



HAL
open science

Etude paramétrique et optimisation d'un processus de combustion de charges organiques

Quentin Balme

► **To cite this version:**

Quentin Balme. Etude paramétrique et optimisation d'un processus de combustion de charges organiques. Génie civil nucléaire. Université Grenoble Alpes, 2018. Français. NNT : 2018GREAI091 . tel-02140308

HAL Id: tel-02140308

<https://theses.hal.science/tel-02140308v1>

Submitted on 27 May 2019

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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Mécanique des fluides, procédés, énergétique**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Quentin Balme

Thèse dirigée par **Florent LEMONT, Docteur, CEA**

et

codirigée par **Frédéric MARIAS, Professeur, UPPA – ENSGTI**

préparée au sein du **LPTI – CEA**

dans l'**École Doctorale IMP2**

Etude paramétrique et optimisation d'un processus de combustion de charges organiques

Thèse soutenue publiquement le **03/12/2018**,

devant le jury composé de :

Professeur Sophie DUQUESNE

Université Lille 1 – CNRS, Rapporteur

Docteur Pierre-Alexandre GLAUDE

Université de Lorraine – LRGP, Rapporteur

Professeur Gwenaëlle TROUVE

Université de Haute Alsace – LGRE, Président

Professeur Xavier JOULIA

INP – ENSIACET – LGC, Examineur

Docteur Florent LEMONT

CEA – LPTI, Membre

Docteur Sabah Ben LAGHA

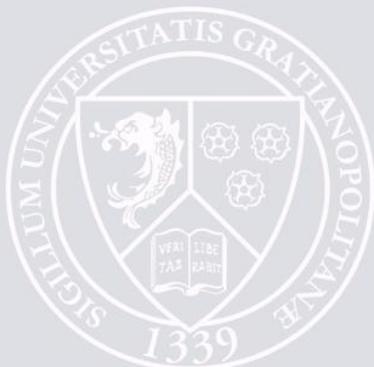
New AREVA – Direction des Opérations Recyclage – DRDP, Membre

Professeur Frédéric MARIAS

UPPA – ENSGTI – LaTEP, Invité

Docteur Patrice CHARVIN

CEA – LPTI, Invité



REMERCIEMENTS

J'exprime ma gratitude à Mme **Gwenaëlle Trouve** pour avoir accepté de présider le jury de thèse et tous mes remerciements à Mme **Sophie Duquesne**, à M. **Pierre-Alexandre Glaude** et à M. **Xavier Joulia** pour avoir bien voulu juger ce mémoire.

Je remercie **Florence Bart** pour m'avoir accueilli au sein de son service et **Sabah Ben Lagha** et **Christophe Giroid** pour la confiance qu'ils m'ont accordée dans le cadre du projet PIVIC.

De nombreuses personnes ont participé de différentes façons au travail présenté dans ce document et je les en remercie. Je tiens à remercier chaleureusement mes deux co-directeurs de thèses **Florent Lemont** et **Frédéric Marias** qui m'ont guidé avec bienveillance durant ces trois années. J'adresse également mes plus vifs remerciements à **Patrice Charvin** pour sa disponibilité et pour m'avoir accompagné durant ces trois années. Leurs conseils m'ont toujours été d'une aide précieuse.

Je remercie également tout particulièrement **Johan Sedan** pour son aide dans la mise en place des différents essais. Son inventivité et sa créativité pour construire une manip à partir de matériaux insolites m'ont toujours étonné.

Je remercie **Arnaud Quintas** et **Julien Vukasin** pour m'avoir aidé à naviguer sans me perdre dans les flots du vaste océan que sont la CFD et Fluent.

Je remercie aussi **Jérémy Bondroit**, **Bakhtiyar Shokobayev** et **Muhamad-Tahiri Bin-Rozaini** qui, lors de leur stage, ont largement contribué au travail présenté dans ce document.

Je tiens aussi à dire merci à **Aldo Russello** pour son aide notamment sur SHIVA, et ses discussions plus ou moins « philosophiques ».

Je remercie aussi **Pascale Deroite** et **Fabienne Delabaudiere** pour leur aide logistique, tout au long de ces trois années.

Bien que tous n'ont pas été impliqués directement dans mon travail de thèse, je tiens à remercier l'ensemble des membres du LPIC/LPTI qui m'ont permis de travailler dans une ambiance agréable et grâce à qui je garderai un bon souvenir de ces trois années. Je remercie **Christophe Lafon** pour son enthousiasme et sa vision objective du monde et **François Rousset** pour nos pauses café du matin. J'ai aussi une pensée pour mes deux voisins de bureau **Doriana Milelli** et **Majdi Mabrouk** qui m'ont supporté durant ces trois années. Je remercie également **Hélène Nonnet**, **Michael Marchand**, **Rodolphe Magnin**, **Karine Poizot** et **Sébastien François** qui ont contribué à instaurer une bonne ambiance dans le laboratoire.

Merci aux **Decaps** qui m'ont permis de garder le rythme durant une bonne partie de la thèse.

Je remercie également tous les amis, les stagiaires, les thésards, que j'ai rencontrés durant ces trois ans pour les moments que nous avons partagés.

Enfin, je tiens à remercier ma famille qui a toujours été présente pour moi et en particulier mes **parents** qui m'ont toujours soutenu ainsi que ma **sœur** et toute sa petite tribu. Merci à **Martine Mornex** d'avoir accepté de relire ce mémoire.

SOMMAIRE

Introduction	7
Liste des figures	9
Liste des tableaux	18
CHAPITRE 1	21
PIVIC : Contexte de l'étude	21
Notations utilisées dans le chapitre 1	22
Abréviations utilisées dans le chapitre 1	22
1.1 Description générale du besoin.....	23
1.2 Etat de l'art sur les procédés de dégradation thermique	24
1.2.1 Processus élémentaires composants un procédé de dégradation thermique	24
1.2.2 Apport de chaleur.....	25
1.2.3 Procédés d'incinération	27
1.3 Présentation du procédé PIVIC.....	36
1.3.1 Description globale du procédé	36
1.3.2 Etape d'incinération	37
1.3.3 Etape de fusion-vitrification	38
1.4 Objectifs et moyens de l'étude.....	39
CHAPITRE 2	43
Dégradation thermique des composés organiques	43
Notations utilisées dans le chapitre 2	45
Abréviations utilisées dans le chapitre 2	46
2.1 Généralités.....	48
2.1.1 Dégradation thermique des composés organiques liquides ou solides sous atmosphère oxydante	48
2.1.2 Phase condensée : Pyrolyse	49
2.1.3 Phase gazeuse : Combustion.....	50
2.2 Polyéthylène	54
2.2.1 Propriétés physico-chimiques du polyéthylène.....	56
2.2.2 Dégradation thermique du polyéthylène.....	61

2.3	Néoprène.....	76
2.3.1	Propriétés physico-chimiques du néoprène	77
2.3.2	Pyrolyse du polychloroprène	81
2.4	Contenant.....	87
2.4.1	Creuset en céramique	87
2.4.2	Sac en fibre de verre	87
CHAPITRE 3		99
Développement d'un dispositif d'analyse thermique gros volume.....		99
Notations utilisées dans le chapitre 3		100
Abréviations utilisées dans le chapitre 3		100
3.1	Etat de l'art des ATG gros volume	101
3.1.1	Analyse thermique	101
3.1.2	L'analyse thermogravimétrique	101
3.1.3	L'analyse thermogravimétrique gros volume	102
3.2	Description de DANTE	104
3.3	Mise au point et qualification de l'ATG	106
3.3.1	Correction des erreurs de mesure de masse	106
3.3.2	Bruit sur la mesure de masse	110
3.4	Validation.....	111
3.4.1	Résultats théoriques	111
3.4.2	Régulation de la température	112
3.4.3	Température de l'échantillon.....	113
3.4.4	Comparaison des TG-DTG obtenues avec des échantillons de 30mg et 30g.....	114
3.4.5	Effet de la masse d'échantillon	115
3.4.6	Effet de la vitesse de montée en température	117
CHAPITRE 4		121
Modélisation		121
Notations utilisées dans le chapitre 4		122
Abréviations utilisées dans le chapitre 4.....		124
4.1	Modélisation des procédés d'incinération.....	125
4.1.1	Modélisation CFD de la phase gazeuse	127
4.1.2	Modélisation de la phase condensée.....	142
4.2	Modélisation de la dégradation thermique du PE dans DANTE.....	144
4.2.1	Description du modèle couplé Gaz CFD / PE « OD »	146
4.2.2	Modèle prenant en compte les transferts thermiques dans le polyéthylène	158

CHAPITRE 5	165
Etude expérimentale et Modélisation du traitement thermique des composés organiques dans DANTE.....	165
Notations utilisées dans le chapitre 5	167
Abréviations utilisées dans le chapitre 5	168
5.1 Etude de la combustion de l’octane dans DANTE	169
5.1.1 Présentation des essais et du modèle.....	169
5.1.2 Résultats.....	171
5.2 Etude de la dégradation thermique du polyéthylène dans DANTE	189
5.2.1 Influence de la masse initiale d’échantillon à faible température de four.....	189
5.2.2 Influence de la température du four.....	215
5.2.3 Influence de la composition du gaz.....	228
5.2.4 Influence de la masse molaire initiale.....	234
5.2.5 Influence du contenant	237
5.3 Etude de la dégradation thermique du néoprène dans DANTE.....	248
5.3.1 Etapes de dégradation	248
5.3.2 Influence de la mise en forme de l’échantillon.....	250
5.3.3 Influence de la température	251
5.3.4 Oxydation du char	253
5.3.5 Essai en tissu en fibres de verre	255
5.3.6 Evolution au cours de la dégradation thermique du néoprène de la quantité de zinc présent dans l’échantillon.....	256
Conclusion	261

INTRODUCTION

Les usines de retraitement de la Hague et MELOX produisent des déchets mixtes contenant des matériaux organiques et des métaux. Ces déchets, contaminés par de l'uranium et du plutonium, sont non susceptibles d'être stockés en surface. Afin de diminuer leur volume et de les rendre compatibles avec un stockage dans des couches géologique profondes, ils doivent être préalablement traités. A cette fin, le CEA/DEN/DE2D/SEVT/LPTI développe un procédé d'incinération vitrification nommé PIVIC (Procédé d'Incinération Vitrification In Can), dont l'objectif est d'éliminer la part organique par combustion et de vitrifier les cendres et les composés inorganiques. La phase métallique est quant à elle fondue. Les cendres et les métaux sont ensuite conditionnés pour être stockés dans des couches géologiques profondes.

PIVIC est un procédé de type batch dans lequel les colis de déchets sont chargés les uns après les autres. Son fonctionnement comporte deux étapes principales successives :

- Dans un premier temps, le colis est placé dans une chambre d'incinération. La combustion des composés organiques permet une diminution importante du volume de déchets et donc des coûts de stockage. De plus, grâce à l'incinération, les composés inflammables non compatibles avec un stockage en couche géologique profonde sont éliminés.
- Dans un second temps, lorsque la totalité de la charge organique a été retirée du colis, le déchet est descendu sur un bain de verre en fusion afin d'y incorporer les cendres et les éléments radioactifs (U et Pu). La phase métallique, fondue par induction, décanse en fond du bain de verre.

Le travail présenté dans ce document s'inscrit dans l'étude menée sur la première phase du procédé : l'étape d'incinération des composés organiques. Le procédé étant de type batch, la vitesse de production de gaz brûlés n'est pas constante au cours du temps. Cependant, afin de rendre le procédé exploitable, il est indispensable de pouvoir gérer la vitesse de dégradation thermique des composés organiques afin de ne pas avoir à surdimensionner le système de traitement des gaz et pour que les cadences soient industriellement acceptables. L'objectif du travail présenté dans ce document est d'étudier la vitesse d'incinération de composé massif.

La part organique contenue dans les déchets PIVIC est composée de nombreux polymères différents. Par un souci de simplification, le travail présenté dans ce document étant la première étude menée sur le sujet dans le cadre du projet PIVIC, seuls deux polymères sont étudiés : le polyéthylène (PE) et le néoprène (polychloroprène).

Afin d'étudier la vitesse de dégradation de ces deux composés, une macro-thermobalance permettant de travailler avec des échantillons de plusieurs dizaines de grammes a été développée. Parallèlement et pour aider à l'interprétation des résultats obtenus expérimentalement, un modèle CFD (Computational Fluid Dynamic) de la combustion du PE dans la macro-thermobalance a été élaboré.

La dégradation thermique de polymères résulte du couplage entre les réactions de combustion dans la phase gazeuse et de pyrolyse dans la phase condensée. Les résultats expérimentaux et de

modélisation montrent notamment l'importance de la position de la flamme par rapport à l'échantillon sur la vitesse d'incinération. Les transferts thermiques à l'intérieur du polymère ont aussi un effet important. Le processus étant intrinsèquement transitoire, les propriétés du polymère et la position de la flamme changent au cours du temps modifiant notablement la vitesse de dégradation thermique.

Ce document est divisé en cinq chapitres. Dans une première partie, après un état de l'art sur les procédés d'incinération utilisant une torche à plasma, le procédé PIVIC et ses contraintes sont décrits. Puis dans une seconde partie, une étude bibliographique est menée sur les propriétés physico-chimiques du polyéthylène et du néoprène et sur leurs évolutions lors de leurs dégradations thermiques. Par ailleurs une loi cinétique de la pyrolyse de l'échantillon de polyéthylène utilisé dans cette étude représentatif de celui contenu dans les déchets PIVIC est déterminée. Dans le troisième chapitre, l'optimisation et la qualification de la macro-thermobalance sont présentées. Le chapitre 4 est consacré à la description du modèle CFD développé pour décrire la combustion de PE dans la macro-thermobalance. Enfin le dernier chapitre présente les résultats expérimentaux et de modélisation.

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Composition moyenne annuelle des colis issus de MELOX	23
Figure 2 : Procédé de dégradation thermique	24
Figure 3 A : Torche à arcs soufflés - B : Torche à arcs transférés [6]	26
Figure 4 : Four à grille [4]	28
Figure 5 : Four oscillant [4]	28
Figure 6 : Four de traitement de liquides fortement halogénés selon le procédé Tredi-Séché [12]	30
Figure 7 : Schéma du procédé Plascon [12]	30
Figure 8 A : Schéma de principe d'ELIPSE - B : Photos du démarrage du plasma sous eau	31
Figure 9 A : Schéma de l'installation développé par le CEA pour l'incinération vitrification des REI - B : combustion des résines sur le bain de verre	32
Figure 10 : Procédé développé par RETECH	33
Figure 11 : Schéma du procédé développé par Pyrogenesis [21]	33
Figure 12 : Procédé développé par Kobe-steel [2] [3]	34
Figure 13 : Schémas du procédé PHP [24]	34
Figure 14 : SHIVA	35
Figure 15 : Fût primaire PIVIC à traiter	36
Figure 16 : Schéma de principe du procédé PIVIC	37
Figure 17 : Schéma de la partie haute de PIVIC	37
Figure 18 : Can après un essai (en rouge : structure du can, en noir : couche verre-métal)	39
Figure 19 : Débit de production de gaz de combustion en fonction du temps pour une même quantité de déchet brûlé dans le cas A : d'une combustion non maîtrisée – B : d'une combustion ménagée (objectif de l'étude)	39
Figure 20 A : Polyéthylène contenu dans un panier métallique – B : échantillon enroulé dans du tissu en fibre de verre	40
Figure 21 : Composition des gaz sortant de SHIVA en fonction du temps lors de la combustion de 585g de PE contenu A : dans un panier métallique – B : dans un sac en fibre de verre posé dans un panier	40
Figure 22 : Couplage entre la phase condensée et la phase gazeuse	48
Figure 23 : Formule topologique du PVC	49
Figure 24 : Flamme d'une bougie	50
Figure 25 : Zone d'inflammabilité	51
Figure 26 : Formule topologique du polyéthylène	55
Figure 27 : Polyéthylène ramifié	55
Figure 28 : Masse volumique du PE-HD et du PE-BD en fonction de la température à la pression atmosphérique	57

Figure 29 : Capacité calorifique proposée par Gaur [44] et Wunderlich [49] pour le PE et par Huang [48] pour le C ₁₉ H ₄₀ en fonction de la température	59
Figure 30 : Viscosité de trois n-alcanes en fonction de la température [50].....	61
Figure 31 : Viscosité à contrainte nulle du PE en fonction de sa masse molaire moyenne	61
Figure 32 : Composition des gaz de pyrolyse du PE obtenus à quatre températures par Hernández [54] [58]	62
Figure 33 : Effet de la température sur la répartition en alcanes, alcènes, diènes et aromatiques produits par pyrolyse du PE [54] [58]	63
Figure 34 : Comparaison de la composition des produits de pyrolyse du PE obtenue par Mangeot [56] et Hernández [54] [58]	63
Figure 35 : Rupture aléatoire du PE (initiation)	64
Figure 36 : Exemple de transfert d'hydrogène _{1,4}	64
Figure 37 : β scission	64
Figure 38 : Réaction de terminaison radicalaire	64
Figure 39 : Mécanisme proposé par Elordi et al. [64].....	68
Figure 40 : Conversion du PE et composition des produits de pyrolyse en fonction du temps calculé à partir du modèle d'Elordi et al à 450°C (a) et 600°C (b).....	69
Figure 41 : Résultats du modèle de Ranzi et al. A : distribution initiale – B : distribution massique en nombre de carbones à différentes températures – C : composition des produits – D : masse molaire moyenne en fonction de la température et conversion.....	70
Figure 42 : Conversion en fonction du temps en isotherme à 415°C	71
Figure 43 : Conversion en fonction du temps en isotherme à 435°C	71
Figure 44 : Conversion en fonction du temps en isotherme à 455°C	72
Figure 45 : Comparaison modèle/expérience : 2.8mg de PE en isotherme à 450°C. A : conversion en fonction du temps – B : DTG en fonction du temps.....	73
Figure 46 : Comparaison des conversions expérimentales (courbes vertes) et calculées (courbes bleues).....	74
Figure 47 : Conversions obtenues à 30°C.min ⁻¹ expérimentalement et par calcul avec les constantes déterminées dans notre étude, celle de Park [62], de Westerhout [61], d'Elordi [64] et de Ranzi [65]75	75
Figure 48 : Formule topologique du polychloroprène	76
Figure 49 : Formule topologique d'un exemple de polychloroprène vulcanisé	77
Figure 50 : Composition massique de l'échantillon de néoprène utilisé dans l'étude et représentatif du néoprène présent dans les déchets que devra traiter PIVIC	78
Figure 51 : Masse volumique du polychloroprène en fonction de la température [72]	79
Figure 52 : Capacité thermique du polychloroprène en fonction de la température	80
Figure 53 : Composition des produits de pyrolyses mesurée par Kaminsky	81
Figure 54 : Isomérisation de l'isomère 1.2.....	82
Figure 55 : A : Modèle de pyrolyse proposé par Caballero – B : Modèle proposé par Aracil.....	83
Figure 56 : Fraction massique calculée par le modèle d'Aracil et al pour une vitesse de montée en température de 5°C.min ⁻¹	84

Figure 57 : Comparaison entre modèles cinétiques (d'Aracil et al. et de Caballero et al.) et la mesure effectuée sur les gants en néoprène pour une vitesse de montée en température de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	85
Figure 58 : Modèle de combustion proposé par Aracil et al.....	86
Figure 59 : Fraction massique calculée par le modèle d'Aracil pour une vitesse de montée en température de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	86
Figure 60 : Schéma d'un tissu.....	89
Figure 61 : Perméamètre	91
Figure 62 : Résultat de perméamétrie de l'échantillon 1 (référence) (^ : augmentation du débit, v : diminution du débit)	91
Figure 63 : Hystérésis lors de la mesure de l'échantillon 8.....	91
Figure 64 : Détermination des constantes K_1 et K_2 de l'échantillon 1	93
Figure 65 : Comparaison K_1 et K_2	94
Figure 66 : Effet de l'armure.....	95
Figure 67 : Effet du type de verre	95
Figure 68 : Effet de la densité.....	95
Figure 69 : Effet du titrage	96
Figure 70 : Photo de DANTE	105
Figure 71 : Schéma de DANTE	105
Figure 72 : Dispositif de mesure de températures des gaz à l'intérieur du four	106
Figure 73 : Température du sas et masse mesurée au cours d'un essai à blanc.....	107
Figure 74 : Bloc isolant coulissant	108
Figure 75 : Effet de la force visqueuse	109
Figure 76 : Bruit sur la ΔP et sur la mesure de masse (les courbes sont recentrées sur 0).....	110
Figure 77 : Déshydratation de 10g de $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ pour une rampe de $300^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$	112
Figure 78 : Influence du débit de gaz de balayage.....	113
Figure 79 : Températures lors de la déshydratation de 90g de $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ avec une montée en température de $100^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$	113
Figure 80 : Comparaison entre les TG et DTG obtenues avec 30mg (TAG-24) et 30g (DANTE) de $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ avec une rampe de montée en température de $100^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$	114
Figure 81 : TG Effet de la masse de l'échantillon lors de montés en température de $100^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ sur DANTE et sur la TAG-24.....	115
Figure 82 : TG (lignes continues) et DTG (lignes pointillés) en fonction du temps (même mesures que pour la Figure 81)	116
Figure 83 : Influence de la vitesse de montée en température A : sur 10mg avec la TAG-24 – B : 30g avec DANTE.....	119
Figure 84 : Stratégie de résolution couplée d'un procédé d'incinération	126
Figure 85 : A : photo de DANTE – B : géométrie 2d-axi symétrique de DANTE – C : maillage de DANTE – D : zoom sur le maillage du creuset	128
Figure 86 : Bilan de matière appliqué à une cellule du maillage présenté Figure 85.....	128

Figure 87 : Nombre de Reynolds dans DANTE en fonction de la température du gaz pour un débit de 200NL.min ⁻¹ d'air.....	130
Figure 88 : Vitesse instantanée (v), vitesse moyenne (\bar{v}) et fluctuation de la vitesse (v') lors d'un écoulement	131
Figure 89 : Bilan d'intensité radiative dans un milieu absorbant émetteur et dispersant	136
Figure 90 : Mécanisme détaillé de la dégradation thermique du PE.....	145
Figure 91 : Mécanisme simplifié de la dégradation thermique du PE.....	147
Figure 92 : Géométrie du modèle	148
Figure 93 : Couplage entre le modèle CFD de la phase gaz et « OD » du PE.....	149
Figure 94 : Enthalpie de pyrolyse et de vaporisation.....	150
Figure 95 : Combustion de 30g de PE à 460°C A et B : images instantanées à quelques secondes d'intervalles - C : image moyenne.....	152
Figure 96 : PCI de quelques alcanes et alcènes gazeux	154
Figure 97 : Capacité calorifique de quelques alcanes en fonction de la température	154
Figure 98 : Profil de température calculé en régime stationnaire par le modèle CFD lors de la combustion d'un flux de 0.03g.s ⁻¹ d'octane	156
Figure 99 : Température de la zone chauffée du four. A : Thermocouples mesurant la température de chauffe – B Régression polynomiale de la température en fonction de la hauteur pour une consigne du four fixée à 840°C. La hauteur à 0m correspond au fond du tube réacteur. La courbe rouge est tracée pour la partie du réacteur chauffée par le four. Les parties supérieure et inférieure du tube ne sont pas chauffées ni calorifugées (Figure 70 et Figure 71)	157
Figure 100 : Géométrie du modèle	159
Figure 101 : Photo des creusets. De gauche à droite : creuset inox fin, creuset inox épais, gros creuset céramique et petit creuset céramique.....	170
Figure 102 : Cartographie des températures avant introduction de l'échantillon.....	172
Figure 103 : Comparaison de la température du gaz calculée par le modèle et mesurée par les thermocouples	172
Figure 104 : Comparaison de la température des TC calculée par le modèle et mesurée par les thermocouples dans le four vide.	172
Figure 105 : Température de l'octane en fonction du temps pour les essais en creuset céramique .	173
Figure 106 : Délai d'inflammation de l'octane.....	174
Figure 107 : Puissance reçue par l'octane calculée à partir de la température mesurée de l'octane A : creuset en céramique – B : creuset en inox.....	174
Figure 108 : Comparaison modèle-expérience du flux reçu par l'octane dans les creusets A : en céramiques – B : en inox (trait plein : expérimental, Trait discontinu : modélisé).....	175
Figure 109 : Comparaison de la puissance modélisée reçue par l'octane pour un balayage de 200NL.min ⁻¹ et 250NL.min ⁻¹ pour 10g d'octane dans le gros creuset en céramique	176
Figure 110 : Comparaison de la puissance modélisée reçue par l'octane calculée avec deux modèles de turbulences différents pour 10g d'octane dans le gros creuset en céramique.....	176
Figure 111 : Puissance reçue par 10 g d'octane placés dans le gros creuset céramique lors de la montée en température pour deux émissivités de l'hastelloy du four	177

Figure 112 : Comparaison de la puissance reçue par l'octane pour différentes émissivités du creuset dans le cas de la montée en température de 10g d'octane dans le gros creuset en céramique	177
Figure 113 : Effet du pas de temps sur la puissance reçue par l'octane (10g d'octane dans le gros creuset en céramique)	178
Figure 114 : Effet du raffinement du maillage sur la puissance reçue par l'octane (10g d'octane dans le gros creuset en céramique).....	178
Figure 115 : Puissance reçue par les différentes faces du creuset	179
Figure 116 : Puissance reçue par les différentes faces de l'octane	179
Figure 117 : Durée de la combustion de l'octane	180
Figure 118 : Perte de masse en fonction du temps dans les creusets A : en céramiques – B : en inox (trait plein : expérimentale, Trait discontinu : modélisé)	181
Figure 119 : Profils de température calculés lors de la modélisation de la combustion de 10g d'octane contenu dans le gros creuset en céramique après A : 0.3s – B : 1.3s – C : 2.3s et D : 8.3s Le t0 est le même que celui de la Figure 118.	182
Figure 120 : Comparaison de la perte de masse pour un balayage de 200NL.min ⁻¹ et 250NL.min ⁻¹ pour 10g d'octane dans le gros creuset en céramique	183
Figure 121 : Comparaison de la perte de masse pour différentes émissivités du creuset pour 10g d'octane dans le gros creuset en céramique	183
Figure 122 : Comparaison de la perte de masse pour deux modèles de turbulence pour 10g d'octane dans le gros creuset en céramique	183
Figure 123 : Distribution de la puissance thermique volumique dégagée par la combustion calculée avec le modèle k- ω à gauche et k- ϵ à droite.....	184
Figure 123 : Effet du pas de temps sur la perte de masse de l'octane (10g d'octane dans le gros creuset en céramique)	184
Figure 124 : Effet du raffinement du maillage sur la perte de masse de l'octane (10g d'octane dans le gros creuset en céramique).....	184
Figure 126 : Débits entrant et sortant du réacteur en fonction du temps lors de la combustion de 10g d'octane contenu dans un creuset céramique	185
Figure 127 : Flux thermique net A : sur toute la durée de la modélisation – B : zoom sur l'étape d'échauffement.....	186
Figure 127 : Puissance reçue par les différentes faces du creuset lors de la combustion	187
Figure 128 : Puissance reçue par les différentes faces de l'octane lors de la combustion	187
Figure 129 : Echantillon de PE introduit sous forme de rouleau dans le creuset avant un essai	189
Figure 130 : Délai d'inflammation du PE en fonction de la masse.....	190
Figure 131 : Photo d'un échantillon de 40g PE A : quelques secondes après l'introduction – B : après environ 8 min – C : après environ 16 min – D : quelques secondes avant l'inflammation.....	191
Figure 132 : Température à différentes hauteurs lors de l'échauffement de A : 20 g de PE – B : 65g de PE.....	191
Figure 133 : Photo de l'inflammation d'un échantillon de 40g PE.....	192
Figure 134 : Perte de masse en fonction du temps pour des masses initiales de PE allant de 5g à 65g	193

Figure 135 : Evolution de la DTG, de la température mesurée 2cm sous le creuset et du niveau de gris de la vidéo pour la combustion de PE de masses initiales différentes introduites dans DANTE chauffé à 460°C	195
Figure 136 : DTG et température du PE mesurée 0.8 cm au-dessus du fond du creuset	197
Figure 137 : Echantillon de PUR lors de sa dégradation thermique dans SHIVA.....	198
Figure 138 : Intensité lumineuse en fonction de la DTG pour plusieurs masses initiales d'échantillons	199
Figure 139 : Photos prises lors de la combustion de 20g de PE A : Inflammation – B : après 10s – C : après 2min.....	200
Figure 140 : Photos prises lors de la combustion de 65g de PE A : Inflammation – B : après 10s – C : après 2min – D : Extinction	200
Figure 141 : Température à différentes hauteurs lors de l'échauffement et de la combustion de A : 20 g de PE – B : 65g de PE	201
Figure 142 : Comparaison de l'évolution de la masse mesurée et calculée d'un échantillon de 10g de PE.....	203
Figure 143 : Evolution de la masse expérimentale et modélisée en fonction du temps à différents profils de température de four. Le t0 expérimental est défini arbitrairement pour permettre une bonne comparaison.....	203
Figure 144 : Puissance reçue par les différentes faces du creuset lors de la montée en température de l'échantillon de 65g de PE	204
Figure 145 : Puissance reçue par les différentes faces du PE	204
Figure 146 : Evolution de la masse de PE modélisée en fonction du temps. Astérisque : fin de la perte de masse. t0 : introduction du creuset et du PE	205
Figure 147 : Comparaison des DTG et des températures du PE expérimentales et modélisées (les températures expérimentales sont mesurées environs 8mm au-dessus du fond du creuset). En rouge les DTG et en bleu les températures. Traits pleins : expérimentales et traits pointillés : modélisés..	206
Figure 148 : Profil de température pour 20g de PE A : masse restante : 19g – B : masse restante : 12g – C : masse restante : 3g	207
Figure 149 : Profil de température pour 65g de PE A : masse restante : 64g – B : masse restante : 54g – C : masse restante : 22g – D : masse restante : 3g.....	208
Figure 150 : Puissance reçue par l'échantillon pour A : 10g – B : 20g – C : 65g de PE.....	209
Figure 151 : Influence de la composition du gaz de pyrolyse utilisé dans le modèle sur la perte de masse calculée et les DTG A : pour un échantillon de 20g – B : pour un échantillon de 65g de PE....	210
Figure 152 : Profil de température 2cm sous le creuset A : modélisé en 3D stationnaire avec un débit d'octane de 0.35g.s ⁻¹ (position du creuset matérialisée par les cercles noirs) – B : mesuré expérimentalement lors de la combustion de 50g de PE (pic de température)	211
Figure 153 : DTG et température du PE obtenues par le modèle couplé PE « OD » (traits pleins) et avec la modélisation CFD du PE (traits discontinus) pour un échantillon de 30g de PE introduit dans le four à la température consigne de 460°C. t0 : introduction du creuset	212
Figure 154 : Evolution de la surface latérale en contact du PE en fonction du temps calculé par le modèle couplé PE « OD » et avec la modélisation CFD du PE.....	212

Figure 155 : DTG et température 8mm au-dessus du fond du creuset au centre pour 30g de PE. t ₀ : inflammation (expérimentale), début de la perte de masse (modèle). Expérimental : traits pleins, modélisation : traits discontinus.....	213
Figure 156 : Température A : 613s – B 913s – C 1113 s après introduction de l'échantillon à température ambiante dans le four pour 30g de PE	214
Figure 157 : Température du PE A : 613s – B 913s – C 1113 s après introduction de l'échantillon à température ambiante dans le four pour 30g de PE	215
Figure 158 : Délai d'inflammation en fonction de la masse.....	216
Figure 159 : Température 8mm au-dessus du fond du creuset lors de l'inflammation en fonction de la masse.....	216
Figure 160 : Perte de masse en fonction du temps	217
Figure 161 : Evolution de la DTG, de la température mesurée 2cm sous le creuset et du niveau de gris de la vidéo pour la combustion de PE de masses initiales différentes introduites dans DANTE dont la température de consigne est fixée à 640°C et à 840°C	218
Figure 162 : Perte de masse d'un échantillon de 20g de PE à différentes températures de four.....	219
Figure 163 : Image de la combustion 30g de PE à 640°C A : lors de l'inflammation – B : 2 min après l'inflammation – C : 6 min après l'inflammation – B : 8 min après l'inflammation	220
Figure 164 : Comparaison de la vitesse de perte de masse d'un échantillon de 65g de PE à deux températures de fours différentes.....	221
Figure 165 : Comparaison des DTG calculées par le modèle couplé PE « 0D » et expérimentale à A : 640°C – B : 840°C.....	221
Figure 166 : A : Comparaison des DTG expérimentale et modélisées pour 30g de PE à 640°C – B : moyennes volumiques de la viscosité calculées du PE pour trois valeurs de conductivité thermique de l'échantillon.....	223
Figure 167 : Profils de température à 640 °C calculé pour 30g de PE à 640°C avec $\lambda=0.1W.m^{-1}K^{-1}$ à A : 235s – B : 335s – C : 355s – D : 435s	224
Figure 168 : Débit de pyrolyse 640 °C pour 30g de PE à 640°C avec $\lambda=0.1W.m^{-1}K^{-1}$ à A : 335s – B : 435s	224
Figure 169 : A : DTG –B : Températures calculées au centre de l'échantillon à différentes hauteurs pour 30g de PE à 640°C avec $\lambda=0.1 W.m^{-1}K^{-1}$ mise en regard de la DTG modélisée. 0cm correspond au fond du creuset	225
Figure 170 : Puissances modélisées lors de la dégradation thermique d'un échantillon de 30g de PE avec $\lambda=0.1W.m^{-1}K^{-1}$ et une température consigne de four de 640°C	226
Figure 171 : Principales étapes de la dégradation thermique du PE	227
Figure 172 : Délai d'inflammation en fonction de la fraction massique d'oxygène à A : 640°C – B : 840°C	228
Figure 173 : Perte de masse et DTG pour des essais menés avec une température de four de 840°C sous différentes atmosphères avec A : 20g de PE – B : 30g de PE – C : 40g de PE. t ₀ : inflammation	230
Figure 174 : Perte de masse et DTG pour des essais menés avec une température de four de 640°C sous différentes atmosphères avec A : 20g de PE – B : 30g de PE – C : 40g de PE. t ₀ : inflammation	231

Figure 175 : Profils de température et puissances reçues par le PE par les différentes faces à 640°C calculés en mode stationnaire avec un débit de 0.025g.s ⁻¹ d'octane pour A : 40% d'O ₂ – B : 80% d'O ₂	232
Figure 176 : Profils de température et puissances reçues par le PE par les différentes faces à 640°C calculés en mode stationnaire avec un débit de 0.1g.s ⁻¹ d'octane pour A : 40% d'O ₂ – B : 80% d'O ₂	232
Figure 177 : DTG modélisée de la dégradation thermique de 20g de PE dans un four à 640°C avec $\lambda=0.1\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour 40% et 80% d'oxygène	233
Figure 178 : Délai d'inflammation en fonction de la masse molaire du PE à une température de four de 840°C et température du PE mesurée 8mm au-dessus du fond du creuset lors de l'inflammation	234
Figure 179 : A : Masse en fonction du temps – B : DTG en fonction du temps lors de la combustion de 20g de PE de différentes masses molaires à une température de four de 840°C	235
Figure 180 : Conversion obtenue en mode isotherme à 415°C avec la thermo balance TAG-24	235
Figure 181 : DTG expérimentale et modélisée	236
Figure 182 : Perte de masse en fonction du temps pour des masses initiale de PE allant de 5g à 30g à 460°C	237
Figure 183 : Photos des armatures et des tissus en fibre de verre. Petite armature : $\Phi=2.5\text{cm}$ et grosse armature : $\Phi=4.0\text{cm}$	238
Figure 184 : Pertes de masse et DTG pour des essais menés avec A : 5g de PE – B : 25g de PE – C : 50g de PE	239
Figure 185 : Images de la combustion de 25g de PE dans un sac en fibre de verre avec une température de four de 840°C A : 10s après le début de l'inflammation – B : durant la combustion – C : lors de l'extinction de la flamme	240
Figure 186 : Comparaison expérimentale des DTG obtenues pour 25g de PE	241
Figure 187 : Comparaison des DTG expérimentale et modélisée pour 25g de PE. t ₀ : introduction de l'échantillon dans le four	242
Figure 188 : Profil de températures A : 156s – B : 256s – C : 276s – C : 376 s. t ₀ : introduction de l'échantillon dans le four	242
Figure 189 : Creuset fermé par un tissu en fibre de verre	243
Figure 190 : Combustion de 20g de polyéthylène contenu dans un creuset fermé par un tissu en fibre de verre. Courbe bleue : TC placé au fond du creuset, courbe rouge : TC placé 0.8cm au-dessus	244
Figure 191 : Conversion expérimentale et calculée en fonction du temps	245
Figure 192 : DTG en fonction du temps pour la combustion de 20g de PE à 800°C. t ₀ : introduction du PE dans le four	245
Figure 193 : Effets de différents paramètres sur la vitesse de dégradation du PE	247
Figure 194 : Etapes de dégradation du néoprène A : totalité de la mesure – B : zoom sur les premières 300s (courbe bleue : masse, courbe rouge : température)	249
Figure 195 : 40g de néoprène à 640°C	250
Figure 196 : Délai d'inflammation à différentes températures	251
Figure 197 : DTG et température moyenne mesurée 2cm sous le creuset pour une température de four de A : 640°C – B : 740°C – C : 840°C	252

Figure 198 : Evolution de la masse de néoprène en fonction du temps pour un échantillon de A : 40g – B : 50g.....	253
Figure 199 : Photo de l'échantillon A : gros rouleaux- B : petits morceaux.....	253
Figure 200 : Durée oxydation du char pour des échantillons de néoprène coupés en petits morceaux	254
Figure 203 : Durée d'oxydation des chars contenus dans un tissu en fibre de verre à 840°C	255
Figure 204 : Masse de zinc contenue dans l'échantillon en fonction de la masse résiduelle de néoprène lors de la combustion d'un échantillon de 40g de néoprène avec une température consigne de 640°C	256
Figure 205 : Masse de résidus en fonction de la température du four	257
Figure 206 : Température de l'échantillon en fonction du temps lors de la dégradation thermique de 40g de néoprène à une température de four de 640°C et de 840°C.....	257
Figure 207 : Conductivité thermique de la céramique	273
Figure 208 : Capacité calorifique de la céramique.....	273
Figure 209 : Endoscope A : bloc coulissant ouvert, B : Bloc coulissant fermé lors d'une mesure.....	274
Figure 210 : Transpondeurs fixés sur le peson.....	275
Figure 211 : Dispositif de mesure de température du gaz (photo prise depuis le sas)	275
Figure 212 : Etanchéité du montage	276
Figure 213 : Tubes guides en inox	276
Figure 214 : Montage hors du four	277
Figure 215 : Ecartement des cannes en céramiques	277

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Température d'auto-inflammation et limites d'inflammabilité de certains alcanes [35] ..	52
Tableau 2 : Masses volumiques des différents types de PE.....	56
Tableau 3 : Température de fusion du PE-HD, du PE-BD et du PE-BDL.....	58
Tableau 4 : Mesures réalisées en mode dynamique.....	67
Tableau 5 : Mesures réalisées en mode statique.....	67
Tableau 6 : Paramètres du mécanisme d'Elordi et al. [64]	69
Tableau 7 : Structure du polychloroprène	77
Tableau 8 : Influence de la température de polymérisation sur la structure du polymère [68]	77
Tableau 9 : Masse volumique aux conditions standards de température et de pression et coefficient d'expansion thermique du néoprène	79
Tableau 10 : Constantes pour le calcul de la capacité calorifique du polychloroprène [72].....	80
Tableau 11 : Equations du modèle de pyrolyse de Caballero et d'Aracil	84
Tableau 12 : Equations du modèle de combustion d'Aracil et al.	86
Tableau 13 : Température de Littelton pour différents types de fibres de verre [84]	88
Tableau 14 : Tissus utilisés pour l'étude paramétrique de la perméabilité.....	89
Tableau 15 : Détermination des constantes K_1 et K_2 de l'échantillon 1.....	93
Tableau 16 : Macro-ATG commerciale.....	102
Tableau 17 : Macro-ATG développées par des laboratoires.....	104
Tableau 18 : Perte de masse théorique	111
Tableau 19 : Paramètres de Magnussen utilisés dans différentes études [108].....	139
Tableau 20 : Caractéristiques de quelques modèles d'incinérateurs (Phase gazeuse)	141
Tableau 21 : Caractéristiques des creusets.....	170
Tableau 22 : Richesse du mélange	180
Tableau 23 : Bilan matière lors de la modélisation de la combustion de 10g d'octane contenu dans un creuset céramique.....	185
Tableau 24 : Bilan thermique lors de la modélisation de la combustion de 10g d'octane contenu dans un creuset céramique	186
Tableau 25 : Energie calculée reçue par le PE avant le début de la perte de masse (130s) pour trois conductivités thermique du PE	226
Tableau 26 : Débits d'air comprimé et d'oxygène utilisé dans l'étude.....	228
Tableau 27 : Richesse du mélange pour un débit de $0.55g.s^{-1}$	230
Tableau 28 : Importance relative de différents paramètres sur le calcul de la vitesse de dégradation du PE (- effet faible, +++ effet important).....	247
Tableau 29 : Durée d'oxydation du char	250
Tableau 30 : Durée de l'oxydation des chars dans une atmosphère à 40% et à 80% d'oxygène lors de la dégradation thermique d'un échantillon de 40g de néoprène avec une température consigne de 840°C.	255

Tableau 31 : Evolution du ratio molaire Cl/Zn au cours de la dégradation du néoprène 256

CHAPITRE 1

PIVIC : CONTEXTE DE L'ETUDE

Notations utilisées dans le chapitre 1	22
Abréviations utilisées dans le chapitre 1.....	22
1.1 Description générale du besoin.....	23
1.2 Etat de l'art sur les procédés de dégradation thermique des déchets.....	24
1.2.1 Processus élémentaires composants un procédé de dégradation thermique	24
1.2.2 Apport de chaleur.....	25
1.2.3 Procédés d'incinération	27
1.3 Présentation du procédé PIVIC.....	36
1.3.1 Description globale du procédé	36
1.3.2 Etape d'incinération	37
1.3.3 Etape de fusion-vitrification.....	38
1.4 Objectifs et moyens de l'étude.....	39

Résumé

Les usines de retraitement de la Hague et MELOX produisent des déchets mixtes (matériaux organiques et métaux) contaminés par du plutonium et de l'uranium. Leurs natures et activités radiologiques font qu'ils ne peuvent pas être stockés en surface. Afin de les placer dans des couches géologiques profondes tel que le prévoit le projet CIGEO, ils doivent être préalablement traités pour éliminer les composés organiques, pour réduire le volume du colis de déchets et pour stabiliser les radionucléides. Un procédé de type incinération-vitrification pourrait permettre de répondre à ces objectifs en brûlant la matière organique lors d'une première étape puis en vitrifiant les charges minérales présentes dans les cendres dans une seconde étape. Dans un tel processus, l'élimination des matières organiques par combustion assure la réduction de volume quand la vitrification des cendres garantit la stabilisation des radionucléides dans une matrice inerte. Le chapitre 1 présente un état de l'art des procédés d'incinération-vitrification avant de proposer une description du procédé PIVIC (Procédé d'Incinération Vitrification In Can) actuellement en cours de développement pour pouvoir proposer un exutoire aux déchets mixtes d'Orano en attente de traitement.

