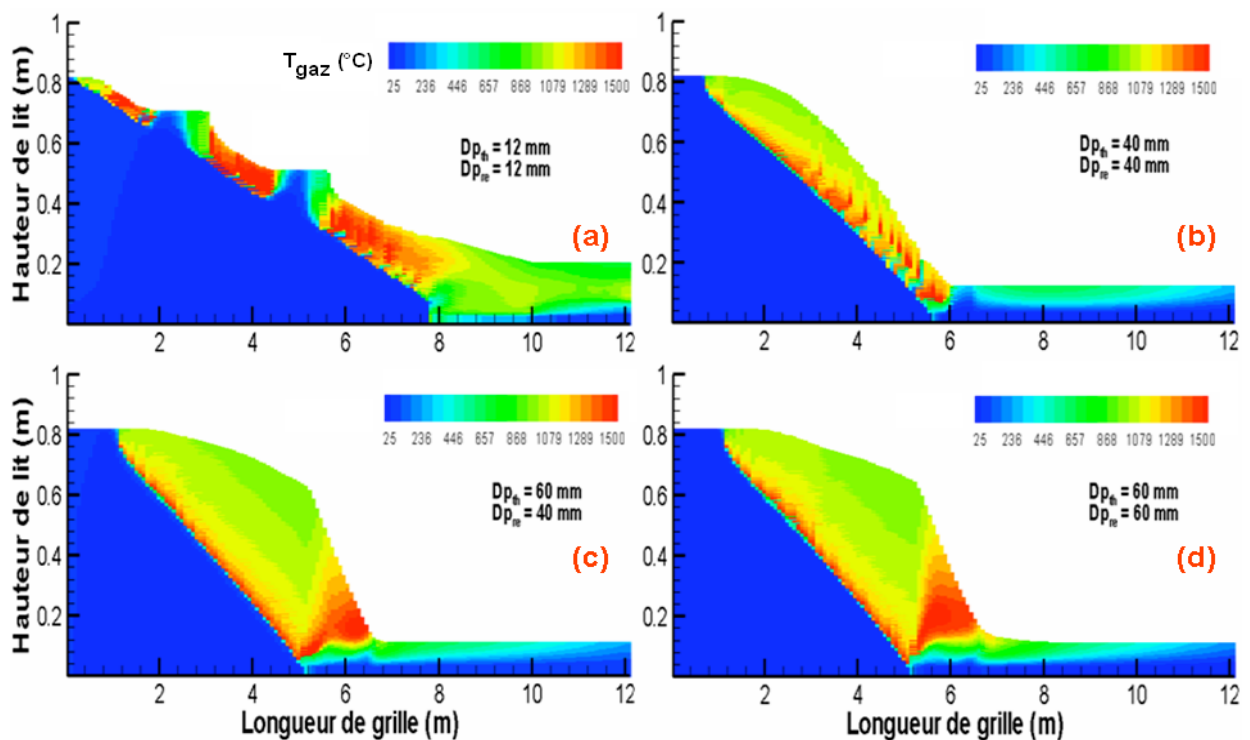


Figure 4.18. Influence du diamètre des particules d'OM sur les températures du gaz

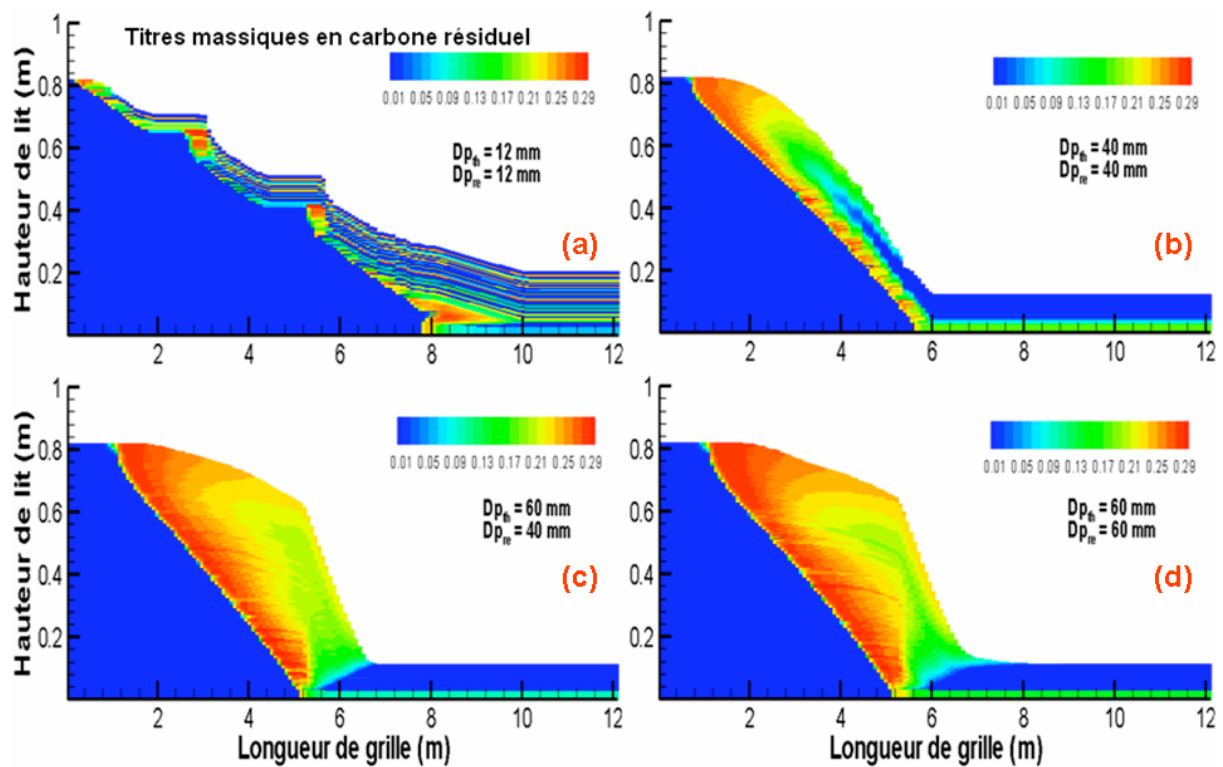


Figure 4.19. Influence du diamètre des particules d'OM sur les titres massiques en carbone résiduel

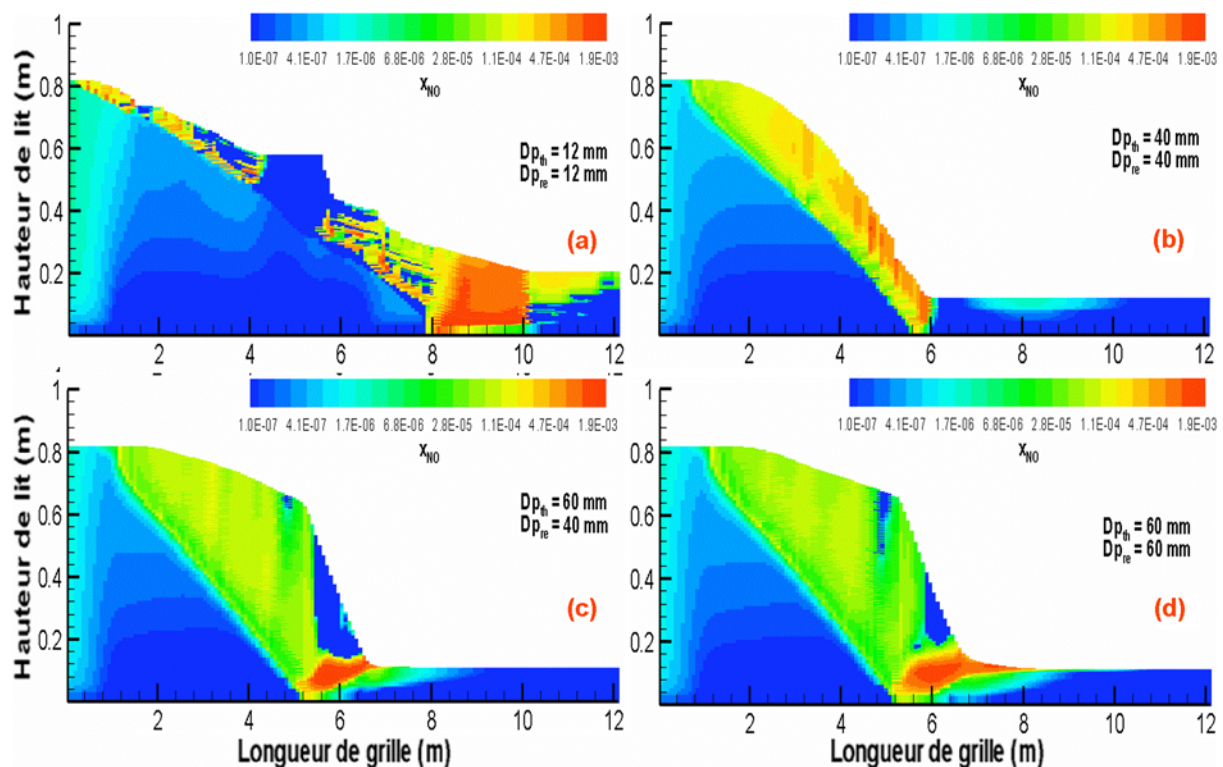


Figure 4.20. Influence du diamètre des particules d'OM sur le titre molaire en NO

L'influence du diamètre des particules sur la formation de NO_x est très variable selon les simulations (tableau 4.6 et figure 4.20). Passant du cas de base (c) au cas (b), les émissions de

NO_x font plus que tripler, du fait d'une réduction hétérogène très limitée par la faible épaisseur de la couche de carbone résiduel au dessus du front de pyrolyse et l'absence de la seconde zone de réduction qui dans le cas de base surmonte le front d'oxydation du carbone résiduel. Du cas (b) au cas (a), les émissions de NO_x diminuent parce que la réduction hétérogène devient plus efficace du fait de la présence de nombreux îlots à haute température. Enfin, du cas (c) au cas (d), la diminution de l'émission de NO_x est à attribuer à une zone de réduction par le carbone résiduel plus étendue, notamment dans sa partie la plus chaude.

Enfin, pour ce qui concerne la volatilisation du cadmium, en augmentant la taille des particules, on en dégage davantage. Il s'agit d'un effet thermique (figure 4.17-c et d) : les couches proches de la grille sont globalement plus chaudes dans le cas (d).

4.3.5. Brassage de la charge d'OM sur la grille

Le brassage, notamment le brassage de type sinusoïdal que nous décrivons, a pour premier effet d'ajouter une composante verticale au mouvement des solides. Ainsi, du fait du brassage, les couches supérieures de la charge en combustion descendent progressivement dans la couche d'OM et échangent de la chaleur avec des couches plus froides. Les couches situées initialement à proximité de la grille remontent progressivement vers la surface de la charge et sont ainsi soumises au rayonnement des flammes et des parois du four [MENARD, 2003]. Le brassage est mis en œuvre industriellement pour améliorer la combustion du lit. Grâce aux simulations, nous allons voir de quelle manière il influe sur les différents processus.

Les figures suivantes illustrent l'influence du brassage sur les résultats du modèle. La figure 4.21 montre l'effet du brassage sur la température du solide dans le lit.

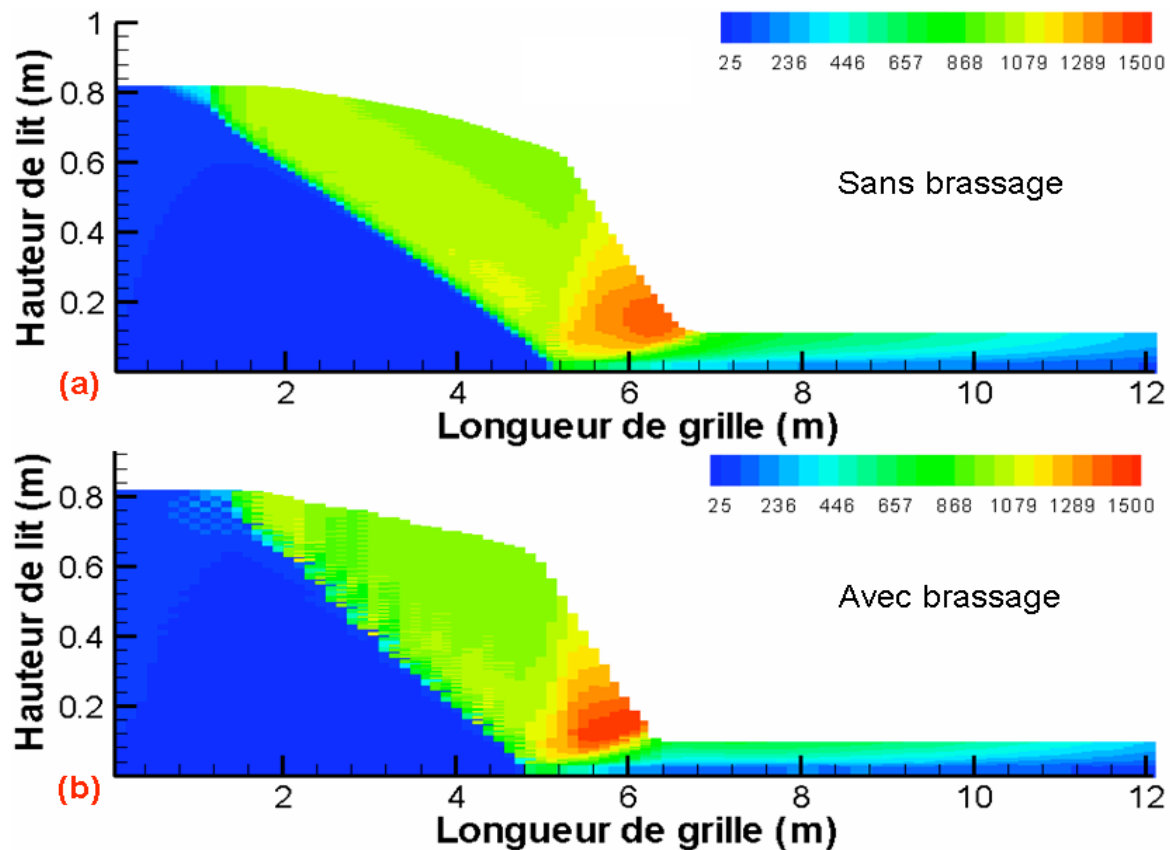


Figure 4.21. Influence du brassage sur la température du solide (°C) dans le lit

On observe tout d'abord que l'apparition de la zone chaude (en aval du front de pyrolyse) est légèrement retardée dans le cas avec brassage. Ceci est dû au fait que les solides qui commencent à sécher et s'échauffer en surface descendent et sont remplacés par des solides froids et humides. Globalement, on remarque que le brassage réduit les gradients verticaux de température. On note également, concernant le profil du lit, que la hauteur diminue plus rapidement et devient constante à partir de 6,4 m dans le cas avec brassage au lieu de 6,8 m sans brassage, ce qui traduit une fin d'incinération plus précoce.

La figure 4.22 compare les variations du titre massique en eau dans le solide dans les deux cas. Comme prévu, le brassage de la charge accélère le séchage de la charge d'OM. Avec brassage, le front de séchage est décalé vers l'entrée des OM sur la grille (il atteint la grille à 4,8 m au lieu de 5,2 m).

La figure 4.23 montre l'influence du brassage de la charge sur le titre massique en matière pyrolysable. On peut observer le même phénomène de décalage du front de pyrolyse vers l'entrée de la grille.

La figure 4.24 montre l'influence du brassage sur le titre massique en carbone résiduel du solide dans le lit. Le brassage de la charge provoque un décalage (de 6,8 m sans brassage à 6,2 m avec brassage) de la percée du front d'oxydation du carbone résiduel vers l'entrée de la grille. Dans les deux cas il reste un peu de carbone résiduel imbrûlé en fin de grille. Cependant, cette quantité est inférieure dans le cas avec brassage.

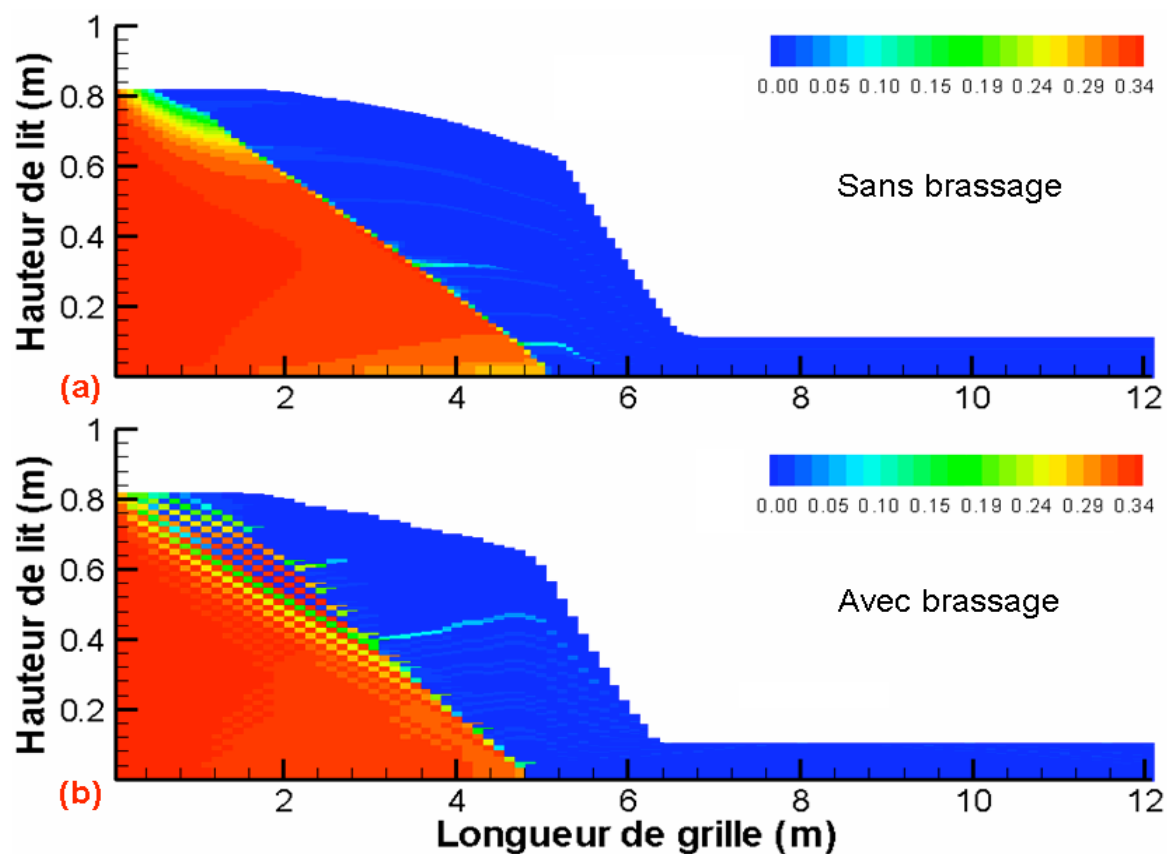


Figure 4.22. Influence du brassage sur les titres massiques en eau du solide

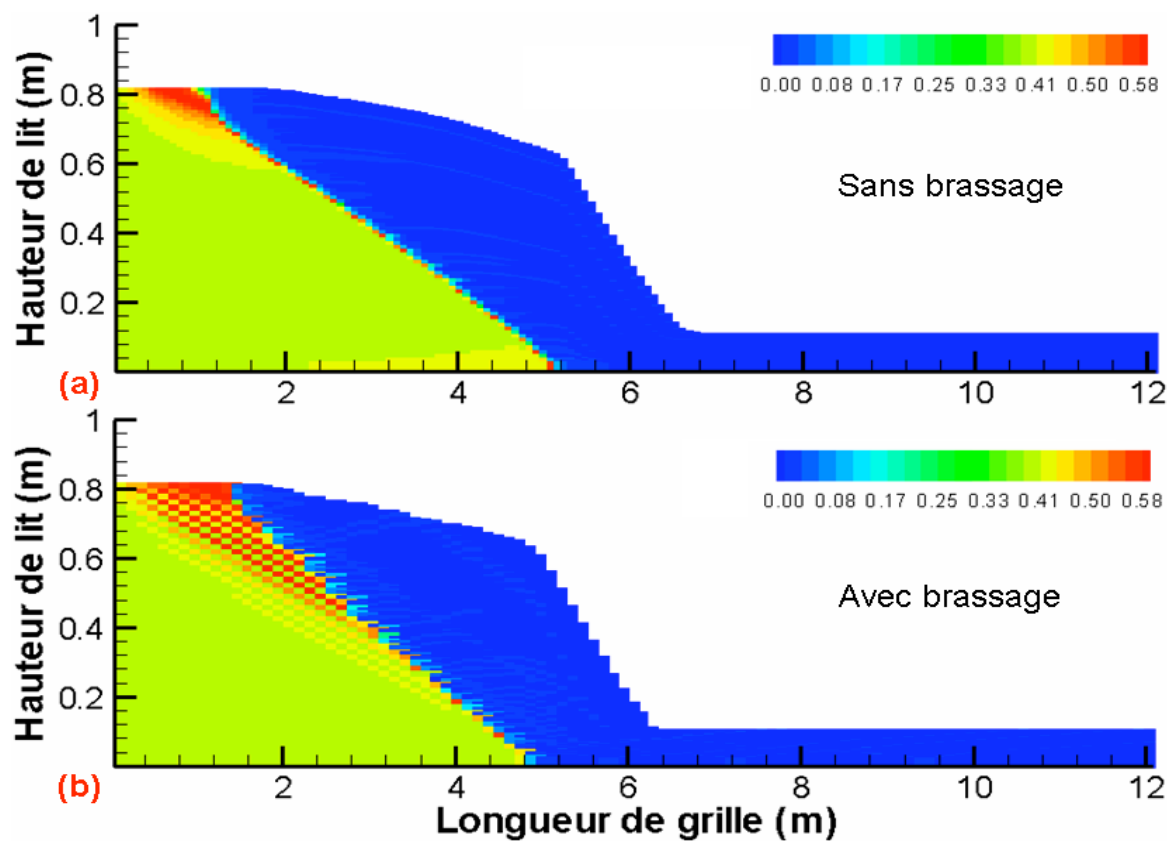


Figure 4.23. Influence du brassage sur les titres massiques en matière pyrolysable

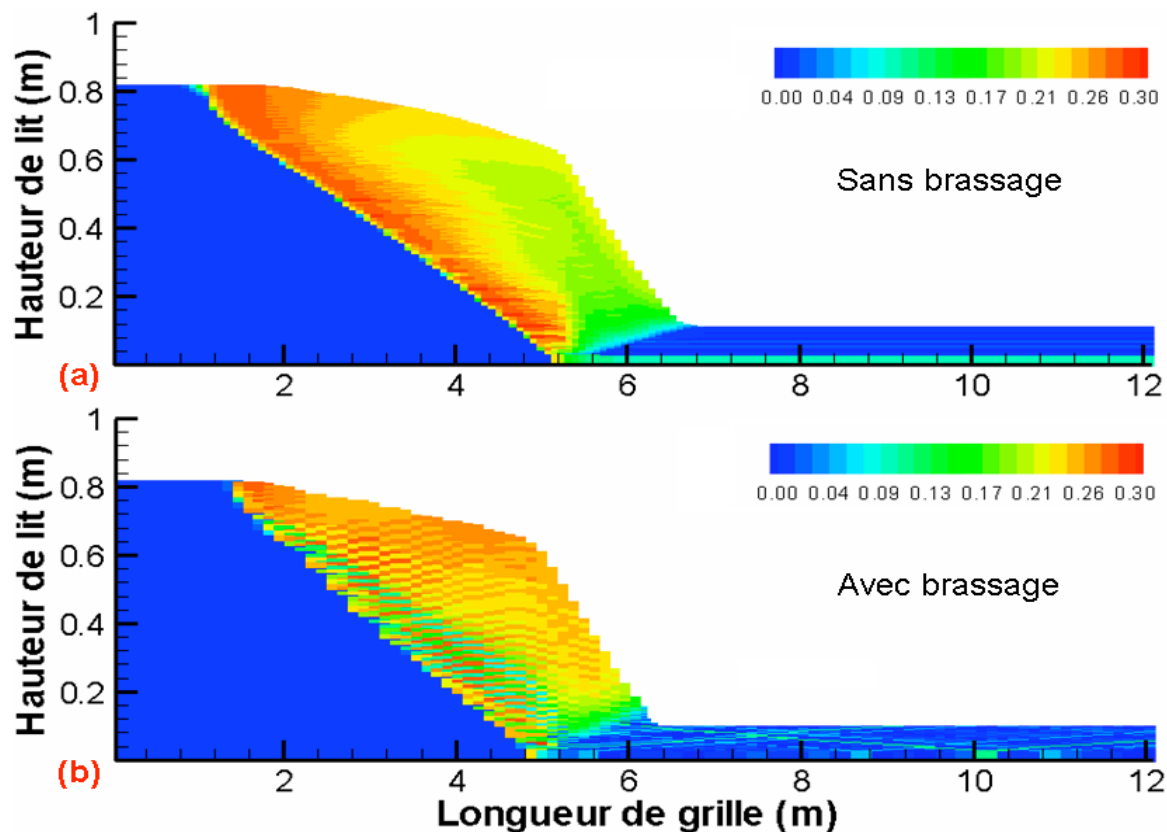


Figure 4.24. Influence du brassage sur le titre massique en carbone résiduel du solide

L'ensemble de ces résultats montre l'amélioration de l'efficacité de l'incinération avec le brassage de la charge, ce qui va bien dans le sens recherché par les constructeurs d'unités d'incinération lorsqu'ils mettent au point leurs grilles ou barreaux mobiles pour favoriser le brassage de la charge.