NOTATIONS UTILISEES DANS LE CHAPITRE 1

δ_B : Epaisseur de peau (m)

μ_0 : Perméabilité du vide ($\text{kg.m.A}^{-2}.\text{s}^{-2}$)

σ : Conductivité électrique ($\text{s}^3.\text{A}^2.\text{m}^{-3}.\text{kg}^{-1}$) (ou S.m^{-1})

ω : Fréquence angulaire ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$)

ABREVIATIONS UTILISEES DANS LE CHAPITRE 1

CEA : Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives

CFD : Computational Fluid Dynamics

CIGEO : Centre Industriel de stockage GEOlogique

CSIRO : Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation

ELIPSE : Elimination de Liquides par Plasma Sous Eau

EPDM : Ethylène-Propylène-Diène Monomère

LPTI : Laboratoire des Procédés Thermiques Inovants

PACT : Plasma Arc Centrifugal Treatment

PC : PolyCarbonate

PCB : PolyChloroBiphényles

PCI : Pouvoir Calorifique Inférieur

PE : PolyEthylène

PFA : PerFluoroAlkoxy

PIVIC : Procédé d'Incinération Vitrification In Can

PTFE : PolyTéraFluoroEthylène (Téflon)

PUR : PolyURéthane

PVC : Polychlorure de vinyle (en anglais PolyVinyl Chloride)

SAIC : Science Applications International Corp

SHIVA : Système Hybride d'Incinération Vitrification Avancé

1.1 DESCRIPTION GENERALE DU BESOIN

L'usine de retraitement ORANO de la Hague tout comme MELOX¹ produit des déchets contaminés en plutonium et en uranium. Ils sont qualifiés de «mixtes» car ils sont composés de métaux et de matières organiques. Certains colis de déchets peuvent être composés uniquement de matériaux organiques et d'autres peuvent contenir une part importante de métaux. La composition des colis en organiques est variée (Figure 1) et dépend du lot considéré. Il y a par exemple des gants en néoprène, hypalon, polyuréthane (PUR) et polyéthylène (PE), mais aussi des flacons ou des bouteilles en PE ou PFA. Ainsi le déchet est composé de matériaux de compositions et de formes multiples.

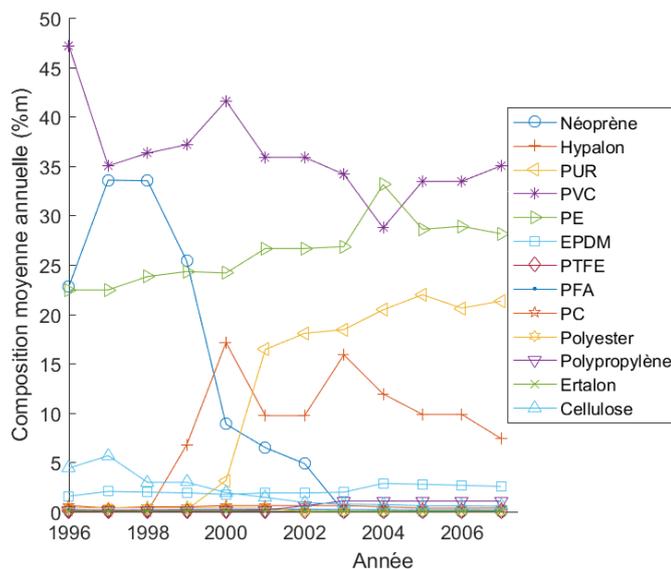


Figure 1 : Composition moyenne annuelle des colis issus de MELOX

Ces déchets sont aujourd'hui emballés dans une house en polyéthylène et dans une double enveloppe en PVC. Le tout est contenu dans des fûts métalliques de 120L. De par la présence du plutonium et de l'uranium, ces déchets sont essentiellement émetteurs alpha (^4_2He). Ils sont de moyenne activité à vie longue et sont qualifiés de déchets de type N3S, c'est-à-dire Non Susceptibles d'être Stockés en Surface. Ils devront donc être placés en stockage profond sur le site de CIGEO² (Centre Industriel de stockage GÉologique).

Cependant, la présence de composés organiques les rend incompatibles avec ce type de stockage pour des raisons de radiolyse susceptible de libérer de l'hydrogène et des radioéléments sous forme d'organométalliques dont la migration est facilitée dans les argiles environnantes. De plus, les déchets présentent une compacité très faible et, afin de diminuer le coût du stockage, il conviendra de minimiser le volume du déchet. Enfin, pour éviter la migration des radionucléides hors de l'enceinte de stockage, ils doivent être confinés dans une matrice de confinement en y étant intégrés à l'échelle atomique. Cela garantit, même en cas de fissure, la non dissémination des radionucléides. Les matrices de type vitreuses sont aujourd'hui privilégiées car, étant amorphes, elles présentent une certaine souplesse en terme de composition et de quantité d'éléments introduits. De plus, elles ont une bonne tenue à l'auto-irradiation et à l'altération à l'eau [1], ce qui est un critère important pour un stockage en couche géologique profonde.

¹ MELOX : situé sur le site de Marcoule, MELOX est l'usine du groupe ORANO responsable de la production du combustible MOX composé d'uranium appauvri et de plutonium

² CIGEO : projet de stockage en couches géologiques profondes des déchets radioactifs à haute activité à vie longue et de moyenne activité à vie longue

Les colis de déchets doivent donc être soumis à un traitement avant d'être transférés vers leur site de stockage définitif. Un procédé de traitement de ces déchets est en cours de développement. Il devra être capable de fonctionner avec des compositions très variées de déchets. Ce procédé, appelé PIVIC est présenté au paragraphe 1.3.

La partie organique du déchet peut être éliminée par incinération afin de le rendre chimiquement inerte tout en diminuant sensiblement son volume. Les cendres issues de la combustion contiendront les radionucléides et seront ensuite vitrifiées afin de confiner les éléments radioactifs. Ce type de procédé est un procédé d'incinération vitrification.

Le développement du procédé PIVIC a été réalisé à la suite d'une veille technologique menée sur les installations d'incinération ou d'incinération-vitrification existant par ailleurs. Le paragraphe 1.2 présente les principaux éléments recueillis au cours de cette veille.

1.2 ETAT DE L'ART SUR LES PROCEDES DE DEGRADATION THERMIQUE DES DECHETS

En fonction de leur provenance, qu'ils soient industriels ou urbains, les déchets varient par leurs compositions chimiques, leurs formes, leurs états (solide, liquide ou gazeux), leurs dangers... Il existe donc une grande variété de procédés permettant de les traiter. L'objectif étant généralement de diminuer leurs volumes, de réduire leurs dangers (traitement des PCB par exemple [2] [3] ou des matières radioactives) ou de les revaloriser soit par la création de chaleur soit par la production de matériaux valorisables. On peut citer notamment les procédés de pyrolyse ou de gazéification [4]. Nous nous intéressons ici uniquement aux procédés permettant la combustion du déchet solide. On parle de procédé d'incinération lorsque le comburant est de l'air ou d'oxycombustion lorsqu'il s'agit d'air enrichi en oxygène ou d'oxygène pur. L'oxycombustion permet notamment de limiter la formation de NOx et de diminuer la quantité de fumées. Par abus de langage le terme incinération est souvent utilisé aussi pour parler de l'oxycombustion.

1.2.1 Processus élémentaires composants un procédé de dégradation thermique

La phase d'incinération est l'étape principale d'un procédé de dégradation thermique. C'est durant ce processus que le déchet est dégradé. Il existe cependant des étapes qui précèdent l'incinération afin de préparer le déchet à sa dégradation et des étapes qui suivent l'incinération afin de traiter les produits de dégradation : fumées et résidus solides [4]. Les différentes étapes d'un procédé de dégradation thermique sont présentées sur la Figure 2.

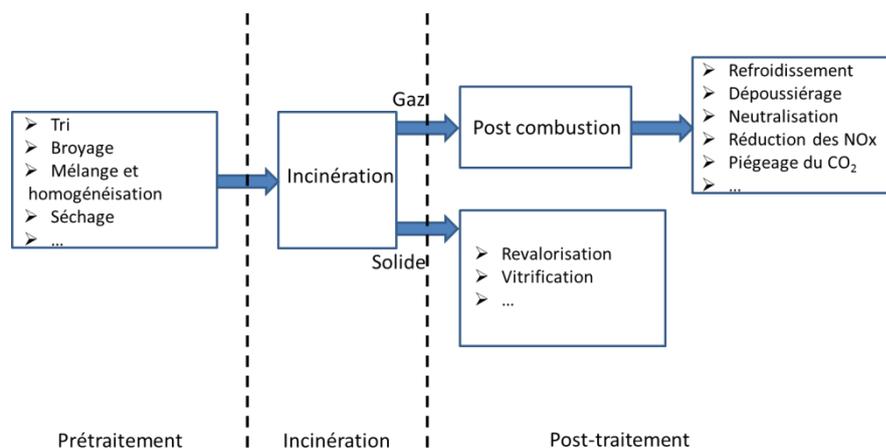


Figure 2 : Procédé de dégradation thermique

1.2.1.1 Prétraitement

Le prétraitement a pour objectif principal de préparer le déchet à l'étape d'incinération. Il peut être composé d'une première étape de tri dont l'objectif est le plus souvent de récupérer des matières valorisables ou de retirer des composants incompatibles avec l'étape d'incinération. Afin que l'incinération se déroule dans des conditions standardisées, des étapes de déchiquetage, broyage et homogénéisation peuvent aussi être mises en place. Ainsi les propriétés des déchets entrant dans le processus d'incinération sont constantes, ce qui permet un fonctionnement optimal du procédé et une production constante de fumée en termes de débit et de composition.

1.2.1.2 Post-traitement

L'étape d'incinération produit des fumées et des résidus solides. Ces produits sont traités pour diminuer leur dangerosité ou nocivité et pour les revaloriser.

- Fumées

Afin de parfaire la combustion, les gaz issus de l'incinération passent le plus souvent dans une chambre de post combustion. Les fumées sont ensuite généralement refroidies, dépoussiérées et neutralisées pour éliminer les gaz acides notamment halogénés. Des traitements supplémentaires peuvent être ajoutés afin de réduire les NOx ou de piéger le CO₂ par exemple.

- Résidus solides

Les résidus solides peuvent être revalorisés comme c'est le cas du mâchefer ou être stabilisés par vitrification par exemple.

1.2.2 Apport de chaleur

La dégradation thermique de déchets nécessite un apport d'énergie thermique. Pour certains matériaux l'apport thermique par la combustion du déchet est suffisamment important pour maintenir le processus d'incinération même en l'absence de source externe d'énergie. L'apport de chaleur par une source extérieure est alors nécessaire principalement pour l'ignition et éviter l'extinction. Pour d'autres, une source externe est indispensable pour permettre l'entretien de l'incinération. Différentes technologies peuvent être utilisées pour chauffer le déchet.

1.2.2.1 Chauffage par brûleur

L'apport thermique peut être réalisé grâce à des brûleurs à gaz ou à fioul. Ce type de chauffage est généralement utilisé dans les incinérateurs de déchets ménagers mais ne conviennent pas aux applications de traitement de déchets nucléaires d'une part à cause du risque d'incendie et d'autre part parce que cela ajoute un volume non négligeable de fumée engendrant une augmentation de la taille de l'installation. En effet, la compacité des procédés est un critère important dans le choix des technologies utilisées dans le traitement des déchets nucléaires. Un réacteur de petit volume permet de limiter la quantité de matière radioactive présente dans le procédé ce qui réduit les risques et de diminuer la production de déchets secondaires lors du démantèlement de l'installation ou d'opérations de maintenance.

1.2.2.2 Chauffage par torches à plasma

Le plasma est l'un des quatre principaux états de la matière. Il s'agit d'un gaz composé d'atomes, de molécules, de radicaux et d'ions excités ou dans leur état fondamental, d'électrons et de photons [5]. Les plasmas sont donc des milieux localement non neutres conducteurs de l'électricité. Plusieurs variétés de plasmas existent, dépendant de la densité en électrons et de leur énergie. Seuls les plasmas thermiques seront présentés dans ce document. Ils sont générés à des pressions proches de la pression atmosphérique et à des températures comprises entre 6 000K et 25 000K.

Les torches à plasma permettent la production d'un plasma thermique. Celles qui sont utilisées dans le domaine du traitement de déchets utilisent généralement un arc à courant continu autour duquel circule un gaz plasmagène (oxygène, argon,...). Dans ce type de torches, le gaz plasmagène passe entre deux électrodes : une anode et une cathode. Lorsque la tension entre les deux électrodes est suffisante, un arc électrique se forme apportant l'énergie nécessaire à la formation du plasma. Il existe deux grandes familles d'arc plasma. Si l'arc est confiné à l'intérieur d'une torche qui contient les deux électrodes, le plasma est dit « d'arc soufflé » (Figure 3 A). Si les deux électrodes sont séparées dans l'espace, le plasma est alors dit « d'arc transféré » (Figure 3 B).

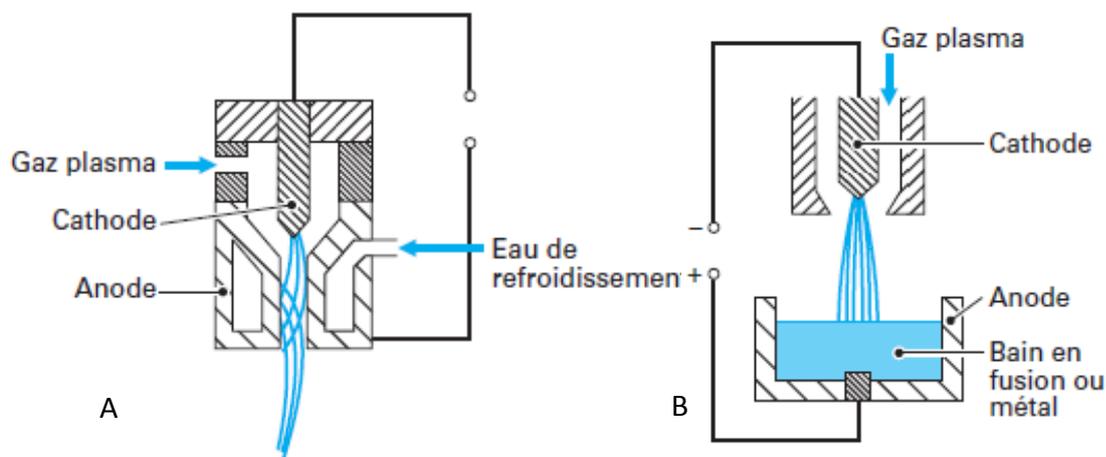


Figure 3 A : Torche à arcs soufflés - B : Torche à arcs transférés [6]

L'utilisation de torches à plasma présente plusieurs avantages qui rendent leur utilisation intéressante dans le domaine du traitement des déchets radioactifs [7] :

- Une faible quantité de gaz plasmagène permet d'apporter une importante quantité d'énergie
- Les températures atteintes dans les plasmas sont très élevées, les vitesses de dégradations sont donc extrêmement rapides

Cela permet de limiter la taille des réacteurs et du système de traitement de gaz. Or la compacité des procédés dans le domaine nucléaire est un critère important. Les torches à plasma sont donc mises à l'étude pour le traitement de déchets radioactifs car elles sont une bonne alternative aux brûleurs utilisés dans les procédés d'incinérations de déchets ménagers.

1.2.2.3 Chauffage par effet joule

Le four peut être chauffé par une résistance. Les parois du four sont alors les zones les plus chaudes du réacteur.

1.2.2.4 Chauffage inductif

Le chauffage peut aussi se faire par induction électromagnétique [8] [9]. Un inducteur est alors utilisé pour induire un champ électromagnétique dans un matériau conducteur de l'électricité. Le courant induit dans le conducteur ou semi-conducteur se dissipe par effet joule permettant un échauffement. Si le matériau est le composant à chauffer le chauffage inductif est dit direct, s'il s'agit d'un autre matériau, un creuset par exemple, le chauffage est dit indirect.

- Chauffage inductif indirect

Dans le cas d'un chauffage inductif indirect, le contenant du déchet qui peut être un creuset en graphite par exemple, est chauffé par induction. Comme dans le cas d'un chauffage par effet joule, les parois sont les zones les plus chaudes du réacteur

- Chauffage inductif direct

Pour un chauffage inductif direct, la chauffe se fait directement à l'intérieur du matériau conducteur à traiter. Ce système de chauffe est donc compatible avec l'utilisation d'une paroi de réacteur refroidie. On parle alors de creuset froid. Au contact de la paroi froide, le matériau le plus souvent métallique chauffé par induction est localement froid. Il forme une « croûte » solide appelée « autocreuset ». Dans les applications de traitement de déchets nucléaires, l'utilisation de parois refroidies est intéressante car elle permet de limiter la dégradation des parois et notamment leur oxydation et donc de diminuer la production de déchets secondaires que seraient les parois usées. Ce type de chauffage présente donc une alternative intéressante au chauffage par effet joule ou au chauffage inductif indirect. Cependant, l'utilisation de cette technologie implique un rendement énergétique plus faible que celui obtenu avec une induction directe puisque une quantité importante d'énergie est perdue par le système de refroidissement. Par ailleurs elle ne peut être mise en place que pour chauffer des matériaux conducteurs ou semi-conducteurs.

1.2.3 Procédés d'incinération

1.2.3.1 Technologies de procédés d'incinération

Il existe une grande variété de procédés d'incinération permettant le traitement de déchets. Ce paragraphe présente trois grandes familles de procédés : les fours à grilles, les fours tournants et les lits fluidisés. Seule l'étape d'incinération est décrite dans ce paragraphe. Il existe cependant des étapes en amont et en aval de la combustion du déchet. En effet, le déchet peut être notamment préalablement séché ou broyé afin de correspondre aux spécifications de l'étape d'incinération. En aval, un système de post combustion est le plus souvent installé afin de garantir que la combustion des gaz soit complète. Enfin, une unité de filtration et/ou de lavage est généralement mise en place en fin de procédé.

- Four à grilles

Les fours à grilles sont souvent utilisés pour l'incinération des ordures ménagères. Le déchet solide est introduit de manière continue sur une grille à travers laquelle de l'air circule [4] (Figure 4). Le passage de l'air permet au début de la grille (proche de l'introduction du déchet) de sécher le déchet, puis plus loin de le pyrolyser et enfin de brûler le carbone résiduel. Afin d'éviter la fusion des

cenres qui viendraient colmater la grille et bloquer le passage de l'air, le processus se déroule en général à faible température, typiquement de l'ordre de 1 100°C. Il existe une grande variété de fours à grilles [10] classifiés notamment en fonction de la mise en mouvement du déchet. Les grilles peuvent être fixes, le déplacement provient alors seulement de leur inclinaison. Le déchet peut aussi être mis en mouvement par des grilles à mouvement alternatif ou par la vibration de l'installation ou bien encore être entraîné par des grilles mobiles.

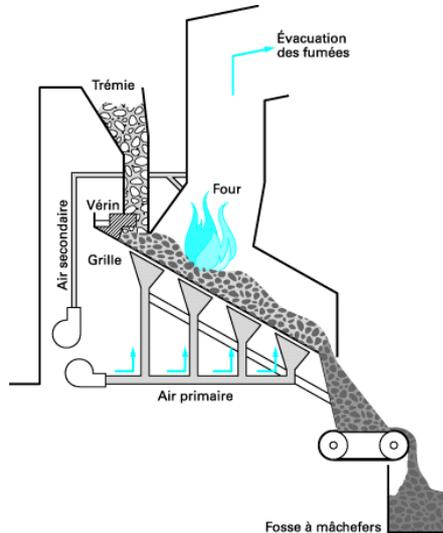


Figure 4 : Four à grille [4]

- Four oscillant et tournant

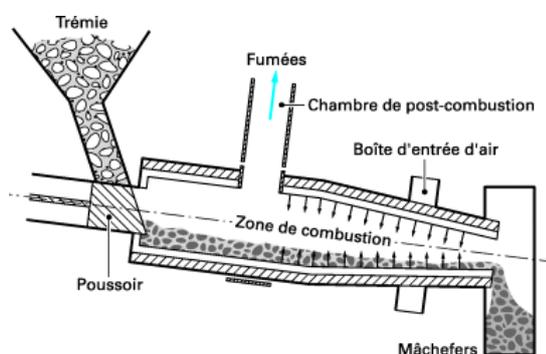


Figure 5 : Four oscillant [4]

Les fours tournants et oscillants sont de géométrie cylindrique légèrement inclinée. Le brassage et la mise en mouvement des déchets sont assurés respectivement par une rotation lente (< 2 tours par minute) ou une oscillation. La Figure 5 présente un schéma d'un four oscillant.

- Lit fluidisé

Les lits fluidisés sont très utilisés pour diverses réactions gaz-solide [11]. Lors d'une incinération dans un lit fluidisé, le média de fluidisation inerte, généralement du sable, est mis en suspension par un débit d'air introduit par le bas du réacteur [4]. Les déchets dont la granulométrie doit être connue sont introduits de manière continue dans le lit fluidisé. Le transfert thermique et de matière étant bon, une bonne combustion est observée même avec un faible excès d'air ce qui permet de diminuer le volume des fumées. De plus, la température est globalement homogène et maîtrisée grâce à l'inertie thermique du sable. Cela permet notamment d'éviter la formation de NO_x qui sont des molécules produites à haute température et ce, même si l'énergie dissipée par la combustion est importante lorsque le déchet a un PCI élevé.

L'une des principales difficultés rencontrées dans la mise en place d'un lit fluidisé est que le déchet doit avoir une granulométrie fixe. En effet si elle est trop élevée, le lit ne pourra plus être fluidisé et les déchets ne seront plus en suspension dans l'air. Si les particules sont trop petites, elles peuvent être soufflées sans subir de combustion. Les déchets doivent donc être préalablement broyés pour avoir la granulométrie permettant une bonne fluidisation.

Le principe du lit fluidisé permet une bonne homogénéisation axiale, mais pas radiale. Afin d'améliorer le mélange, la vitesse de fluidisation (de l'air) peut être modulée de manière radiale. On parle alors de lit fluidisé rotatif.

Bien que ces trois types de procédés soient les plus fréquemment utilisés pour le traitement des déchets ménagers et certains déchets industriels, ils ne sont pas conçus pour travailler avec des déchets dangereux et/ou radioactifs. En effet, ils sont difficilement compatibles avec l'utilisation de parois refroidies. Par ailleurs, ils ne présentent pas une bonne compacité. Les volumes des réacteurs sont importants et les différentes étapes de pré et post traitements sont des organes totalement dissociés de l'étape d'incinération ce qui diminue la compacité des installations. Les procédés qui sont présentés ci-après ont été développés pour traiter spécifiquement des déchets dangereux et/ou radioactifs. Dans ces procédés, on peut voir notamment la volonté, lors de la conception, de diminuer le volume des installations et le nombre d'étapes dans le traitement des déchets.

Des exemples de procédés traitant des déchets liquides sont présentés dans la partie 1.2.3.2 et des procédés travaillant avec des déchets solides sont décrits dans la partie 1.2.3.3.

1.2.3.2 Procédés d'incinération de liquides dangereux ou radioactifs

- Procédé Tredi-Séché : Gestion des composés halogénés

De nombreux composés présents dans les déchets PIVIC contiennent du chlore (Hypalon, PVC, néoprène) ou du fluor (PTFE, PFA). Des procédés dédiés ont été développés pour les liquides comportant une quantité importante de chlore comme c'est le cas pour de nombreux solvants tels que le trichloréthylène, le perchloroéthylène ou le chlorure de méthylène mais aussi pour certaines huiles utilisées comme diélectrique tel que les polychlorobiphényles (PCB ou Pylène). Par exemple, le groupe Séché, spécialiste du traitement des déchets ménagers et industriels a développé sur son site de Saint Vulbas dans l'Ain ou de Salaise dans l'Isère un four dans lequel les liquides chlorés sont introduits directement au cœur d'un brûleur. Le traitement des gaz doit dans ce cas être adapté pour éviter la reformation de dioxines ou de furannes dans les étapes de refroidissement. La mise en place de puissants systèmes de trempe dans des manchettes graphites permet de garantir la production de gaz dépourvu de composés toxiques indésirables.

Le procédé Tredi-Séché (Figure 6) est équipé d'un brûleur au fioul pour garantir l'apport thermique et les différentes étapes de traitements des fumées sont des organes dissociés ce qui se justifie par l'importance du traitement des gaz dans l'incinération de composés halogénés.

Afin d'augmenter la compacité des installations, les procédés présentés ci-après utilisent une torche à plasma.

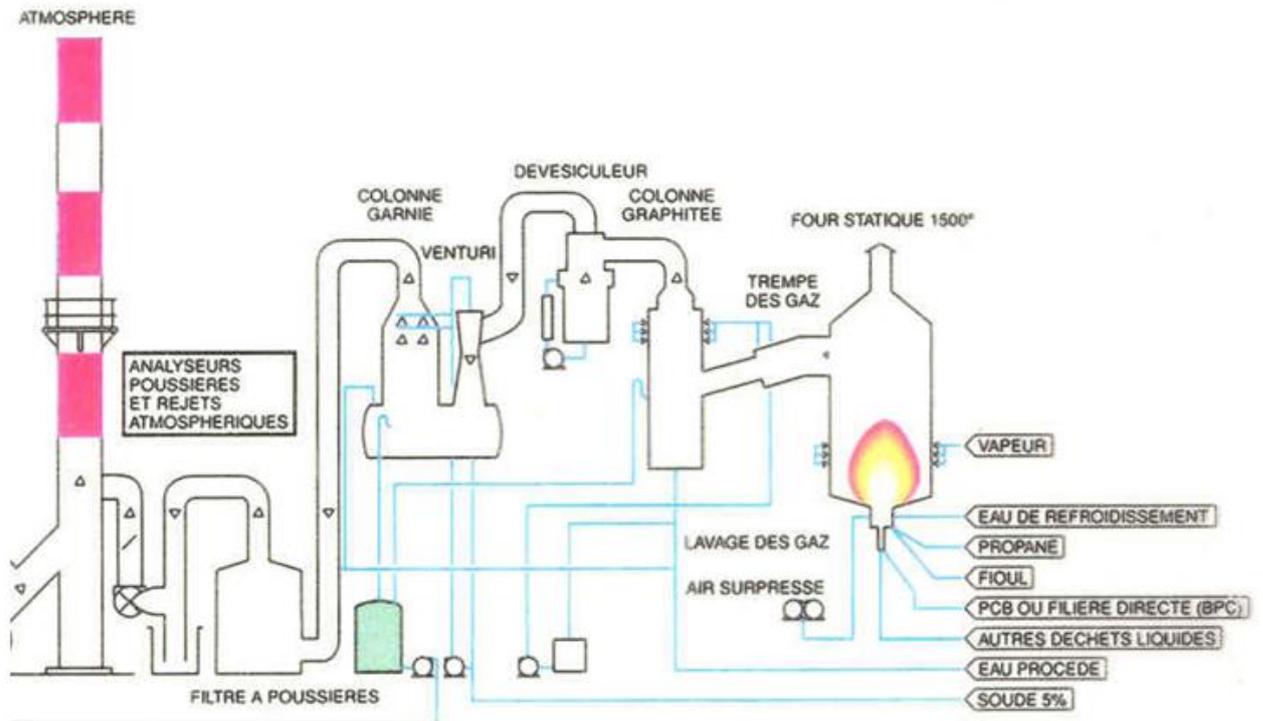


Figure 6 : Four de traitement de liquides fortement halogénés selon le procédé Tredi-Séché [12]

- PLASCON

Le plus répandu des procédés est le procédé PLASCON [13] développé par le CSIRO en Australie et qui met en œuvre une torche à plasma d'arc soufflé à l'issue de laquelle le liquide à traiter est pulvérisé. Ce liquide peut être un organique pur ou un effluent contaminé. Selon le cas, une chambre de postcombustion peut-être requise pour garantir une dégradation complète des matières organiques. Une représentation du procédé PLASCON est proposée en Figure 7.

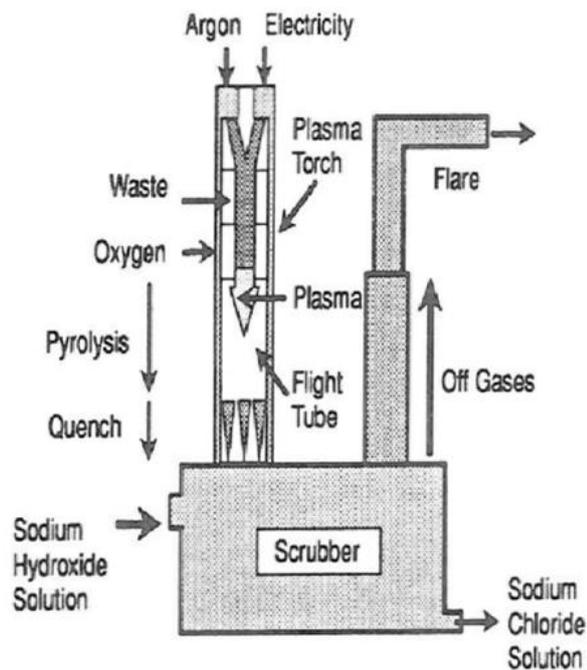


Figure 7 : Schéma du procédé Plascon [12]

- ELIPSE

Ce procédé d'une capacité de traitement voisine de 4L.h^{-1} a été conçu pour pouvoir traiter des liquides très divers. Dans l'optique d'améliorer encore la compacité de l'installation, le procédé ELIPSE (Figure 8), développé au CEA, met en œuvre un plasma d'arc immergé dans l'eau au cœur duquel le liquide à traiter est injecté [14] [15] [16]. Le système de traitement des gaz est limité à une colonne d'eau dans laquelle bullent les fumées et les gaz plasmagènes (argon et oxygène). Le volume de l'installation est ainsi réduit. Le bullage du gaz dans la colonne d'eau permet d'effectuer plusieurs processus de traitement des fumés dans un seul dispositif :

- Le refroidissement des gaz

L'eau circulant dans la colonne est refroidie par un échangeur. Elle reste donc en permanence à une température proche de la température ambiante ce qui permet un bon refroidissement des gaz.

- Le dépoussiérage

Les poussières lourdes sont entraînées dans l'eau puis éliminées par filtration. Les plus légères sont filtrées dans le gaz après la colonne d'eau

- La neutralisation

La neutralisation des fumées est assurée par l'ajout de soude dans l'eau du bulleur

- Le piégeage du CO_2

La présence de soude dans l'eau permet en outre la carbonatation du CO_2

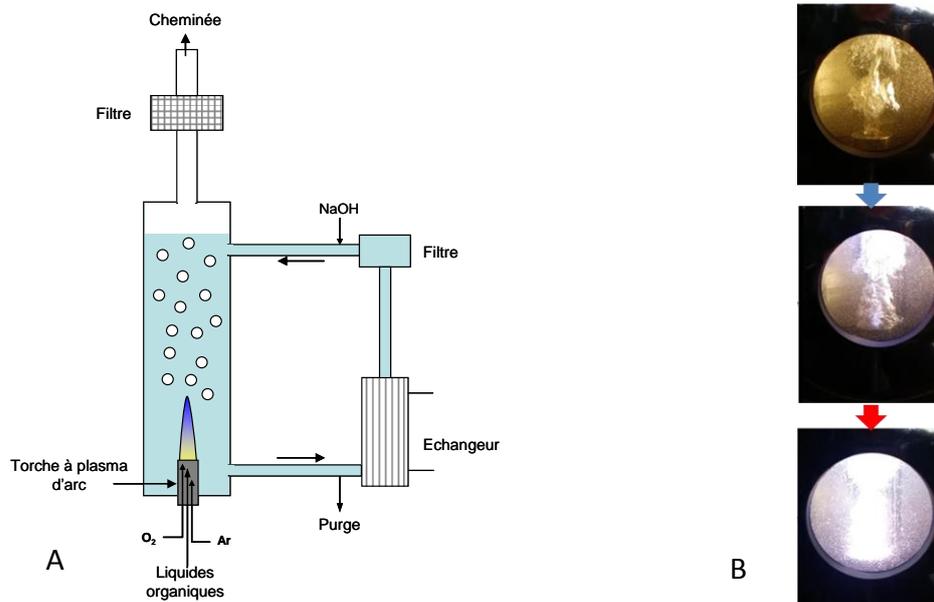


Figure 8 A : Schéma de principe d'ELIPSE - B : Photos du démarrage du plasma sous eau

1.2.3.3 Procédés d'incinération de solides dangereux ou radioactifs

Si dans le cas des déchets liquides les produits de l'incinération sont très majoritairement des gaz, dans le cas des déchets solides une part importante de résidus solides peut rester en fin d'incinération. Il est donc nécessaire de les traiter. Les procédés d'incinération de déchets solides dangereux ou radioactifs utilisent fréquemment la vitrification pour stabiliser ces résidus.

- Exemple d'un procédé d'incinération de REI en creuset froid

Dans les années 80-90, le CEA a développé un procédé ayant pour objectif de traiter des résines échangeuses d'ions (REI) directement dans un creuset froid, sans torche à plasma (Figure 9 A). Il a été mis en œuvre en 1992 en Corée. L'apport thermique provient d'un inducteur à spirales placé autour du creuset et éventuellement de la combustion qui a lieu en surface. Les REI sont introduites sur le bain de verre, où elles subissent une réaction de combustion (Figure 9 B).