L'influence du brassage sur les émissions de NO_x et la volatilisation du cadmium est quantifiée par le tableau 4.7. Le brassage augmente un peu l'émission de NO_x , ce qui s'explique par une zone de présence du carbone résiduel, et donc de réduction de NO , un peu moins étendue. L'effet du brassage de la charge sur la volatilisation du cadmium est très net. La figure 4.25 montre les titres massiques en cadmium restant dans le solide dans les deux cas : sans et avec brassage. Sans le brassage il reste un peu de cadmium dans le solide dans les couches proches de la grille dont la température ne s'élève pas suffisamment. En brassant la charge, toutes les particules de déchets sont forcées de passer par la zone chaude du lit. Par conséquent, presque tout le cadmium est volatilisé.

Tableau 4.7. Influence du brassage de la charge sur les émissions de NO_x et la volatilisation du cadmium

Brassage considéré	Concentration moyenne en NO_x à la surface du lit, mg Nm^{-3}	Titre massique en Cd à la sortie des mâchefers, ppm
Non	115	1,06
Oui	135	< 0,01

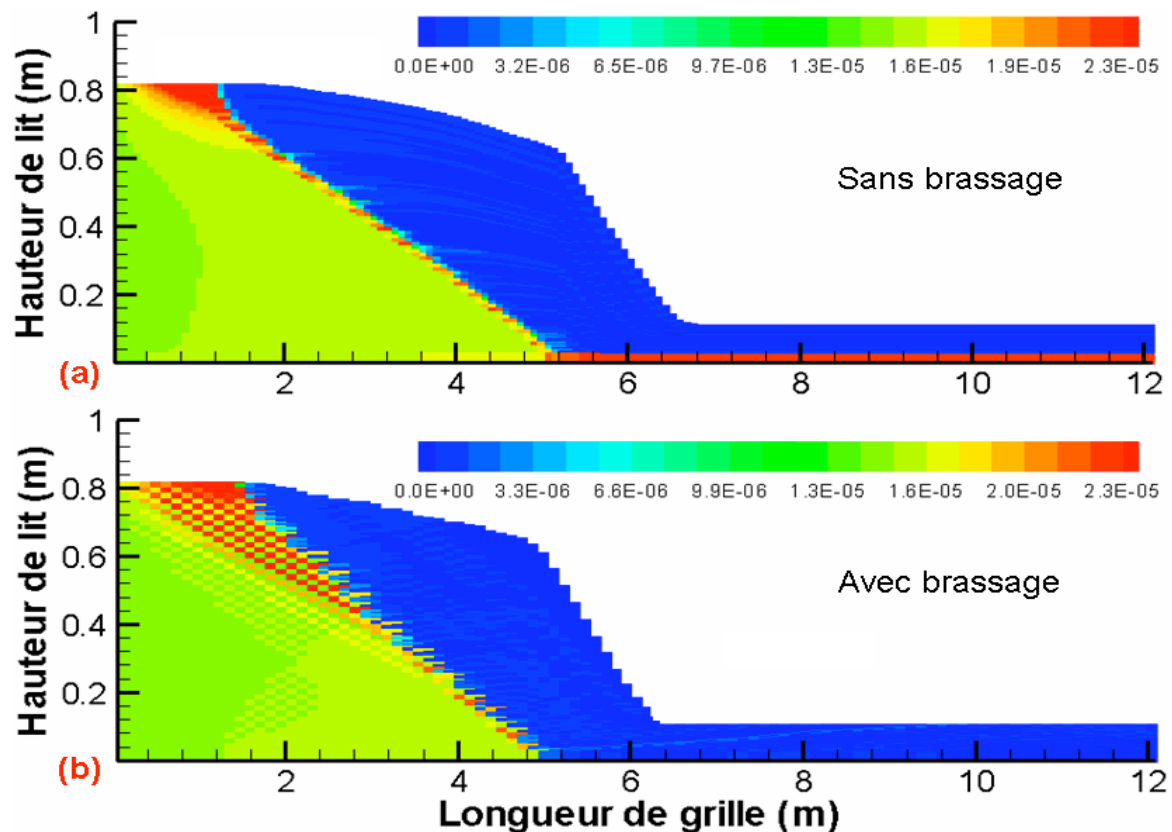


Figure 4.25. Influence du brassage de la charge sur les titres massiques en cadmium

4.3.6. Influence du schéma de brassage

Nous avons montré que le brassage avait une influence non négligeable sur l'incinération des OM. Ceci pose donc la question de l'influence du schéma de brassage sur les résultats. Nous avons ainsi doublé la vitesse de brassage tout en gardant le mouvement sinusoïdal observé par GOH et coll. [2000]. Dans ce nouveau schéma de brassage (cf. figure 4.23), les cellules du maillage sautent 2 places dans la direction verticale (au lieu d'une dans le cas du brassage simple, cf. figure 4.24) pour chaque avancée d'une place dans la direction horizontale (sauf à la surface et sur la grille).

Du point de vue numérique, la résolution de l'équation de conservation de l'enthalpie du solide constitue un point délicat puisque du fait du brassage, les transferts de chaleur horizontaux par convection mettent en jeu des mailles différentes de celles qu'il est nécessaire de considérer pour les transferts de chaleur par conduction [MENARD, 2003]. Nous avons rencontré des problèmes de divergence en utilisant le modèle de brassage à double vitesse, particulièrement avec les maillages fins, les tailles de particules supérieures à 40 mm et les débits d'air primaires élevés. Par conséquent, nous n'avons pas testé le modèle de double brassage dans les conditions du cas de base, mais dans les conditions présentées sur le tableau 4.8. Les paramètres du modèle non mentionnés dans ce tableau gardent leur valeur du cas de base. Les mêmes conditions ont été reprises pour les calculs du brassage simple présentés ci-après afin de pouvoir comparer l'influence du schéma de brassage.

La figure 4.25 présente l'influence du schéma de brassage sur les cartes des températures du solide. La figure du haut correspond à la vitesse verticale du mouvement des cellules doublée et la figure du bas correspond à la vitesse normale des cellules. On observe une différence

significative entre les deux résultats. Dans le cas de la vitesse de brassage doublée, la température du solide reste à peu près uniforme sur les trois premiers mètres de la grille. Elle s'élève ensuite en aval du front de pyrolyse qui est alors presque vertical. Par ailleurs, le profil du lit diffère dans les deux cas : une chute assez brutale entre 3,8 m et 6,4 m pour le brassage à vitesse doublée, au lieu d'une diminution progressive de 1 m à 7 m dans le cas du brassage simple.

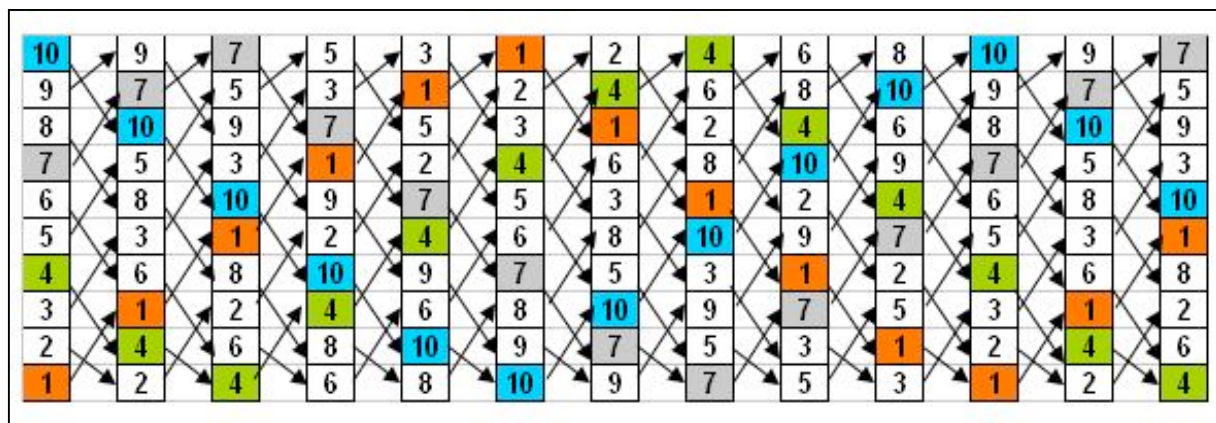


Figure 4.26. Schéma du brassage sinusoïdal avec vitesse verticale doublée

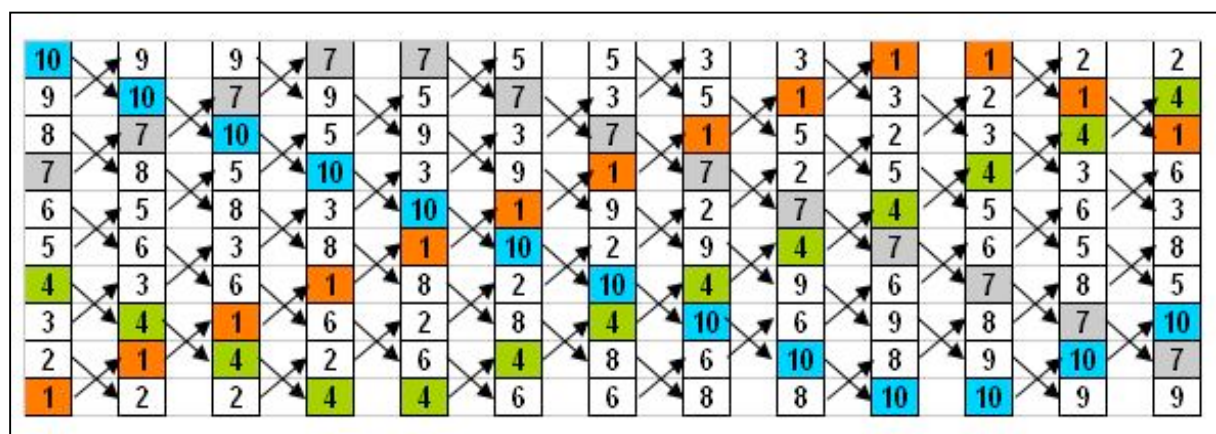


Figure 4.27. Schéma du brassage sinusoïdal simple [MENARD, 2003]

Tableau 4.8. Paramètres physiques et numériques de calcul pour la comparaison des brassages à vitesse double et simple

Paramètre	Brassage à vitesse double/simple	Cas de base
Hauteur initiale du lit circulant	1,0 m	0,8 m
Débit de chargement	10 t h ⁻¹	11 t h ⁻¹
Diamètre 'thermique'	40 mm	60 mm
Diamètre 'réactionnel'	40 mm	40 mm
Débit de l'air primaire	24 000 Nm ³ h ⁻¹	30 000 Nm ³ h ⁻¹
% de l'air primaire sous grille 1	2	1
% de l'air primaire sous grille 2	70	89
% de l'air primaire sous grille 3	28	10

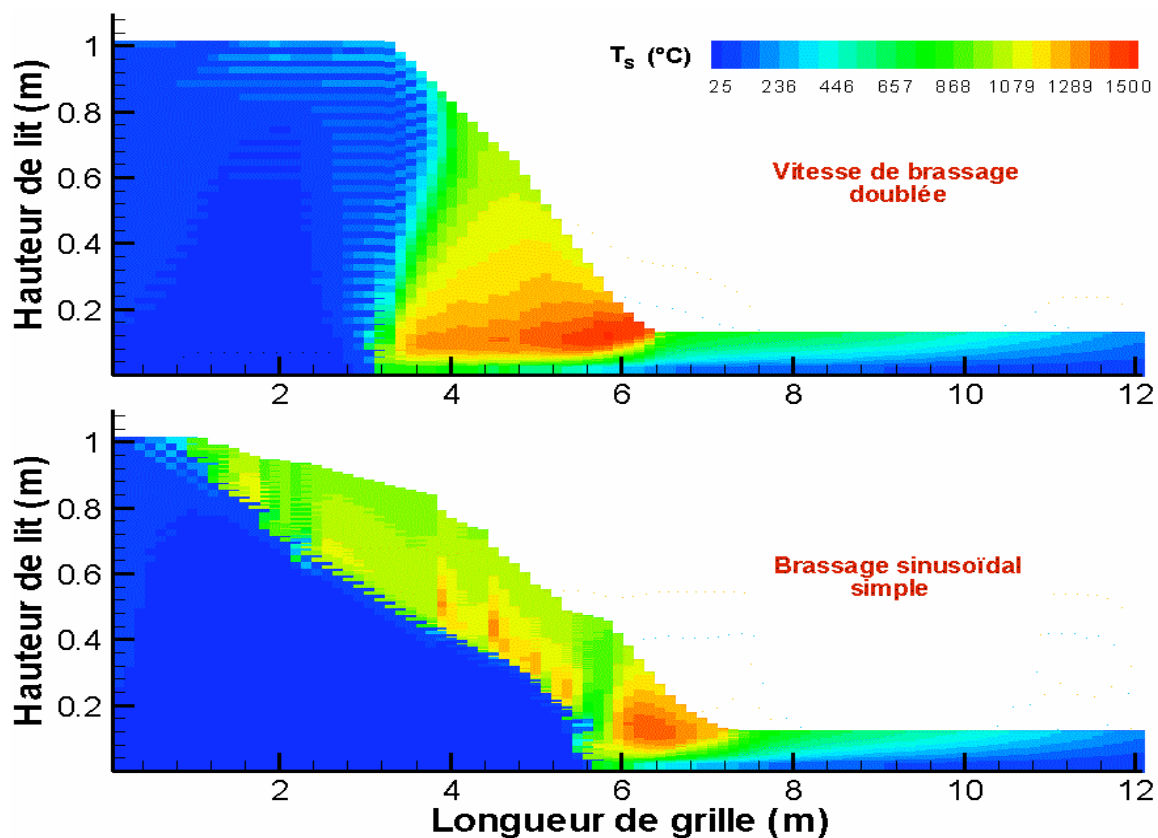


Figure 4.28. Influence de la vitesse de brassage sur les températures du solide ($^{\circ}\text{C}$)