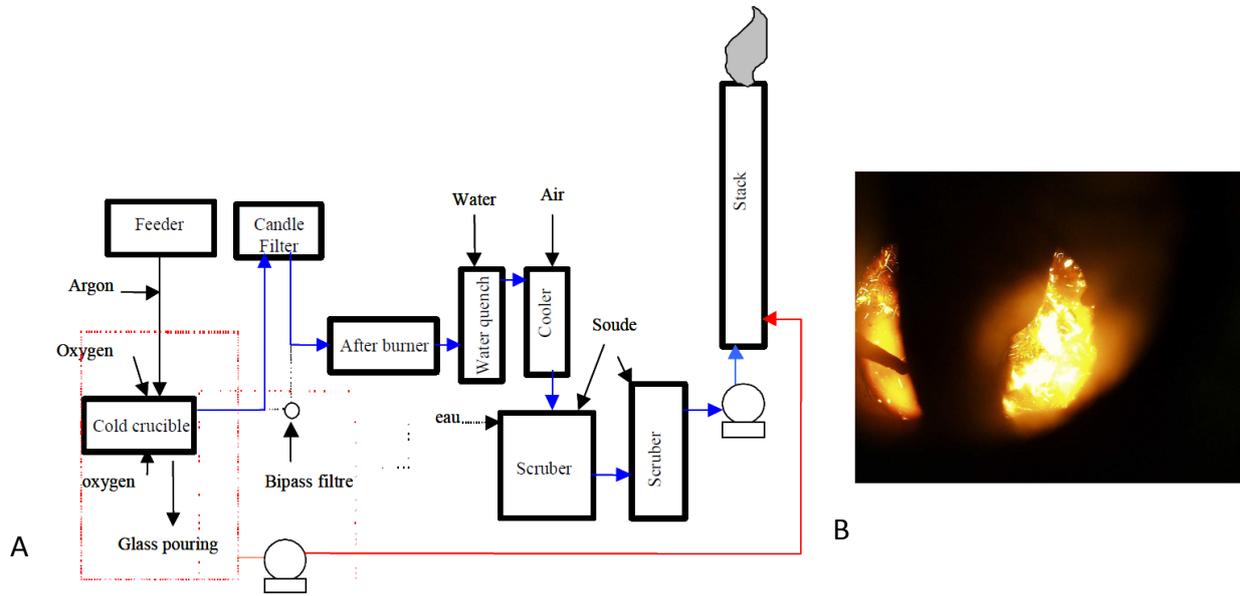


Figure 9 A : Schéma de l'installation développée par le CEA pour l'incinération vitrification des REI - B : combustion des résines sur le bain de verre

Il est important de maintenir une température élevée de la surface du bain de verre afin d'éviter la solidification et de garantir des conditions suffisamment oxydantes pour éviter la formation de billes métalliques ou de sulfures. Ces billes pénètrent dans le verre. En l'absence de torche à plasma l'apport d'énergie venant de l'inducteur et de la combustion des REI, n'est pas suffisant pour empêcher la production de ce type de billes. Afin d'éviter une telle production, du polyéthylène (qui a un fort PCI) est ajouté dans le but d'apporter la puissance nécessaire au maintien en température de la surface. Ce type de procédé montre l'intérêt de l'utilisation de torches à plasma.

- PACT (Plasma Arc Centrifugal Treatment)

L'entreprise RETECH a développé le procédé PACT qui utilise une torche à arc transféré (Figure 10) [17] [18] ou non. L'utilisation d'un arc transféré permet un meilleur transfert d'énergie. Ce sont alors les éléments fondus qui jouent le rôle de cathode par l'intermédiaire d'un creuset métallique. Le déchet est introduit par le haut du réacteur. Plusieurs systèmes d'introduction ont été mis au point permettant notamment une introduction continue ou de type batch. Les gaz produits peuvent être acheminés dans une chambre de post combustion à 1 000°C pendant 2s pour parfaire leur combustion. Les produits finaux sont principalement des céramiques et parfois des métaux, mais ils dépendent bien évidemment du type de déchets traités. Ils peuvent être coulés de manière continue par une ouverture en dessous du réacteur dont la partie interne est en rotation. La coulée est déclenchée par un ralentissement de la vitesse de rotation.

Le procédé peut être nucléarisé. Il fonctionne alors sous une légère dépression (environ -50mbar) afin de garantir une étanchéité dynamique.

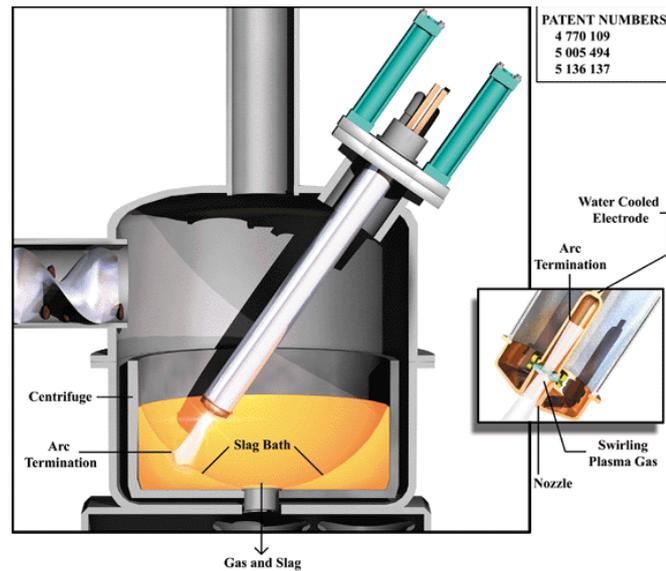


Figure 10 : Procédé développé par RETECH

- Procédé développé par Pyrogenesis

Pyrogenesis a développé un procédé permettant le traitement de déchets solides de faible volume [21], typiquement des déchets biomédicaux, dangereux ou des munitions. L'installation est composée de trois chambres (Figure 11). Dans la première, le déchet est contenu dans un creuset refroidi à l'air ou à l'eau (Figure 11 n°16). La partie organique est volatilisée et la partie inorganique est fondue grâce à l'énergie apportée par une torche à plasma (Figure 11 n°18) qui peut fonctionner en mode transféré ou non transféré. Le gaz plasmagène peut être : de l'air, de l'oxygène ou de l'azote. Le creuset est régulièrement descendu et son contenu versé dans des moules (Figure 11 n°38) placés sur un convoyeur (Figure 11 n°40) dans la 3^{ème} chambre. Dans la seconde chambre il y a combustion des molécules volatiles produites dans la première. La troisième chambre permet le traitement des résidus et leur refroidissement.

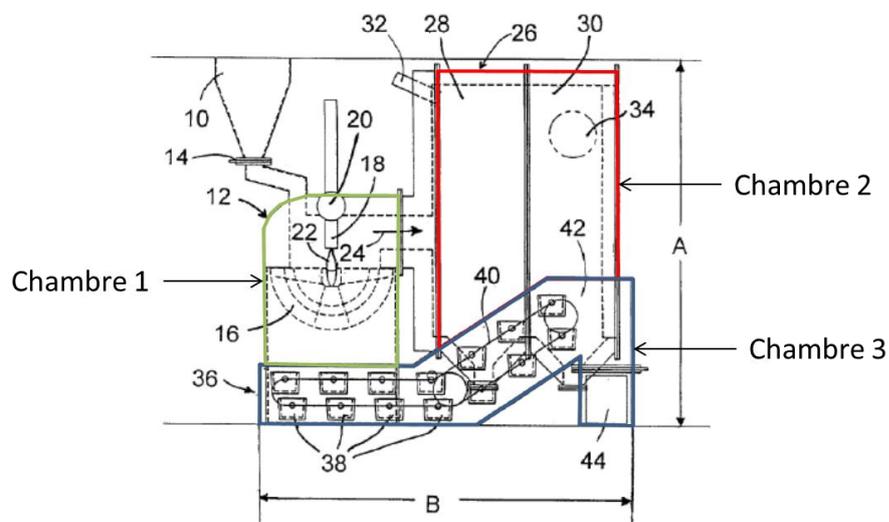


Figure 11 : Schéma du procédé développé par Pyrogenesis [21]

- Procédé de Kobe-steel pour la destruction de déchets contaminés au PCB

Kobe-steel a développé un procédé permettant de décomposer les PCB présents dans les cendres des déchets urbains (Figure 12). Les cendres sont introduites de manière continue dans un four chauffé à l'aide de deux torches à arc soufflé. Ce type de torche est utilisé plutôt que des torches à arc transféré dans le but d'assurer une bonne stabilité du plasma quelles que soient la forme et les propriétés du déchet. Le procédé est suivi par caméra et la position des torches est ajustée pour s'adapter au déchet. Les cendres atteignent une température supérieure à 1400°C permettant la décomposition des PCB. La puissance apportée par les torches permet en outre la fusion des cendres.

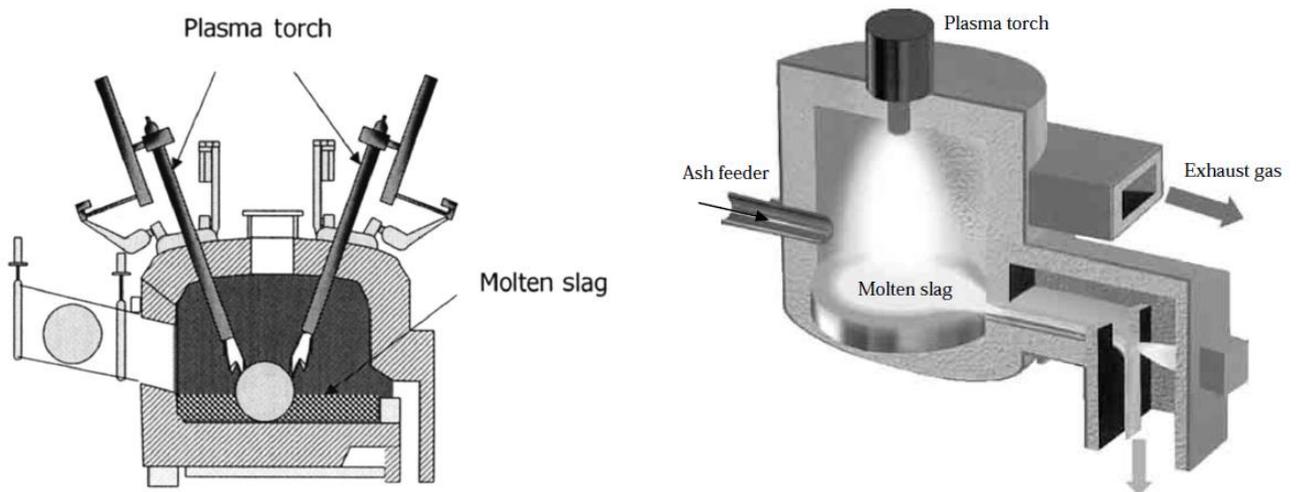


Figure 12 : Procédé développé par Kobe-steel [2] [3]

- PHP (Plasma Heart Process)

Le Plasma Heart Process a été développé par SAIC pour traiter des déchets dangereux ou radioactifs [22]. Le déchet est introduit par l'intermédiaire d'un sas dans une chambre primaire où les composés organiques sont pyrolysés et/ou brûlés grâce à une torche à plasma. Le gaz issu de cette étape est envoyé dans une chambre de post combustion puis, après avoir été refroidi, il est filtré puis lavé (Figure 13).

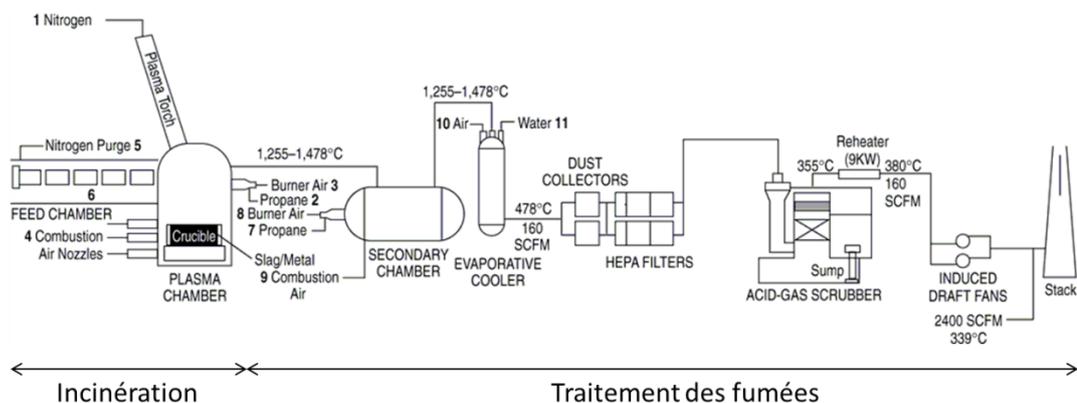


Figure 13 : Schémas du procédé PHP [24]

Après la combustion, la partie inorganique est fondue puis coulée par l'intermédiaire d'un plan incliné jusqu'à un creuset situé sous la torche. Le laitier et la partie métallique sont alors séparés par décantation. Un « déversoir inversé » est utilisé afin de séparer les deux phases (slag et métallique). Le métal fondu plus dense passe sous le barrage. Il y a donc la phase métallique d'un côté du creuset et de l'autre le laitier. Lorsque la décantation est finie, le creuset contenant les inorganiques (métal et slag) est incliné d'un côté pour récupérer la phase métallique, puis de l'autre pour récupérer le slag. Le métal et la partie inorganique peuvent aussi être récupérés par un ajout continu de fluide.

Trois pilotes ont été développés. Deux pour des applications non nucléaires et un pour des déchets radioactifs [23]. Deux de ces procédés fonctionnent en mode batch et un en continu.

- SHIVA CEA MARCOULE

SHIVA (Système Hybride d'Incinération Vitrification Avancé) (Figure 14) a été développé par le CEA [25]. Le déchet est introduit sur un bain de verre avec un débit de l'ordre de $10\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$, par le haut du réacteur de manière à passer entre deux torches à arc transféré lors de sa chute. Les gaz sortant du réacteur sont dépollués par un électrofiltre et une colonne de lavage. En fond de réacteur, le bain de verre permet d'incorporer les résidus de la combustion des déchets.

Le réacteur est équipé de deux systèmes de chauffe:

- Deux torches à plasmas jumelées (l'une joue le rôle d'anode et l'autre de cathode) permettent la dégradation du déchet qui passe à l'intérieur du plasma et qui est donc soumis à une température élevée. Elles contribuent aussi à la chauffe du verre
- Un dispositif à induction directe (creuset froid) permet un apport thermique d'environ 100kW supplémentaire au bain de verre afin de le maintenir en état de fusion dans la partie basse du réacteur.

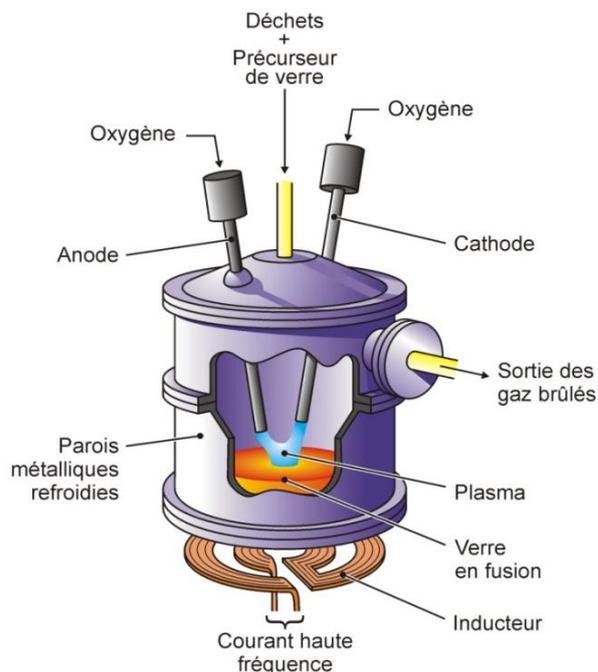


Figure 14 : SHIVA

A partir des connaissances acquises sur SHIVA le LPTI a initié le développement du procédé PIVIC afin de traiter les déchets mixtes présentés au paragraphe 1.1.

1.3 PRESENTATION DU PROCEDE PIVIC

1.3.1 Description globale du procédé

L'une des principales contraintes imposées par l'industriel (ORANO) est le non prétraitement des colis de déchets (fût de 120L) (Figure 15), qui ne peuvent être ni broyés ni triés. Cela implique que le procédé devra prendre en charge les colis de manière globale les uns après les autres. Les fûts métalliques pourront éventuellement être ouverts pour assurer un reconditionnement de leur charge dans un contenant plus adapté à un bon fonctionnement du procédé.

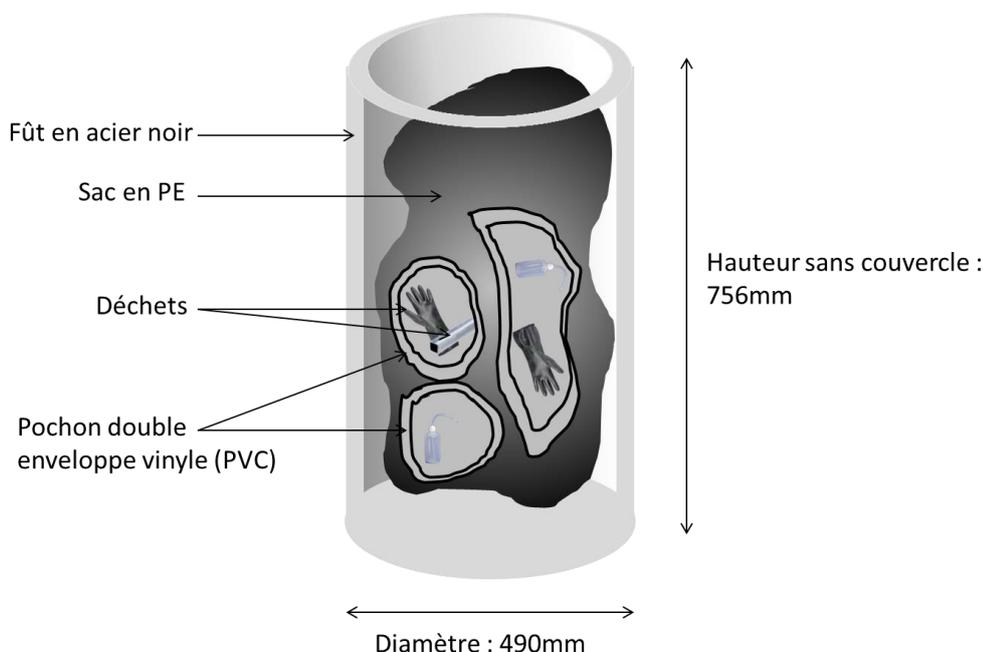


Figure 15 : Fût primaire PIVIC à traiter

Le procédé PIVIC (Procédé d'Incinération Vitrification In Can) (Figure 16) a un fonctionnement comportant deux étapes successives. Au cours de la première, le colis est descendu dans un four chauffé par une torche à plasma d'oxygène. Les composés organiques sont éliminés par combustion. Les gaz brûlés sont aspirés vers un système de traitement comportant une chambre de postcombustion, un refroidisseur, deux étapes de filtration et un système de lavage. Dans un second temps, lorsque l'intégralité du carbone organique a été éliminée, le colis ne comportant plus que les résidus est descendu sur un bain de verre/métal, où le métal est maintenu en fusion par un système de chauffage à induction directe dans un creuset (appelé aussi can). Les cendres issues de la combustion sont intégrées dans la fonte verrière et la fraction métallique décante vers la phase métallique liquide présente au fond du creuset. Après plusieurs introductions de fûts primaires, le can contenant le métal fondu et le verre est retiré puis conditionné, dans l'objectif d'un stockage ultime dans CIGEO.

Afin d'assurer le maintien à l'intérieur de l'installation des éléments radioactifs, l'ensemble du procédé doit être toujours en dépression par rapport à la pression du local. De plus, les parois sont refroidies pour limiter leur corrosion et donc la maintenance. Un changement fréquent des parois du réacteur à cause de leur corrosion produirait une quantité importante de déchets secondaires qu'il serait nécessaire de retraiter.

Le prototype PIVIC est en cours de construction.

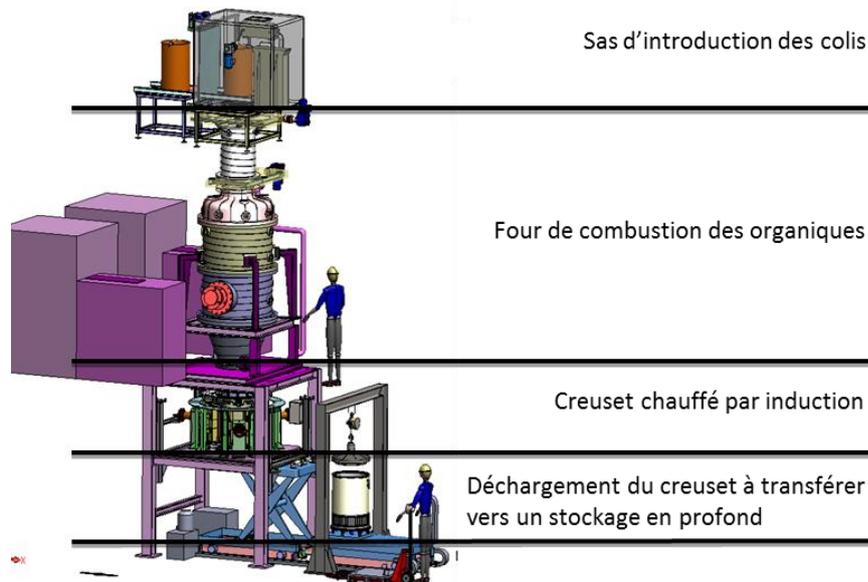


Figure 16 : Schéma de principe du procédé PIVIC

1.3.2 Etape d'incinération

Cette étape a été peu étudiée jusqu'à présent. La Figure 17 présente un schéma de la partie haute de PIVIC. Le colis de déchets est descendu dans le four de combustion par l'intermédiaire d'un sas afin d'éviter la mise en contact de l'atmosphère du four avec l'extérieur. De l'oxygène est introduit en partie haute du four et la puissance thermique nécessaire à l'incinération est apportée par une torche à plasma d'oxygène. La présence de la torche à plasma et des injecteurs d'oxygène dont la vitesse de sortie des gaz est importante doit permettre d'obtenir un écoulement turbulent et donc une bonne homogénéisation au sein du réacteur et d'éviter les dépôts sur les parois refroidies. L'évacuation des gaz brûlés se fait en partie basse du réacteur afin de passer à proximité de la surface rayonnante du verre pour parfaire la combustion si nécessaire.

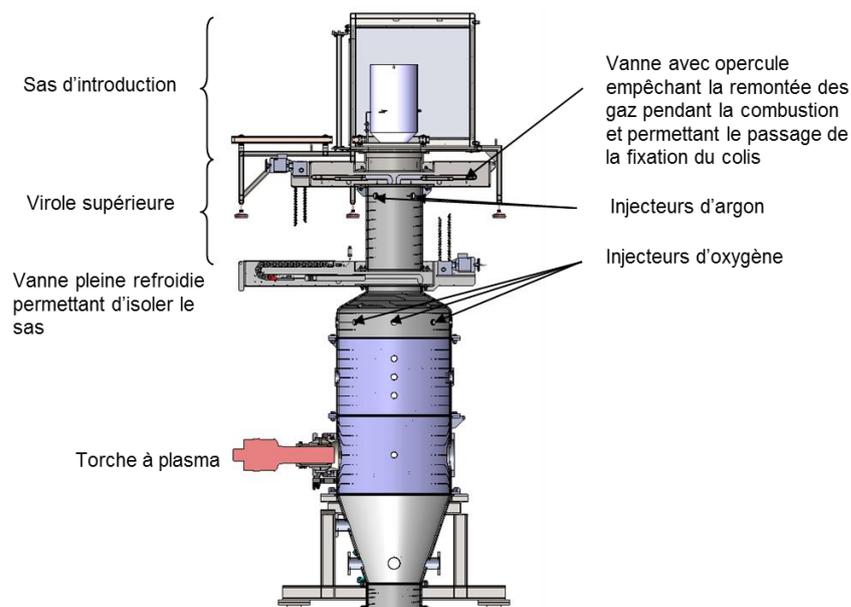


Figure 17 : Schéma de la partie haute de PIVIC

La régulation de la vitesse de décomposition sera effectuée en modulant la hauteur d'introduction du colis dans le réacteur. Cela modifie la distance entre le déchet et la torche et donc la puissance reçue par le colis. Ainsi, plus le déchet sera placé haut dans le réacteur, plus la puissance reçue par celui-ci sera faible.

1.3.3 Etape de fusion-vitrification

Contrairement à l'étape d'incinération qui a été jusqu'à présent peu étudiée, le travail sur l'étape de fusion-vitrification est plus avancé. En effet un prototype de la partie basse du procédé (module de fusion) a été construit et testé préalablement.

Comme le reste de l'installation, le can est refroidi par contact avec une circulation d'eau froide. L'apport d'énergie permettant la fusion du métal et l'augmentation de la température du verre se fait majoritairement par induction directe dans le métal contenu dans le creuset froid et dans une moindre mesure par la torche plasma rayonnant depuis la partie supérieure du réacteur. Le verre, non conducteur lorsqu'il est solide, ne peut pas être chauffé par induction, il l'est par conduction à travers de l'interface verre-métal. Par ailleurs l'agitation de la phase métallique est assurée par le champ électromagnétique. Cela permet d'améliorer l'homogénéisation thermique.

Dans un creuset froid, l'induction doit se faire directement dans le matériau à chauffer et non dans le creuset. Ainsi, la fréquence du courant circulant dans l'inducteur est choisie de manière à ce que le couplage inductif se fasse très majoritairement avec le métal et peu avec le creuset. L'épaisseur de peau du champ électromagnétique (δ_B) peut se calculer par l'expression (1).

$$\delta_B = \sqrt{\frac{2}{\mu_0 \sigma \omega}} \quad (1)$$

La conductivité électrique du métal (σ) étant élevée, la fréquence choisie (ω) doit être faible afin d'obtenir une épaisseur de pénétration du champ suffisante pour que l'induction se fasse majoritairement dans le métal et non dans le creuset. La valeur retenue est de 50Hz, ce qui correspond à une épaisseur de peau de 80mm environ pour de l'acier inox. L'effet du creuset qui a une épaisseur de 3mm environ est donc faible.

Lorsqu'un nouveau can est positionné, une quantité initiale de métal et de verre doit être préalablement introduite afin de former un bain d'accueil. Par différence de densité, le verre se place naturellement en surface protégeant ainsi le métal en fusion d'une oxydation excessive qui pourrait être occasionnée par l'atmosphère enrichie en oxygène présente dans le cœur du réacteur.

A la fin de la combustion, le colis contenant les résidus de combustion est descendu dans le creuset. Lorsque le remplissage du creuset atteint le niveau souhaité, il est retiré puis remplacé par un nouveau. La Figure 18 présente la photo d'une découpe d'un can obtenu lors des tests préliminaires conduits sur le module de fusion.

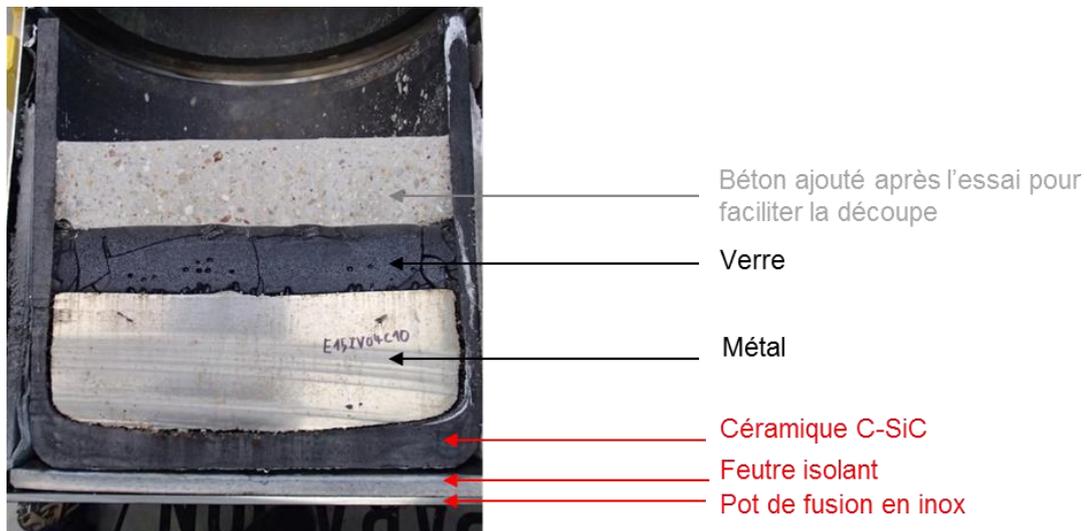


Figure 18 : Can après un essai (en rouge : structure du can, en noir : couche verre-métal)

1.4 OBJECTIFS ET MOYENS DE L'ETUDE

L'étude présentée dans ce document vise à optimiser la première étape du procédé PIVIC : l'étape d'incinération. La compacité des équipements dans l'industrie nucléaire est un critère important et c'est pourquoi il est impératif de limiter la taille des équipements dont celle du traitement des gaz (postcombustion, refroidissement, filtration, neutralisation, ...). Un premier outil pour cela est d'utiliser de l'oxygène pur afin « d'économiser la place occupée par l'azote » mais également d'éviter la production de NO_x qui imposerait la mise en place d'un équipement supplémentaire afin de les éliminer. Un second outil est de pouvoir lisser dans le temps la vitesse de production des gaz issus de la combustion des organiques contenus dans le déchet puisque le dimensionnement du système de traitement sera réalisé sur la base du débit maximal produit. Le procédé étant de type batch, le débit des gaz produits n'est pas constant au cours du temps et présente un pic dimensionnant tel que cela est schématisé sur la Figure 19-A. Cependant, il est possible de diminuer l'amplitude du pic de production de gaz (Figure 19-B) en optimisant les conditions de combustion selon des résultats préliminaires obtenus sur l'installation SHIVA (cf. paragraphe 1.2.3.3).

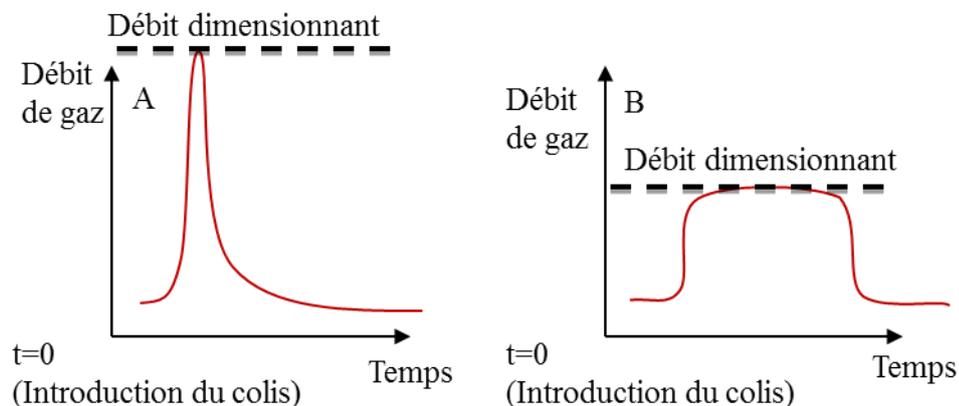


Figure 19 : Débit de production de gaz de combustion en fonction du temps pour une même quantité de déchet brûlé dans le cas A : d'une combustion non maîtrisée – B : d'une combustion maîtrisée (objectif de l'étude)

En préambule au travail de thèse présenté dans ce document, une étude expérimentale préparatoire a été menée [26]. Cette étude a été réalisée sur le réacteur SHIVA. Des échantillons de 90g à 600g de polyéthylène ont été suspendus dans le four chauffé par les torches à plasma. Deux configurations expérimentales ont notamment été comparées. Dans la première, le déchet est maintenu dans un panier métallique (Figure 20 A), alors que dans la seconde, le polyéthylène a été enveloppé dans une gaine en fibre de verre (Figure 20-B) puis posé dans le panier métallique. La Figure 21 présente l'évolution de la production des gaz produits par la combustion de 585g de PE dans les deux configurations. La proportion des gaz produits par la combustion dans le flux de sortie du réacteur est de 16% (8% de CO_2 + 8% de H_2O) sans sac et de 8% (4% de CO_2 + 4% de H_2O) avec. Le débit de dégradation est donc divisé par deux grâce à l'ajout de la gaine en fibre de verre. Cela permet de lisser la production de gaz dans le temps. D'après ces premiers résultats, le contenant permet un étalement dans le temps de la génération des produits de combustion.

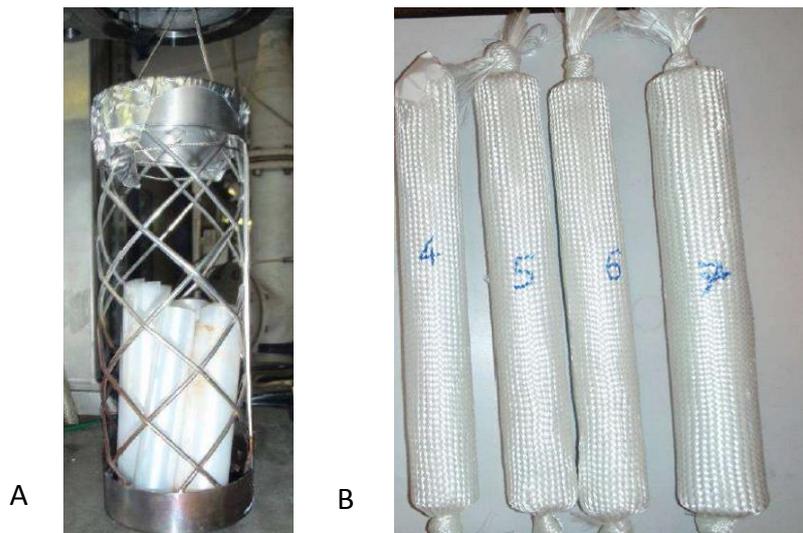


Figure 20 A : Polyéthylène contenu dans un panier métallique – B : échantillon enroulé dans du tissu en fibre de verre

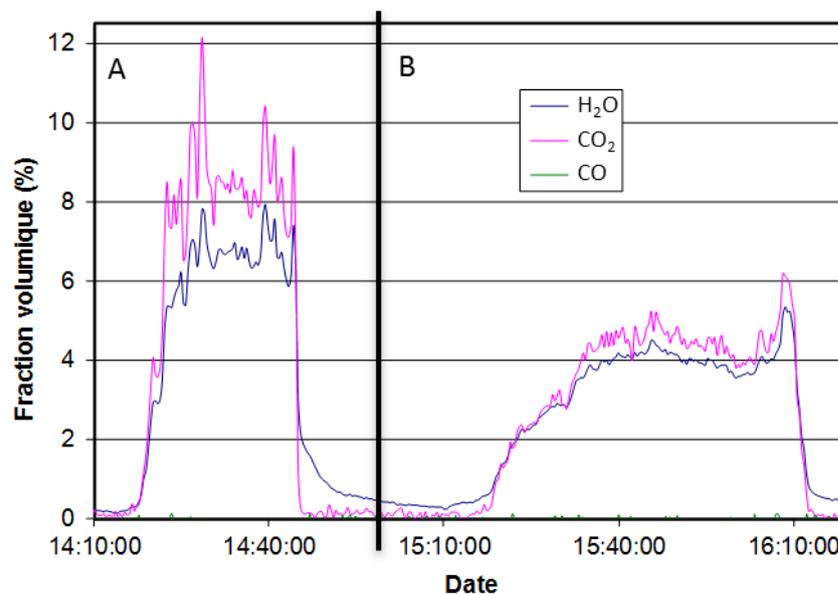


Figure 21 : Composition des gaz sortant de SHIVA en fonction du temps lors de la combustion de 585g de PE contenu A : dans un panier métallique – B : dans un sac en fibre de verre posé dans un panier

S'il est important, pour le dimensionnement du traitement des gaz, de lisser dans le temps la vitesse de dégradation des déchets, il faut néanmoins garder à l'esprit que le procédé doit être industrialisable. Le processus de dégradation thermique totale des organiques doit donc être suffisamment rapide pour permettre une cadence de traitement acceptable par l'industriel.

Il apparaît donc nécessaire de réaliser une étude permettant de déterminer la vitesse de dégradation des déchets en fonction des paramètres opératoires pour optimiser l'étape de combustion du procédé PIVIC.

La variété importante de composés présents dans les colis de déchets (Figure 1) nous oblige à travailler avec des composés modèles. Le polyéthylène (PE) et le néoprène ont été choisis pour leurs propriétés et comportements différents et parce qu'ils sont présents en quantité importante dans les colis. Le PE, qui n'est composé que de carbone et d'hydrogène, possède un pouvoir calorifique important. De plus, il est souvent mis en forme avec une faible quantité d'additifs et peut passer en phase liquide lors de sa dégradation thermique. Le néoprène quant à lui a une chaleur de réaction plus faible due à la présence de chlore et il présente une quantité d'additifs importante (environ 18% en masse pour les échantillons utilisés dans cette étude) qui explique la formation d'un solide intumescent lors de sa combustion.

Ce document présente l'étude de la combustion de ces deux composés, dans l'optique d'optimiser les conditions opératoires permettant de maîtriser le débit de gaz brûlés. Pour ce faire, une macro thermo-balance a été développée. Elle permet de mesurer la masse d'un échantillon au cours du temps et donc d'obtenir la vitesse de dégradation de ce dernier. Elle sert à l'étude expérimentale de l'effet des conditions opératoires sur la vitesse de dégradation des échantillons. Parallèlement à cette étude expérimentale, la dégradation thermique des déchets dans la macro-thermobalance sera modélisée par CFD (Computational Fluid Dynamics).

Le second chapitre traite des généralités sur la combustion des organiques. Puis la conception et le développement de la macro-thermobalance sont décrits dans le chapitre 3. Un quatrième chapitre est dédié à la présentation du modèle de dégradation thermique. Enfin, les résultats expérimentaux sont comparés aux résultats de modélisation dans le chapitre 5.

Conclusion

Un procédé de dégradation thermique permet de réduire le volume et la dangerosité d'un déchet. Il est généralement composé d'étapes de prétraitement, de l'étape de dégradation, et d'étapes de traitement des produits gazeux et solides. Dans le traitement de déchets radioactifs la compacité des installations est un critère important. L'objectif est de réduire la quantité d'éléments contaminants présents dans le procédé et de diminuer la production de déchets secondaires lors des opérations de maintenance ou du démontage du procédé. Par ailleurs, les parois peuvent être refroidies afin de ralentir la corrosion de l'installation et donc de diminuer la fréquence de maintenance et la production de déchets secondaires. Deux systèmes d'apport de chaleur sont donc appropriés pour le traitement de déchets radioactifs : les torches à plasma et le chauffage par induction direct. Le chapitre 1 présente un état de l'art sur la dégradation thermique de déchets en se focalisant sur les procédés d'incinérations utilisant une torche à plasma et/ou un chauffage inductif

Le LPTI développe le procédé d'incinération vitrification PIVIC de déchets mixtes contaminés par du plutonium et de l'uranium. Le procédé est composé de deux principales étapes successives :

- L'incinération des composés organiques chauffés par une torche à plasma,
- La vitrification des cendres et la fusion des métaux par induction indirecte

Le travail présenté dans ce document vise à mieux comprendre les phénomènes physicochimiques prenant place lors de l'incinération afin de pouvoir optimiser cette étape et de gérer la vitesse de production de gaz brûlé.