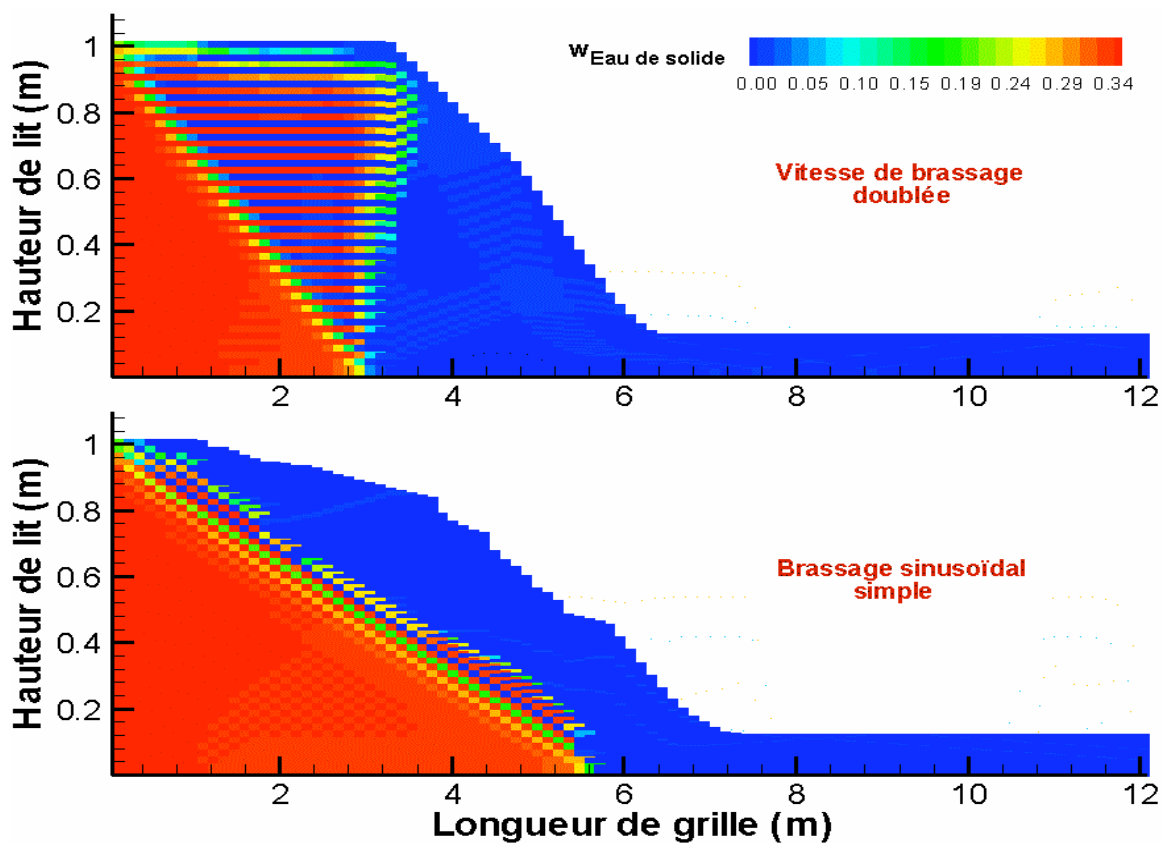


Figure 4.29. Influence de la vitesse de brassage sur le titre massique en eau du solide

L'effet d'homogénéisation du lit dû à un brassage plus fort est bien visible sur la figure 4.26, qui représente les titres en eau du solide dans les deux cas. Le comportement du lit avec un brassage à vitesse doublée se rapproche de celui d'un réacteur parfaitement mélangé où les fronts seraient parfaitement verticaux.

Comme le montre la figure 4.27 (titre en oxygène), la forme de la zone réductrice, zone dépourvue d'oxygène qui s'étend du front d'oxydation des gaz de pyrolyse au front de combustion du carbone résiduel, est différente dans les deux cas. Avec la vitesse de brassage doublée, la pyrolyse est terminée dès 3,2 m au niveau de la grille et l'oxydation du carbone résiduel peut commencer bien plus tôt. L'incinération globale est ainsi terminée à 6,4 m au lieu de 7,2 m dans le cas du brassage simple.

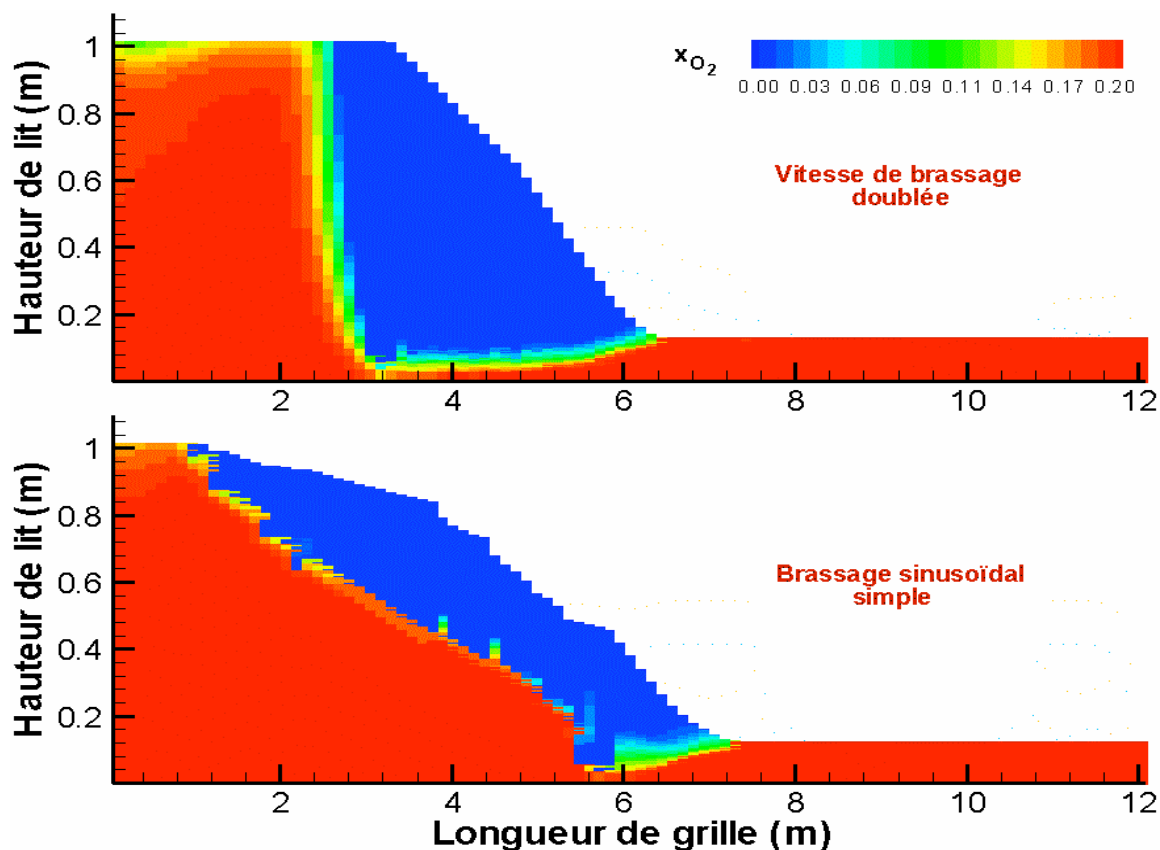


Figure 4.30. Influence de la vitesse de brassage sur le titre molaire en oxygène

4.4. Conclusion

Le modèle de lit d'un incinérateur d'OM à grille a été optimisé par une étude des paramètres numériques. La valeur exacte du critère de convergence n'a pas d'importance s'il reste compris entre 10^{-6} et 10^{-15} . Nous avons ainsi réduit le temps de calcul de 7 jours à 5 heures en retenant un critère de 10^{-6} . L'effet d'un raffinement du maillage a été étudié en utilisant quatre maillages (100×50 , 150×75 , 200×100 et 300×150). Les maillages plus fins décrivent plus précisément les caractéristiques de la combustion des ordures ménagères, mais l'inconvénient d'utiliser un maillage plus fin est d'augmenter considérablement le temps de calcul, de 1,5

heures pour le maillage de 100×50 cellules à 20 jours pour le maillage 300×150. Vu la lourdeur des calculs, nous nous sommes limités au maillage 150×75 pour le cas de base et les autres simulations où l'on a fait varier les paramètres opératoires.

Un ensemble de calculs a été réalisé pour analyser les effets du préchauffage de l'air primaire, du débit d'air primaire, de la répartition d'air primaire sous la grille, de la taille des particules, du brassage de la charge et du schéma de brassage.

Le préchauffage de l'air primaire augmente de manière significative l'efficacité de l'incinération en réduisant la longueur de grille nécessaire pour achever l'opération. Nous avons montré qu'un préchauffage sélectif de l'air primaire, limité aux deux premières grilles, était aussi efficace que le préchauffage total. Son intérêt est de permettre une économie d'énergie sous la troisième grille qui ne sert qu'à refroidir les mâchefers. L'émission de NO_x est en outre légèrement réduite dans cette configuration.

L'augmentation du débit d'air primaire, dans la gamme explorée, accélère également la vitesse d'incinération. Cet effet est surtout intéressant dans la gamme des débits modérés. Par ailleurs, nous avons mis en évidence et quantifié un débit d'air primaire limite au-delà duquel on provoque l'extinction de la combustion par refroidissement convectif.

Dans tous les cas, l'injection de l'air primaire doit être concentrée sous la deuxième grille où ont lieu la plupart des réactions d'oxydation. La répartition entre grilles utilisée à l'usine de Strasbourg est de ce point de vue optimale.

La taille initiale des particules de déchets est un paramètre qui influe sur plusieurs phénomènes simultanément. Une réduction de taille augmente l'efficacité de l'incinération, principalement du fait de l'augmentation de la surface spécifique. Cependant, des particules trop petites peuvent provoquer une extinction de la combustion en augmentant le refroidissement convectif par rapport à la conduction effective.

L'étude du brassage a confirmé qu'il augmente également l'efficacité globale de l'incinération. Le séchage, la pyrolyse et l'oxydation du carbone résiduel sont accélérés. Le brassage provoque aussi la volatilisation totale du cadmium. Nous avons approfondi l'étude de l'influence du brassage de la charge en considérant différents modèles de brassage. Le brassage sinusoïdal à vitesse verticale doublée permet un meilleur mélange et accélère encore l'incinération.

En ce qui concerne l'effet des paramètres opératoires sur le départ des métaux lourds, dans le cas du cadmium, le préchauffage, le débit d'air primaire et la répartition d'air primaire ont peu d'influence. L'augmentation de la taille des particules favorise quant à elle la volatilisation.

Les paramètres opératoires ont une influence variable sur la formation des NO_x à partir du lit. L'émission nette est contrôlée par la réduction hétérogène de NO par le carbone résiduel, la production de NO, à partir du mécanisme combustible, étant pratiquement indépendante des paramètres opératoires. Il s'ensuit que les facteurs favorables à une baisse des émissions de NO_x sont une zone de présence du carbone résiduel étendue et des hautes températures dans cette zone. Parmi les cas étudiés, les plus défavorables sont l'augmentation du débit d'air primaire sous la deuxième grille et la diminution du diamètre thermique des particules de déchets.

5. CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

5.1. Conclusion

L'objectif de cette étude était de développer un modèle mathématique de l'incinération d'une charge d'ordures ménagères sur grille afin de mieux comprendre et prédire le comportement des polluants comme les métaux lourds et les oxydes d'azote. Après le travail de thèse de Yannick Ménard (1999-2003) au LSG2M, qui avait porté à la fois sur la modélisation de la combustion du lit de déchets et la simulation de la chambre de post-combustion et de la chaudière de l'incinérateur, il était apparu nécessaire de poursuivre le développement du modèle de lit et de tirer parti de ce modèle pour tenter de prédire plus finement la formation des ML et d'autres polluants en fonction des conditions opératoires. C'est en effet au niveau du lit d'OM en combustion, cœur du procédé d'incinération, que sont générés les précurseurs des différents polluants potentiels.

Le premier chapitre de ce mémoire a été consacré au développement et à l'amélioration du modèle de lit, dénommé GARBED-ss. Celui-ci décrit la plupart des phénomènes physico-chimiques et thermiques intervenant lors de l'incinération d'OM comme le séchage, la pyrolyse, la combustion et la gazéification du carbone résiduel, la combustion des gaz issus de la pyrolyse, les transferts thermiques, l'effondrement du lit, etc. Les équations des bilans locaux de matière, énergie et quantité de mouvement sont résolues numériquement par la méthode des volumes finis. Le critère de convergence et le maillage ont été optimisés pour un bon compromis entre le temps de calcul et la précision des résultats du modèle. Une description du brassage de la charge a été incluse. Grâce au modèle, on peut calculer en tous points du lit l'ensemble des variables pertinentes du procédé, comme les températures et les compositions des phases gaz et solide, les vitesses des réactions homogènes et hétérogènes, la vitesse du gaz et sa pression, la diminution de la hauteur du lit, des paramètres thermophysiques, etc. Dans ce chapitre, les résultats ont été calculés pour un "cas de base" qui reflète les conditions standard de fonctionnement de l'UIOM de Strasbourg. Les résultats présentés donnent une vision approfondie des phénomènes complexes ayant lieu dans le lit d'OM en combustion. Par exemple, ils mettent en évidence la progression de deux fronts de combustion (des gaz de pyrolyse et du carbone résiduel), ainsi que la présence d'une zone réductrice étendue dans le lit, dans laquelle le carbone résiduel est gazéifié. A partir des conditions locales de températures et de compositions ainsi déterminées, nous avons cherché à prédire le comportement des métaux lourds et des oxydes d'azote, comme rapporté dans les chapitres 2 et 3.

Concernant les métaux lourds, l'analyse de la littérature ainsi que les travaux antérieurs du LSG2M montrent que l'approche thermodynamique seule ne suffit pas pour prédire la volatilité, en particulier si l'on cherche à quantifier la répartition des ML entre mâchefers et fumées après incinération du lit, il faut tenir compte des aspects cinétiques. A cet effet, nous avons donc intégré à GARBED-ss une modélisation spécifique du largage des métaux à partir d'un grain de déchet en combustion. On tient compte des différents processus de transport intervenant (transfert externe, transport par diffusion intraparticulaire, volatilisation proprement dite) en employant l'approche des temps caractéristiques additifs. La cinétique de l'étape de volatilisation est tirée des résultats expérimentaux du laboratoire PROMES

(Odeillo) obtenus sur des déchets du type OM brûlés dans un réacteur pilote à lit fluidisé. Ces expériences n'avaient jusqu'ici été réalisées à différentes températures que dans le cas de cadmium, nous n'avons donc pour l'instant simulé que ce ML dans notre modèle. En l'absence de brassage, les calculs montrent que presque tout le cadmium est volatilisé : il reste environ 1 ppm (massique) de Cd dans les mâchefers contre 15 ppm au départ dans les OM. Ce résultat est en bon accord avec ceux de la littérature. La volatilisation est rapide et localisée dans une zone étroite qui correspond à la zone de combustion des gaz de pyrolyse. Le cadmium restant dans les mâchefers est celui initialement présent dans les couches de la charge les plus proches de la grille, qui ne sont pas suffisamment chauffées pour permettre une volatilisation complète. Ces résultats relatifs au cadmium sont en bon accord avec les prédictions des calculs thermodynamiques et les analyses expérimentales des résidus d'incinération. La cinétique globale de départ du cadmium est contrôlée par la volatilisation proprement dite, sans limitation diffusionnelle intraparticulaire ou de transfert externe. A notre connaissance, ce travail constitue la première modélisation de la cinétique de volatilisation d'un métal lourd à partir d'un lit d'OM lors de l'incinération.

Les émissions d'oxydes d'azote par les UIOM sont aujourd'hui contrôlées. Selon la réglementation française applicable depuis décembre 2005, la concentration normale dans les gaz rejetés à l'atmosphère doit être inférieure à 200 mg Nm⁻³. Nous avons développé et intégré dans GARBED-ss, un modèle mathématique de la formation et destruction des NO_x. Ces NO_x étant présents à l'état de traces dans les gaz, il n'est pas nécessaire d'en tenir compte dans les bilans matière et thermique des autres espèces et les calculs relatifs aux NO_x sont donc effectués en post-traitement du reste de la simulation pour gagner en temps de calcul. Les mécanismes de formation des NO_x impliquent des centaines d'espèces intermédiaires et des milliers d'étapes de réactions radicalaires. Pour simplifier la description, notre stratégie a été de sélectionner dans la littérature les lois cinétiques globales disponibles. Notre modèle prend néanmoins en compte la plupart des mécanismes classiques de formation des NO_x comme le mécanisme thermique, le mécanisme prompt, le mécanisme de l'azote combustible et le mécanisme par l'intermédiaire N₂O. Il intègre aussi la destruction des NO_x par réduction en phase hétérogène par le carbone résiduel et en phase homogène par les radicaux hydrocarbures CH_i•. Les calculs montrent que le mécanisme combustible est le mécanisme prépondérant de la formation de NO_x dans le lit. En effet, compte tenu des conditions physico-chimiques et thermiques qui prévalent lors de l'incinération d'un lit d'OM, les mécanismes thermique et prompt se sont révélés négligeables. En revanche, les mécanismes de destruction, et principalement celui de réduction hétérogène par le carbone, sont très importants puisque près de 90 % des NO_x formés sont détruits *in situ*. Les résultats du sous-modèle NO_x sont bien conformes aux observations de la littérature. Cependant, pour réellement valider ce modèle, il serait nécessaire de comparer les concentrations calculées à des mesures locales sur site ou sur pilote. Sous réserve d'une telle validation, nos calculs montrent que la concentration massique moyenne en NO_x du gaz quittant le lit est d'environ 132 mg Nm⁻³, ce qui représente environ 25 % des émissions de NO_x en sortie de chaudière.

Après avoir amélioré le modèle de lit en y intégrant le modèle de brassage de la charge et les sous-modèles métaux lourds et NO_x, nous avons étudié l'influence de divers paramètres numériques et des conditions opératoires par simulations.

La valeur optimale du critère de convergence est de 10⁻⁶, les valeurs inférieures ne changent pas les résultats, alors qu'elles allongent considérablement le temps de calcul. La finesse du maillage influe également et logiquement sur les temps de calcul, mais aussi légèrement sur les résultats eux-mêmes. Il n'est pas possible d'employer des maillages plus fins que 150×75 sans pénaliser lourdement les temps de calcul. Nous avons donc retenu, par compromis, cette valeur pour l'ensemble des simulations réalisées.

Différentes conditions opératoires relatives à l'injection de l'air primaire sous les grilles ont été étudiées. La pratique du préchauffage de l'air primaire améliore de manière significative l'efficacité de l'incinération : la fin de l'opération arrive plus tôt sur la grille, parce que l'ensemble des processus de transformation de la charge sont accélérés, suite à un séchage plus rapide car intervenant sur deux fronts (haut et bas) au lieu d'un seul sans préchauffage. Nous avons cependant montré qu'il était inutile de préchauffer l'air injecté sous la troisième grille puisque celle-ci n'a qu'une fonction de refroidissement des mâchefers. Une autre option pour accélérer globalement l'incinération est d'augmenter le débit total d'air primaire employé. L'effet est moindre cependant que celui du préchauffage et perd de son efficacité aux débits extrêmes. Nous avons montré qu'au-delà d'une certaine limite, on provoquait même l'extinction de la combustion, suite à un refroidissement par convection excessif qui empêche la descente du front de combustion. Enfin, la répartition du débit d'air primaire entre les grilles a son influence. Les calculs montrent que le plus favorable est de concentrer l'injection dans la partie centrale (sous la deuxième grille). La distribution de l'air primaire mise en place à l'UIOM de Strasbourg semble donc optimale.

La taille des "particules" d'OM est un paramètre très influent, qui détermine à la fois les aires spécifiques mises en jeu pour les échanges thermiques et pour les réactions hétérogènes, la conductivité thermique effective et la perméabilité du lit. Des déchets plus petits sont dégradés plus rapidement car leur aire spécifique est supérieure. Par contre, une taille initiale trop petite peut conduire à une extinction par refroidissement convectif.

Le modèle simple de brassage sinusoïdal que nous avons écrit montre clairement que le brassage de la charge sur la grille accélère l'incinération et ce d'autant plus que la vitesse de mélange vertical qu'il induit est élevée. Les grilles industrielles destinées à promouvoir le brassage sont donc favorables.

A posteriori, les conditions opératoires testées se sont révélées avoir assez peu d'effet sur la volatilisation du cadmium, seul ML étudié dans le cadre de ce travail. Celle-ci est presque totale dans tous les cas. Elle devient d'ailleurs totale avec brassage parce que les couches proches de la grille, source du cadmium restant dans les mâchefers, sont alors mélangées au reste de la charge et chauffées. Le cas des autres métaux lourds, notamment Zn et Pb que l'on retrouve partagés entre mâchefers et gaz, devrait être différent.

Enfin, l'influence des paramètres opératoires sur l'émission nette de NO_x semble uniquement corrélée à leur impact sur la réduction hétérogène de NO par le carbone résiduel, puisque la production de NO, contrôlée par le mécanisme combustible, est quant à elle presque indépendante de ces paramètres. Ainsi, l'augmentation du débit d'air primaire sous la deuxième grille ou encore la diminution du diamètre thermique des particules, qui entraînent une réduction de l'étendue de la zone de présence du carbone résiduel, sont elles à éviter quand on cherche à minimiser les émissions de NO_x .

5.2. Perspectives

A l'issue de ce travail de thèse, nous pensons avoir bien progressé dans l'amélioration du modèle de combustion d'un lit d'OM sur grille, en particulier en y introduisant une description de la cinétique de départ des ML et un modèle de formation-destruction des NO_x , mais nous sommes aussi conscients que d'autres recherches restent à entreprendre sur le sujet.

Dans le texte, nous avons déjà mentionné quelques actions qui concernent le modèle de lit sur le court terme. Il serait évidemment pertinent de modéliser le départ du lit des métaux lourds Zn et Pb, voire Cr, comme cela a été fait pour Cd. La poursuite de la collaboration LSG2M-PROMES sur le sujet est souhaitable. Des mesures de la cinétique de volatilisation du zinc à différentes températures viennent d'être réalisées à Odeillo. Il sera relativement facile d'introduire la loi cinétique correspondante dans GARBED-ss et d'analyser les résultats correspondants. Concernant les NO_x, une validation des calculs réalisés jusqu'ici est aujourd'hui nécessaire. Des mesures de concentration en NO_x en différents points au-dessus du lit ont été effectuées par nos collègues allemands du Forschungszentrum Karlsruhe et pourraient être comparées à nos calculs. Plus globalement, les nombreux essais réalisés par le FZK sur les pilotes KLEAA et TAMARA, bien instrumentés, sont sources de données potentielles de validation du modèle GARBED.

A moyen terme, d'autres développements intéressants du modèle de lit seraient, par exemple, la prise en compte d'autres schémas de brassage (aléatoire, par retournement au niveau des chutes entre grilles, etc. – sous réserve de disposer de mesures de l'écoulement, une description mécanique du mouvement du solide peut aussi être envisagée) et la prise en compte d'autres polluants comme les dioxines, HCl, SO_x...

Par ailleurs, notre travail s'est limité à la modélisation du lit et, renouant avec le couplage modèle de lit/modèle de four (chambre de post-combustion et chaudière) initié par Y. Ménard, il serait souhaitable de poursuivre nos derniers travaux sur les NO_x par une modélisation sous FLUENT de leur devenir (et de leur formation supplémentaire à partir de l'air secondaire) en aval dans le four. De même, l'étude d'autres polluants devra tenir compte de leurs transformations dans la chambre de post-combustion, voire dans l'ensemble de l'installation d'incinération dans le cas des dioxines.

BIBLIOGRAPHIE

Abanades, S., Comportement des métaux lourds dans le procédé d'incinération des déchets ménagères, Thèse de doctorat, Université de Perpignan, 2001.