Il y a deux difficultés principales rencontrées lors de l'étape d'incinération de PIVIC :

- La composition variée de déchet

Les différents polymères présentent un comportement très différent durant leur dégradation thermique. Il n'est donc pas envisageable de pouvoir décrire précisément l'étape d'incinération sans s'intéresser aux propriétés physicochimiques des différents polymères et à leur évolution avec la température et leur état de dégradation. Le chapitre 2 présente une étude bibliographique sur ces propriétés pour deux polymères qui ont été retenus comme les plus représentatifs : le polyéthylène qui est l'objet principal de l'étude et le néoprène.

- Le non prétraitement des colis avant leur incinération

Les colis ne peuvent pas être préalablement broyés. Ils doivent être introduits de façon batch dans le four d'incinération. Le procédé fonctionne donc en mode instationnaire. L'étude devra permettre de suivre l'évolution en fonction du temps de la dégradation des produits organiques.

Enfin, des essais préliminaires ont montré l'importance du choix du contenant sur la vitesse de production de gaz brûlé. L'étude de l'effet du type de contenant sur la vitesse de dégradation du polyéthylène et du néoprène est donc présentée dans ce document afin d'apporter une aide dans le choix entre les deux contenants envisagés : un fût métallique ou un sac en tissu de verre.

CHAPITRE 2

DEGRADATION THERMIQUE DES COMPOSES ORGANIQUES

Notations utilisées dans le chapitre 2	45
Abréviations utilisées dans le chapitre 2	46
2.1 Généralités.....	48
2.1.1 Dégradation thermique des composés organiques liquides ou solides sous atmosphère oxydante	48
2.1.2 Phase condensée : Pyrolyse	49
2.1.3 Phase gazeuse : Combustion.....	50
2.2 Polyéthylène	54
2.2.1 Propriétés physico-chimiques du polyéthylène.....	56
2.2.2 Dégradation thermique du polyéthylène.....	61
2.3 Néoprène.....	76
2.3.1 Propriétés physico-chimiques du néoprène	77
2.3.2 Pyrolyse du polychloroprène	81
2.4 Contenant.....	87
2.4.1 Creuset en céramique	87
2.4.2 Sac en fibre de verre	87

Résumé

La dégradation thermique d'un polymère résulte du couplage de réactions de pyrolyse (endothermique) dans la phase condensée et de combustion (exothermique) dans la phase gazeuse. La pyrolyse apporte les molécules combustibles et la combustion la chaleur nécessaire à leur production. Ce chapitre présente le comportement du PE et du néoprène durant leur dégradation thermique.

Le PE se dégrade suivant un mécanisme majoritaire de rupture aléatoire produisant théoriquement une répartition statistique de la longueur des molécules gazeuses. Cependant, le transfert de matière à l'intérieur du PE fondu étant moins favorable aux grosses molécules qu'aux petites, les plus petites molécules sont préférentiellement produites. Afin de décrire l'évolution de la vitesse de dégradation du PE en fonction du temps ou de la température, différentes lois cinétiques sont présentées. Les propriétés physiques du PE sont étudiées. La conductivité thermique est peu influencée par la température ou la masse molaire moyenne du PE (état de dégradation). En revanche, la viscosité est abaissée de manière significative avec la température et avec la diminution de la masse molaire moyenne des macromolécules.

Le néoprène a un mode de dégradation plus complexe menant à la production d'un grand nombre de composés. Après une présentation des produits de pyrolyse, des lois cinétiques sont présentées.

Dans le cadre du projet PIVIC deux types de contenant sont envisagés, un fût métallique ou un sac en tissu de verre. Le contenant conditionne les transferts de matière et de chaleur entre les deux phases et joue donc un rôle dans la vitesse de dégradation. Afin de qualifier le transfert de matière dans le tissu, une étude expérimentale permettant de mesurer la perméabilité de différents types de tissus a été menée.

NOTATIONS UTILISEES DANS LE CHAPITRE 2

A : Constante

A_1, A_2 et A_3 : Constantes

B : Constante

c_p : Capacité calorifique massique ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$) (ou $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

e : Epaisseur du tissu (m)

E_a : Energie d'activation ($\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}$) (ou $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)

E_0 : Energie « d'activation » ($\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}$) (ou $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)

k : Facteur pré-exponentiel

K : Constante

K_1 : Constante (m)

K_2 : Constante

L : Limite d'inflammabilité inférieure ou supérieure (%)

L_a : Limite d'inflammabilité inférieure ou supérieure du composé a (%)

L_v : Nombre de carbones volatils

$m_{a, \text{re}}$: Masse d'air réelle (kg)

$m_{a, \text{st}}$: Masse d'air stœchiométrique (kg)

$m_{c, \text{re}}$: Masse combustible réelle (kg)

$m_{c, \text{st}}$: Masse combustible stœchiométrique (kg)

M_i : Masse molaire des molécules de degrés de polymérisation i ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

\overline{M}_n : Masse molaire en nombre ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

\overline{M}_w : Masse molaire en poids ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

n : Ordre de la réaction

N_i : Nombre de molécules de degrés de polymérisation i

N_β : Nombre de points de mesure acquis lors de la mesure avec la montée en température β

N_T : Nombre de points de mesure acquis lors de l'ensemble des mesures

P : Pression ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$) (ou Pa)

q : Débit ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)

q_{net} : Flux thermique surfacique reçu par le polymère ($\text{kg} \cdot \text{s}^{-3}$) (ou $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$)

R : Constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$) (ou $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

R^2 : Coefficient de détermination

S : Moyenne des écarts (%m)

S_β : Ecart pour la vitesse de montée en température β (%m)

t : Temps (s)

T : Température (K)

T_{ref} : Température de référence (K)

T_i : Température de la surface lors de l'ignition (K)

T_0 : Température ambiante (K)
 v : Volume massique ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
 V : Volume (m^{-3})
 V_a : Fraction volumique du composé a
 V_c : Volume de combustible (m^{-3})
 w_i : Fraction massique du composé i (%m)
 x : Conversion (%m)
 \bar{x} : Conversion moyenne (%m)
 x_{cal} : Conversion calculée (%m)
 x_{exp} : Conversion expérimentale (%m)
 x_f : Conversion finale (%m)
 z : Longueur (m)

α : Constante
 β : Vitesse de montée en température ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$) (ou $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)
 $\dot{\gamma}_{\omega}$: Gradient de vitesse (s^{-1})
 ΔH_c : Chaleur de combustion ($\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$) (ou J)
 ΔH_{f_a} : Enthalpie de formation du composé a ($\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$) (ou J)
 θ : Richesse d'un mélange
 λ : Conductivité thermique ($\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$) (ou $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
 μ : Viscosité ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) (ou Pa.s)
 v_a : Coefficient stœchiométrique du composé a
 ρ : Masse volumique ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
 τ_i : Délai d'inflammation (s)
 τ_{ω} : Contrainte de cisaillement ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$) (ou $\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$)

ABREVIATIONS UTILISEES DANS LE CHAPITRE 2

ATH : Alumina TriHydrate (en français : trihydrate d'alumine)
 CFD : Computational Fluid Dynamics
 DSC : Differential Scanning Calorimetry (en français : Calorimétrie différentielle à balayage)
 GCMS : Gas Chromatography Mass Spectrometry (en français : chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse)
 HDPE : High Density PolyEthylene (en français : PE-HD)
 ICP : Inductively Coupled Plasma (en français : Spectrométrie à plasma à couplage inductif)
 LDPE : Low Density PolyEthylene (en français : PE-BD)
 LES : Limite Supérieure d'Explosivité
 LIE : Limite Inférieur d'Explosivité
 LII : Limite Inférieur d'Inflammabilité

LSI : Limite Supérieure d'Inflammabilité

PCI : Pouvoir Calorifique Inférieur

PE : PolyÉthylène

PE-BD : PolyÉthylène - Basse Densité (en anglais : LDPE)

PE-BDL : PolyÉthylène - Basse Densité Linéaire

PE-HD : PolyÉthylène - Haute Densité (en anglais : HDPE)

PIVIC : Procédé d'Incinération Vitrification In Can

PVC : PolyVinyl Chloride (en français :Polychlorure de vinyle)

2.1 GENERALITES

2.1.1 Dégradation thermique des composés organiques liquides ou solides sous atmosphère oxydante

La dégradation thermique de composés organiques liquides ou solides est un processus familier que l'on rencontre régulièrement, dans le cas de la combustion d'une bougie ou d'un feu de bois par exemple. Pour le décrire dans le langage commun on parle de combustion. Cependant, il s'agit d'un phénomène qui fait intervenir deux processus distincts : la production de gaz dans la phase condensée (liquide ou solide) et la combustion proprement dite dans la phase gazeuse [27]. C'est pourquoi, pour décrire l'ensemble du processus, nous préférons parler de dégradation thermique sous atmosphère oxydante afin d'éviter toute confusion.

Dans le cas d'une bougie, sous l'action de la chaleur apportée par une source externe (une allumette par exemple), le composé s'échauffe puis lorsqu'il atteint une température suffisante, il se vaporise. Une fois en phase vapeur, les molécules vaporisées participent à une réaction d'oxydo-réduction avec l'oxygène : la combustion. La combustion qui est une réaction exothermique apporte de la chaleur à la phase condensée, ce qui permet d'entretenir la production de gaz.

Dans le cas d'une bûche qui brûle, le processus est semblable, à la différence près qu'une part importante des molécules composant le bois est trop lourde pour se volatiliser. La chaleur issue de la combustion va être dans ce cas partiellement utilisée pour couper les macromolécules en plus petites qui peuvent se vaporiser. Ce processus endothermique est appelé pyrolyse.

Il existe donc un couplage fort entre la phase gazeuse et la phase condensée (Figure 22). Les réactions de pyrolyse et la vaporisation de la phase condensée apportent à la phase gazeuse les gaz combustibles permettant les réactions de combustion et la combustion amène l'énergie nécessaire aux réactions de pyrolyse dans la phase condensée.

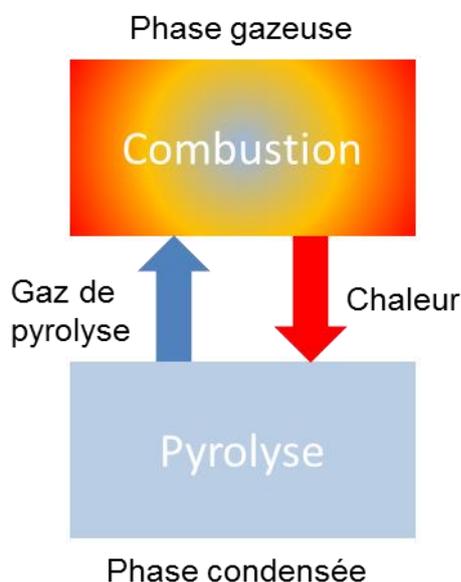


Figure 22 : Couplage entre la phase condensée et la phase gazeuse

Enfin, toujours dans le cas du bois, il peut y avoir production de charbon de bois. Les atomes d'oxygène et d'hydrogène sont dans ce cas vaporisés pour laisser l'unique squelette carboné formant un « résidu carbonneux » appelé couramment « char ». De nombreux polymères de synthèse se dégradent en produisant un char ; c'est le cas notamment du néoprène. Le char ne pouvant se vaporiser dans les conditions habituellement observables lors de la dégradation thermique d'un

organique, sa combustion se fait de manière hétérogène et surfacique. Il est alors possible d'observer ce qu'on appelle couramment des braises.

Afin d'étudier la dégradation thermique des composés organiques en atmosphère oxydante, il convient d'étudier les phénomènes physico-chimiques qui ont lieu dans les phases condensées et gazeuses ainsi que l'interaction entre les deux phases.

2.1.2 Phase condensée : Pyrolyse

La grande majorité des composés organiques présents dans les déchets que devra traiter PIVIC sont des polymères. Il s'agit de macromolécules, c'est-à-dire des molécules ayant une masse molaire élevée. Les polymères sont constitués d'unités monomériques répétées i fois (i est appelé degré de polymérisation). A titre d'exemple, la Figure 23 présente la formule topologique du Polychlorure de vinyle (PVC) qui est un polymère présent en grande quantité dans les déchets PIVIC. Il est issu de la polymérisation de chlorure de vinyle.

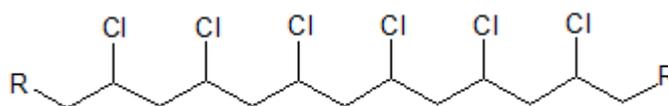


Figure 23 : Formule topologique du PVC

Comme nous l'avons évoqué dans le paragraphe 2.1.1, certains composés sont suffisamment légers pour se vaporiser sans se dégrader. Pour d'autres des réactions de pyrolyse prennent place, et ce sont les produits de ces réactions qui sont vaporisés. Les polymères qui sont des molécules ayant une masse molaire élevée font donc partie de la deuxième catégorie tout comme le bois qui est majoritairement constitué de lignine, de cellulose et d'hemicellulose, qui sont des macro-molécules complexes.

Il n'est pas possible de produire des polymères composés de macromolécules ayant toutes le même degré de polymérisation. Le polymère n'a donc pas une masse molaire, mais une distribution de masse molaire. Plusieurs expressions de masses molaires moyennes ont donc été définies. Les deux les plus utilisées sont : la masse molaire en nombre (\overline{M}_n) (2) et la masse molaire en poids (\overline{M}_w) (3).

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \quad (2)$$

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \quad (3)$$

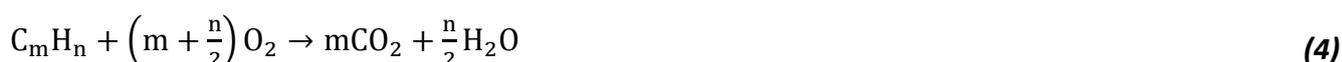
Les réactions de pyrolyse sont différentes d'un polymère à un autre. Certains se dépolymérisent, quand d'autres subissent des ruptures statistiques. Les transferts thermiques et de matière jouent également un rôle important dans la production de gaz de pyrolyse. Or les propriétés physiques des polymères sont variées. Il convient donc d'étudier séparément le comportement des différents polymères et c'est pourquoi il est ici proposé de décrire distinctement, dans les paragraphes 2.2 et 2.3 les propriétés du polyéthylène et du néoprène.

Enfin, il convient de rappeler que les polymères sont souvent mis en forme avec d'autres molécules organiques ou inorganiques qui peuvent être des charges, des plastifiants, ou des additifs. Ces

adjuvants ont pour but de donner les propriétés souhaitées au produit et peuvent modifier de manière significative les propriétés de la macromolécule et la composition du résidu solide (cendres).

2.1.3 Phase gazeuse : Combustion

La combustion est une réaction d'oxydoréduction exothermique entre un combustible (appelé aussi carburant) et un comburant (généralement de l'oxygène). Elle se différencie d'une oxydation lente par sa vitesse de réaction [28]. Nous ne nous intéressons dans ce document qu'à la combustion de composés organiques (la combustion des métaux n'est pas étudiée). Dans le cas de la combustion d'un composé organique simple, constitué uniquement de carbone et d'hydrogène (Polyéthylène par exemple) l'équation globale de la réaction s'écrit :



Cette réaction peut être mono ou bi-phasique (le composé organique peut être gazeux, solide ou liquide), catalysée ou non.

La combustion est généralement associée à la présence d'une flamme, c'est-à-dire à une émission de lumière. Lors d'une réaction de combustion il y a dans la zone réactionnelle une température importante. Dans cette zone apparaissent alors des intermédiaires réactionnels dont certains peuvent émettre de la lumière par chimiluminescence rendant visible la zone de combustion. On peut citer notamment le OH^* , le CH^* qui émettent à une longueur d'onde de 430nm et C_2^* qui émet à 473.71nm et 516.52nm et qui peuvent être utilisés afin de détecter la zone de combustion [29] [30] [31] [32]. Cette zone apparaît donc globalement bleue pour les composés organiques. De plus il peut y avoir des composés imbrûlés telles que des molécules organiques gazeuses ou des suies c'est-à-dire des petites particules solides. Comme tout corps solide chauffé, les suies émettent un rayonnement continu dont la longueur d'onde maximale est déterminée par la loi de Wien. L'ensemble de ces émissions de lumière constitue la flamme (Figure 24).

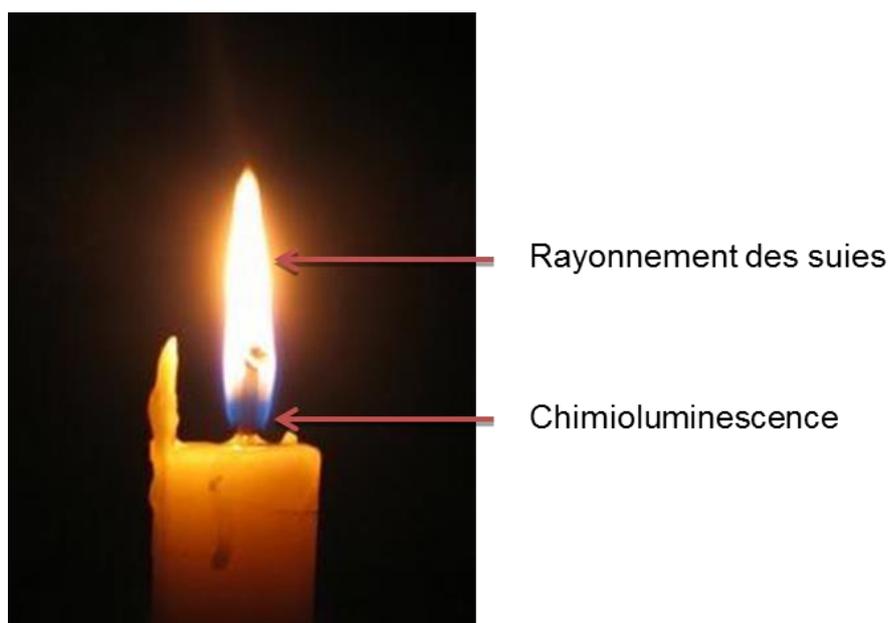


Figure 24 : Flamme d'une bougie

L'étude de la combustion présente un grand intérêt dans plusieurs domaines d'application. Il est possible de citer notamment, la conception de moteurs thermiques, de dispositifs de production de chaleur domestique (chaudières, cheminées...), de traitement de déchets ménagers ou bien encore la prévention des incendies. Un certain nombre de concepts ont donc été introduits afin de décrire la combustion. Nous présentons ici ceux qui sont les plus pertinents et qui sont les plus fréquemment utilisés.

2.1.3.1 Caractérisation du mélange

- Richesse d'un mélange

La richesse (θ) est une notion qui vise à caractériser la composition d'un mélange réactionnel d'air et de combustible (5). Il permet de décrire l'écart entre la composition stœchiométrique et réelle [28].

$$\theta = \frac{m_{c, \text{re}}/m_{a, \text{re}}}{m_{c, \text{st}}/m_{a, \text{st}}} \quad (5)$$

Un mélange sur-stœchiométrique ($\theta > 1$) c'est-à-dire contenant un excès de combustible est qualifié de riche. A l'inverse un mélange sous-stœchiométrique ($\theta < 1$) est qualifié de pauvre.

2.1.3.2 Caractérisation de l'inflammabilité d'un mélange gazeux

- Limites d'inflammabilité

Lorsqu'un mélange est trop pauvre, le combustible est trop dilué pour que la combustion apparaisse. A l'inverse lorsque la quantité d'oxydant est trop faible, le mélange ne peut pas non plus s'enflammer. Ainsi trois zones peuvent être définies en fonction de la fraction de combustible dans l'air (V_c/V). Une zone en dessous de la Limite Inférieure d'Inflammabilité (LII) et une zone au-dessus de la Limite Supérieure d'Inflammabilité (LSI). Dans ces deux zones le mélange n'est pas inflammable. La troisième zone se situe entre la LII et la LSI. En cas d'ignition la combustion se propage, le mélange est qualifié d'inflammable (Figure 25). Ces limites dépendent faiblement de la température du mélange [33] [34]. Les limites d'inflammabilité peuvent aussi être appelées limites d'explosivité, on parle alors de Limite Inférieure d'Explosivité (LIE) et de Limite Supérieure d'Explosivité (LSE).

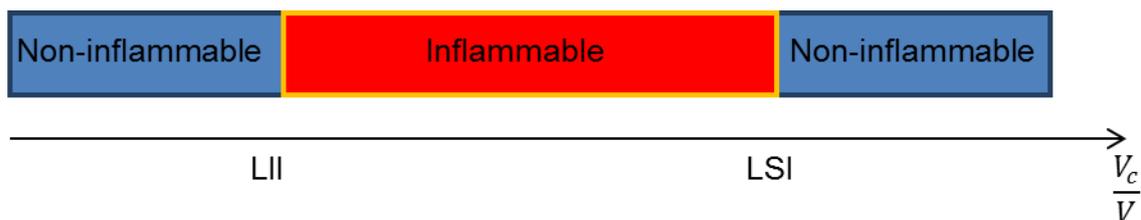


Figure 25 : Zone d'inflammabilité

Les limites d'inflammabilité dépendent du couple oxydant réducteur et de la présence éventuelle de molécules inertes. Ainsi les valeurs ne seront pas les mêmes pour un mélange avec de l'air ou dans l'oxygène pur (Tableau 1).

Dans le cas d'un mélange de combustibles la loi de Le Chatelier (6) peut être utilisée [35].

$$\frac{1}{L} = \sum_a \frac{V_a}{L_a} \quad (6)$$

- Point d'auto-inflammation

Le point d'auto-inflammation est la température à partir de laquelle un composé gazeux est capable de s'enflammer spontanément en l'absence d'une source d'ignition (si la composition du mélange est dans la zone d'inflammabilité).

Le Tableau 1 présente les valeurs caractéristiques de l'inflammabilité de quelques alcanes [35].

Combustibles	Température d'auto-inflammation		Limites d'inflammabilité dans l'air		Limites d'inflammabilité dans l'oxygène	
	Dans l'air	Dans l'O ₂	LII (%vol)	LSI (%vol)	LII (%vol)	LSI (%vol)
Méthane	580°C	535°C	5	15	5	60
Ethane	590°C	-	3	12.5	3	52.5
Propane	480°C	470°C	2.2	9.5	2.2	45
Butane	420°C	280°C	1.7	8.5	1.7	40
Pentane	310°C	260°C	1.4	7.8	-	-
Hexane	260°C	250°C	1.2	7.4	-	-
Heptane	230°C	210°C	1.1	6.7	-	-
Octane	220°C	200°C	0.85	6	-	-

Tableau 1 : Température d'auto-inflammation et limites d'inflammabilité de certains alcanes [35]

- Délai d'auto-inflammation

Lorsqu'un mélange gazeux a une composition comprise dans la zone d'inflammabilité et que la température est en dessous de celle d'auto-inflammation, les réactions d'oxydations sont très lentes. La réaction ne « s'emballe » pas, il n'y a pas de combustion. Lorsque la température d'auto-inflammation est atteinte les vitesses de réactions augmentent, produisant des radicaux dont la concentration augmente localement. Cette augmentation est progressive ; plus la concentration en radicaux devient importante, plus la réaction devient rapide et plus la température augmente. Le délai d'auto-inflammation est la durée entre le moment où la température du mélange est passée à celle d'auto-inflammation et le moment où la réaction s'emballe. Le moment de « l'emballement » de la réaction est fixé arbitrairement, généralement par une température seuil [36].

2.1.3.3 Caractérisation de l'inflammabilité d'un liquide ou d'un solide

- Point éclair

Le point éclair est la température à partir de laquelle un composé solide ou liquide est capable de s'enflammer en présence d'une source d'ignition. Cela revient à dire que c'est la température à laquelle la pression de vapeur saturante permet de dépasser la LII dans la phase gazeuse [37]. Cette température dépend donc de la capacité du liquide ou du solide à se vaporiser et de celle du gaz à s'enflammer.

- Point d'inflammation

Comme pour le point éclair, il s'agit de la température à partir de laquelle un composé solide ou liquide est capable de s'enflammer en présence d'une source d'ignition. Une condition est ajoutée : la combustion doit continuer même en l'absence d'une source d'énergie externe. En d'autres termes, la puissance apportée par la flamme à la phase condensée (solide ou liquide) doit être suffisante pour permettre d'entretenir la production de gaz combustible.

- Délai d'inflammation

Le délai d'inflammation est la durée nécessaire pour atteindre le point d'inflammation d'un matériau solide ou liquide exposé à un flux thermique donné [38]. Il dépend de la capacité du matériau à se dégrader et de l'inflammabilité de sa vapeur. Le délai d'inflammation est notamment fonction de l'épaisseur et de la géométrie du matériau, mais aussi dans une faible mesure de la concentration en oxygène dans le gaz. Le délai d'inflammation est généralement déterminé expérimentalement. Néanmoins, il existe des modèles qui visent à le déterminer. Notamment pour les matériaux épais il peut être estimé par la relation (7) proposé par Carslaw et Jaeger [38] [39] [27].

$$\tau_i = \rho c_p \lambda \frac{\pi}{4} \left(\frac{T_i - T_0}{q_{\text{net}}} \right)^2 \quad (7)$$

2.1.3.4 Energétique

Quel que soit le domaine dans lequel la combustion est étudiée, les considérations énergétiques sont importantes. Nous décrivons ici les paramètres macroscopiques qui définissent le comportement énergétique d'un mélange carburant-comburant.

- Chaleur de combustion

Il s'agit de la quantité de chaleur dégagée par la combustion d'une mole de combustible [35]. Elle peut être calculée par la relation (8).

$$\Delta H_c = \sum_a \nu_a \Delta H_{f_a} \quad (8)$$

L'enthalpie de formation des produits et des réactifs doit être prise par rapport à une même référence. Dans la pratique ce sont les enthalpies standards de formation qui sont utilisées (25°C). L'eau peut être considérée soit sous forme liquide soit sous forme de vapeur.

Pour qualifier l'énergie de la réaction de combustion, deux termes sont aussi généralement utilisés : le PCI (Pouvoir Calorifique Inférieur) et le PCS (Pouvoir Calorifique Supérieur). Dans le cas du PCI, l'eau issue de la combustion est considérée gazeuse, alors que dans celui du PCS elle est considérée liquide. La différence entre les deux gradeurs est donc la chaleur latente de vaporisation de l'eau.

- Température adiabatique de combustion

C'est par définition la température des fumées issues de la combustion d'une mole de combustible contenue dans une enceinte adiabatique. L'énergie dégagée par la combustion est donc entièrement utilisée pour réchauffer le gaz.

2.1.3.5 Chimie de la combustion

- Mécanisme réactionnel

Les mécanismes réactionnels lors de la combustion de molécules organiques sont complexes et peuvent faire intervenir un nombre important d'intermédiaires réactionnels [40]. Nous ne discutons pas dans ce document des différents modèles qui ont été développés, mais nous présentons les mécanismes à la base des réactions de combustion. Les réactions de combustion sont amorcées par un apport d'énergie qui permet la formation d'éléments excités dont l'énergie est supérieure à celle de leur état stable [35]. On dit alors qu'ils sont « activés ». Ces centres actifs vont alors réagir avec d'autres molécules dans des réactions de propagation qui augmentent la quantité d'éléments activés. Les centres actifs ont une durée de vie très courte et afin que les réactions de propagation aient lieu il est nécessaire que des collisions efficaces aient lieu rapidement avant qu'ils ne redeviennent stables. Ainsi s'ils sont trop dilués, ils disparaissent avant d'avoir le temps de réagir. C'est ce qui explique l'existence des limites d'inflammabilité.

- Formation des suies

Les suies sont des particules solides sphériques composées majoritairement de carbone et d'hydrogène. L'étude de la production de suies est importante car elles sont responsables de l'encrassement des installations, mais aussi parce qu'une part du rayonnement des fumées provient des suies. Leur production commence par la formation d'un premier cycle aromatique benzène ou phényle. Deux voies de production ont majoritairement été proposées [40]. Les voies en C_2+C_4 et celle en C_3+C_3 . A partir de ces premiers cycles, des hydrocarbures polycycliques sont formés. Lorsque ces composés sont suffisamment gros ils se condensent. Les particules ainsi formées grossissent par coagulation puis par agglomération pour atteindre des diamètres de l'ordre du millimètre.

2.2 POLYETHYLENE

Le polyéthylène (PE) est l'un des polymères les plus utilisés. C'est une macromolécule (Figure 26) qui résulte de la polymérisation de l'éthylène. Elle est en général composée de 2 000 à 50 000 unités de monomère [41].



Figure 26 : Formule topologique du polyéthylène

En fonction du procédé de production, la distribution de masse molaire du PE peut être plus ou moins dispersée et être mono ou plurimodale, c'est-à-dire centrée sur une ou plusieurs masses molaires. L'éthylène peut être polymérisé avec un autre monomère pour former des copolymères. Le poly(éthylène-co-tétrafluoroéthylène) (ETFE), par exemple, est un copolymère alterné d'éthylène et de tétrafluoroéthylène, et le polyéthylène basse densité linéaire (PE-BDL) est un copolymère éthylène-oléfine supérieur. Il existe plusieurs types de polyéthylènes, classés majoritairement en fonction de leur densité : PE Haute Densité (PE-HD), PE Basse Densité (PE-BD)... mais aussi de leur composition (PE chloré).

Contrairement à ce que pourrait laisser penser la formule topologique du PE (Figure 26), il n'est pas toujours entièrement linéaire. Il existe aussi des ramifications qui peuvent être plus ou moins longues en fonction du procédé de production (Figure 27).

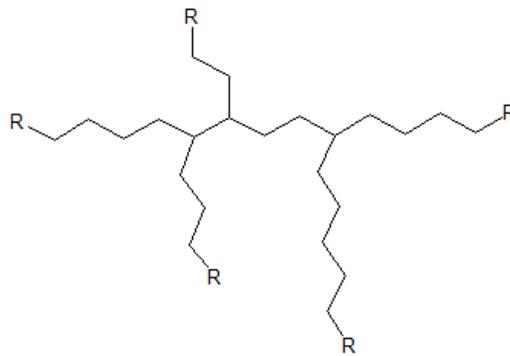


Figure 27 : Polyéthylène ramifié

Une macromolécule étant en contact avec d'autres, il peut donc y avoir des interactions inter et intra moléculaires, qui sont de deux types : soit des interactions fortes, soit des interactions faibles. Dans le cas des interactions fortes, les différentes chaînes sont liées entre elles par des liaisons covalentes. Le polymère forme alors un réseau tridimensionnel, on dit qu'il est réticulé et est qualifié de thermodurcissable. Les liaisons covalentes rompues lors de la chauffe du PE ne peuvent pas être reformées lorsque le polymère est refroidi. Nous ne nous intéressons pas dans ce document aux polyéthylènes réticulés. Dans le cas des interactions faibles, les liaisons sont de type Van der Waals. Ces interactions sont rompues par chauffage et sont reformées lors du refroidissement. On parle alors de polymères thermoplastiques. Les interactions faibles sont responsables de la cristallinité du PE. La proportion de phase amorphe et cristalline dépend de trois principaux facteurs [41] :

- des conditions de refroidissement du PE (plus la vitesse de refroidissement est lente plus la cristallinité sera importante),
- de la longueur des macromolécules (plus leur masse molaire sera faible plus leur cristallinité sera importante)
- du nombre de ramifications.

La température de transition vitreuse du polyéthylène est d'environ -110°C [41]. A température ambiante, la phase amorphe présente un comportement caoutchoutique. Il y a des mouvements locaux de la macromolécule (changement de conformation), mais les macromolécules restent encore

trop enchevêtrées pour qu'il y ait des mouvements à grande échelle et qu'un écoulement soit possible. En augmentant la température, le polymère prend le comportement d'un liquide visqueux.

Dans cette étude nous nous intéressons uniquement au cas des PE-HD (Polyéthylène Haute Densité) et PE-BD (Polyéthylène Basse Densité).

2.2.1 Propriétés physico-chimiques du polyéthylène

Afin d'étudier la dégradation thermique du polyéthylène, il est important de connaître ses propriétés physico-chimiques. Il est nécessaire de regarder en détail l'évolution de ces propriétés en fonction de la température et de la distribution de masse molaire, qui sont les deux paramètres susceptibles de varier lors de la dégradation thermique du polymère.

2.2.1.1 Echantillons de polyéthylène utilisés dans l'étude

Quatre échantillons de PE sont utilisés dans notre étude ;

- Echantillon PE 1 : Produit commercial acheté chez Sigma Aldrich (ref produit : 427772), $M_w=4\ 000\text{g.mol}^{-1}$
- Echantillon PE 2 : Produit commercial acheté chez Sigma Aldrich (ref produit : 427799), $M_w=35\ 000\text{g.mol}^{-1}$
- Echantillon PE 3: Produit commercial acheté chez Sigma Aldrich (ref produit : 429015), $M_w=3\ 000\ 000 - 6\ 000\ 000\text{g.mol}^{-1}$
- Echantillon PE 4 : Il s'agit d'un film de PE-BD tel que l'on peut en trouver dans les déchets PIVIC. Une analyse élémentaire a été effectuée sur cet échantillon de PE et montre que moins de 0.4% des atomes ne sont pas du carbone ou de l'hydrogène. Nous estimons donc que l'échantillon étudié est uniquement composé de polyéthylène et qu'il ne contient pas d'additifs. Sa distribution de masse molaire est inconnue

2.2.1.2 Propriétés physiques du polyéthylène

- Masse volumique

Le polyéthylène est souvent classé en fonction de sa densité. Le Tableau 2 résume les densités des principaux PE à température ambiante : PE-HD, PE-BD et polyéthylène basse densité linéaire (PE-BDL).

	Masse volumique
PE-HD	940-965 kg.m^{-3} [41]
PE-BD	915-935 kg.m^{-3} [42]
PE-BDL	915-935 kg.m^{-3} [42]

Tableau 2 : Masses volumiques des différents types de PE

Plus le taux de cristallinité est important plus la densité du matériau augmente. La cristallinité n'est cependant pas le seul paramètre influent sur la densité du polyéthylène. Le nombre et le type de

ramifications a notamment un effet prépondérant même à des températures dépassant la température de fusion du PE. Les PE-HD sont relativement peu ramifiés avec des branchements courts, les PE-BD sont plus ramifiés avec des branchements courts et longs et les PE-BDL sont ramifiés avec des branchements courts. Plus les ramifications sont nombreuses et longues, plus l'espace occupé par la macromolécule est important et donc plus la densité est faible.

Lors de sa dégradation thermique, le polyéthylène va être porté à haute température. Il est donc important d'étudier comment varie la masse volumique du PE en fonction de la température. La Figure 28 présente les masses volumiques du PE-HD et du PE-BD après leur fusion sous une pression de 0.1MPa, calculées à partir de l'équation de Tait (9) [43].

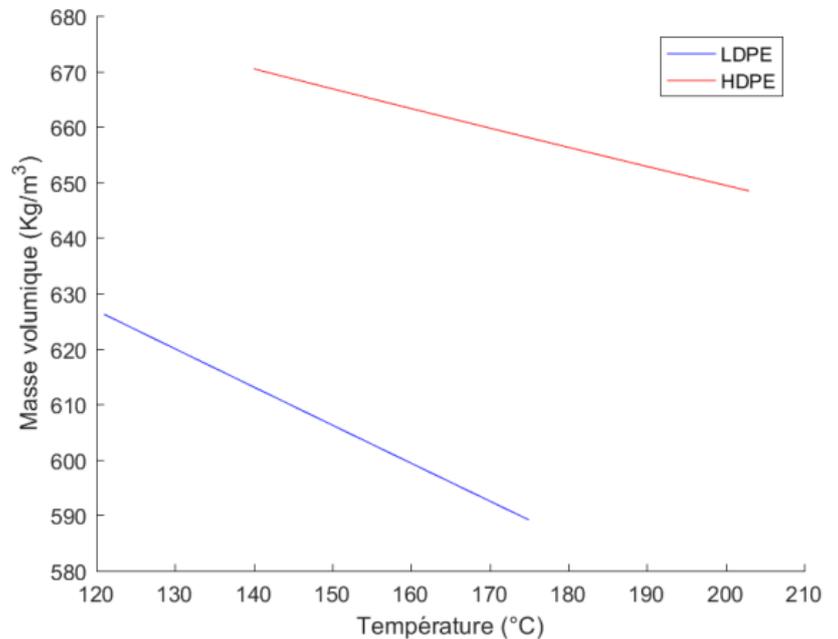


Figure 28 : Masse volumique du PE-HD et du PE-BD en fonction de la température à la pression atmosphérique

$$v(P, T) = v(P = 0, T) \left(1 - C \times \ln \left(1 + \frac{P}{B(T)} \right) \right) \quad (9)$$

C est une constante valable quel que soit le polymère $C=0.0894$

Pour le PE-HD, entre 413 et 476K, $v(P = 0, T)$ peut se calculer par la relation (10) et $B(T)$ par la relation (11).

$$v(P = 0, T) = 1.1595 + 8.0394 \times 10^{-4}T \quad (10)$$

$$B(T) = 2012.30 \times e^{-4.739 \times 10^{-3}T} \quad (11)$$

Pour le PE-BD, entre 394 et 448K $v(P = 0, T)$ peut se calculer par la relation (12) et $B(T)$ par la relation (13).

$$v(P = 0, T) = 1.1944 + 2.841 \times 10^{-4}T + 1.872 \times 10^{-6}T^2 \quad (12)$$

$$B(T) = 2261.74 \times e^{-5.243 \times 10^{-3}T} \quad (13)$$

- Propriétés thermiques

Température et enthalpie de fusion

Les gammes de température de fusion des principaux types de polyéthylènes sont présentées dans le Tableau 3.

	T_{fusion}
PE-HD	$125^{\circ}\text{C} < T_f < 135^{\circ}\text{C}$ [41]
PE-BD	$105^{\circ}\text{C} < T_f < 115^{\circ}\text{C}$ [42]
PE-BDL	$115^{\circ}\text{C} < T_f < 125^{\circ}\text{C}$ [42]

Tableau 3 : Température de fusion du PE-HD, du PE-BD et du PE-BDL

L'enthalpie de fusion est estimée à 292 J.g^{-1} de PE cristallin [44]. (Soit 4.1KJ.mol^{-1} de CH_2 (CH_2 étant la demi-unité monomère du polyéthylène)).