Abanades, S.; Flamant, G. & Gauthier, D., Modelling of heavy metal vaporisation from a mineral matrix, *Journal of Hazardous Materials*, 2001, B88, 75-94.

Abanades, S.; Gauthier, D.; Flamant, G. & Trassy, C., On-line heavy metal analysis in the fumes from a laboratory fluid-bed incinerator, *Combustion Science and Technology*, 2003, 4, 459-74.

Abanades, S.; Flamant, G.; Gauthier, D.; Tomas, S. & Huang, L., Development of an inverse method to identify the kinetics of heavy metal release during waste incineration in fluidized bed, *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 124, 19-26.

Abbas, T.; Costen, P. & Lockwood, F.C., The influence of near burner region aerodynamics on the formation and emission of nitrogen oxides in a pulverized coal-fired furnace, *Combustion and Flame*, 1992, 91 (3-4), 346-63.

ADEME, chiffres clés sur déchets, <http://www2.ademe.fr/servlet/KBaseShow?sort=-1&cid=96&m=3&catid=12549>, 2007.

Akita, K. & Kase, M., Determination of kinetic parameters for pyrolysis of cellulose treated with ammonium phosphate by differential thermal analysis and thermal gravimetric analysis, *Journal of Polymer Science*, 1967, A-1 (5), 833.

Arthur, J. R., Reactions between carbon and oxygen. *Transactions of the Faraday Society*, 1951, 47, 164-178.

Bachmaier, F.; Eberius, K.H. & Just, Th., Formation of nitric oxide and the detection of hydrogen cyanide premixed hydrocarbon-air flames at 1 atmosphere. *Combustion Science and Technology*, 1973, 7(2), 77-84.

Barbé, P., Battin-Leclerc, F. & Côme, G.M., Experimental and Modelling Study of Methane and Ethane Oxidation between 773 and 1573 K. *Journal de Chimie Physique*, 1995, 92, 9, 1666-1692.

Barlow, R.S.; Fiechtner, G.J.; Carter, C.D. & Chen, J.Y., Experiments on the scalar structure of turbulent CO/H₂/N₂ jet flames, *Combustion and Flame*, 2000, 120, 549-69.

Barnes, F.J.; Bromly, J.H.; Edwards, T.J.; & Madngezewsky, R., NO_x emissions from radiant gas burners, *Journal of the Institute of Energy*, 1988, 155, 184-88.

Barton, R.G.; Clark, W.D. & Seeker, W.R., Fate of metals in waste combustion systems, *Combustion Science & Technology*, 1990, 74, 327.

Baulch, D.L.; Cobos, C.J.; Cox, R.A.; Esser, C.; Frank, P.; Just, T.; Kerr, J.A.; Pilling, M. J.; Troe, J., et al., Evaluated kinetic data for combustion modeling, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1992, 21 (3), 411-34.

- Behrendt, Th.; Dittrich, H. & Lubecki, A.**, Modellansätze zum betriebsverhalten einer rostfeuerung am beispiel TAMARA, *Symposium 25 years of LIT, 5 years of TAMARA*, Research and development at the Karlsruhe Nuclear Research Center on municipal waste incineration, 1992.
- Bilger, R.W. & Beck, R.E.**, Further experiments on turbulent jet diffusion flames, [Proceedings] *15th International Symposium on Combustion*, 1975, 15, 541-52.
- Bird, R.B.; Stewart, W.E. & Lightfoot, E.N.**, Transport Phenomena, John Wiley & Sons, New York, 1962.
- Boardman, R.D. & Smoot, L.D.**, Prediction of nitric oxide in advanced combustion systems, *AIChE Journal*, 1988, 34, 1573.
- Boardman, R.D. & Smoot, L.D.**, Fundamentals of coal combustion for clean and efficient use, Elsevier, Amsterdam, 1993, 433.
- Bose, A.C.; Dannecker, K.M. & Wendt, J.O.L.**, Coal composition effects on mechanisms governing the destruction of nitric oxide and other nitrogenous species during fuel-rich combustion. *Energy & Fuels*, 1988, 2 (3), 301-08.
- Bowman, C.T.**, Kinetics of nitric oxide formation in combustion processes, [Proceedings] *14th International Symposium on Combustion*, The Combustion Institute, 1973, 729-38.
- Bowman, C.T.**, Chemistry of gaseous pollutant formation and destruction. (editors) Bartok, W. & Sarofim, A.F., Fossil Fuel Combustion., J. Wiley and Sons, Canada, 1991.
- Brodkey, R.S. & Hershey, H.C.**, Transport phenomena – A unified approach, Mc Graw-Hill, New York, 1988.
- Brunauer, S.; Emmett, P. H. & Teller, E.**, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, 60, 309.
- Chandler, A.J.; Eighmy, T.T.; Hartlén, J.; Hjelm, O.; Kosson, D.S.; Sawell, S.E.; van der Sloot, H.A. & Vehlow, J.**, Municipal solid waste incinerator residues, The International Ash Working Group (IAWG), Elsevier, Amsterdam, 1997.
- Chelliah, H.K.; Makino, A.; Kato, I.; Araki, N. & Law, C.K.**, Modeling of graphite oxidation in a stagnation-point flow field using detailed homogeneous and semiglobal heterogeneous mechanisms with comparisons to experiments, *Combustion and Flame*, 1996, 104, 469-80.
- Chen, W.; Smoot, L.D., Hill, S.C. & Fletcher, T.H.**, Global rate expression for nitric oxide reburning II, *Energy and Fuels*, 1996, 10 (5), 1046-52.
- Coda, B. & Tognotti, L.**, The prediction of char combustion kinetics at high temperature, *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2000, 21, 79-86.
- Cooper, J. & Hallett, W.L.H.**, A numerical model for packed-bed combustion of char particles, *Chemical Engineering Science*, 2000, 55, 4451-60.
- Correa, S.M.**, A review of NO_x formation under gas-turbine combustion conditions, *Combustion Science and Technology*, 1992, 87, 329-62.

- De Geyter, F.; Buekens, J. & Buekens, A.G.**, A simulation model for a msw grate incinerator furnace, *Conference on Solid Waste Management : Thermal & Waste-to-Energy Technologies*, Air & Waste Management, Washington D.C., U.S.A., 1995, 474-80.
- Delmas, R.; Serça, D. & Jambert C.**, Global inventory of NO_x sources, *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 1997, 48 (1-2), 51-60.
- De Soete, G.G.**, Overall reaction rates of NO and N₂ formation from fuel nitrogen, [Proceedings] *15th International Symposium on Combustion*, The Combustion Institute, 1975, 1093-102.
- Directive européenne**, 2000/76/CE concernant l'incinération et la co-incinération des déchets ménagers et industriels, 2000.
- Dong, W.**, Design of advanced industrial furnaces using numerical modeling method, Doctoral Thesis, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 2000.
- Dos Santos, A.M.**, MSW incineration: mathematical modeling, KTH technical report, Royal Institute of Technology, Sweden, 1992.
- Drake, M.C.; Correa, S.M.; Pitz, R.W.; Shyy, W.; & Fenimore, C.P.**, Superequilibrium and thermal nitric oxide formation in turbulent diffusion flames, *Combustion and Flame*, 1987, 69, 347-65.
- Driscoll, J.F.; Chen, R.H. & Yoon, Y.B.**, Nitric oxide levels of turbulent jet diffusion flames – effects of residence time and Damkohler number, *Combustion and Flame*, 1992, 88 (1), 37-49.
- Dryer, F.L. & Glassman, I.**, High temperature oxidation of CO and CH₄, [Proceedings] *14th International Symposium on Combustion*, The Combustion Institute, 1973, 978-1003.
- Duffus, J.H.**, "Heavy metals" – a meaningless term, *Chemistry International*, 2001, 23 (6).
- Durlak, S.K.; Biswas, P. & Shi, J.**, Equilibrium analysis of the effect of temperature, moisture and sodium content of heavy metal emissions from municipal solid waste incinerators, *Journal of Hazardous Materials*, 1997, 56, 1-20.
- Eighmy, T.T.; Eusden, J.D.; Krzanowski, J.E.; Domingo, D.S.; Martin, J.R. & Erickson, P.M.**, Comprehensive approach toward understanding element speciation and leaching behavior in municipal solid waste incineration electrostatic precipitator ash, *Environmental Science and Technology*, 1995, 29, 629-46.
- Erhard, H.**, Aus der geschichte der städtereinigung, in müll-handbuch, Hösel, G.; Schenkel, W. & Schurer, H., Erich Schmidt Verlag, Berlin, Vol. 1, Kennziffer 0110, 1964.
- Falcoz, Q.; Abanades, S.; Gauthier, D.; Flamant, G.**, Analyse en ligne des métaux lourds dans les gaz issus de l'incinération de déchets modèles, *Récents Progrès en Génie des Procédés, SFGP*, 2007.
- Fenimore, C.P.**, Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames, [Proceedings] *13th International Symposium on Combustion*, The Combustion Institute, 1971, 373-80.
- Fluent 6.3**, User's Guide, 20.1.7, <http://www.fluentusers.com/fluent/doc>, 2007.

Fiveland, W.A. & Wessel, R.A., A model for predicting formation and reduction of nitrogen oxides (NO_x) in three-dimensional furnaces burning pulverized fuel, *Journal of the Institute of Energy*, 1991, 64 (458), 41-54.

Froment, G.F. & Bischoff, K.B., Chemical reactor analysis and design, New York, Wiley, 1990.

Gagnepain, B., Spéciation des métaux lourds dans les résidus solides d'usines d'incinération d'ordures ménagères et contribution à l'interprétation des processus de vaporisation, Thèse de doctorat, Université de Perpignan, 1998.

Garcia, A.N.; Font, R. & Marcilla, A., Kinetic study of the flash pyrolysis of municipal solid waste in a fluidized bed reactor at high temperature, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1995 a, 31, 101-121.

Garcia, A.N.; Marcilla, A. & Font, R., Thermogravimetric kinetic study of the pyrolysis of municipal solid waste, *Thermochimica Acta*, 1995 b, 254, 277-304.

Gauthier, D. et coll., Rapport final de contrat de recherche VADISMELO, ACI-ECD (Action Concertée Incitative - Energie, Conception Durable), 2007.

Glarborg, P.; Johnsson, J.E. & Dam-Johansen, K., Kinetics of homogeneous nitrous oxide decomposition, *Combustion and Flame*, 1994, 99, 523-32.

Glass, J.W. & Wendt, J.O.L., Mechanisms governing the destruction of nitrogenous species during fuel rich combustion of pulverized coal, paper presented at the Spring Meeting of the Western States Section of the Combustion Institute, Salt lake City, Utah, April 1982.

Goddard, C.D.; Yang, Y.B.; Goodfellow, J.; Sharifi, V.N.; Swithenbank, J.; Chartier, J., et al., Optimisation study of a large waste-to-energy plant using computational modelling and experimental measurements, *Journal of the Energy Institute*, 2005, 78, 106–16.

Goh, Y.R.; Lim, C.N.; Zakaria, R.; Chan, K.H.; Reynolds, G.; Yang, Y.B.; Siddall, R.G.; Nasserzadeh, V. & Swithenbank, J., Mixing, modeling and measurements of incinerator bed combustion. *Process Safety and Environmental Protection*, 2000, 78 (B1), 21-32.

Goh, Y.R.; Siddall, R.G.; Nasserzadeh, V.; Zakaria, R.; Swithenbank, J.; Lawrence, D.; Garrod, N. & Jones, B., Mathematical modeling of the burning bed of a waste incinerator. *Journal of the Institute of Energy*, 1998, 71 (487), 110-18.

Goh, Y.R.; Zakaria, R.; Yang, Y.B.; Nasserzadeh, V.; Swithenbank, J., Reduction of NO_x during incineration of municipal solid waste by a fundamental combustion technique. *Journal of the Institute of Energy*, 2003, 76 (508), 72-79.

Gosse, J., Propriétés de transport des gaz à pression modérée, *Constantes physico-chimiques*, Techniques de l'Ingénieur, 1991.

Hajaligol, M.R.; Howard, J.B.; Longwell, J.P. & Peters, W.A., Product compositions and kinetics in the rapid pyrolysis of cellulose, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design & Development*, 1982, 21, 457.

Hanson, R.K. & Salimian, S., Survey of rate constants in H/N/O systems. In W.C. Gardiner, editor, *Combustion Chemistry*, 1984, 361.

- Hayhurst, A.N. & Parmar, M.S.**, Does solid carbon burn in oxygen to give the gaseous intermediate CO or produce CO₂ directly? some experiments in a hot bed of sand fluidized by air, *Chemical Engineering Science*, 1998, 53, 427-38.
- Hayhurst, A.N. & Vince, I.M.**, Nitric oxide formation from N₂ in flames: the importance of "prompt" NO, *Progress in Energy and Combustion Science*, 1980, 6, 35-51.
- Hill, S.C. & Smoot, L.D.**, Modelling of nitrogen oxides formation and destruction in combustion systems, *Progress in Energy and Combustion Science*, 2000, 26 (4-6), 417-58.
- Hill, S.C.; Smoot, L.D. & Smith, P.J.**, Prediction of nitrogen oxide formation in turbulent coal flames, *20th International Symposium on Combustion*, 1984, 1391-400.
- Ho, T.C.; Lee, H.T.; Shiao, C.C.; Hopper, J.R. & Bostick, W.D.**, Metal behaviour during fluidized bed thermal treatment of soil, *Waste Management*, 1995, 15, 325.
- Hobbs, M. L.; Radulovic P.T. & Smoot, L.D.**, Modeling fixed-bed coal gasifiers. *AIChE Journal*, 1992, 38 (5), 681-702.
- Hottel, H.C. & Sarofim, A.F.**, Radiative transfer, McGraw Hill, New York, 1967.
- Houser, T.J.; Hull, M.; Always, R.M. & Biftu, T.**, Kinetics of formation of hydrogen cyanide during pyridine pyrolysis, *International Journal of Chemical Kinetics*, 1980, 12 (8), 569-74.
- Howard, J.B.; Williams, G.C. & Fine, D.H.**, Kinetics of carbon monoxide oxidation in postflame gases, [Proceedings] *14th International Symposium on Combustion*, The Combustion Institute, 1973, 975-86.
- Huttunen, M.; Kjälman, L. & Saastamoinen, J.**, Analysis of grate firing of wood with numerical flow simulation, *IFRF Combustion Journal*, 2004, ISSN 1652-479X.
- Igoni, A.H.; Ayotamuno, M.J.; Ogaji, S.O.T. & Probert, S.D.**, Municipal solid waste in Port Harcourt, Nigeria, *Applied Energy*, 2007, 84 (6), 664-70.
- Jakob, A.; Stucki, S. & Kuhn, P.**, Evaporation of heavy metals during the heat treatment of municipal solid waste incinerator fly ash, *Environmental Science and Technology*, 1995, 29, 2429.
- Jokela, J.P.Y. & Rintala, J.A.**, Anaerobic solubilisation of nitrogen from municipal solid waste (MSW), *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 2003, 2 (1), 67-77.
- Kandamby, N.; Lazopoulos, G.; Lockwood, F.C.; Perera, A. & Vigeveno, L.**, Mathematical modeling of NO_x emission reduction by the use of reburn technology in utility boilers, [Proceedings] *ASME International Joint Power Generation Conference and Exhibition*, Houston, Texas, 1996.
- Kashiwagi, T.**, A Radiative Ignition Model of a Solid Fuel, *Combust. Sci. and Tech.*, 1974, 8, 225-236.
- Keey, R. B.**, Introduction to industrial drying operations, 362, Pergamon Press, Oxford, 1978.
- Kerr J.A.**, CRC handbook of chemistry and physics, (editor) Lide D.R., CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 81st edition, 2000.

- Kolb, T.; Jansohn, P.; & Leuckel, W.**, Reduction of NO_x emission in turbulent combustion by fuel-staging: effects of mixing and stoichiometry in the reduction zone, [Proceedings] 22nd *International Symposium on Combustion*, The Combustion Institute, 1988, 1193.
- Korzun, E.A. & Heck, H.H.**, Sources and fates of lead and cadmium in municipal solid waste, *Journal of Air & Waste Management Association*, 1990, 40 (9), 1220 – 1226.
- Kramlich, J.C. ; Cole, J.A. ; McCarthy, J.M. & Lanier, W.S.**, Mechanisms of nitrous oxide formation in coal flames. *Combustion and Flame*, 1989, 77 (3-4), 375-384.
- Kung, H.-C.**, A mathematical model of wood pyrolysis. *Combustion and Flame*, 1972, 18 (2), 185-195.
- Laidler, K.J.**, Chemical kinetics, 2nd Edition, editor, McGraw-Hill, New-York, 1985.
- Larfeldt, J.; Tao, L. & Berge, N.**, Development of an engineering tool for design and optimisation of biomass combustion in grate-fired boilers, [Proceedings] 5th *European Conference on Industrial Furnaces and Boilers*, Porto, Portugal, 2000.
- Latva-Somppi, J.; Moisio, M.; Kauppinen, E.I.; Valmari, T.; Ahonen, P.; Tapper, U. & Keskinen, J.**, Ash formation during fluidized bed incineration of paper mill waste sludge, *Journal Aerosol Science*, 1998, 29, 461.
- Lebas, E.**, Etude et modélisation de la pyrolyse du charbon en four tournant, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 1995.
- Lee, C.C.**, A model analysis of metal partitioning in a hazardous waste incineration system, *Waste Management*, 1988, 38 (7), 941-45.
- Leibold, H.; Rückert, F.U.; Walter, R.; Seifert H., Schnell, U. & Hein, K.R.G.**, NO_x-reduction by primary measures – Experiences with the reconstructed combustion chamber of the Tamara grate incineration plant, [Proceedings] *IT3'02 Conference*, 2002, New Orleans, USA.
- Levenspiel, O.**, The chemical reactor omnibook, OSU Book Stores, Corvallis, OR, 1979.
- Leung, K.M. & Lindsted, R.P.**, Detailed kinetic modeling of C1-C3 alkane diffusion flames, *Combustion and Flame*, 1995, 102, 129-60.
- Levy, J.M.; Chan, L.K.; Sarofim, A.F. & Beer, J.M.**, Nitric oxide/char reactions at pulverized coal flame conditions, [Proceedings] *International Symposium on Combustion*, 1981, 18, 111-20.
- Lewis, R.J. Sr.**, (Editor). Hawley's condensed chemical dictionary, 12th edition, Van Nostrand Reinhold, New York, 1993.
- Linak, W.P. & Wendt, J.O.L.**, Toxic metal emissions from incineration: mechanisms and control, *Progress in Energy Combustion Science*, 1993, 19, 145.
- Lind, T.L.; Valmari, T.; Kauppinen, E.I.; Nilsson, K. & Sfiris, G.**, Ash formation mechanisms during combustion of wood in circulating fluidized beds, [Proceedings] 26th *International Symposium on Combustion*, The Combustion Institute, 2000, 28, 2287.
- Lind, T.L.; Valmari, T.; Kauppinen, E.I.; Nilsson, K.; Sfiris, G.; Kristina, N. & Maenhaut, N.W.**, Volatilization of heavy metals during circulating fluidized bed combustion of forest residue, *Environmental Science and Technology*, 1999, 33 (3), 496-502.

- Linjewile, T.M.; Gururajan, V.S. & Agarwal, P.K.**, The CO / CO₂ product ratio from the combustion of single petroleum coke spheres in an incipiently fluidized bed, *Chemical Engineering Science*, 1995, 50 (12), 1881-88.
- Liu, H. & Gibbs, B.M.**, Modelling of NO and N₂O emissions from biomass - fired circulating fluidized bed combustors, *Fuel*, 2001, 81 (3), 271-80.
- Liu, J.; Abanades, S.; Gauthier, D.; Flamant, G.; Zheng, C. & Lu, J.**, Determination of kinetic law for toxic metals release during thermal treatment of model waste in a fluid-bed reactor, *Environmental Science & Technology*, 2005, 39, 9331-36.
- Lockwood F.C. & Romo-Millares, C.A.**, Mathematical modeling of fuel-nitric oxide emissions from PF [pulverized fuel] burners, *Journal of the Institute of Energy*, 1992, 65 (464), 144-52.
- Malte, P.C. & Pratt, D.T.**, Measurement of atomic oxygen and nitrogen oxides in jet stirred combustion, [Proceedings] 15th *International Symposium on Combustion*, The Combustion Institute, 1974, 1061-70.
- Mapperly, B.W. & Sewell, P.R.**, The evolution of toxic gases from heated polymers – I. Hydrogen cyanide and carbon monoxide, *European Polymer Journal*, 1973, 8, 1255-64.
- Marias, F.**, A model of a rotary kiln incinerator including processes occurring within the solid and the gaseous phases, *Computers and Chemical Engineering*, 2003, 27, 813-25.
- Martin, GmbH**, 2007, <http://www.martingmbh.de>
- Ménard, Y.**, Modélisation de l'incinération sur grille d'ordures ménagères et approche thermodynamique du comportement des métaux lourds, Thèse de Doctorat, *Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy*, 2003.
- Ménard, Y.; Asthana, A.; Patisson, F.; Sessiecq, Ph. & Ablitzer, D.**, Thermodynamic study of heavy metals behaviour during municipal waste incineration, ICheme, *Process Safety and Environmental Protection*, 2006, 84 (B4), 290-96.
- Mereb, J.B. & Wendt, J.O.L.**, Air staging and reburning mechanisms for NO_x abatement in a laboratory coal combustor, *Fuel*, 1994, 73 (7), 1020-26.
- Miller, B.B.; Kandiyoti, R. & Dugwell, D.R.**, Trace element emissions from co-combustion of secondary fuels with coal: a comparison of bench-scale experimental data with predictions of a thermodynamic equilibrium model, *Energy Fuels*, 2002, 16 (4), 956–63.
- Miller, J.A. & Bowman, C.T.**, Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion, *Progress in Energy and Combustion Science*, 1989, 15, 287-338.
- Miller, J.A. & Fisk, G.A.**, *Chemical and Engineering News*, 1987, 31, 22-46.
- Miquel, G.**, Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé, Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, Rapport d'information n° 261, 2001.
- Missaghi, M.; Pourkashanian, M.; Williams, A. & Yap, L.**, Reduction of NO_x emissions using CFD as a design tool, *Combustion Modeling, Co firing and NO_x Control*, 1993, 17, 95-108.

Mitchell, J.W. & Tarbell, J.M., A kinetic model of nitric oxide formation during pulverized coal combustion, *AIChE Journal*, 1982, 28 (2), 302-11.

Morley, C., The formation and destruction of hydrogen cyanide from atmospheric and fuel nitrogen in rich atmospheric-pressure flames, *Combustion and Flame*, 1976, 27, 189.

Nakamura, K.; Kinoshita, S. & Takatsuki, H., The origin and behavior of lead, cadmium and antimony in MSW incinerator, *Waste Management*, 1996, 16, 5-6, 509-517.

Nakamura, M. & Themelis, J., Modeling of solid waste flow and mixing on the traveling grate of a waste-to energy combustion chamber, *12th North American Waste To Energy Conference (NAWTEC 12)*, Savannah, GA, 2004.

Naruse, I.; Yamamoto, Y.; Itoh, Y. & Ohtake, K., Fundamental study on N₂O formation / decomposition characteristics by means of low-temperature pulverized coal combustion, [Proceedings] *26th International Symposium on Combustion*, The Combustion Institute, 1996, 3213-21.

Nelson, P.F.; Buckley, A.N. & Kelly, M.D., Functional forms of nitrogen in coals and the release of coal nitrogen as NO_x precursors (HCN and NH₃), [Proceedings] *24th International Symposium on Combustion*, The Combustion Institute, 1992, 259.

Nussbaumer, Th., NO_x reduction in biomass combustion: primary and secondary measures, [Proceedings] *10th European Conference on Biomass for Energy and Industry*, 1998, 1318-21.

Palmer, H.B. & Seery, D.J., Chemistry of pollutant formation in flames, *Annual Review of Physical Chemistry*, 1973, 24, 235-62.

Parker, S.P., (Editor). *McGraw-Hill Dictionary of Scientific and Technical Terms*, 4th ed., McGraw-Hill, New York, 1989.

Patankar, S. V., *Numerical heat transfer and fluid flow*, Hemisphere Publishing Corp., New York, 1980.

Patisson, F.; Dussoubs, B. & Ablitzer, D., Using Sohn's law of additive reaction times for modeling a multiparticle reactor. The case of the moving bed furnace converting uranium trioxide into tetrafluoride, [Proceedings] *Sohn International Symposium on Advanced processing of metals and materials*, San Diego., TMS, 2006, 1, 141-53.

Pättikangas, T.J.H.; Saastamoinen, J.J.; Sutinen, J. & Kjälman, L., Numerical simulation of grate firing of coal, [Proceedings] *5th European Conference on Industrial Furnaces and Boilers*, Porto, Portugal, 2000.

Perera, A.; Antifora, A.; Sala, M. & Vigeveno, L., NO_x emissions in combustion systems of coal fired furnaces with a reducing environment: predictions and measurements, [Proceedings] *4th International Conference on Technologies and Combustion for a Clean Environment*, Lisbon, Portugal, 1997.

Peters, B.; Dziugys, A.; Hunsinger, H. & Krebs, L., An approach to qualify the intensity of mixing on a forward acting grate, *Chemical Engineering Science*, 2005, 60, 1649-59.