Conductivité thermique

La conductivité thermique du PE dépend de sa température [45], de sa distribution de masses molaires, de son nombre de ramifications [46] et de la pression [47]. Ramsey et al. [46] montrent dans le cas du PE, que la conductivité thermique augmente jusqu'à environ $210^{\circ}\text{C} - 240^{\circ}\text{C}$ puis diminue. La température à laquelle la conductivité est maximale semble dépendre de la longueur des ramifications et/ou de la largeur de la distribution. Ramsey suppose que ce maximum provient de deux phénomènes opposés :

- La masse volumique qui diminue avec la température, ce qui diminue la conductivité thermique,
- L'augmentation de la mobilité du polymère qui augmente avec la température, ce qui augmente la conductivité thermique.

L'ensemble des mesures [45] [46] [47] réalisées sur plusieurs échantillons de PE, ramifiés ou linéaires, à des températures allant jusqu'à 300°C présente des valeurs de conductivité thermique comprises entre $0.15\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $0.35\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Les effets de la température, de la distribution de masses molaires, des ramifications et de la pression, bien qu'existants sont considérés négligeables pour notre étude.

Capacité calorifique

La capacité calorifique du polyéthylène dépend de son état cristallin ou amorphe. Lors de la dégradation thermique du polyéthylène, la température de ce dernier est bien au-dessus de sa température de fusion. Nous nous intéressons donc au polyéthylène dans son état amorphe. Gaur [44] propose l'équation (14) pour des températures comprises entre 390K et 600K.

$$C_p = 4.325 \times 10^{-2}T + 17.919 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} \tag{14}$$

Cette équation provient de l'analyse de résultats expérimentaux de 4 études différentes. Huang et al [48] retrouve les mêmes résultats.

Wunderlich [49] propose pour le PE amorphe la relation (15).

$$C_p = C_p(T = 298K) \times (1 + 1.0 \times 10^{-3}(T - 298)) \text{ J. kg}^{-1}. \text{ K}^{-1} \quad (15)$$

Avec pour le PE amorphe $C_p(T = 298K) = 2\,260 \text{ J. kg}^{-1}. \text{ K}^{-1}$

La plage de température d'utilisation de cette relation n'étant pas précisée clairement, l'équation de Gaur sera préférée.

Huang [48] a réalisé des mesures de la capacité calorifique des n-alcane (alcane linéaires) jusqu'à C19. Il a montré que le C_p ne dépendait pas de la longueur des chaînes à partir de 10 carbones. Donc, si l'on considère que le PE est un n-alcane comprenant un très grand nombre d'atomes de carbone, il ne devrait pas y avoir d'influence de sa masse molaire sur son C_p massique. De plus si l'on compare les résultats de C_p obtenus par Huang pour le C₁₉H₄₀ et les valeurs recommandées par Gaur pour le PE amorphe aux mêmes températures, il est possible de constater qu'elles sont très proches (Figure 29). On peut donc en conclure qu'il n'y a pas d'influence de la longueur des macromolécules sur la capacité calorifique massique du PE.

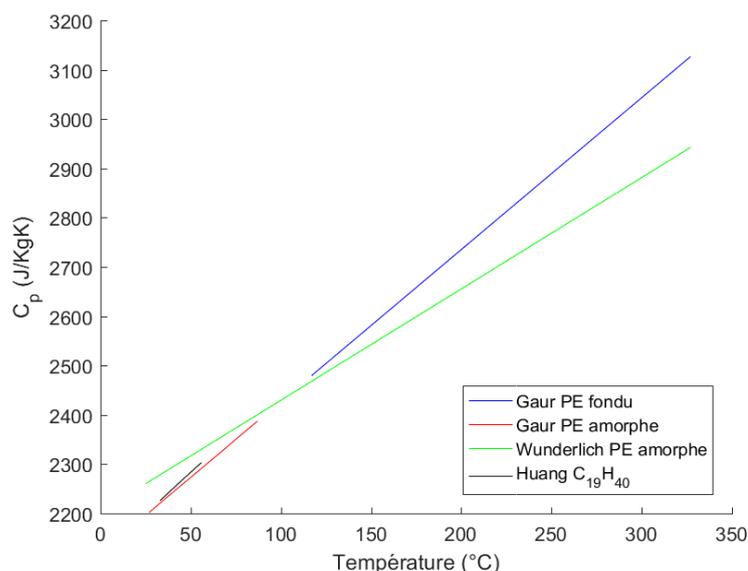


Figure 29 : Capacité calorifique proposée par Gaur [44] et Wunderlich [49] pour le PE et par Huang [48] pour le C₁₉H₄₀ en fonction de la température

- Viscosité

Le PE fondu n'étant pas un fluide newtonien, il n'existe pas une valeur unique de viscosité. La viscosité dépend du taux de cisaillement et du temps. Elle dépend aussi de la température, de la distribution en masses molaires et possiblement des ramifications (nombre et longueur).

La viscosité du polyéthylène provient des interactions entre les macromolécules qui forment des pelotes. Plus les molécules sont petites plus les interactions entre les molécules sont faibles. Plus la

température est élevée plus la mobilité des chaînes est importante, et donc la viscosité est faible. Les n-alcane peuvent être vus comme de « petits » polyéthylènes. Il est possible de constater facilement l'effet de la température et de la longueur de chaîne sur les n-alcane car ils se comportent comme des liquides Newtoniens. Il y a donc une relation simple (16) entre la contrainte de cisaillement appliquée et le gradient de vitesse à l'intérieur du fluide.

$$\mu = \frac{\tau_{\omega}}{\dot{\gamma}_{\omega}} \quad (16)$$

La viscosité diminue de façon significative lorsque la température augmente et lorsque le nombre de carbones diminue. La Figure 30 présente les valeurs de viscosité pour 3 n-alcane [50].

Avec l'augmentation du nombre de carbones, il n'y a plus de linéarité entre la contrainte de cisaillement et le gradient de vitesse. Mendelson [51] propose une relation du type :

$$\log \tau_{\omega} = A_0 + A_1 \log \dot{\gamma}_{\omega} + A_2 (\log \dot{\gamma}_{\omega})^2 \quad (17)$$

Afin de simplifier la relation entre la contrainte de cisaillement et le gradient de vitesse, il est intéressant de travailler à contrainte fixée, notamment à contrainte nulle ce qui permet d'obtenir une viscosité apparente. Il est alors possible de s'intéresser à l'influence de la longueur de chaîne et de la température sans se soucier du fait que le fluide n'a pas un comportement Newtonien.

Il a été montré, à contrainte nulle, que pour des distributions de masses molaires \bar{M}_w supérieures à une valeur critique M_c , la relation (18) peut être appliquée pour plusieurs polymères linéaires, notamment pour le polyéthylène.

$$\eta = K \times \bar{M}_w^{\alpha} \quad (18)$$

Wood-Adams et al. [52] propose $\alpha = 3.6$ et $K = 3.4 \times 10^{-15}$ à 190°C pour des \bar{M}_w compris entre 38 000 et 329 000 g.mol⁻¹ (Figure 31). La relation reste valable pour une contrainte non nulle.

La Figure 31 montre qu'il y a une grande influence de la longueur du polymère sur la viscosité du polyéthylène.

L'effet de la température peut quant à lui, être évalué par une loi d'Arrhenius (19).

$$\frac{\eta(T)}{\eta(T_{ref})} = \exp\left(\frac{E_0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) \quad (19)$$

Avec $E_0 = 54 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [53]

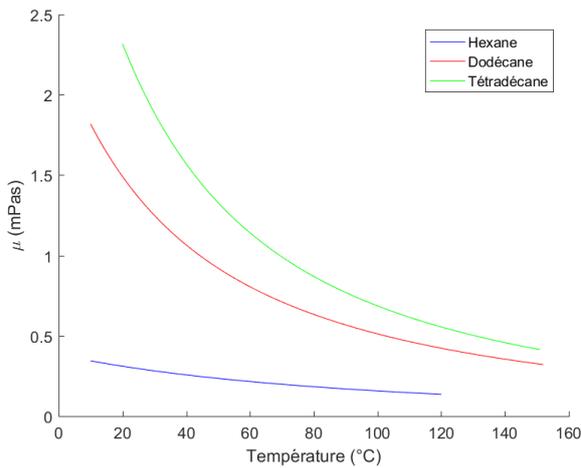


Figure 30 : Viscosité de trois n-alcane en fonction de la température [50]

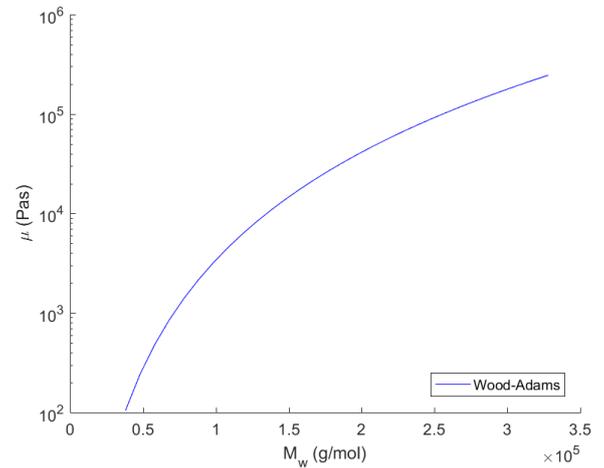


Figure 31 : Viscosité à contrainte nulle du PE en fonction de sa masse molaire moyenne

2.2.2 Dégradation thermique du polyéthylène

Lors de la pyrolyse, sous l'action de la chaleur, les macromolécules de PE sont coupées pour former de plus petites molécules volatiles qui brûlent au contact de l'oxygène contenu dans la phase gazeuse. De nombreux travaux ont été publiés sur la pyrolyse du PE. Le paragraphe 2.2.2.1 présente la composition des gaz de pyrolyse déterminée par différents auteurs, puis le paragraphe 2.2.2.2 décrit les mécanismes prenant place lors de la pyrolyse du polyéthylène. Enfin le paragraphe 2.2.2.3 introduit différents modèles cinétiques permettant de décrire la dégradation thermique du PE.

2.2.2.1 Analyse chimique des espèces produites lors de la pyrolyse du PE

Comme le paragraphe 2.1.3 le présente, les réactions de combustion sont dépendantes du combustible utilisé. Il est donc important de connaître les espèces volatiles combustibles produites lors de la pyrolyse du PE.

La composition des gaz de pyrolyse dépend notamment de la température de décomposition [54] [55] [56] [57], de la pression [56] et du temps de séjour [57] dans la zone chaude. De plus nous pouvons supposer que les caractéristiques (distribution de masses molaires, ramifications) du polyéthylène peuvent avoir une influence sur les mécanismes de pyrolyse. Les produits de dégradation sont nombreux ; il peut s'agir d'alcane linéaires ou ramifiés, d'alcènes, de di-alcènes, d'alcyne, de cycles aromatiques ou non et d'hydrogène.

L'étude de la composition des gaz de pyrolyse nécessite l'utilisation de méthodes d'analyse permettant la quantification d'espèces variées présentes sous différentes formes (liquide, solide et gazeuse). Afin de pouvoir réaliser ces analyses, il est nécessaire d'avoir une quantité d'échantillon suffisamment importante pour pouvoir détecter toutes les espèces. Or, la température est un paramètre important dans la pyrolyse du polyéthylène. Les transferts thermiques à l'intérieur du polyéthylène sont mauvais du fait d'une viscosité élevée et d'une conductivité thermique faible. Il est donc difficile d'obtenir une température homogène pour une masse d'échantillon importante. Mastral et al [55] a développé un banc d'essai permettant d'avoir une température d'échantillon homogène. Il s'agit d'un réacteur à lit fluidisé dans lequel sont introduites en continu des particules de PE de petite dimension (0.225mm). Les gaz sortant du réacteur sont immédiatement refroidis, ce qui permet de limiter la pyrolyse dans la phase gazeuse. Le temps de séjour maximum des gaz est de 1.45s. Cependant les résultats sont difficilement exploitables du fait du peu d'éléments analysés.

Hernández et al [54] [58] a aussi développé un dispositif avec un réacteur à lit fluidisé. La principale différence réside dans le fait que l'échantillon est introduit totalement en début de mesure. Là encore la dimension des particules de PE utilisées reste faible (0.210mm-0.500mm). L'étude présente l'avantage d'analyser une variété importante de composés liquides et gazeux (alcane, alcènes, diènes et aromatiques).

La Figure 32 présente la répartition des produits (alcane + alcènes + diènes) en nombre de carbones obtenus à différentes températures de pyrolyse. Plus la température est élevée plus la production d'espèces légères est constatée. La même observation est réalisée par Mastral [55].

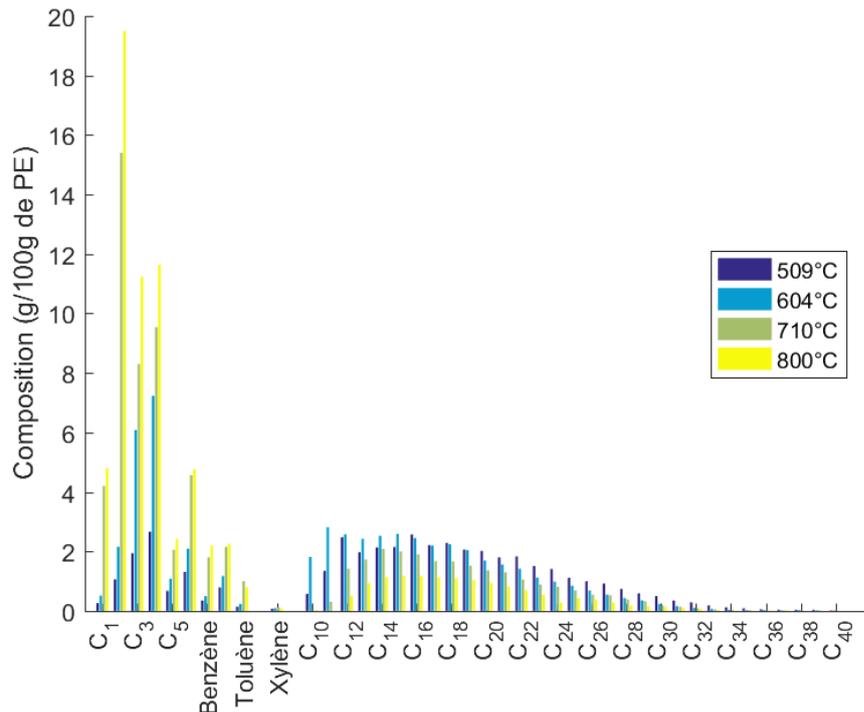


Figure 32 : Composition des gaz de pyrolyse du PE obtenus à quatre températures par Hernández [54] [58]

La proportion d'alcènes et de composés aromatiques augmente avec la température (Figure 33), or les aromatiques sont les précurseurs de la formation de suies.

Mangeot [56] détermine lui aussi la composition des produits de pyrolyse du PE à différentes pressions, températures et vitesses de montée en température. Pour ce faire, il utilise un pyrolyseur flash lui permettant d'obtenir des vitesses élevées de montée en température allant de $100^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ à $2\,000^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$. Il constate notamment qu'une augmentation significative de la pression engendre une diminution importante de la longueur des molécules produites. Pour une vitesse de montée en température de $100^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$, il observe que la proportion d'espèces légères augmente avec la température. L'effet n'est plus visible pour une vitesse de montée en température de $2\,000^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$. Cela peut s'expliquer par le fait que les molécules plus grosses n'ont plus le temps de se dégrader de nouveau pour former de plus petites molécules. La vitesse de montée en température joue donc aussi un rôle important. Nous supposons que c'est en partie ce qui explique la différence observée entre les résultats de Mangeot et ceux de Hernández pour une température respectivement de 710°C et de 727°C (Figure 34).

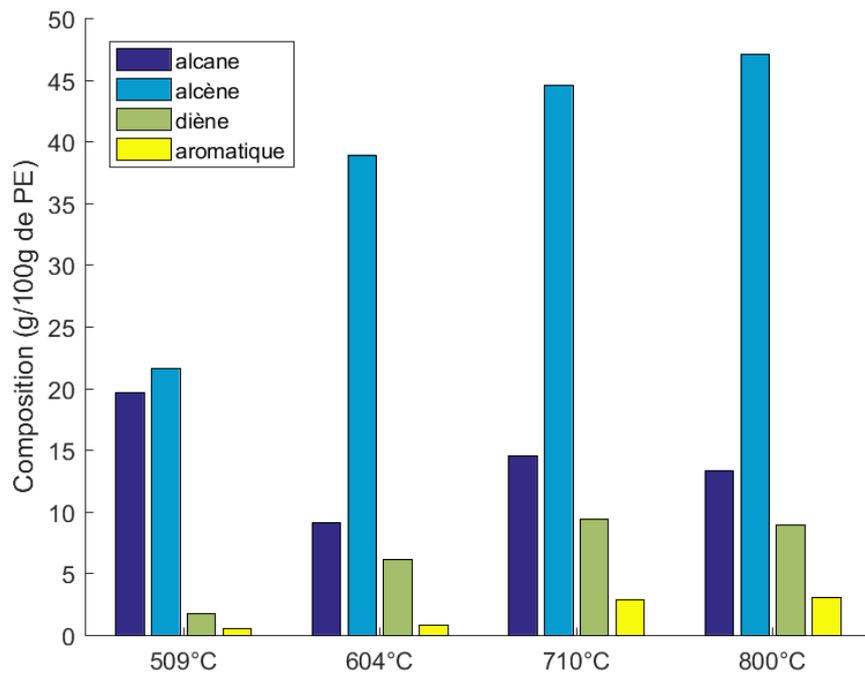


Figure 33 : Effet de la température sur la répartition en alcanes, alcènes, diènes et aromatiques produits par pyrolyse du PE [54] [58]

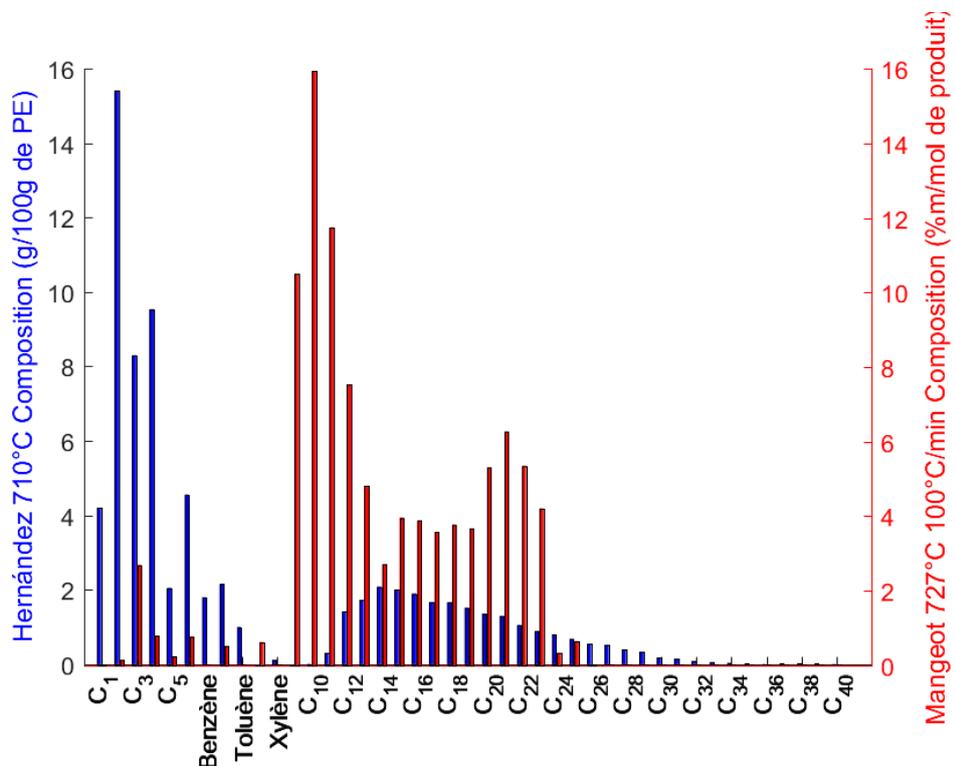


Figure 34 : Comparaison de la composition des produits de pyrolyse du PE obtenue par Mangeot [56] et Hernández [54] [58]

2.2.2.2 Mécanisme de pyrolyse du PE

Le PE se pyrolyse par un mécanisme de type rupture aléatoire. Toutes les liaisons C-C ont la même probabilité de rupture. Il y a alors formation de deux morceaux de polymère radicalaire (Figure 35).

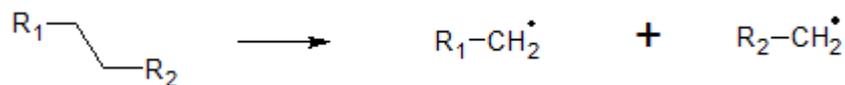


Figure 35 : Rupture aléatoire du PE (initiation)

Des réactions de transfert d'hydrogène intramoléculaire (backbiting reaction) (Figure 36) et intermoléculaires peuvent ensuite avoir lieu.



Figure 36 : Exemple de transfert d'hydrogène 1,4

Des alcènes sont formés par β scission (Figure 37).

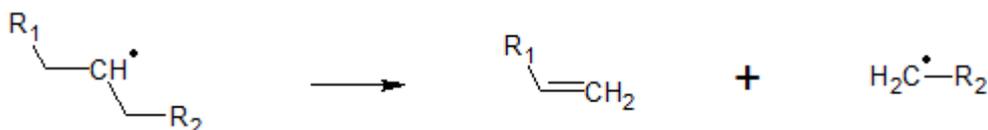


Figure 37 : β scission

Des réactions de terminaison ont lieu entre deux radicaux (Figure 38).

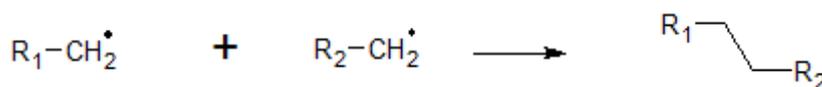


Figure 38 : Réaction de terminaison radicalaire

Les ruptures de liaisons C-C se produisent jusqu'à ce que les molécules soient suffisamment légères pour se vaporiser. Il y a alors formation de bulles de gaz à l'intérieur du PE. Ce type de mécanisme par rupture aléatoire engendre théoriquement une répartition statistique de la longueur des molécules produites. Toutes les longueurs de chaîne ont donc la même probabilité d'être formées. Cependant il a été constaté expérimentalement que certaines espèces apparaissent en plus grande quantité comme les composés en C₅ et C₁₀ [59]. Cela s'explique d'une part par les réactions de backbiting qui ne sont thermodynamiquement et cinétiquement pas toutes équivalentes. Certaines espèces sont donc produites préférentiellement. D'autre part, la vitesse de diffusion des molécules dans le polymère fondu dépend de leur masse molaire. Plus une molécule est grosse, plus sa diffusion dans le polymère fondu est lente et donc plus le temps avant qu'elle ne passe en phase gazeuse est important [59]. Si son temps de séjour en phase condensée est plus important, une molécule a plus de temps pour se rompre de nouveau. C'est ce qui explique que les petites molécules soient plus observées que les grosses. La diffusion dans le PE dépend en outre de sa viscosité et donc du type de polyéthylène utilisé et de la température d'étude. Le temps de séjour des molécules gazeuses dans le PE fondu dépend aussi bien évidemment des conditions expérimentales (gradient thermique dans l'échantillon, épaisseur de l'échantillon...). C'est ce qui peut expliquer les différences entre les résultats de différentes études (Figure 34). Lorsque la température augmente, la viscosité diminue,

réduisant le temps de séjour des molécules volatiles. Cependant la cinétique de rupture devient beaucoup plus importante, les grosses molécules sont donc plus rapidement dégradées en de petites molécules. C'est pourquoi, à haute température, il y a plus de petites molécules qui sont produites. L'effet de l'augmentation de la cinétique doit donc être prépondérant sur la diminution de la viscosité.

L'augmentation de la pression augmente la température de vaporisation. Les espèces lourdes restent donc plus en phase condensée et seules les espèces plus légères sont susceptibles de se vaporiser.

2.2.2.3 Lois cinétiques

La détermination d'une loi de vitesse de réaction est importante lorsque l'on s'intéresse à la pyrolyse d'un composé. Elle permet de connaître l'évolution de la vitesse de perte de masse en fonction de la température à laquelle est soumis l'échantillon. Cette loi peut être plus ou moins complexe.

- Lois globales

La mesure la plus simple permettant de quantifier la cinétique de pyrolyse d'un composé organique est la thermogravimétrie. Cette méthode utilisée seule ne permet que d'obtenir une vitesse de perte de masse en fonction de la température et éventuellement de la pression. Les lois de vitesse obtenues à partir de ce type de mesures ne peuvent pas donner d'informations sur les produits de la réaction ou sur l'état du polymère en cours de réaction.

La loi de vitesse est alors généralement décrite par une relation de type Arrhenius (20) [60] [61] [62]:

$$\frac{dx}{dt} = k \times \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \times (1 - x)^n \quad (20)$$

k est le plus souvent considéré constant, mais il peut aussi dépendre de la température [62]

De manière plus générale la loi peut aussi s'écrire suivant la relation (21) [63]

$$\frac{dx}{dt} = k \times \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \times (x_f - x)^n \quad (21)$$

Avec x la conversion qui est défini par la relation (22)

$$x(t) = \frac{m(t=0) - m(t)}{m(t=0)} \quad (22)$$

Les tableaux 4 et 5 proposent des valeurs de paramètres. Ces valeurs sont obtenues soit en mode dynamique (Tableau 4), soit en mode statique (Tableau 5). En mode statique la température est constante au cours du temps. En mode dynamique, l'échantillon subit une rampe de température ($dT = \beta dt$).

Il y a une grande diversité dans les constantes cinétiques obtenues dans la littérature. Plusieurs raisons peuvent être avancées pour expliquer la dispersion de ces constantes :

- le mode de calcul des constantes est différent selon les études [62]. Cela peut mener à déterminer différentes valeurs de k , E_a et n pour les mêmes données expérimentales ;
- l'homogénéité en température de l'échantillon n'est pas toujours vérifiée ;
- la vitesse de montée en température diffère d'une étude à une autre, et peut faire sensiblement varier les vitesses de pertes de masse [63] ;
- la nature du PE utilisé (masse molaire, ramifications, présence d'additifs) semble aussi jouer un rôle important [62].

Si la non-homogénéité en température et les différences dues aux méthodes de calcul utilisées sont des « erreurs » de l'étude, l'influence de la vitesse de montée en température correspond à une réalité physique. En effet, la décomposition thermique du PE n'est pas une réaction simple, mais un ensemble de réactions parallèles et successives ayant des vitesses différentes non linéaires vis à vis de la température. Afin d'obtenir une loi de vitesse plus précise, il convient donc de tenir compte des mécanismes réactionnels prenant place lors de la pyrolyse du PE.

	Equation		Vitesse de montée en température (°C.min ⁻¹)	Facteur pré exponentiel k	Energie d'activation E _a (kJ.mol ⁻¹)	Ordre de réaction n
Park et al [62]	$\frac{dx}{dt} = k \times T^{0.5} \times \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \times (1-x)^n$	HDPE	20	3.145x10 ¹⁹	337.6	0.98
			30	3.166x10 ¹⁹	337.7	0.93
			50	3.050x10 ¹⁹	338.3	0.96
		LDPE	20	1.394x10 ¹⁰	196.4	0.64
			30	1.373x10 ¹⁰	195.9	0.54
			50	1.306x10 ¹⁰	195.8	0.45
		LLDPE	20	1.127x10 ¹²	226.8	0.67
			30	1.119x10 ¹²	225.4	0.60
			50	1.075x10 ¹²	225.3	0.47

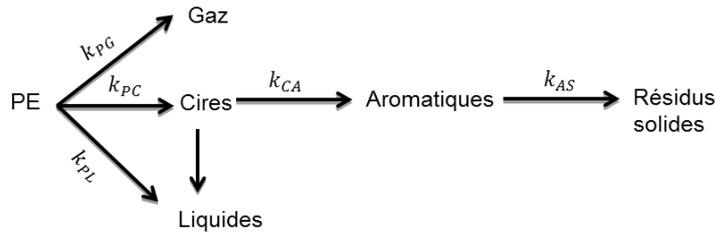
Tableau 4 : Mesures réalisées en mode dynamique

	Equation		Température	Facteur pré exponentiel k (s ⁻¹)	Energie d'activation E _a (kJ.mol ⁻¹)	Ordre de réaction n
Westerhout et al [61]	$\frac{dx}{dt} = k \times \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \times (1-x)^n$	HDPE (125 000 g.mol ⁻¹)	400°C – 450°C	1.9 x10 ¹³	220	n=1 Les mesures sont réalisées pour des conversions comprises entre 70% et 90%. Dans cette gamme de conversion $\frac{dx}{dt} = \text{cte}(T) \times x$
		LDPE 1 (350 000 g.mol ⁻¹)		1.0 x10 ¹⁵	241	
		LDPE 2 (350 000 g.mol ⁻¹)		9.8 x10 ¹¹	201	

Tableau 5 : Mesures réalisées en mode statique

- Lois simplifiées prenant en considération les produits

D'un point de vue expérimental il est difficile de quantifier toutes les espèces produites lors d'un traitement pyrolytique. En revanche il est facile de séparer les gaz, les liquides, les liquides lourds (en français : cires, en anglais : wax), les composés aromatiques et les résidus carbonneux solides (en anglais : char). Plusieurs modèles sont proposés dans la littérature. A titre d'exemple, nous présentons ici le modèle d'Elordi et al. [64] (Figure 39). Le modèle présente l'intérêt d'avoir été élaboré pour une plage importante de températures allant de 450°C à 715°C. Il a été déterminé à partir de résultats obtenus en mode isotherme.



k_{ij} : constante de la réaction ayant pour réactif i et produit j , P : PE, G : Gaz, C : Cires, L : Liquides, A : Aromatiques, S : Solides.

Figure 39 : Mécanisme proposé par Elordi et al. [64]

En définissant $X_a = \frac{m_a}{m_0}$ avec m_0 la masse initiale de PE, les vitesses de production d'un composant a : $\frac{dX_a}{dt}$ sont définies par les relations suivantes :

$$\frac{dX_G}{dt} = k_{PG}(1 - X_P) \quad (23)$$

$$\frac{dX_C}{dt} = k_{PC}(1 - X_P) - k_{CA} \frac{dX_C}{dt} \quad (24)$$

$$\frac{dX_L}{dt} = k_{PL}(1 - X_P) + k_{CL} \frac{dX_C}{dt} \quad (25)$$

$$\frac{dX_A}{dt} = k_{CA} \frac{dX_C}{dt} - k_{AS} \frac{dX_A}{dt} \quad (26)$$

$$\frac{dX_S}{dt} = k_{AS} \frac{dX_A}{dt} \quad (27)$$

$$X_G + X_C + X_L + X_A + X_S = X_P \quad (28)$$

X_P est la quantité de PE dégradé, il correspond donc à la conversion du polymère.

Les cires, tout comme les aromatiques, sont des intermédiaires réactionnels. Cependant comme ils sont volatils, ils sont aussi présents dans la composition finale de produit. Afin de rendre compte de ce phénomène, la vitesse de dégradation de ces intermédiaires réactionnels est définie par un terme du type $k_{ij} \frac{dX_i}{dt}$. En effet dès lors qu'un intermédiaire réactionnel apparaît, il est volatilisé et est donc considéré comme un produit et ne peut donc plus être consommé.

Les k_{ij} s'expriment par une loi d'Arrhenius. Le Tableau 6 présente les différentes constantes cinétiques proposées par Elordi et al.

	k_{PC}	k_{PG}	k_{PL}	k_{CL}	k_{CA}	k_{AS}
E_a (kJ.mol^{-1})	71.2	137	84.3	411	392	382
k	9.77×10^2	7.31×10^6	1.30×10^3	4.72×10^{22}	3.29×10^{21}	2.01×10^{20}

Tableau 6 : Paramètres du mécanisme d'Elordi et al. [64]

La Figure 40 montre la composition des produits de pyrolyse pour une dégradation à 400°C et à 600°C calculée à partir du modèle d'Elordi et al. On y voit notamment l'effet de l'augmentation de la température sur la diminution de la masse molaire des produits. En effet la production d'espèces gazeuses est beaucoup plus importante à 600°C qu'à 400°C.

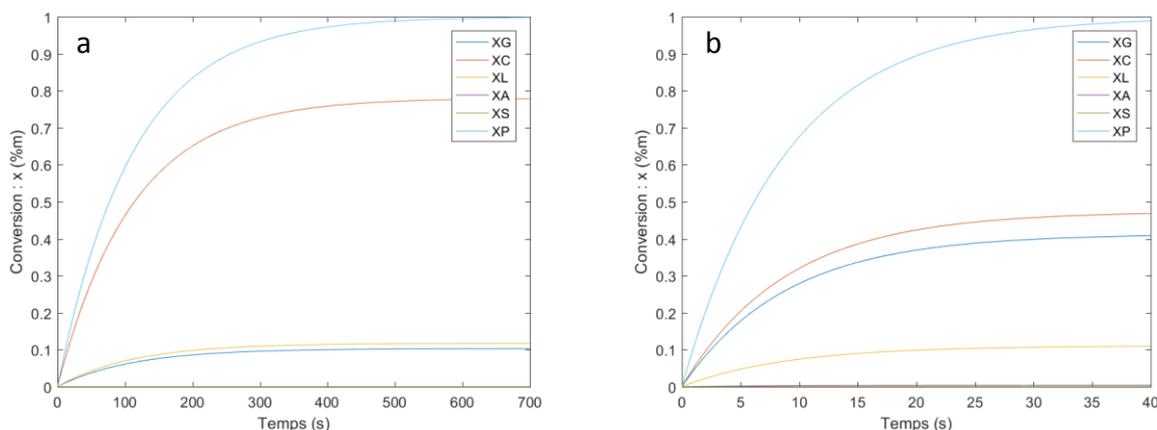


Figure 40 : Conversion du PE et composition des produits de pyrolyse en fonction du temps calculé à partir du modèle d'Elordi et al à 450°C (a) et 600°C (b)

- Lois détaillées

Ranzi et al. [65] proposent un modèle détaillé de la cinétique de pyrolyse du PE. Il prend en compte pour chaque espèce : alcane, alcène et diène, les réactions d'initiation, de transfert d'hydrogène, de beta-scission et de recombinaison radicalaire. La vitesse de production/consommation est résolue pour toutes les molécules des trois espèces, c'est-à-dire quel que soit le nombre de carbones. A partir d'une distribution de longueur de chaîne initiale le modèle permet le calcul de la distribution en alcane, alcène et diène, en fonction du temps, à une température donnée ou lors d'une montée en température.

Il est considéré dans le modèle que les molécules de petites tailles formées se volatilisent instantanément. Le calcul de la masse volatilisée permet d'obtenir la conversion. Le nombre de carbone limite (L_v) est calculé par la relation (29) à partir des équations de Clausius-Clapeyron et de Trouton-Meissner. Les espèces dont le nombre de carbones est inférieur à L sont considérées comme volatiles.

$$L_v = 5.46 \times 10^{-5} T^2 \left(1 - \frac{\ln P}{10.5} \right)^2 \quad (29)$$

En plus de permettre le calcul de la composition des gaz de pyrolyse, le modèle permet de déterminer la masse molaire moyenne du polymère lors de sa dégradation, ce qui est un paramètre important pour estimer la viscosité du PE. La Figure 41 présente les résultats du modèle lors d'une montée en température de $30^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ à partir d'une distribution initiale définie par une loi gaussienne centrée sur $40\,000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ avec un écart type de $2\,000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Figure 41 A). Pour le modèle ne prenant en compte que la cinétique chimique des réactions de pyrolyses, il y a une répartition statistique des produits (Figure 41 C). L'évolution de la distribution en nombre de carbones des alcanes à différentes températures est présentée sur la Figure 41 B. La distribution initiale est centrée sur 2 857 carbones. Cela correspond au nombre de carbones d'une molécule de $40\,000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ce nombre décroît avec la dégradation du PE. La masse molaire moyenne peut être recalculée à partir des distributions de masse molaire modélisées (Figure 41 D). L'importante diminution de masse molaire engendre théoriquement une forte baisse de la viscosité ce qui doit permettre une meilleure homogénéisation thermique. Cette diminution de la masse molaire et donc de la viscosité apparait avant que la perte de masse ne soit sensible.

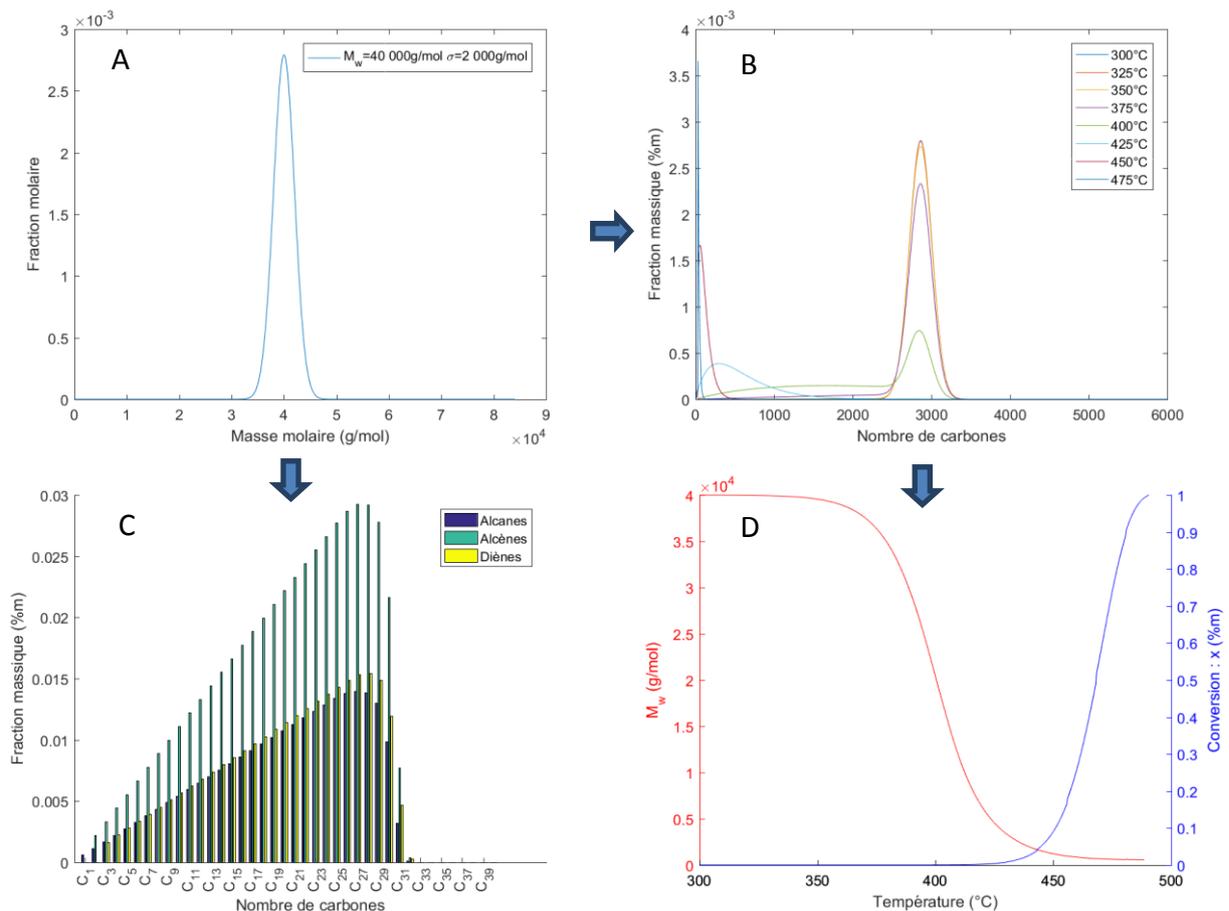


Figure 41 : Résultats du modèle de Ranzi et al. A : distribution initiale – B : distribution massique en nombre de carbones à différentes températures – C : composition des produits – D : masse molaire moyenne en fonction de la température et conversion

- Détermination expérimentale d'une loi de vitesse

Les données trouvées dans la littérature présentent de grandes disparités. Nous nous proposons donc de déterminer expérimentalement une loi de vitesse pour l'échantillon de polyéthylène représentatif du PE présent dans les déchets PIVIC qui sera utilisée dans notre étude. Nous choisissons d'élaborer une loi simple, écrite sous la forme de la relation (20), afin qu'elle soit facilement utilisable dans un modèle CFD. Pour réaliser cette étude, une thermo-balance de marque SETARAM (TAG-24) est utilisée. Afin d'éviter des réactions de combustion et donc de maîtriser au mieux la température de l'échantillon, nous utilisons comme gaz de balayage de l'argon.