Prudent, P., Origine et spéciation des métaux lourds dans les déchets ménagères, Thèse de doctorat, Université de Provence, 1992.

Rigo, H.G. & Chandler, A.J., Metals in MSW - where are they and where do they go in an incinerator?, [Proceedings] *National Waste Processing Conference*, ASME, Boston, MA, USA, 1994, 49-63.

Rogaume, T., Caractérisation expérimentale et modélisation de l'émission de polluants lors de l'incinération des déchets ménagères, Thèse de Doctorat, *Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique et Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées*, Université de Poitiers, 2001, 93-99.

Rogers, J.E.L.; Sarofim, A.F. & Howard, J.B., Effect of underfire air rate on a burning simulated refuse bed, [Proceedings] *ASME National Incinerator Conference*, New York, 1972, 135-44.

Rosendahl, L., Extending the modelling framework for gas-particle systems. Applications of multiparameter shape descriptions to non-conventional solid fuels in reacting and non-reacting environments, *Institute of Energy Technology*, Aalborg University, Denmark, 1998.

Ryu, C.K.; Shin, D. & Choi, S., Effect of fuel layer mixing in waste bed combustion, *Advances in Environmental Research*, 2001, 5, 259-67.

Ryu, C.; Yang, Y.B.; Nasserzadeh, V.; Swithenbank, J., Thermal reaction modeling of a large municipal solid waste incinerator, *Combustion Science and Technology*, 2004, 176, 1891-907.

Sawyer, R.F., The formation and destruction of pollutants in combustion processes, Plenary lecture, *18th International Symposium on Combustion*, The Combustion Institute, 1981, 1-22.

Scharler, R. & Obernberger, I., Numerical modelling of biomass grate furnaces, [Proceedings] *5th International Conference on Industrial Furnaces and Boilers*, INFUB (editor), Porto, Portugal, 2000.

Schefer, R.W.; Namazian, M. & Kelly, J., *Combustion Research Facility News*, Sandia, 1991, 3 (4).

Seeker, W.R., Metals behavior in Waste Combustion Systems, *Air toxic Reduction and Combustion Modelling*, ASME, 1992, 15, pp. 57-61.

Seghers, Solid Waste Solutions,

http://www.keppelseghers.com/files/pdf/July2007/MStore_3F_en_002_B%20-%20Waste-to-Energy%20English.pdf, 2006.

Senior, C.L. & Lawrence, E., Pilot scale study of trace element vaporization and condensation during combustion of a pulverized sub-bituminous coal, *Fuel Processing Technology*, 2000, 63, 149.

Shimizu, T; Sazawa, Y; Adschiri, T. & Furusawa, T., Conversion of char bound nitrogen to nitric oxide during combustion, *Fuel*, 1992, 71, 361.

Shin, D. & Choi, S., The combustion of simulated waste particles in a fixed bed, *Combustion and Flame*, 2000, 121, 167-80.

Smoot, L.D. & Smith, P.J., NO_x pollutant formation in a turbulent coal system, *Coal Combustion and Gasification*, Plenum, NY, 1985, 373.

- Sohn, H.Y.**, The law of additive reaction times in fluid-solid reactions, *Metallurgical Transactions*, 1978, 9B, 89-96.
- Song, Y.H. & Bartok, W.**, Rate Controlling Reactions in Fixed Nitrogen Conversion to N₂, 19th International Symposium on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1982, 1291-1298.
- Sorum, L.; Skreiberg, O.; Glarborg, P.; Jensen, A. & Dam-Johansen, K.**, Formation of NO from combustion of volatiles from municipal solid wastes, *Combustion and Flame*, 2001, 124, 195-212.
- Steele, R.C.; Malte, P.C.; Nichol, D.G. & Kramlich, J.C.**, NO_x and N₂O in lean-premixed jet-stirred flames, *Combustion and Flame*, 1995, 100, 440-49.
- Tabacco, D.; Innarella, C. & Bruno, C.**, Theoretical and numerical investigation on flameless combustion, *Combustion Science and Technology*, 2002, 174 (7), 1-35.
- TIRU**, rapport interne TIRU-SOCOR sur l'incinérateur de Strasbourg, 1999.
- Toledo, J.M.; Corella, J. & Corella, L.M.**, The partitioning of heavy metals in incineration of sludges and waste in a bubbling fluidized bed 2. Interpretation of results with a conceptual model, *Journal of Hazardous Materials*, 2005, B126, 158-68.
- Tomeczek, J.**, Coal combustion, Krieger, Malabar, Florida, 1994.
- Turns, S.R.**, Introduction to combustion, McGraw-Hill, New York, 1996.
- Van der Lans, R.P.; Pedersen, L.T.; Jensen, A.; Glarborg, P. & Dam-Johansen, K.**, Modelling and experiments of straw combustion in a grate furnace, *Biomass and Bioenergy*, 2000, 19, 199-208.
- Van Tigellen, P.**, Oxydations et Combustions, Technip, Paris, 1968.
- Vogg, H.**, Von der Schadstoffquelle zur Schadstoffsenke – neue Konzepte der Müllverbrennung, *Chemie-Ingénieur-Technik*, 1988, 60, 217.
- Wakao, N. & Kaguei, S.**, Heat and mass transfer in packed beds, Gordon & Breach, London, 1982.
- Wandraz, J.W. & Jaworski, T.**, Mathematische modellierung von feuerungsräumen in anlagen zur verbrennung fester abfälle, *Rückstände aus der Müllverbrennung*, Faulstich, 1992, 193-200.
- Wang, W. & Thomas, K.M.**, The release of nitrogen species from carbons during gasification: models for coal char gasification, *Fuel*, 1992, 71 (8), 871-77.
- Warnatz, J.**, Nitrogen oxide (NO_x) formation in high - temperature processes, (Editors): Brendeng, E.; Magnussen, B. F.; Onsager, O. T. Eurogas '90, [Proceedings] *European Applied Research Conference on Natural Gas*, Tapir (Publisher), Trondheim, Norway, 1990, 303-20.
- Wendt, J.O.L.**, Fundamental coal combustion mechanisms and pollutant formation in furnaces, *Progress in Energy and Combustion Science*, 1980, 6, 201.
- Westbrook, C.K. & Dryer, F.L.**, Chemical kinetic modeling of hydrocarbon combustion, *Progress in Energy and Combustion Science*, 1984, 10 (1), 1-57.

- Westenberg, A.A.**, Kinetics of nitric oxide and carbon monoxide in lean, premixed hydrocarbon - air flames, *Combustion Science and Technology*, 1971, 4 (2), 59-64.
- Winter, F.; Wartha, C.; Löffler, G. & Hofbauer, H.**, The NO and N₂O formation mechanism during devolatilization and char combustion under fluidized bed conditions, [Proceedings] 26th International Symposium on Combustion, The Combustion Institute, 1996, 3325- 34.
- Wu, Y.C. & Biswas, P.**, An equilibrium analysis to determine the speciation of metals in an incinerator, *Combustion and Flame*, 1993, 93, 31-40.
- Yang, Y.B.; Goh, Y.R.; Zakaria, R.; Nasserzadeh, V. & Swithenbank, J.**, Mathematical modelling of MSW incineration on a travelling bed, *Journal of Waste Management*, 2002, 22, 369-80.
- Yang, Y.B.; Goodfellow, J.; Nasserzadeh, V. & Swithenbank, J.**, Parameter study on the incineration of MSW in packed beds, *Journal of the Institute of Energy*, 2002, 75, 66-80.
- Yang, Y.B.; Goodfellow, J.; Nasserzadeh, V. & Swithenbank, J.**, Study on the transient process of waste fuel incineration in a full scale moving bed furnace, *Combustion Science & Technology*, 2005, 177 (1), 127-50.
- Yang, Y.B.; Lim, C.N.; Goodfellow, J.; Nasserzadeh, V. & Swithenbank, J.**, A diffusion model for particle mixing in a packed bed of burning solids, *Fuel*, 2005, 84, 213-25.
- Yang, Y.B.; Newman, R.; Sharifi, V.; Swithenbank, J. & Ariss, J.**, Mathematical modelling of straw combustion in a 38 MWe power plant furnace and effect of operating conditions, *Fuel*, 2007, 86, 129-42.
- Zachariassen, A. & Rosendahl, L.**, Numerical modelling of particle combustion - a computer model of multidimensionnal reacting gas-particle flows, Master's thesis, *Institute of Energy Technology*, Aalborg University, Denmark, 1994.
- Zehner, P. & Schlunder, E.U.**, Einfluss der wärmestrahlung und des druckes auf den wärmetransport in nicht durchtrönten schüttungen, *Chemie-Ing. Tech.*, 1972, 44, 1303-08.
- Zeldovich, Y.B.**, The oxidation of nitrogen in combustion and explosions, *Acta Physicochim*, 1946, 21 (4), 577-628.
- Zhou, X., Torero, J.L., Goudeau, J.C. & Bregeon, B.**, On the Propagation of a Reaction Front Through a Porous Fuel in the Presence of an Opposed Forced Flow : Application to Mixtures Characteristic of Municipal Waste, *Combust. Sci. and Tech.*, 1995, 110, 123146.

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur Gilles FLAMANT, Directeur de Recherche, PROMES CNRS, Font Romeu

Monsieur Frédéric MARIAS, Maître de Conférences, HDR, ENSGT, Pau

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur ASTHANA Abhishek

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Modélisation mathématique de la formation des NO_x et de la volatilisation des métaux
lourds lors de l'incinération sur grille d'ordures ménagères"**

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Science et ingénierie des matériaux** »

Fait à Vandœuvre, le 22 avril 2008

Le Président de l'I.N.P.L.,

F. LAURENT



Pour le Président
Le Vice-Président,

Jacques JARAY

Résumé

Dans une optique de maîtrise du procédé d'incinération des ordures ménagères et de ses possibles émissions polluantes, nous avons développé un modèle mathématique qui simule un lit d'ordures ménagères en combustion sur une grille mobile. Ce modèle décrit la plupart des phénomènes physicochimiques et thermiques intervenant lors de l'incinération : séchage et pyrolyse de la charge, combustion et gazéification du carbone résiduel, transferts thermiques, effondrement du lit, brassage... Il intègre également une description des mécanismes de volatilisation des métaux lourds et de formation des NO_x . La cinétique de départ des métaux lourds est modélisée en tenant compte des différentes étapes de transport (transfert externe, diffusion intraparticulaire, volatilisation) au moyen de l'approche des temps caractéristiques additifs. Dans le cas simulé du cadmium, la prédiction d'une volatilisation quasi-complète est conforme aux résultats de la littérature. Le sous-modèle NO_x prend en compte les mécanismes de formation thermique, prompt, combustible, par l'intermédiaire de N_2O , ainsi que les mécanismes de réduction homogène par recombustion et hétérogène par le carbone résiduel. Les calculs révèlent que prédominent la formation par le mécanisme combustible et la destruction par la réduction hétérogène. Enfin, le modèle de lit a été utilisé pour étudier l'influence des divers paramètres opératoires : température, débit et distribution d'air primaire, taille des particules de déchets, brassage et schéma de brassage. Les résultats sont présentés et discutés en détail. L'influence des conditions opératoires sur l'efficacité du procédé et sur les émissions de Cd et NO_x est analysée.

Mots clés : incinération, ordures ménagères, lit de déchets, modélisation mathématique, simulation numérique, combustion, métaux lourds (ML), cadmium, oxydes d'azote (NO_x).

Abstract

As a tool for controlling the Municipal Solid Waste (MSW) incineration process and its possible pollutant emissions, a mathematical model of the MSW bed burning on travelling grate of an incinerator was developed. The model describes most of the physico-chemical and thermal phenomena taking place in incineration like the drying and pyrolysis of the feed, combustion and gasification of char, oxidation of pyrolysis gases, heat transfer, bed shrinking, feed stirring, etc. Also described in the model are the mechanisms of Heavy Metals (HM) volatilization and NO_x formation. Kinetics of HM release was modelled using the approach of additive reaction times accounting for the various transport mechanisms involved: external transfer, intra-particle diffusion and actual volatilization. In the case simulated, i.e. of Cd, almost total volatilization is predicted, which is confirmed by literature findings. The NO_x sub-model takes into account most of the common mechanisms of formation like thermal, prompt, fuel, N_2O intermediate and also NO_x reduction by homogeneous reburning and heterogeneous reduction by char. Calculations show that NO_x formation is predominated by the fuel mechanism and destruction by the heterogeneous reduction. Finally, the bed model was applied to study the influence of various operating parameters like flow rate, temperature and distribution of air under grates, waste particle size, feed stirring and the stirring scheme. The results are presented and discussed in detail and the influence of operating conditions on process efficiency and on emissions of Cd and NO_x is analyzed.

Keywords: incineration, Municipal Solid Wastes (MSW), refuse bed, mathematical model, numerical simulation, combustion, Heavy Metals (HM), Cadmium, nitrogen oxides (NO_x).