L'un des défauts qui ressort des différentes études présentées dans la littérature est l'inhomogénéité de la température de l'échantillon. En effet si la température n'est pas homogène, ce n'est pas la cinétique chimique qui limite la vitesse de production de gaz mais le transfert thermique à l'intérieur de l'échantillon. Il n'est donc pas possible de déterminer une loi de cinétique chimique dans ces conditions. Nous vérifions donc que les mesures que nous effectuons sont bien des mesures de cinétique chimique. Pour ce faire, plusieurs essais de pertes de masses sont réalisés en isotherme. Le film de polyéthylène est placé sous forme de petits rouleaux dans un creuset en alumine de 100 μ L. Lors de ces différents essais, plusieurs masses de polyéthylène sont utilisées. En l'absence de limitation diffusionnelle, la vitesse de conversion doit être indépendante de la masse initiale d'échantillon (équation (20)). Les Figure 42, Figure 43 et Figure 44 montrent l'évolution de la conversion en fonction du temps pour différentes masses initiales d'échantillon à différentes températures. Il y a une part de l'échantillon qui s'est vaporisée durant la montée en température. Plus la température du palier est élevée, plus la masse de polyéthylène restante au début du palier de température est faible. Sur les graphiques, le t_0 correspond au début du palier de température et la conversion est calculée à partir de la masse restante au début du palier. Ces résultats nous permettent de constater que plus la température augmente plus la conversion devient indépendante de la masse initiale d'échantillon.

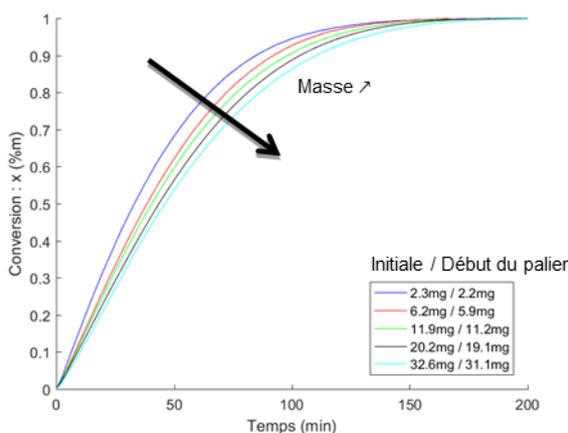


Figure 42 : Conversion en fonction du temps en isotherme à 415°C

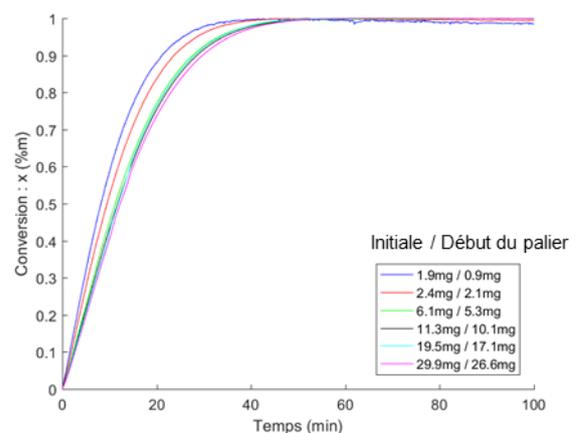


Figure 43 : Conversion en fonction du temps en isotherme à 435°C

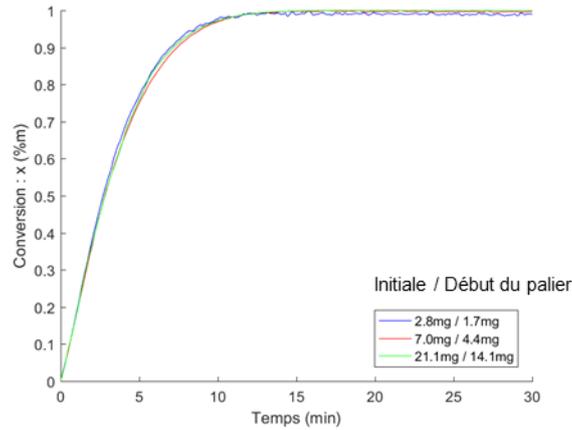


Figure 44 : Conversion en fonction du temps en isotherme à 455°C

Il est donc possible de mesurer la vitesse de perte de masse, limitée par la cinétique chimique, dès lors que la température de l'échantillon est assez élevée. La cinétique de pyrolyse est obtenue à partir de mesures réalisées en mode dynamique avec des échantillons de masses comprises entre 11mg et 12mg. Le choix d'une telle valeur résulte d'un compromis entre une masse élevée qui permet d'avoir une mesure précise et une masse faible qui diminue l'effet des transferts thermiques dans l'échantillon. Des mesures sont réalisées à $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, $15^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, $25^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et $30^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

En dynamique, à vitesse de montée en température constante au cours du temps, l'équation (20) peut s'écrire de la manière suivante :

$$\frac{dx}{dT} = \frac{1}{\beta} \times k \times \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \times (1 - x)^n \quad (30)$$

Avec β la vitesse de montée en température :

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (31)$$

Les constantes cinétiques (k , E_a et n) sont déterminées à l'aide d'un algorithme de minimisation du carré des écarts entre valeurs expérimentales et prédictions numériques. Le programme est écrit à l'aide du logiciel commercial Matlab. Contrairement aux travaux de Park et al [62], nous ne déterminons pas les constantes pour chaque vitesse de montée en température. Nous déterminons un seul trio de valeurs. Elles sont donc déterminées à partir de sept vitesses de montée en température, ce qui permet de mieux dé-corréler les constantes. Pour chaque vitesse de montée en température (β) l'« écart » est calculé par S_{β} (32).

$$S_{\beta} = \sqrt{\sum (x_{\text{exp}} - x_{\text{cal}})^2} \quad (32)$$

A $30^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, la durée de la mesure est plus faible qu'à $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Il y a donc moins de points de mesure. Afin de ne pas surestimer l'influence des faibles montées en température sur la détermination des constantes, la moyenne pondérée des écarts (S) est calculée par la relation (33). S est minimisée.

$$S = \sum_{\beta} S_{\beta} \frac{N_{\text{T}}}{N_{\beta}} \quad (33)$$

Afin de qualifier la qualité de la corrélation, un coefficient de détermination est calculé. Il est défini par l'expression (34).

$$R^2 = 1 - \frac{\sum (x_{\text{exp}} - x_{\text{cal}})^2}{\sum (x_{\text{exp}} - \bar{x})^2} \quad (34)$$

Les paramètres trouvés sont : $k=2.8 \cdot 10^{14}\text{s}^{-1}$, $E_a=236\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $n=0.6$. Les conversions calculées et expérimentales sont présentées sur la Figure 46. Ces valeurs sont utilisées dans la modélisation développée dans le chapitre 4.

Il est possible de constater que les paramètres obtenus permettent d'approximer la cinétique observée en mode stationnaire. La Figure 45 compare la conversion expérimentale et calculée pour une masse initiale de 2.8mg en mode isotherme à 450°C . Il faut ici garder en mémoire que l'utilisation d'une loi d'Arrhenius pour définir la vitesse de dégradation du polyéthylène est une approximation car la pyrolyse du PE fait intervenir un nombre important de réactions ayant chacune leur propre cinétique. La cinétique apparente sera donc toujours dépendante des conditions de vitesse de montée en température.

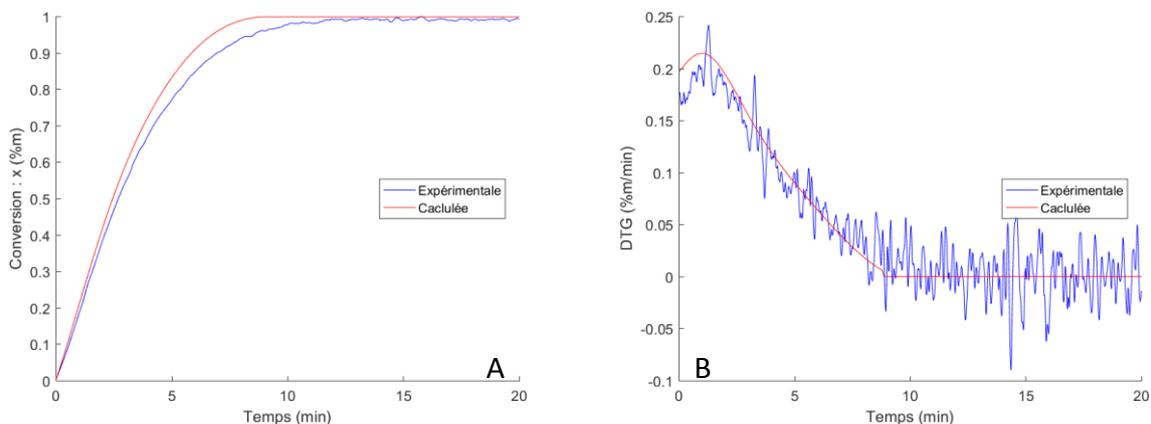


Figure 45 : Comparaison modèle/expérience : 2.8mg de PE en isotherme à 450°C . A : conversion en fonction du temps – B : DTG en fonction du temps

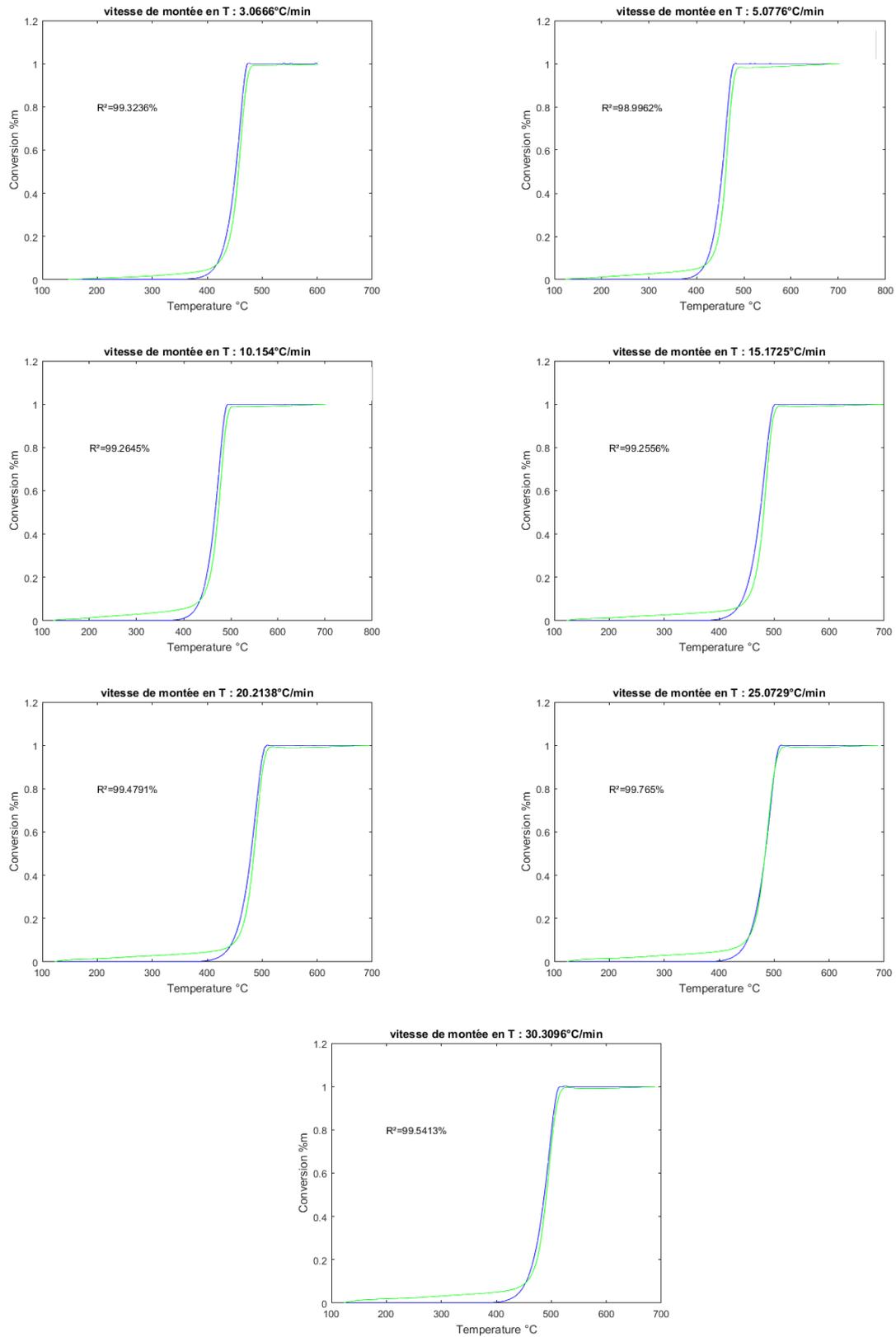


Figure 46 : Comparaison des conversions expérimentales (courbes vertes) et calculées (courbes bleues)

Les résultats obtenus dans notre étude semblent cohérents avec ceux obtenus par Park (Figure 47) pour le LDPE.

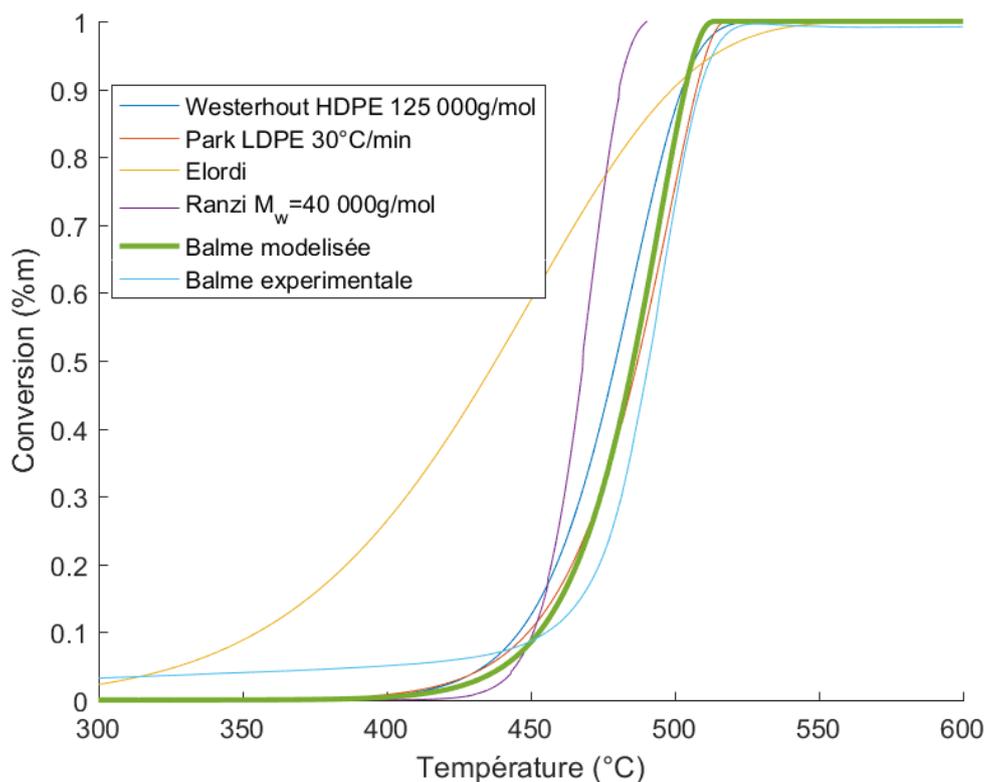


Figure 47 : Conversions obtenues à $30^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ expérimentalement et par calcul avec les constantes déterminées dans notre étude, celle de Park [62], de Westerhout [61], d'Elordi [64] et de Ranzi [65]

Westerhout a déterminé les constantes cinétiques pour des conversions faibles, cependant lorsqu'elles sont extrapolées sur toute la gamme de conversion, les résultats restent proches de ceux obtenus dans notre étude et celle de Park. En revanche le modèle d'Elordi ne représente pas le comportement observé sur les autres études. Cela peut s'expliquer notamment par le fait qu'il a été élaboré pour des températures élevées comprises entre 450 et 715°C et en mode isotherme. La Figure 47 présente la conversion en fonction de la température pour un échantillon de PE subissant une rampe de montée en température de $30^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

2.2.2.4 Aspects énergétiques de la dégradation thermique du polyéthylène

- Enthalpie de pyrolyse

L'enthalpie de décomposition (de pyrolyse) d'un polymère dépend de sa nature mais aussi de celle des produits de la pyrolyse. Comme il a été montré précédemment, la composition des gaz produits dépend fortement de la température de décomposition. Conscient que la valeur de l'enthalpie de pyrolyse est dépendante des conditions opératoires, Stoliarov et Walters [66] mesurent tout de même par DSC l'enthalpie de pyrolyse du PE à $920 \pm 120\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$.

Cette valeur peut être vue comme un ordre de grandeur de l'enthalpie de décomposition du polyéthylène.

- PCI

Différentes valeurs de PCI ont été mesurées. C.Vovelle et Delfau [27] font référence à une valeur de 42 MJ.kg^{-1} . P.L Splitstone et Johnson [67] mesurent quant à eux un PCI d'environ 45.5 MJ.kg^{-1} .

2.3 NEOPRENE

Le polychloroprène (PCP, ou parfois CP ou encore CR (Chloroprene Rubber)) est une macromolécule issue de la polymérisation du chloroprène dont la formule topologique est présentée sur la Figure 48. Ce polymère fut synthétisé pour la première fois en 1930 par A.M. Collins et W. Carothers de la société Du Pont de Nemours [68]. Sa production commença en 1932 sous l'appellation commerciale de Duprène puis de Nèoprène. Il présente une bonne inertie chimique aux hydrocarbures (huiles, pétrole) à l'ozone et à l'eau de mer. De plus il possède une résistance physique intéressante, notamment aux radiations solaires et à la chaleur. Enfin, il est faiblement inflammable et il peut être utilisé à des températures allant jusqu'à 150°C . Ces qualités font de lui l'un des élastomères les plus utilisés. La consommation annuelle mondiale de polychloroprène est estimée à environ 300 000 tonnes [69].

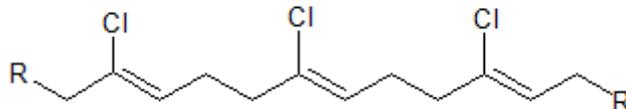


Figure 48 : Formule topologique du polychloroprène

- Synthèse du polychloroprène

Aujourd'hui le polychloroprène est synthétisé par une polymérisation en émulsion du chloroprène. Le chloroprène est introduit dans un mélange d'eau et de tensioactif. Le chloroprène, hydrophobe, migre à l'intérieur des micelles formées par les tensioactifs. La quantité de monomère introduite est trop importante pour que tout le chloroprène soit contenu dans des micelles. Une partie du chloroprène reste dans l'eau sous forme de petites gouttes. Un agent d'amorçage soluble dans l'eau permet la production de radicaux libres en phase aqueuse. Ces radicaux migrent dans les micelles, où a lieu la réaction de polymérisation.

- Structure du polychloroprène

Plusieurs isomères sont présents dans le néoprène. Pour des raisons stériques, la forme (1,4)-trans (Tableau 7) est favorisée. L'isomérisation dépend des conditions de production du

polymère. L'effet stérique devient moins important avec l'augmentation de la température (Tableau 8) lors de la polymérisation. Les propriétés (taux de cristallinité, température de transition vitreuse et de fusion) du néoprène dépendent de l'isomérisation de la macromolécule et donc de ses conditions de synthèse.

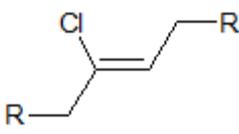
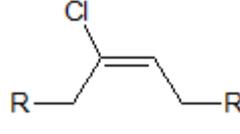
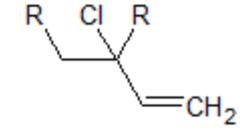
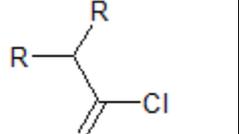
(1,4)-trans	(1,4)-cis	(1,2)	(3,4)
			

Tableau 7 : Structure du polychloroprène

	10°C	40°C	70°C
(1,4)-trans	92%	85%	77%
(1,4)-cis	6%	11%	13%
(1,2)	1%	1.5%	2%
(3,4)	0.5%	1.0%	1.5%
Total	99.5%	98.5%	93.5%

Tableau 8 : Influence de la température de polymérisation sur la structure du polymère [68]

- Vulcanisation

Afin d'améliorer ses propriétés, notamment sa résistance au déchirement, le néoprène peut être vulcanisé. Les macromolécules sont alors liées entre elles par un atome de soufre (Figure 49).

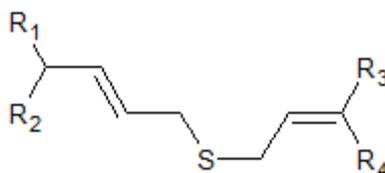


Figure 49 : Formule topologique d'un exemple de polychloroprène vulcanisé

2.3.1 Propriétés physico-chimiques du néoprène

2.3.1.1 Composition chimique du néoprène

Contrairement au polyéthylène, le néoprène est très fréquemment utilisé avec une quantité importante d'adjuvant. Nous étudions dans la suite de ce document la dégradation d'un échantillon de néoprène : un gant en néoprène identique à ceux contenus dans les déchets

PIVIC. L'analyse élémentaire que nous avons effectuée sur cet échantillon de néoprène montre qu'environ 18% de la masse n'est pas composée de chlore, d'hydrogène et de carbone. La Figure 50 montre les résultats obtenus lors de l'analyse de l'échantillon de néoprène utilisé dans notre étude. Le carbone, l'hydrogène et le chlore ont été analysés par une perte au feu suivie d'une GCMS. Les autres éléments ont été analysés par ICP. La composition en oxygène est estimée par calcul.

Le rapport C/Cl est de 1.47 alors que celui du néoprène pur est de 1.36. Il est donc possible qu'il y ait soit la présence d'un copolymère, soit la présence de carbone inorganique. Au vu de la composition élémentaire nous supposons que les adjuvants suivants peuvent être présents.

- Oxyde de zinc
- ATH. Le trihydrate d'alumine est utilisé comme retardateur de flamme. Il se décompose de manière endothermique en eau et en alumine à des températures allant de 80°C à 220°C [70] [71] ce qui refroidit le polymère. L'eau vaporisée dilue la phase gazeuse, ce qui permet de réduire la zone d'inflammabilité. Enfin l'oxyde d'aluminium forme une croûte isolante.
- Alumine, silice et carbonates

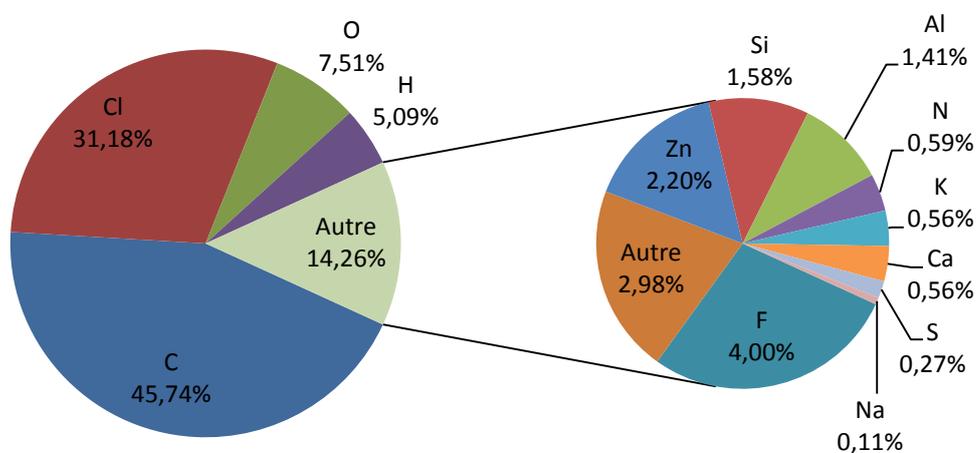


Figure 50 : Composition massique de l'échantillon de néoprène utilisé dans l'étude et représentatif du néoprène présent dans les déchets que devra traiter PIVIC

2.3.1.2 Propriétés physiques du néoprène

- Masse volumique

Likozar et Krajnc [72] mesurent la densité d'un échantillon de polychloroprène commercial, c'est-à-dire contenant une quantité non négligeable d'additif, entre 10°C et 180°C par

pycnométrie. La présence d'additifs a notamment pour effet de provoquer une perte de masse dès 150°C ce qui fausse la mesure de la masse volumique. Ils estiment tout de même un coefficient d'expansion thermique présenté dans le Tableau 9. La masse volumique en fonction de la température est présentée sur la Figure 51.

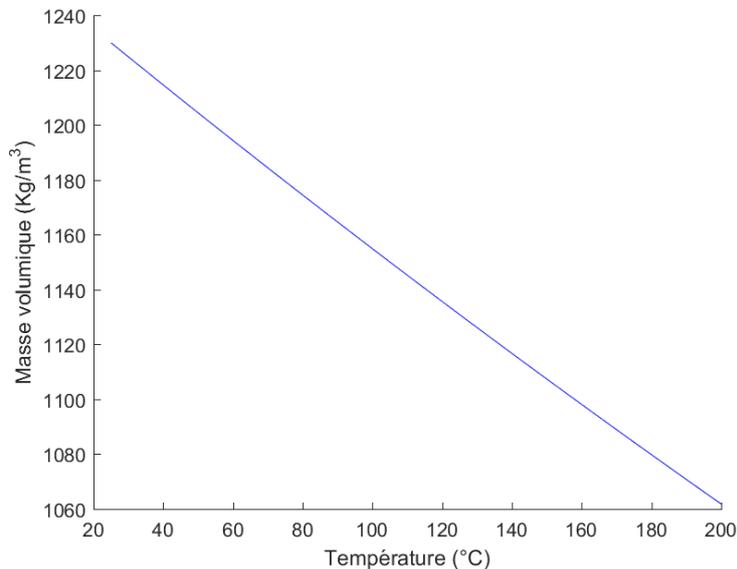


Figure 51 : Masse volumique du polychloroprène en fonction de la température [72]

	ρ à T=25°C et P=1.013bar	α ($10^{-4}K^{-1}$) ($\alpha = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P$)
Likozar et al [72]	1.23 kg.m ⁻³	8.4±0.2

Tableau 9 : Masse volumique aux conditions standards de température et de pression et coefficient d'expansion thermique du néoprène

- Propriétés thermiques

Température et enthalpie de fusion

La cristallinité dépend notamment de l'isomérisation du polymère. En effet, une meilleure stéréorégularité permet un meilleur enchaînement des molécules ce qui facilite la cristallisation. La température de fusion des cristallites est d'environ 35°C [68]. L'enthalpie de fusion est d'environ 96J.g⁻¹ (0.84kJ.mol⁻¹ d'unité monomère)

Capacité calorifique

Likozar et Krajnc [72] comparent plusieurs équations ((35), (36) et (37)) pour décrire la capacité calorifique du polychloroprène (Tableau 10 et Figure 52).

$$\frac{1}{C_p^0} \frac{dC_p}{dt} = k \tag{35}$$

$$C_p = aT^b \quad (36)$$

$$C_p = cT^b + dT + e \quad (37)$$

Ils trouvent que l'équation (37) présente la meilleure adéquation avec leurs résultats expérimentaux. Ce qui s'explique par le nombre plus important de constantes.

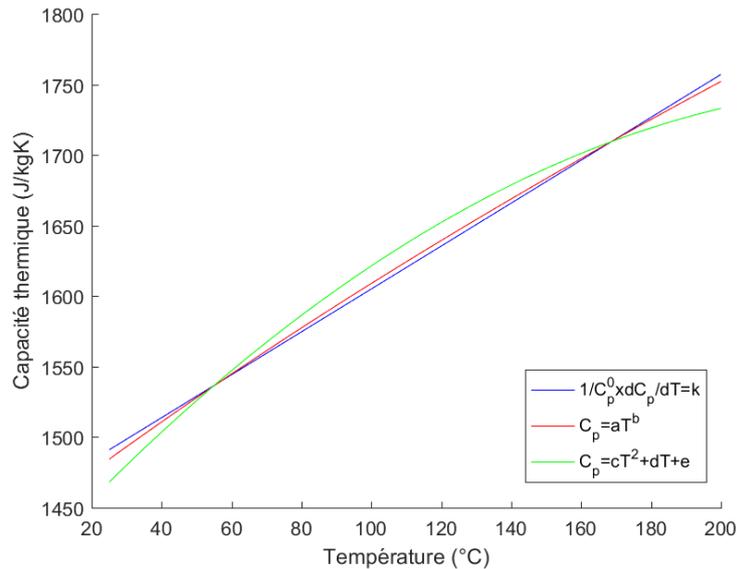


Figure 52 : Capacité thermique du polychloroprène en fonction de la température

Expression (35)	Expression (36)	Expression (37)
$C_p^0 = 1491 \mp 2 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$a = 192 \mp 4 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{1-b}$	$c = (-0.53 \mp 0.02) 10^{-2} \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-3}$
$k = (1.02 \mp 0.01) 10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$b = 0.359 \mp 0.004$	$d = (0.56 \mp 0.01) 10^1 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$
		$e = (2.7 \mp 0.2) 10^2 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Tableau 10 : Constantes pour le calcul de la capacité calorifique du polychloroprène [72]

Conductivité thermique

Bhowmick et Pattanayak [73] étudient la conductivité thermique du polychloroprène à basse température. Ils déterminent que pour des températures allant de 228K à 300K, la conductivité thermique peut être décrite par la loi (38).

$$\lambda = 289.15 \times 10^{-3} T^{-0.892} \times 100 \quad (38)$$

Ce qui correspond à une conductivité thermique de $0.18 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ à 25°C

Likozar et Krajnc [72] proposent plusieurs expressions de la conductivité thermique. La conductivité thermique varie peu avec la température. Entre 20 et 200°C . Ils trouvent des

conductivités thermiques allant de 0.2 à 1.2W.m⁻¹.K⁻¹. Les écarts sont majoritairement dus à la méthode d'analyse.

2.3.2 Pyrolyse du polychloroprène

2.3.2.1 Analyse chimique des espèces produites lors de la pyrolyse du néoprène

Comme pour le PE, le dispositif expérimental de l'étude des produits de pyrolyse doit répondre à deux critères principaux : permettre l'analyse d'une grande variété d'espèces et garantir les conditions de pyrolyse, notamment la température. Différentes études sont difficilement exploitables du fait du non-respect de ces deux critères. Par exemple, c'est le cas de Gardner et McNeill [74] qui montrent tout de même que les produits majoritaires sont le HCl et l'éthylène à basse température (<400°C) et le méthane et l'éthylène au-dessus de 400°C.

L'utilisation d'un lit fluidisé avec une introduction continue d'échantillon est un bon moyen pour obtenir une quantité suffisante de produit de pyrolyse et avoir une température homogène de l'échantillon. Kaminsky et al. [75] utilisent un lit fluidisé avec un débit d'introduction de 3kg.h⁻¹ à une température de 593°C. La composition des produits de pyrolyse du polychloroprène est complexe. Il y a notamment une quantité importante de cycles aromatiques et poly-aromatiques. La Figure 53 présente la fraction massique des produits de la pyrolyse (masse du produit / masse de polychloroprène initiale). En plus de ces composés, Kaminsky obtient 40% de char, de l'eau, et quelques composés non identifiés. L'oxygène est supposé être apporté par les additifs présents initialement dans l'échantillon.

La présence d'aromatiques chlorés et notamment de poly-chlorobiphenyls peut faire craindre la production de polychlorodibenzenodioxines (communément appelés dioxines) nocifs.

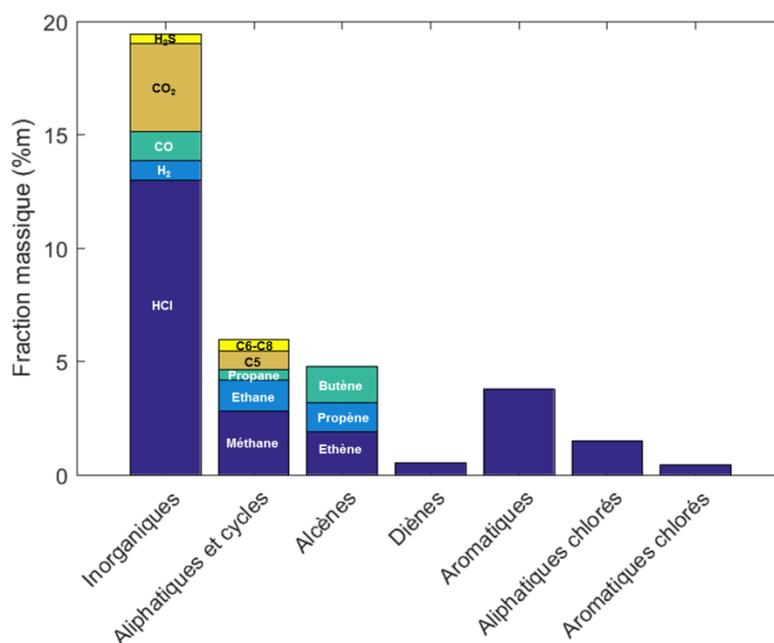


Figure 53 : Composition des produits de pyrolyses mesurée par Kaminsky

2.3.2.2 Mécanisme de dégradation

La dégradation thermique du polychloroprène se déroule en deux principales étapes [76]. La déshydrochloration entre 357°C et 365°C, puis la dégradation de la chaîne carbonée entre 400°C et 550°C. Il est le plus souvent considéré que le mécanisme de déshydrochloration est moléculaire et non radicalaire comme c'est le cas pour le PVC [77].

- déshydrochloration

Dick et al. [76] mesurent le ratio Cl/C en fonction de la température de dégradation. Cette étude montre que la déshydrochloration apparaît en premier [76]. Kameda et al. [78], observent par thermogravimétrie deux pics de perte de masse lors de la production de HCl : un premier de faible amplitude entre 150°C et 290°C avec une production de HCl et un autre plus important entre 290°C et 380°C. Ce deuxième pic voit en plus du HCl la production, notamment, du monomère et du dimère. La déshydrochloration se déroule donc en deux sous étapes.

Les différents isomères ne présentent pas tous la même stabilité. Il y a d'abord isomérisation des isomères 1.2 à des températures faibles (<150°C) [78] (Figure 54). Les isomères 1.2 isomérisés sont moins stables et perdent leur chlore à plus basse température que les isomères 3.4 et 1.4 (Tableau 7). C'est ce qui explique que la déshydrochloration se fasse en deux pics de perte de masse.

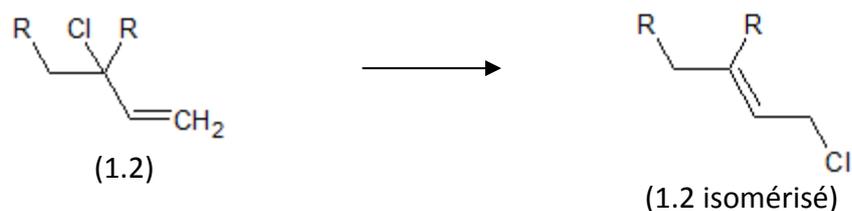


Figure 54 : Isomérisation de l'isomère 1.2

- Dégradation de la chaîne carbonée

Les mécanismes sont complexes et ne font pas l'unanimité. C'est au cours de cette étape que sont majoritairement produits les composés aromatiques (chlorobenzène, xylène, naphatlène) puis les poly-aromatiques [78].

2.3.2.3 Inhibition des radicaux par le Cl

Les réactions de combustion font intervenir des radicaux énergétiques : majoritairement H* et OH*. Les halogènes (X) inhibent ces radicaux en créant des radicaux moins énergétiques, notamment par les réactions suivantes [70] :

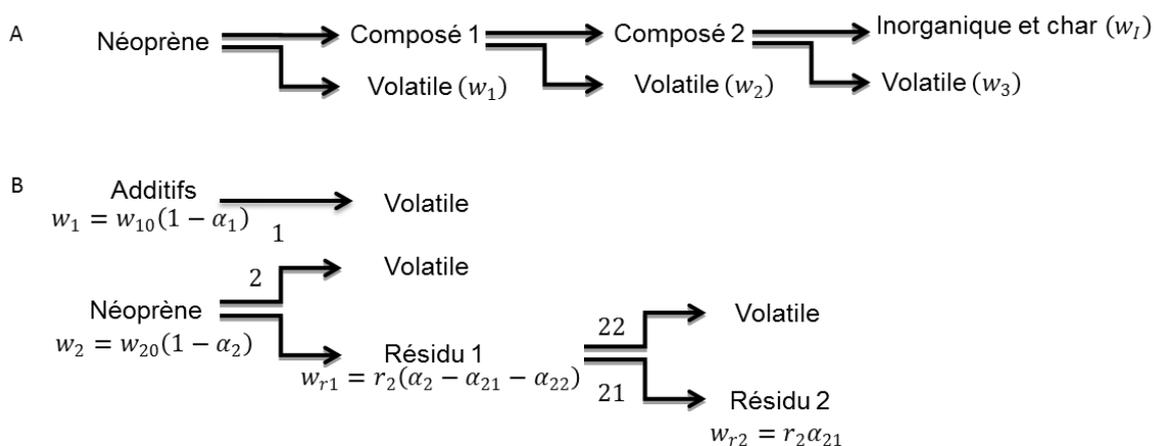


2.3.2.4 Lois cinétiques

- Sous atmosphère inerte

Des lois globales ont été développées pour la dégradation thermique sous atmosphère inerte (pyrolyse) du néoprène. Elles sont le plus souvent élaborées à partir de résultats obtenus à l'aide de mesures ATG de la pyrolyse de polychloroprène contenant une faible quantité d'adjuvant et notamment une faible charge minérale. Caballero et al. [79] proposent une loi cinétique en trois étapes successives (Figure 55 A). Ils font donc l'hypothèse que la vitesse de montée en température n'a pas d'influence sur les mécanismes de dégradation. La première perte de masse qui apparaît à des températures faibles de l'ordre de 200°C provient d'après Caballero et al. de la dégradation des additifs (plastifiants ou stabilisants). Cependant il semble plus probable qu'il s'agisse de la première étape de déshydrochloration [76]. La deuxième perte de masse provient majoritairement de la déshydrochloration. Caballero et al. [79] trouvent une bonne corrélation entre les TG expérimentaux et modélisés pour du néoprène AD-10 produit par DuPont Dow pour des vitesses de montée en température comprises entre 5 et 80°C.min⁻¹. Soudais et al. [80] observent que les constantes déterminées par Caballero ne permettent pas de bien représenter le comportement de l'échantillon de néoprène utilisé dans leur étude. Ils déterminent donc leur propre jeu de paramètres à partir des équations utilisées par Caballero. Ils observent également qu'une augmentation de la vitesse de montée en température provoque une augmentation de la quantité de char résiduelle.

Aracil et al. [81] proposent eux aussi une loi globale en trois étapes, mais ils ont constaté expérimentalement que lors du dernier pic de perte de masse, la vitesse de réaction est dépendante de la vitesse de montée en température. Ils dissocient donc, dans la première étape, la pyrolyse des additifs et du néoprène (Figure 55 B). La loi globale est alors décrite par un système de 4 équations différentielles (Tableau 11). La Figure 56 présente les résultats du modèle pour une vitesse de montée en température de 5°C.min⁻¹.



w_i : Fraction massique

w_{i0} : Fraction massique initiale

Figure 55 : A : Modèle de pyrolyse proposé par Caballero – B : Modèle proposé par Aracil

Caballero et al [79]	Aracil et al [81]
$\frac{dw_1}{dt} = -k_1 w_1^{n_1}$	$\frac{d\alpha_1}{dt} = k_1 (1 - \alpha_1)^{n_1}$
$\frac{dw_2}{dt} = -k_3 w_3^{n_3}$	$\frac{d\alpha_2}{dt} = k_2 (1 - \alpha_2)^{n_2}$
$\frac{dw_3}{dt} = -k_3 w_3^{n_3}$	$\frac{d\alpha_{21}}{dt} = k_{21} (\alpha_2 - \alpha_{21} - \alpha_{22})^{n_{21}}$
$w_1 + w_2 + w_3 + w_I = 1$	$\frac{d\alpha_{22}}{dt} = k_{23} (\alpha_2 - \alpha_{21} - \alpha_{22})^{n_{22}}$
Avec $k_i = k_{0i} \exp\left(\frac{-Ea_i}{RT}\right)$	

Tableau 11 : Equations du modèle de pyrolyse de Caballero et d'Aracil

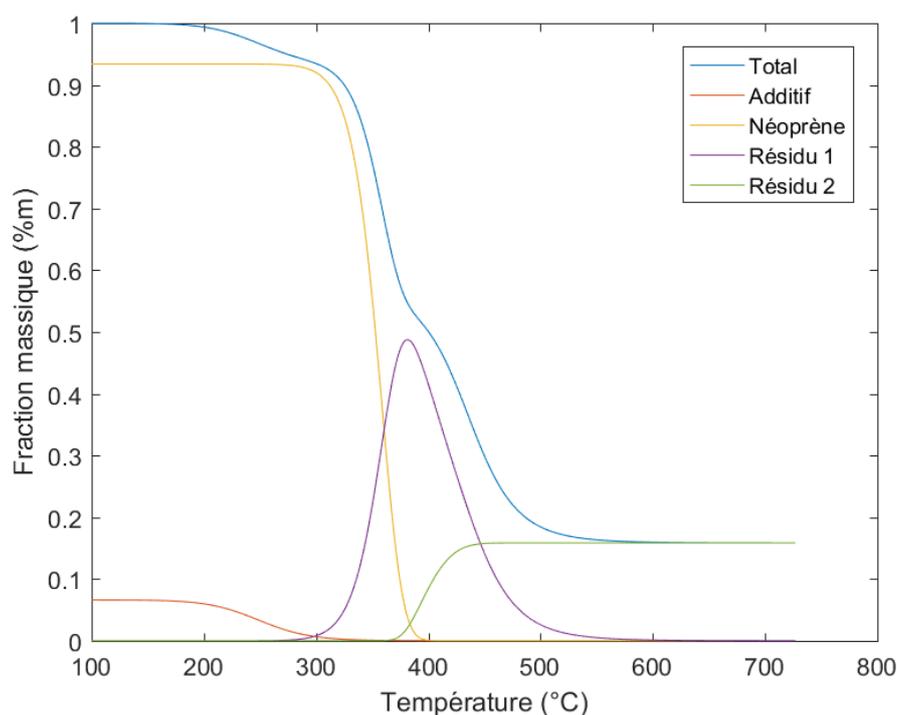


Figure 56 : Fraction massique calculée par le modèle d'Aracil et al pour une vitesse de montée en température de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

La Figure 57 compare les modèles proposés par Caballero, Soudais, Aracil et les résultats expérimentaux que nous avons obtenus avec l'échantillon de néoprène représentatif du déchet PIVIC (gant en néoprène) utilisé dans cette étude. La mesure a été effectuée avec 30mg de néoprène sur une thermobalance TAG-24 (Setaram) avec une vitesse de montée en température de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Afin de comparer plus facilement les résultats, la conversion de notre échantillon est calculée avec une masse initiale de 26.6mg. Cette valeur correspond à la masse totale (30mg) à laquelle a été retirée la masse de cendre résiduelle (3.2mg).

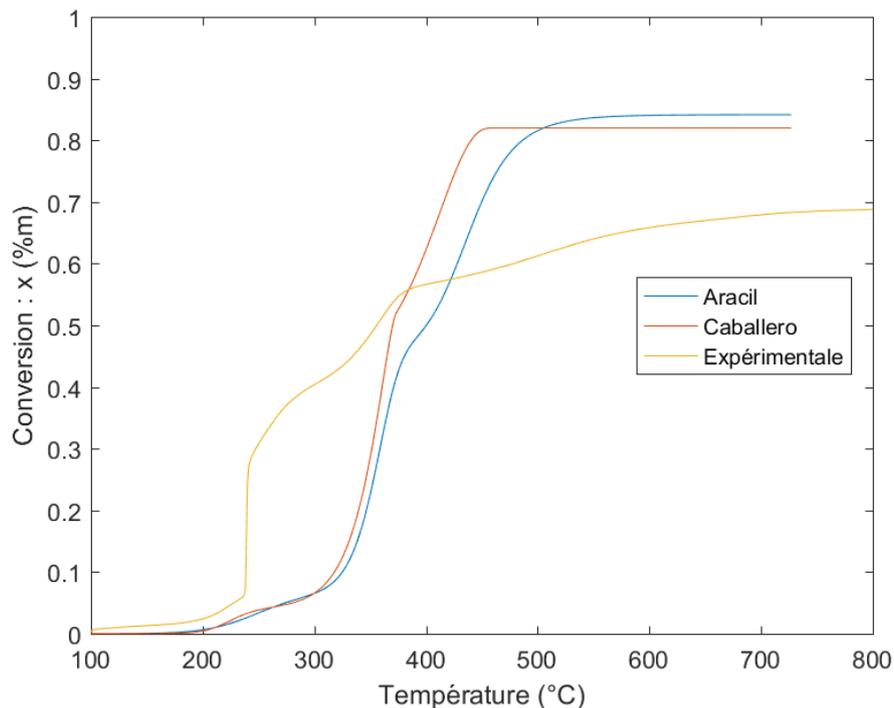
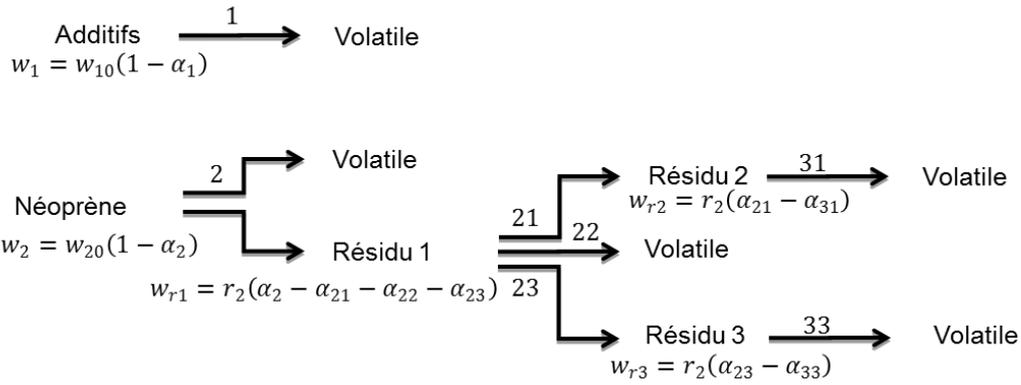


Figure 57 : Comparaison entre modèles cinétiques (d'Aracil et al. et de Caballero et al.) et la mesure effectuée sur les gants en néoprène pour une vitesse de montée en température de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Il y a une faible différence entre les TG calculés par les modèles d'Aracil et al. et de Caballero et al. Le petit écart entre les deux courbes peut s'expliquer par le fait que les deux études ne sont pas menées avec le même échantillon de néoprène ainsi que par des conditions opératoires différentes. Les lois cinétiques d'Aracil et de Caballero ne représentent pas le comportement du néoprène utilisé dans notre étude. La déshydrochloration apparaît à une température beaucoup plus basse dans notre mesure. Aracil et al. et Caballero et al. utilisent pour leur essai un néoprène non vulcanisé globalement exempt d'additifs. L'analyse élémentaire montre que l'échantillon de néoprène que nous utilisons présente un taux supérieur à 2.2% en masse de zinc. Il est possible de supposer que le Zn soit sous forme de ZnO. Or, il a été montré que le ZnO accélère la réaction de déshydrochloration et diminue la température à laquelle la réaction se produit [82] [83].

- Sous atmosphère oxydante

Sous atmosphère oxydante, il y a une étape de dégradation supplémentaire qu'il n'y a pas lors de la pyrolyse. Il s'agit de l'oxydation des résidus carbonneux. Aracil et al. [81] observent que le troisième pic de perte de masse apparaît plutôt lors d'une mesure sous atmosphère oxydante. Ils proposent une modification de son modèle de pyrolyse pour être utilisé en milieu oxydant (Figure 58 et Tableau 12). Il tient notamment compte de la pression partielle en O_2 .



w_i : Fraction massique

w_{i0} : Fraction massique initiale

Figure 58 : Modèle de combustion proposé par Aracil et al.

$\frac{d\alpha_1}{dt} = k_1(1 - \alpha_1)^{n_1}$	$\frac{d\alpha_{23}}{dt} = k_{32}(\alpha_2 - \alpha_{21} - \alpha_{22} - \alpha_{23})^{n_{23}}$
$\frac{d\alpha_2}{dt} = k_2(1 - \alpha_2)^{n_2}$	$\frac{d\alpha_{23}}{dt} = k_{32}(\alpha_2 - \alpha_{21} - \alpha_{22} - \alpha_{23})^{n_{23}}$
$\frac{d\alpha_{21}}{dt} = k_{21}(\alpha_2 - \alpha_{21} - \alpha_{22} - \alpha_{23})^{n_{21}}$	$\frac{d\alpha_{31}}{dt} = k_{31}P_{O_2}^{b_3}(\alpha_{21} - \alpha_{31})^{n_{31}}$
$\frac{d\alpha_{22}}{dt} = k_{22}(\alpha_2 - \alpha_{21} - \alpha_{22} - \alpha_{23})^{n_{22}}$	$\frac{d\alpha_{33}}{dt} = k_{33}P_{O_2}^{b_3}(\alpha_{23} - \alpha_{33})^{n_{33}}$
Avec $k_i = k_{0i} \exp\left(\frac{-Ea_i}{RT}\right)$	

Tableau 12 : Equations du modèle de combustion d'Aracil et al.

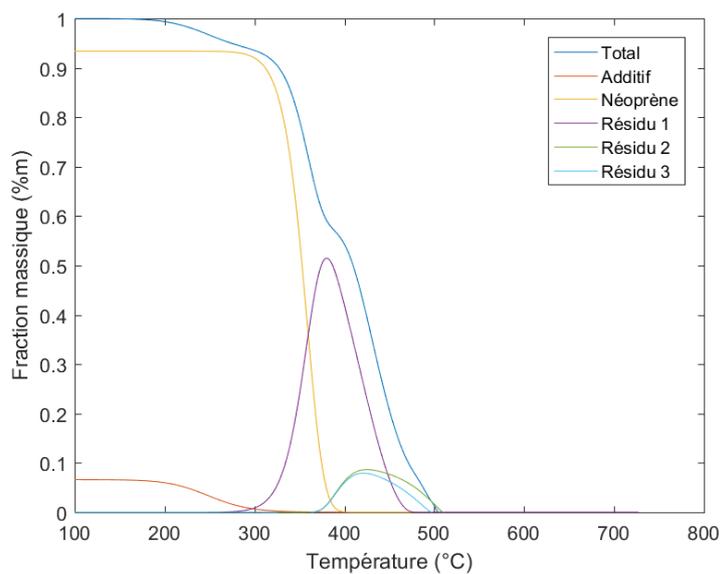


Figure 59 : Fraction massique calculée par le modèle d'Aracil pour une vitesse de montée en température de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

2.4 CONTENANT

Au paragraphe 2.1.1, il a été rappelé que la dégradation thermique des composés organiques résultait du couplage entre des réactions de pyrolyse du polymère et de combustion des composés volatils dans la phase gazeuse. Entre la phase gazeuse et la phase condensée, il y a un contenant. Ce contenant modifie les conditions de couplage. Dans les précédentes parties, le comportement de la phase gazeuse et de la phase condensée ont été présentées. Afin d'être complet il reste à étudier le comportement du contenant.

Dans le cadre du projet PIVIC, deux solutions peuvent être envisagées :

- Garder, lors de la combustion, le fût qui contient le colis. Préalablement ouvert pour permettre l'échappement des gaz, le fût serait fondu après l'étape de traitement thermique des organiques. Cette solution présente l'avantage de traiter le fût bien qu'il soit peu ou pas contaminé.
- Sortir le colis du fût avant son introduction dans PIVIC. Les organiques pourraient alors être mis dans un tissu en fibre de verre afin d'assurer le ménagement de la combustion tout en permettant le maintien du déchet.

L'étude présentée dans ce document a été réalisée sur des colis miniaturisés de deux manières distinctes :

- par des creusets en céramique qui représentent la première option où le fût est conservé en étant ouvert pour le traitement
- par des sacs en fibre de verre qui représentent la seconde option où les déchets sont transvasés.

Bien que les fûts de déchet PIVIC soient métalliques nous avons choisi de réaliser l'étude avec des creusets en céramique pour limiter la corrosion et donc pouvoir réutiliser le contenant. La céramique présente une conductivité thermique et une capacité calorifique volumique du même ordre de grandeur que l'acier ce qui permet d'obtenir des résultats comparables.

2.4.1 Creuset en céramique

Les données nécessaires à l'étude sont des données fournisseur. Il n'y a donc pas d'étude réalisée sur les creusets. Les propriétés utilisées pour la modélisation sont présentées en annexe.

2.4.2 Sac en fibre de verre

2.4.2.1 Caractéristiques d'un tissu

Nous réalisons ici une rapide revue des caractéristiques d'un tissu à travers le matériau qui le constitue et la manière dont il est tissé.

- Le matériau

Un tissu peut être confectionné à partir de différents matériaux qui peuvent être organiques ou inorganiques. Au vu des températures élevées, les matériaux organiques sont

inimaginables. Le tissu est destiné à être incorporé au bain de verre. Afin de faciliter ce mélange, nous nous intéresserons uniquement aux tissus réalisés en fibre de verre.

Il existe une grande variété de fibres de verre dépendant de leur composition. De cette composition dépendent bien évidemment les propriétés thermiques, mécaniques et chimiques des fibres ainsi que leur coût de fabrication. La fibre de verre qui domine le marché est la fibre de verre E. Il s'agit d'un alumino-borosilicate contenant peu d'oxydes de métaux alcalins.

Pour être utilisées pour fabriquer un contenant lors de la combustion des organiques, les fibres doivent avoir une bonne résistance à la température. Notre choix du type de verre est donc, à la vue des produits existants, guidé uniquement par la tenue en température. La température de Littelton est « la température correspondant à une vitesse d'allongement de $1\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ d'une fibre soumise à son propre poids » [84]. Elle permet donc d'estimer la tenue du verre à la température. Le Tableau 13 présente les températures de Littelton des principaux types de verre.

	E	D	A	C	R	S	AR	E-CR
T de Littelton	850°C	771°C	705°C	750°C	952°C	1 050°C	860°C	882°C

Tableau 13 : Température de Littelton pour différents types de fibres de verre [84]

Il apparaît donc que la fibre de verre S est celle qui convient le mieux à notre application dans laquelle la fibre sera soumise à un environnement pouvant atteindre des températures approchant $1\ 000^{\circ}\text{C}$. Une fibre de silice pure peut aussi être utilisée car elle présente elle aussi des températures d'utilisation élevées. Pour des raisons de facilité d'approvisionnement, les essais de combustion seront menés avec des tissus en fibre de silice pure.

- Le fil

Un fil simple est constitué de filaments d'un diamètre de l'ordre du micron à la dizaine de microns. Ce fil est appelé fil de base. Lors de l'assemblage, le fil de base reçoit une torsion lui donnant de la tenue et de l'élasticité. Il est possible d'assembler des fils de base ensemble pour donner un fil retors. Ces fils retors peuvent être assemblés pour donner des fils câblés.

La masse linéique des fils est appelée titre et est exprimée en Tex ($1\ \text{Tex}=1\text{g}\cdot\text{km}^{-1}$)

Le titre d'un fil retors s'écrit : nombre de fils simples x titre d'un fil simple. Ainsi un fil 2x33 correspond à un retors réalisé avec 2 fils de base de 33Tex chacun.

- Le tissu

Des fils sont entrecroisés pour donner un tissu. Les fils tissés dans le sens de la largeur sont appelés fils de trame, et les fils qui sont placés dans le sens de la longueur sont les fils de chaîne (Figure 60).

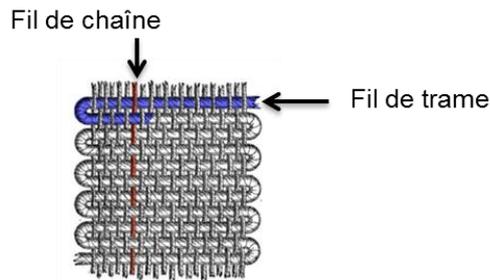


Figure 60 : Schéma d'un tissu

- Armure

Le motif de tissage est appelé armure. Il s'agit de la méthode d'entrecroisement entre les fils de trame et les fils de chaîne. Les armures les plus connues sont : le taffetas, le satin, le sergé et le chevron.

- Densité

La densité correspond au nombre de fils par unité de surface.

2.4.2.2 Perméabilité

La capacité du tissu à laisser sortir les gaz de pyrolyse et/ou rentrer l'oxygène est un facteur à étudier pour comprendre le fonctionnement du procédé. La perméabilité est donc un paramètre d'importance à étudier. Aussi, nous souhaitons déterminer l'influence des caractéristiques présentées précédemment sur la perméabilité du matériau. L'objectif de l'étude est de déterminer les paramètres les plus influents sur la perméabilité. Elle n'a pas pour but de quantifier les effets.

Une étude paramétrique sur la perméabilité est réalisée. L'effet du type de verre, le titrage, la densité et le type d'armure sont étudiés. Le Tableau 14 présente les échantillons utilisés pour cette étude.

	Verre	Titrage	densité	armure
échantillon 1	S2	2x33Tex	100%	Taffetas
échantillon 2	Silice	2x33Tex	100%	Taffetas
échantillon 3	S2	2x33Tex	100%	Chevron
échantillon 4	S2	2x33Tex	100%	sergé
échantillon 5	S2	2x33Tex	70%	Taffetas
échantillon 6	S2	2x66Tex	100%	Taffetas
échantillon 8	S2	66Tex	100%	Taffetas
échantillon 9	S2	2x33Tex	114%	Taffetas

Tableau 14 : Tissus utilisés pour l'étude paramétrique de la perméabilité

L'échantillon 1 est le tissu référence. Une seule propriété est changée pour chaque échantillon par rapport à la référence. Cette propriété est marquée en gras dans le Tableau 14.

La densité à 100% correspond à 15 fils de chaîne/cm et à 8.5x2 fils de trame/cm, ce qui correspond à 32 fils/cm². Pour la densité à 70%, il y a 22.5 fils/cm² et pour 114% : 36.4 fils/cm².

Dans cette étude, nous cherchons à qualifier la capacité du tissu à laisser passer les gaz.

La loi Darcy-Forchheimer (41) est une relation entre la ΔP et le débit qui permet de décrire des écoulements avec un nombre de Reynolds plus important que ne le permet la loi de Darcy simple. Cette relation n'est vérifiée que pour un écoulement incompressible et isotherme.

$$\frac{\partial P}{\partial z} = -\frac{\mu}{A}q - \frac{\rho}{B}q^2 \quad (41)$$

Soit en discrétisant

$$\frac{\Delta P}{e} = -\frac{\mu}{A}q - \frac{\rho}{B}q^2 \quad (42)$$

Comme il est difficile de mesurer l'épaisseur d'un tissu nous notons $K_1 = \frac{A}{e}$ et $K_2 = \frac{B}{e}$. Ainsi l'expression utilisée dans cette étude sera la relation (43).

$$\Delta P = -\frac{\mu}{K_1}q - \frac{\rho}{K_2}q^2 \quad (43)$$

Afin de déterminer les paramètres K_1 et K_2 , propres à chaque tissu, il est nécessaire de réaliser une mesure de pression en amont et en aval d'un tissu traversé par un flux connu de gaz. Pour ce faire, un perméamètre a été conçu. Il est présenté sur la Figure 61. De l'air comprimé est introduit en bas d'un tube par l'intermédiaire d'un diffuseur. Le tube est long pour permettre une stabilisation de l'écoulement au niveau du tissu placé en haut du tube. Afin de garantir que tout le flux de gaz passe à travers le tissu, celui-ci est comprimé par un joint torique en haut du montage. La pression est mesurée en amont et en aval (pression atmosphérique) du tissu. L'étude est réalisée pour un débit maximal de 210L.min⁻¹ ou une ΔP maximale de 1020mmCE.

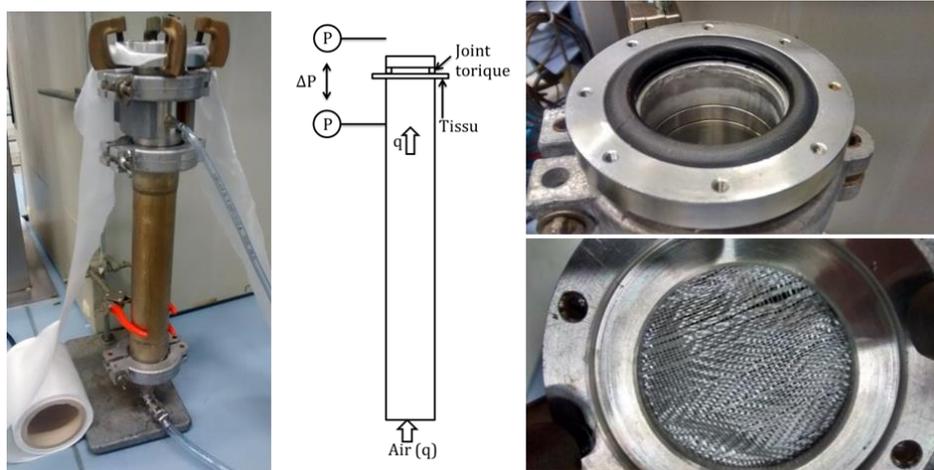


Figure 61 : Perméamètre

Pour chaque échantillon, le débit, initialement nul est monté par palier. A chaque palier les valeurs de débit et de pression sont relevées. Lorsque la pression maximale ou le débit maximal est atteint, le débit est abaissé afin d'observer la présence éventuelle d'une hystérésis. La mesure est répétée au moins sur 4 parties du ruban pour chaque tissu. En effet le tissage n'est pas toujours régulier comme il est possible de le constater sur la photo du tissu sur la Figure 61. Il convient alors de répéter les mesures sur un même tissu. Les résultats obtenus pour l'échantillon de référence sont présentés sur la Figure 62.

Certains essais présentent une hystérésis (Figure 63). Lors d'une remontée en débit les courbes de descente et de remontée se superposent. Nous supposons que cet effet est dû à une mise en place des fibres lors de l'augmentation du débit. L'effet est assez faible en comparaison des différences qu'il y a entre les différents échantillons.

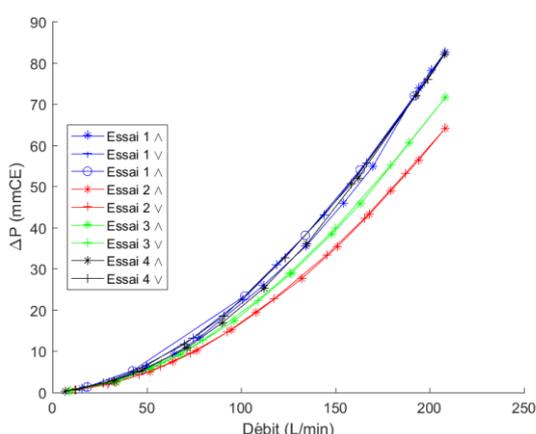


Figure 62 : Résultat de perméamétrie de l'échantillon 1 (référence)
 (^ : augmentation du débit, v : diminution du débit)

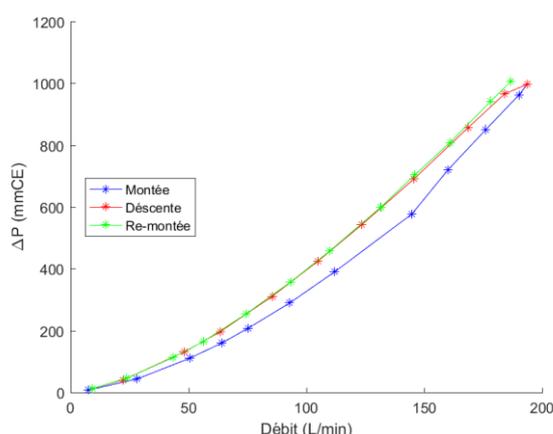
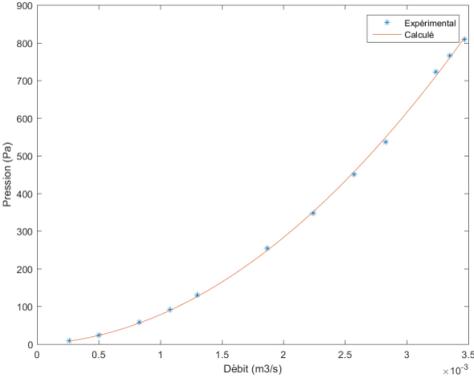


Figure 63 : Hystérésis lors de la mesure de l'échantillon 8

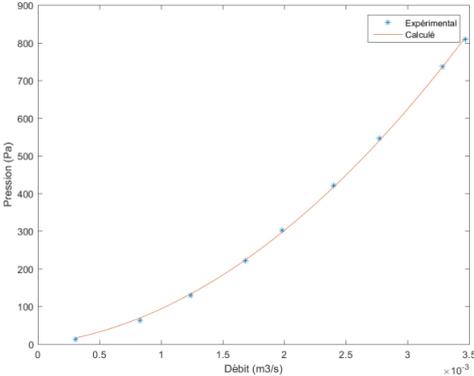
Les points ainsi obtenus sont traités avec un algorithme de minimisation du carré des écarts entre les valeurs expérimentales et les prédictions numériques afin de déterminer les constantes K_1 et K_2 pour chaque montée ou descente en débit de chaque essai. Pour

l'échantillon de référence (échantillon 1), les résultats sont présentés sur la Figure 64 et dans le Tableau 15.

Essai 1

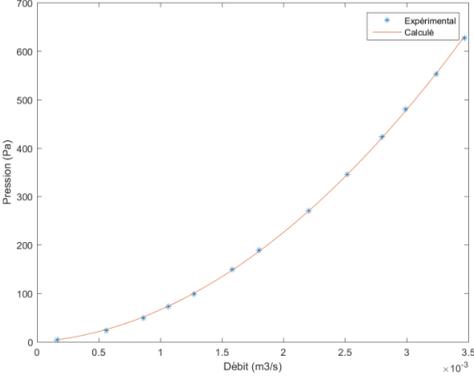


Augmentation du débit

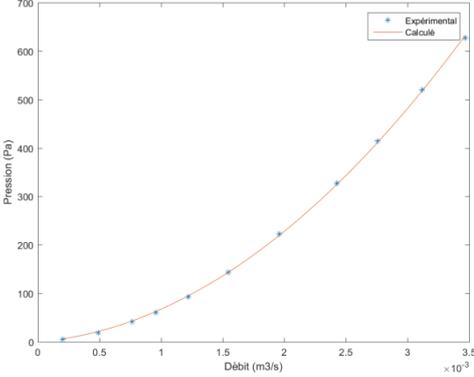


Diminution du débit

Essai 2

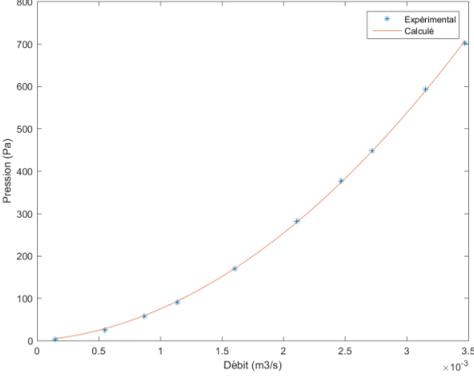


Augmentation du débit

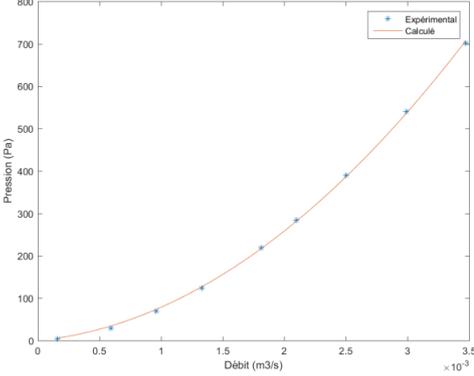


Diminution du débit

Essai 3

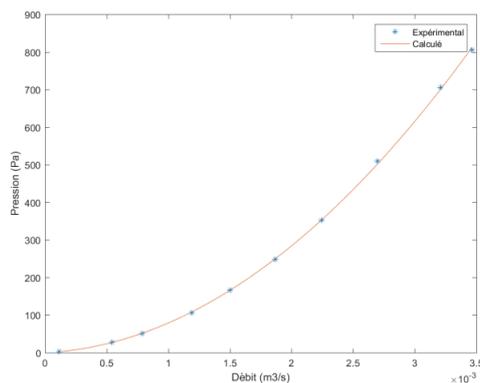


Augmentation du débit

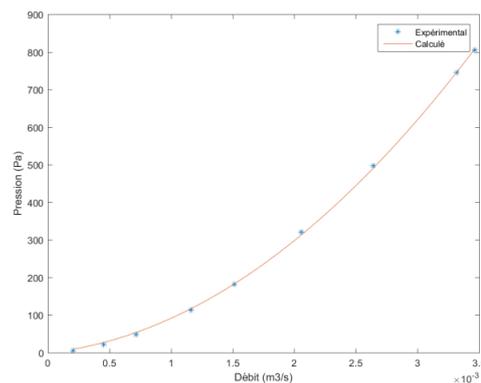


Diminution du débit

Essai 4



Augmentation du débit



Diminution du débit

Figure 64 : Détermination des constantes K_1 et K_2 de l'échantillon 1

Les constantes K_1 et K_2 du tissu sont calculées pour chaque essai à partir de la moyenne des valeurs obtenues à chaque montée et descente en débit. Il est ainsi possible de calculer un écart-type (σ) de ces valeurs. L'écart type qualifie donc la répétabilité de la mesure. La non répétabilité est due à deux effets : des effets d'hystérésis causés par la déformation du tissu ou une mauvaise qualité de tissage (maille de dimension non homogène). L'écart type est donc représentatif de la capacité du tissu à se déformer et de la qualité du tissage.

		Nombre de points	K_1	K_2	R^2
Essai 1	montée	12	$5,74 \times 10^{-07}$ m	$3,89 \times 10^{-3}$	0,9995
	descente	9	$2,34 \times 10^{-07}$ m	$4,32 \times 10^{-3}$	0,9997
	montée 2	6	$2,38 \times 10^{-07}$ m	$4,25 \times 10^{-3}$	0,9999
Essai 2	montée	13	$4,45 \times 10^{-07}$ m	$5,26 \times 10^{-3}$	0,9999
	descente	11	$4,10 \times 10^{-07}$ m	$5,30 \times 10^{-3}$	0,9998
Essai 3	montée	10	$3,87 \times 10^{-07}$ m	$4,72 \times 10^{-3}$	0,9998
	descente	9	$3,08 \times 10^{-07}$ m	$4,87 \times 10^{-3}$	0,9997
Essai 4	montée	10	$5,38 \times 10^{-07}$ m	$3,91 \times 10^{-3}$	0,9998
	descente	9	$2,54 \times 10^{-07}$ m	$4,28 \times 10^{-3}$	0,9998
moyenne		9,9	$3,77 \times 10^{-07}$ m	$4,53 \times 10^{-3}$	-
σ		2,0	$1,28 \times 10^{-07}$ m	$5,30 \times 10^{-4}$	-

Tableau 15 : Détermination des constantes K_1 et K_2 de l'échantillon 1

Le même traitement (Tableau 15), pour obtenir une moyenne et un écart type, est appliqué à l'ensemble des échantillons.

La Figure 65 présente les variations de K_1 et K_2 par rapport à l'échantillon de référence. Lorsque $\log(K/K_{ref})$ est positif cela signifie que l'échantillon est plus imperméable que l'échantillon de référence. A l'inverse lorsqu'il est négatif il est plus perméable. Il est possible

de constater que K_1 et K_2 suivent les mêmes tendances. Nous ne présenterons donc les résultats que pour K_1 .

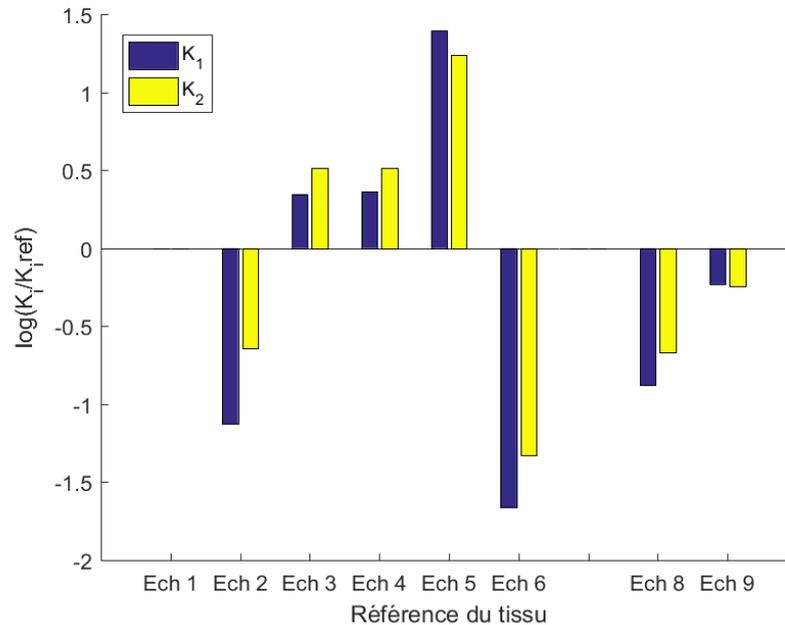


Figure 65 : Comparaison K_1 et K_2

Pour les graphiques qui suivent, le diamètre des sphères est proportionnel à l'écart type de la grandeur mesurée. Plus le diamètre est important plus les valeurs sont dispersées. Nous comparons les valeurs de K_1 obtenues pour les différents échantillons à celle obtenue pour l'échantillon de référence (échantillon 1). Le but est de déterminer les paramètres (densité, type d'armure, titrage et composition du verre) qui ont le plus d'impact sur la perméabilité du matériau.

- Effet de l'armure

L'armure semble présenter un faible effet sur la perméabilité (Figure 66). Le chevron et le sergé sont légèrement plus perméables que le taffetas. Il est possible de constater qu'ils sont plus « souples » au toucher (donc plus déformables) que du taffetas, ce qui peut expliquer cette différence.

- Effet du type de verre

Un effet important est observé (Figure 67) et difficilement explicable. Deux hypothèses sont envisageables :

- Le tissage étant moins bien réalisé sur la silice. Pour réaliser la mesure, nous avons cherché des zones plus régulières qui présentent peut-être une densité plus élevée. Cependant la dispersion de la mesure est faible, ce qui ne corrobore pas cette hypothèse

- Le tissu en silice est moins « souple » et donc moins susceptible de créer des passages préférentiels.

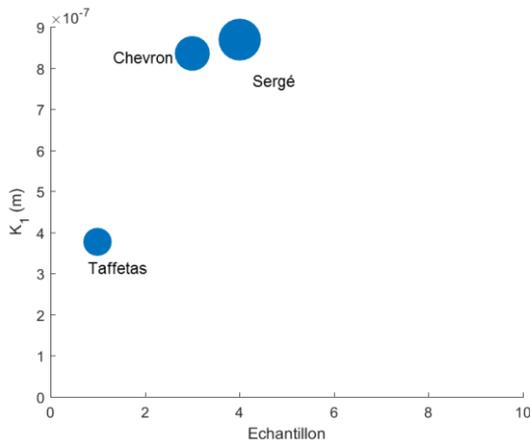


Figure 66 : Effet de l'armure

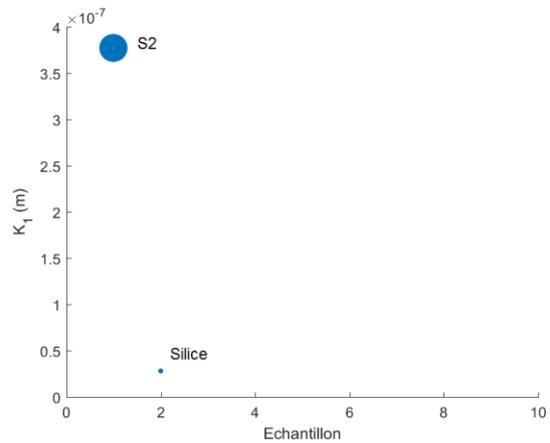


Figure 67 : Effet du type de verre

- Effet de la densité

L'effet est important (Figure 68 A) et non linéaire (Figure 68 B). Plus le tissu est dense plus la perméabilité est faible. En effet, plus il y a de fils par motif plus la résistance à l'écoulement est importante. L'écart type est plus important pour la densité la plus faible. On peut supposer que comme il y a moins de fils par unité de volume, il est plus facile de créer des passages préférentiels.

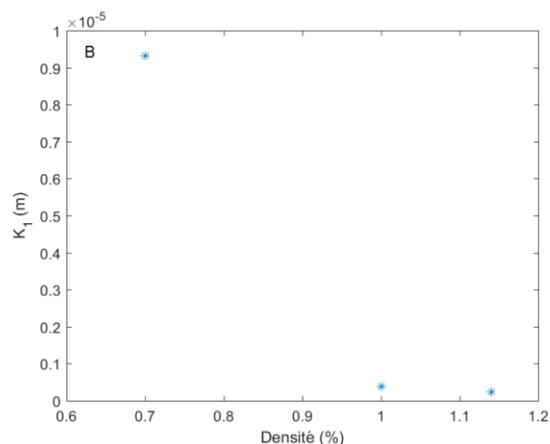
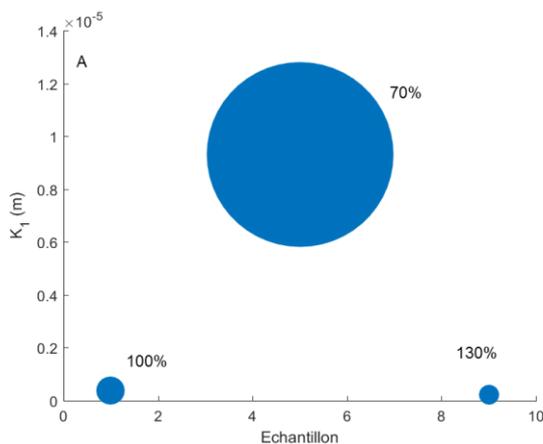


Figure 68 : Effet de la densité

Effet du titrage

Il y a deux solutions pour augmenter la masse linéique d'un fil :

- Augmenter la densité du fil de base
- Assembler plusieurs fils de base de faible masse linéique

Ainsi, un fil de 2x33Tex a la même masse linéique qu'un fil de 66Tex.

Un fil rotors de même masse linéique qu'un fil de base est plus perméable que le fil de base (Figure 69). Nous pouvons émettre deux hypothèses pour expliquer ce comportement :

- Les fils assemblés présentent en leur sein des microporosités.
- Les fils assemblés sont plus « souples » que les fils de base.

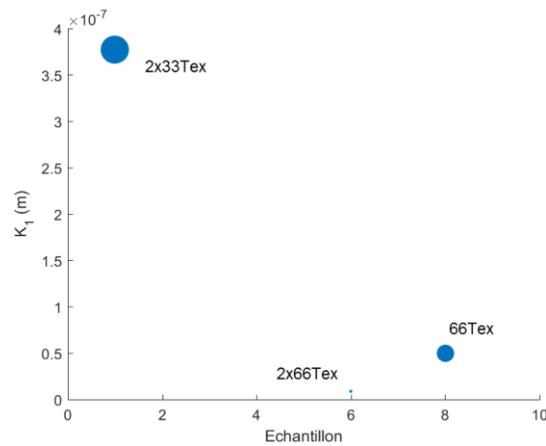


Figure 69 : Effet du titrage

Les variations de débit de gaz utilisés dans cette étude n'induisent qu'une faible variation de ΔP . Cela s'explique par la faible épaisseur des tissus. Les résultats expérimentaux de la dégradation thermique du polyéthylène et du néoprène présentés dans le chapitre 5, montrent que les débits de gaz de pyrolyse sont du même ordre de grandeur que ceux utilisés pour la mesure de la perméabilité présentée ici. Cela laisse présager que la perméabilité du tissu ne sera pas un critère important dans le choix du contenant le plus adapté au procédé PIVIC.

Conclusion

La dégradation thermique d'un polymère résulte du couplage des réactions de pyrolyse dans la phase condensée (liquide ou solide) et de combustion dans la phase gazeuse. Entre les deux, le contenant peut jouer un rôle important dans le transfert de matière et de chaleur.

Les processus physicochimiques prenant place en phase gazeuse et en phase condensée sont dépendants du polymère étudié. Des études bibliographiques et expérimentales ont été menées sur deux polymères afin de comprendre leur comportement lors de leur dégradation thermique.

- Le polyéthylène se pyrolyse majoritairement suivant une rupture statistique, produisant des alcanes, des alcènes et en plus faible mesure des diènes et quelques aromatiques. Les propriétés physiques du PE (C_p , densité et viscosité) dépendent de la température et sont donc modifiées lors de sa dégradation. En outre, la viscosité du PE varie en fonction de sa masse molaire moyenne et donc de son état de dégradation. Enfin la cinétique chimique de pyrolyse étant dépendante des caractéristiques du polyéthylène étudié, les constantes cinétiques de pyrolyse du PE utilisé dans cette étude ont été déterminées ($k=2.8 \cdot 10^{14} \text{s}^{-1}$, $E_a=236 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $n=0.6$) pour une loi cinétique en une seule étape.
- L'analyse élémentaire effectuée sur le gant en néoprène représentatif des déchets PIVIC, montre qu'environ 20% en masse de l'échantillon n'est pas composé de carbone, de chlore ou d'hydrogène. Une quantité importante d'éléments inorganiques est ajoutée au polychloroprène lors de la formulation du néoprène. Il y a notamment du zinc susceptible de produire du chlorure de zinc, un composé corrosif, lors de l'incinération du néoprène. Cette charge inorganique constituera après l'incinération les cendres qui seront vitrifiées ainsi que les poussières qui devront être filtrées dans les fumées. La pyrolyse du néoprène prend place en deux principales étapes : la déshydrochlorination et la dégradation de la chaîne carbonée.

Le contenant étant susceptible de modifier les transferts de chaleur et de masse entre les deux phases, l'influence du type de contenant sera étudiée dans ce travail. Deux catégories de contenant seront utilisées : les creusets et les sacs en fibres de verre. Une étude a été menée pour quantifier la perméabilité des fibres de verre en fonction des critères de tissage.

Afin de pouvoir étudier le processus de dégradation thermique du polyéthylène et du néoprène sous atmosphère oxydante, un dispositif d'analyse thermogravimétrique gros volume a été conçu. Le chapitre 3 présente la conception et l'optimisation de ce dispositif expérimental.

CHAPITRE 3

DEVELOPPEMENT D'UN DISPOSITIF D'ANALYSE THERMIQUE GROS VOLUME

Notations utilisées dans le chapitre 3	100
Abréviations utilisées dans le chapitre 3	100
3.1 Etat de l'art des ATG gros volume	101
3.1.1 Analyse thermique	101
3.1.2 L'analyse thermogravimétrique	101
3.1.3 L'analyse thermogravimétrique gros volume	102
3.2 Description de DANTE	104
3.3 Mise au point et qualification de l'ATG	106
3.3.1 Correction des erreurs de mesure de masse	106
3.3.2 Bruit sur la mesure de masse	110
3.4 Validation.....	111
3.4.1 Résultats théoriques	111
3.4.2 Régulation de la température	112
3.4.3 Température de l'échantillon.....	113
3.4.4 Comparaison des TG-DTG obtenues avec des échantillons de 30mg et 30g...	114
3.4.5 Effet de la masse d'échantillon	115
3.4.6 Effet de la vitesse de montée en température	117

Résumé

Après une rapide étude bibliographique sur les thermobalances gros volume, ce chapitre présente le développement d'une macro-ATG : DANTE (Dispositif D'ANalyse Thermique Expérimentale). Les corrections des erreurs de mesure et l'étude visant à améliorer la précision et la reproductibilité des résultats obtenus sont également présentées. Il est montré notamment que les forces visqueuses et la température du peson ont un effet important sur la mesure de masse. Enfin les résultats de qualification obtenus pour la déshydratation du sulfate de cuivre sont présentés.

NOTATIONS UTILISEES DANS LE CHAPITRE 3

\vec{F} : Force volumique (m.s^{-2}) (ou N.kg^{-1})

F_c : Force visqueuse appliquée (kg.m.s^{-2}) (ou N)

F_c : Force visqueuse appliquée à la canne (kg.m.s^{-2}) (ou N)

F_d : Pression dynamique (kg.m.s^{-2}) (ou N)

g : Champ de pesanteur (m.s^{-2})

k : Vitesse de montée en température ($^{\circ}\text{C.min}^{-1}$)

K : Constante

M : Masse molaire (g.mol^{-1})

P : Pression ($\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-2}$) (ou Pa)

R : Constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ kg.m}^2.\text{mol}^{-1}.\text{K}^{-1}.\text{s}^{-2}$) (ou $\text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)

r_1 : Rayon de la canne (m)

r_2 : Rayon de la surface de passage (m)

S : Surface d'échantillon perpendiculaire à l'écoulement (m^2)

t : Temps (s)

T : Température ($^{\circ}\text{C}$ ou K)

V : Volume (m^3)

\vec{v} : Vitesse (m.s^{-1})

x : Conversion (%m)

ρ : Masse volumique (Kg.m^{-3})

τ : Tenseur de viscosité ($\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-2}$) (ou N.m^{-2})

Π : Poussée d'Archimède (kg.m.s^{-2}) (ou N)

ABREVIATIONS UTILISEES DANS LE CHAPITRE 3

ATG : Analyse ThermoGravimétrique

DANTE : Dispositif d'ANalyse Thermique Expérimental

FTIR : Fourier Transform InfraRed spectroscopy (en français : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier)

L'objectif principal de notre travail est d'optimiser la vitesse de dégradation des composés organiques qui entrent dans la composition des déchets qui devront être traités par le procédé PIVIC. Cette optimisation a pour objectif premier de limiter les pics de production de gaz afin de diminuer la taille des systèmes de traitement en aval du cœur de procédé.

Les cinétiques de dégradation de composés organiques étant facilement identifiables par le suivi de leur perte de masse en fonction du temps, il a été proposé de mettre au point une thermo balance de grosse capacité nommé DANTE (Dispositif d'ANalyse Thermique Expérimentale)

3.1 ETAT DE L'ART DES ATG GROS VOLUME

3.1.1 Analyse thermique

Par définition, une analyse thermique mesure l'évolution d'une propriété physique en fonction de la température de l'échantillon étudié. Il existe donc une variété importante d'analyses thermiques différentes. Il est possible de citer par exemple l'analyse thermodylatométrique qui mesure une déformation ou bien encore la thermosonométrie qui mesure des caractéristiques acoustiques. Dans le cadre de notre étude trois analyses thermiques peuvent apporter des informations sur le comportement des organiques lors de leur traitement thermique :

- L'analyse thermogravimétrique (ATG)
- L'analyse thermique différentielle (ATD)
- L'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)

3.1.2 L'analyse thermogravimétrique

Pour obtenir des résultats quantitativement interprétables il est nécessaire de prendre en compte un nombre important de contraintes :

- La mesure de la variation de masse doit être la plus exacte possible et ce, quelle que soit la température à laquelle est porté l'échantillon, le débit de gaz de balayage, la nature du gaz de balayage, la vitesse de perte (ou gain) de masse et la pression.
- La température de l'échantillon doit être homogène.
- La température de l'échantillon doit être mesurée précisément sans introduire ni de biais ni d'erreurs sur la mesure de la masse

L'ATG est souvent couplée avec une autre technique analytique [85], notamment :

- Une technique permettant de qualifier les évènements thermiques subis par le matériau: ATD, DSC,
- Une technique permettant de déterminer la composition chimique des gaz libérés par l'échantillon : spectrométrie de masse, chromatographie, FTIR...

3.1.3 L'analyse thermogravimétrique gros volume

Les premières « thermo-balances » commercialisées, conçues par Talabot [85], le furent pour vérifier la quantité d'eau présente dans la soie et ainsi empêcher les piqueurs d'onces de mouiller leur marchandise. Les échantillons alors utilisés étaient de plusieurs centaines de grammes. Avec le perfectionnement des balances et afin de pouvoir s'affranchir des considérations de transfert thermique et de matière, la quantité d'échantillon a été minimisée. Aujourd'hui les dispositifs d'ATG de laboratoire « classiques » sont en général conçus pour des masses inférieures au gramme. Cependant, il peut être utile d'étudier des échantillons de plus grosse masse.

Il existe une gamme de thermo-balance « gros volume » dans le commerce. Ces macro-ATG sont conçues pour des études qui nécessitent des échantillons de gros volume et notamment afin de travailler avec:

- De très faible variation de masse (étude de corrosion)
- Des échantillons non homogènes (étude de la dégradation thermique de déchets industriels)
- Des échantillons massifs (étude de la corrosion d'une pièce mécanique)

Le Tableau 16 présente une liste non exhaustive de ces ATG « gros volume ».

marque	Setaram	Shimadzu	Eltra	Linseis GmbH	Rubotherm
modèle	Ligne 96	TGA 51H	-	TGA PT1600	HT-II E 10
Masse maximale de l'échantillon	100g	10g	5g	25g	25g
Gamme de variation de masse	2 g	2g	-	2.5g	25g
Température maximale	2000°C	1500°C	1000°C	2400°C	1550°C

Tableau 16 : Macro-ATG commerciale

On peut noter la conception intéressante de l'ATG proposée par Rubotherm qui utilise une suspension magnétique permettant de délocaliser le dispositif de mesure et ainsi de travailler avec des pressions élevées et des gaz corrosifs. A notre connaissance, il s'agit de la macro ATG commerciale possédant la gamme de mesure la plus importante.

Bien que permettant l'étude d'échantillons de masses relativement importantes, ces ATG ne permettent pas de travailler avec des pertes de masses supérieures à 2-2.5g, exception faite de l'ATG de Rubotherm. Toutefois si elles sont utilisables dans de nombreuses applications notamment pour vérifier la résistance de matériaux ou de pièces mécaniques sous contrainte thermique, ou pour mesurer de très faibles variations de masse il existe des applications pour lesquelles la perte de masse mesurée doit être supérieure à 2g. Ce sont

majoritairement des travaux concernant la dégradation thermique de déchets, ou la valorisation énergétique de la biomasse qui nécessitent la conception de thermo-balances gros volume qui sont aussi souvent développées pour:

- pouvoir être couplées plus facilement à des systèmes d'analyses de gaz [86] et détecter des composés présents sous forme de traces [87]. En effet, comme nous l'avons vu pour l'étude des produits de pyrolyse du PE, une quantité importante d'échantillon est nécessaire pour produire suffisamment de gaz pour l'analyse. Le couplage de l'analyse des gaz et de l'ATG permet de suivre l'évolution des produits de dégradation en fonction de la conversion de l'échantillon.
- comparer des résultats à un modèle prenant en compte les transferts thermiques [86] et de matière [88] à l'intérieur de l'échantillon.
- pouvoir analyser des échantillons hétérogènes comme des déchets [89] [87].
- obtenir des résultats plus représentatifs des phénomènes mis en œuvre dans des transformations industrielles en prenant en compte les transferts thermiques et de matière [90] [91]. Les équipements de macro-ATG deviennent alors des mini-pilotes.

Plusieurs équipes de recherche ont ainsi mis au point leurs propres thermo-balances afin de mesurer des « macro » pertes de masse. La majorité des macro-ATG sont de type suspendu, mais il existe tout de même quelques exemples d'ATG soutenues [87] [88] [92]. Certaines thermo-balances suspendues permettent l'introduction dans un four chaud [91] [93] [94] [95]. L'enceinte du four est le plus souvent un cylindre [87] [96] [90] [93] [94] [97] [98] [99] permettant une bonne homogénéisation de la température au niveau de l'échantillon, mais elle peut aussi être un pavé [88], il s'agit alors le plus souvent d'un four à moufle modifié pour permettre de réaliser des ATG. La chauffe est généralement réalisée avec un four électrique. Il est possible de noter l'utilisation possible d'un fil de tungstène qui chauffe l'échantillon de manière radiative [99] à travers un tube en quartz, afin de minimiser les réactions dans la phase gazeuse. En plus d'une chauffe latérale des parois du four, certains auteurs préchauffent le gaz de balayage [98] [96] afin de minimiser les gradients thermiques à l'intérieur du four. Le Tableau 17 présente des macro-ATG développées par des laboratoires.

Référence	Type de balance	masse	Sujets d'étude
[97, 86]	suspension	2.5 g	Pyrolyse de biomasse (cellulose,
[89, 93]	suspension	1.5 g	Pyrolyse de déchets ménagers (plastique, cellulose...)
[94]	suspension	5 g	Torréfaction de biomasse
[95, 98]	suspension	9.3 g	Gazéification du bois
[96]	suspension	27 g	Pyrolyse et gazéification du bois
[99]	suspension	32 g	Pyrolyse de bois et de déchets agricoles
[100, 101, 102, 91, 90]	suspension	300 g	Torréfaction du bois, pyrolyse et combustion de biomasse
[103, 92]	soutenue	10g mélangé à 150g de quartz	Sol contaminé
[88]	soutenue	200 g	Pyrolyse du bois

Tableau 17 : Macro-ATG développées par des laboratoires

3.2 DESCRIPTION DE DANTE

La mesure de la masse au cours du temps permet de suivre la dégradation thermique d'un échantillon. Le LPTI (Laboratoire de Procédé Thermique Innovant) a développé DANTE [104] (Dispositif d'Analyse Thermique) (Figure 70 et Figure 71) dans l'objectif de pouvoir étudier des phénomènes de combustion sur des masses représentatives. Il s'agit d'une macro thermo-balance ayant été conçue comme un « prototype » représentatif de la configuration du procédé PIVIC (exception faite de l'aéraulique). Il est composé d'un tube cylindrique en Haynes® 214® Alloy vertical de 180 mm de diamètre et de 1500mm de long. Ce tube est chauffé par un four Nabertherm RS 170/750/13 programmable (programmeur Nabertherm B150). La température de référence pour la régulation est mesurée au centre du four contre la paroi extérieure du tube. L'ensemble est surmonté d'un sas (hauteur : 1 350mm, largeur : 570mm et profondeur : 500mm). Le système de pesage est un capteur de contrainte (HBM SP4M de capacité maximale 5kg et de résolution 0.1g). Sur ce peson est placée une canne en céramique de 1000 mm qui soutient l'échantillon. Deux (ou quatre) thermocouples de type S ou K peuvent mesurer la température de l'échantillon. Ils cheminent dans la canne qui soutient l'échantillon et sont connectés à deux (ou quatre) transpondeurs placés sur le peson qui transmettent le signal par onde. L'utilisation de transpondeurs permet d'éviter un effet de liaison des thermocouples sur la masse mesurée. Le peson est fixé sur une platine mobile qui peut monter ou descendre grâce à un moteur ; de cette manière l'échantillon peut être descendu dans le four ou remonté dans le sas. Ainsi

il peut soit être introduit dans le four froid puis subir une rampe de température imposée par le four (comme lors d'une analyse thermogravimétrique « classique »), soit être descendu instantanément dans le four porté à la température souhaitée (comme sur le procédé PIVIC). La masse, les pressions et les températures peuvent être enregistrées toutes les 0.25s, permettant l'étude de phénomènes rapides.

De l'air peut être introduit en haut du sas et de l'oxygène en haut du four. En sortie de four, le gaz peut soit être lavé par bullage dans une solution basique et filtré, soit être directement rejeté dans une sorbonne. Le système de bullage permet de séquestrer le CO₂, les chlorures et autres acides sous forme de carbonate et surtout de piéger les suies et les éventuels composés incondensables imbrûlés. La circulation du gaz est assurée par une pompe à vide. Un volume de garde permet d'éviter l'aspiration de l'eau du laveur dans le four dans le cas d'un refroidissement intempestif ou d'un évènement déprimogène intervenant dans le four.



Figure 70 : Photo de DANTE

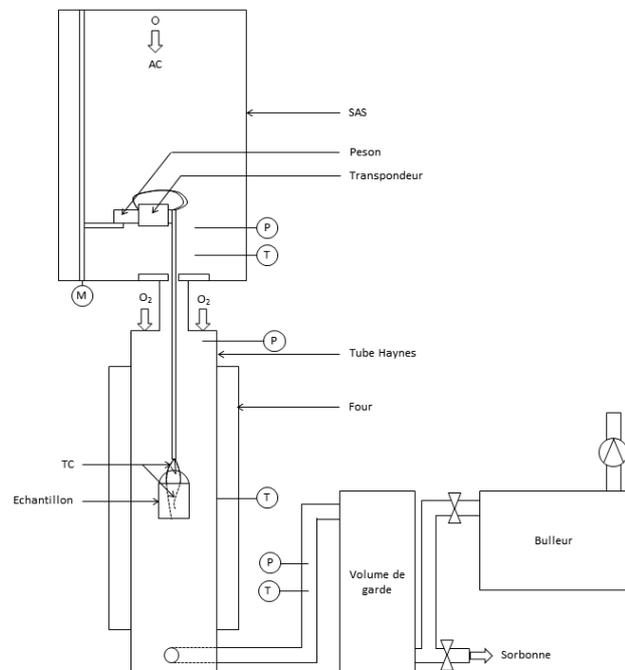


Figure 71 : Schéma de DANTE

En plus de la mesure de masse, des mesures de température sont effectuées à l'intérieur du four grâce à un faisceau de thermocouples (Figure 72). Cette mesure de température permet de localiser la zone où a lieu la combustion dans l'environnement proche de l'échantillon. Il convient d'être prudent avec l'interprétation des températures fournies par ces thermocouples. En effet, ils sont sensibles au rayonnement. La température mesurée est la température du gaz uniquement dans le cas où le milieu est opaque.

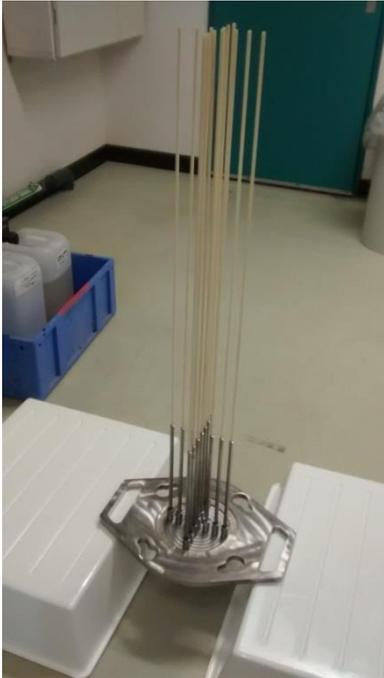


Figure 72 : Dispositif de mesure de températures des gaz à l'intérieur du four

Afin de mieux pouvoir suivre et interpréter les processus de combustion, une petite caméra a été installée dans la partie supérieure de l'équipement pour filmer la zone réactive. Des filtres optiques peuvent être utilisés afin de diminuer l'intensité lumineuse de la flamme. Une description plus précise de ces équipements est fournie en annexe.

3.3 MISE AU POINT ET QUALIFICATION DE L'ATG

Avant d'améliorer la précision et l'exactitude des mesures nous avons cherché à identifier les différentes perturbations pouvant détériorer la qualité de la mesure.

3.3.1 Correction des erreurs de mesure de masse

3.3.1.1 Erreurs liées au dispositif de mesure de masse

Le peson utilisé étant un capteur de contrainte, il mesure la déformation d'un corps d'épreuve ; il est donc très sensible au changement de température. Il peut être observé une corrélation entre la température dans le sas et la masse mesurée par le peson. La Figure 73 présente l'évolution de la mesure de la masse et de la température du sas en fonction du temps en l'absence d'échantillon. Une faible variation de la température du sas engendre une variation importante de la mesure de masse (de l'ordre de $0.2g.^{\circ}C^{-1}$). Il est difficile d'obtenir une corrélation entre la masse mesurée et la température du sas du fait de l'inertie thermique du peson. Il faut donc minimiser les variations de température du sas au cours de la mesure. Plusieurs moyens sont mis en œuvre pour empêcher la transmission de la chaleur en provenance du four. Afin de supprimer la chauffe par convection, un balayage d'air comprimé du sas vers le four d'au moins 50NL/min est mis en place afin d'obtenir une

isolation dynamique et éviter la chauffe du sas par convection naturelle. Pour éviter la chauffe par rayonnement, il y a un rétrécissement du tube en dessous du sas (tube de 9cm de diamètre). De plus un bloc isolant (Figure 74) fait office de barrière au rayonnement et à la convection naturelle. Enfin pour éviter la chauffe par conduction dans le tube, le tube sous le sas est séparé du four par un isolant et est soufflé par de l'air à l'extérieur. Moyennant ces différents moyens mis en œuvre, la température du sas varie peu sous l'effet de la chauffe du four.

Pour les mesures de longue durée, les variations de la température du local peuvent également avoir un effet non négligeable (jusqu'à 5°C sur la journée). Pour des mesures de courte durée (quelques minutes) cet effet est très faible et sera considéré comme négligeable.

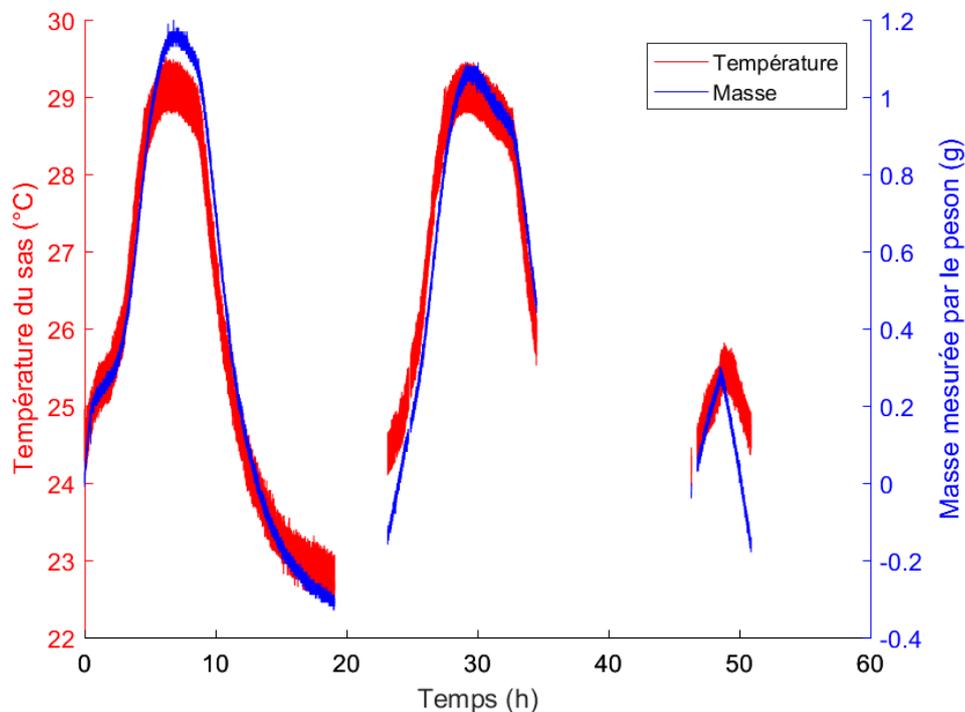


Figure 73 : Température du sas et masse mesurée au cours d'un essai à blanc

3.3.1.2 Erreurs dues à des forces s'ajoutant au poids

- Force visqueuse

L'effet le plus important est celui de l'écoulement visqueux. Afin de minimiser les transferts de matière et thermiques du four vers le sas, un bloc isolant (Figure 74) réduit la section de passage du gaz de balayage (section de passage : 2.4cm² à comparer à la surface de passage dans le tube de transition de 9cm de diamètre soit 63.6cm² de surface correspondante). Ce rétrécissement induit une perte de charge non négligeable. L'effet de l'écoulement visqueux lorsque la pression dans le four est maintenue entre -5mmCE et 40mmCE est présenté sur la Figure 75 (points rouges). La mesure est réalisée en l'absence de creuset. La ΔP est la différence de pression entre le sas et le four. Elle varie en fonction du débit de gaz.



Figure 74 : Bloc isolant coulissant

La force de viscosité peut être estimée par calcul en appliquant le théorème de l'énergie cinétique sur le volume de gaz contenu entre la canne et le bloc isolant (44).

$$1/2 \times \rho d\vec{v}^2/dt = \rho\vec{v} \cdot \vec{F} - \vec{v} \cdot \vec{\nabla}P + \vec{v} \cdot \vec{\nabla}\tau \quad (44)$$

En considérant le régime stationnaire, l'écoulement unidirectionnel et les forces volumiques négligeables, la force de viscosité s'exprime par la relation (45).

$$F = -\Delta P \times \pi(r_2^2 - r_1^2) \quad (45)$$

Cette force s'applique à la fois sur la canne et sur le bloc isolant. La force visqueuse appliquée à la canne F_c s'exprime donc par l'expression (46).

$$F_c = K \times F \quad (46)$$

Avec K un facteur géométrique.

Une bonne corrélation avec les résultats expérimentaux (Figure 75 points rouges) est obtenue en prenant l'expression de K suivante (Figure 75 courbe bleue).

$$K = \frac{r_1^2}{(r_2^2 - r_1^2)} + \frac{1}{2 \ln(r_2/r_1)} \quad (47)$$

Cette expression de K est obtenue en considérant l'écoulement comme un écoulement de Poiseuille.

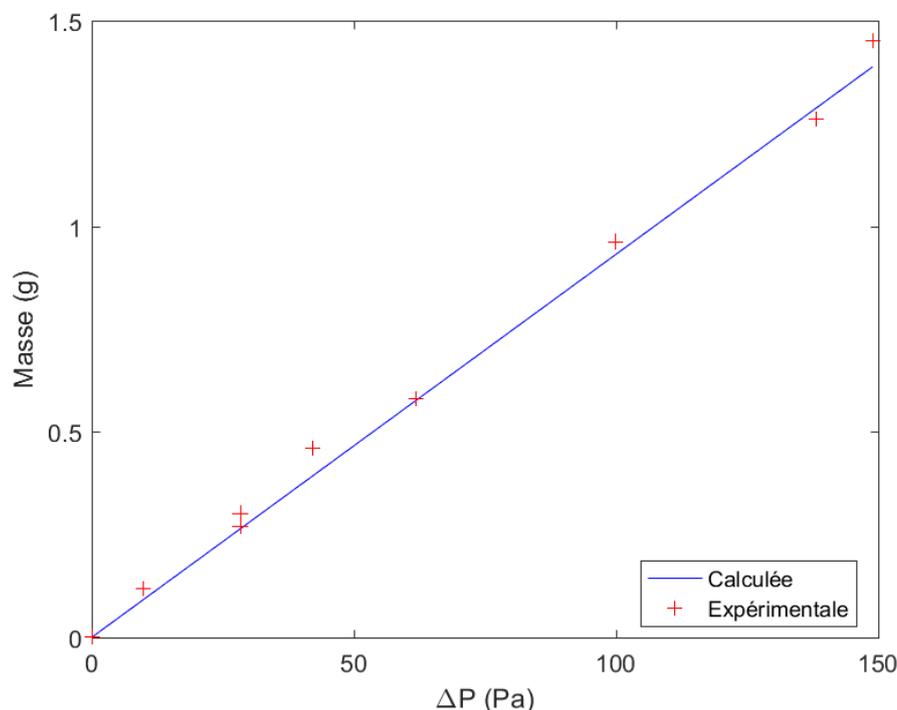


Figure 75 : Effet de la force visqueuse

Nous avons donc montré par calcul et expérimentalement que l'effet est linéaire en fonction de la ΔP . Il est nécessaire d'éliminer cet effet par calcul. Il y a une bonne corrélation entre les valeurs expérimentales et calculées. Les relations (46) et (47) peuvent donc être utilisées afin de corriger la valeur de la masse en fonction de la ΔP (Figure 75). Ou plus simplement, si le débit de gaz dans le sas ne varie pas en cours de mesure, une tare peut être effectuée lorsque l'échantillon est en position dans le four.

- Poussée d'Archimède

En considérant que les gaz se comportent comme des gaz parfaits, la poussée d'Archimède s'exprime par :

$$\Pi = \rho V g = \frac{MP}{RT} V g \quad (48)$$

La variation de la température, de la pression ou de la composition du gaz, peut donc modifier la valeur de la poussée d'Archimède. Le four contient très majoritairement de l'air enrichi ($M=29\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), la pression est constante et proche de la pression atmosphérique. Le plus gros creuset utilisé dans cette étude présente un volume de 120mL. Soit, lorsqu'il est rempli, pour une mesure entre 20°C et 500°C, la diminution de la poussée d'Archimède

mène à une augmentation de la masse pesée de $\frac{MP}{R} Vg \left(\frac{1}{T_{20^{\circ}\text{C}}} - \frac{1}{T_{500^{\circ}\text{C}}} \right) = 88\text{mg}$. L'effet de la poussée d'Archimède peut être corrigé par un blanc. Néanmoins, compte tenu de la précision du peson utilisé (0.1g), l'effet de la poussée d'Archimède est négligé.

- Pression dynamique

Si l'on considère l'écoulement piston sans recirculation cette force peut s'écrire :

$$F_d = \frac{\rho v^2 S}{2} \tag{49}$$

Pour un débit de $200\text{NL}\cdot\text{min}^{-1}$ à 600°C , soit une vitesse d'écoulement de $v = 0.42\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, la force est donc inférieure à $6.23 \cdot 10^{-5}\text{N}$, ce qui correspond, en prenant $9.81\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$ comme valeur du champ de pesanteur, à une augmentation de la masse de 6.36mg . Cet effet est donc négligeable dans les conditions expérimentales utilisées.

3.3.2 Bruit sur la mesure de masse

Comme nous l'avons montré plus haut, la ΔP entre le sas et le four au niveau du bloc isolant est associée à une force de viscosité qui est mesurée par le peson. Ainsi la présence de bruit sur la ΔP induit un bruit sur la mesure de masse (Figure 76). Il a été détecté que la principale source de bruit sur la mesure de masse provient du bruit sur la ΔP générée par le bullage dans le laveur. En effet, comme cela est présenté dans la Figure 76, le « by pass » du bulleur limite la bande de bruit d'environ 2/3.

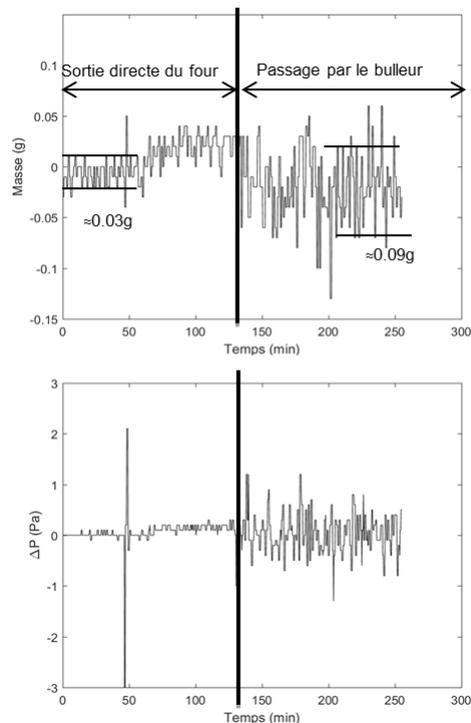


Figure 76 : Bruit sur la ΔP et sur la mesure de masse (les courbes sont recentrées sur 0)

3.4 VALIDATION

Afin de qualifier les performances de DANTE, une étude thermogravimétrique de la déshydratation du $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ qui est un composé dont le comportement thermique est bien connu [105] [106] a été effectuée. Cette étude est menée parallèlement sur DANTE et sur une thermo-balance commerciale TAG-24 à titre de comparaison.

3.4.1 Résultats théoriques

Il est généralement accepté que la décomposition du sulfate de cuivre penta-hydraté se fasse en 3 étapes [105] :



Les amplitudes des pics de pertes de masse sont donc bien définies. Les deux pics à basse température correspondent chacun à la perte de deux molécules d'eau et le dernier pic à une. Avec $M_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 249.684 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18.015 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Les pertes de masse attendues sont présentées dans le Tableau 18.

	$M_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} \text{ pur}$	Pureté >99.0%	
		minimale	maximale
1 ^{er} pic	14.43%m	14.29%m	15.43%m
2 ^e pic	14.43%m	14.29%m	15.43%m
3 ^e pic	7.22%m	7.14%m	8.22%m
Perte totale	36.08%m	35.71%m	37.08%m

Tableau 18 : Perte de masse théorique

En revanche les températures de déshydratations dépendent des conditions opératoires [105] (masse d'échantillon, vitesse de montée en température [106], atmosphère [106] et creuset). Il est donc délicat de comparer les températures obtenues avec deux outils d'analyse thermogravimétrique différents.

Afin de réaliser cette comparaison, les mesures sont effectuées de manière dynamique. L'échantillon est placé dans le four froid. Puis la température du four est augmentée suivant une rampe imposée.

3.4.2 Régulation de la température

Une bonne maîtrise de la température de l'échantillon est importante pour obtenir des résultats exploitables avec les pics des différents événements thermiques non superposés. La régulation du four est réalisée avec, comme référence, la température de la paroi extérieure du four. Ainsi, lors d'un événement endothermique, la température de l'échantillon n'augmente plus ou peu. Elle augmente alors brutalement après cet événement puisque la température du four a continué de monter. La vitesse de montée en température de l'échantillon n'est donc pas constante tout au long de la mesure. Or, la rampe de température a un effet important sur la séparation des pics de perte de masse. La Figure 77 compare l'évolution de la température de l'échantillon (moyenne des deux thermocouples échantillons (un TC au fond du creuset et un TC 8mm au-dessus)) à la température de consigne et à la température mesurée du four, pour une montée en température de $300^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ environ avec un débit de gaz de balayage de $200\text{NL}\cdot\text{min}^{-1}$ lors de la déshydratation de 10g de $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Pour diminuer l'effet associé à l'endothermicité de la déshydratation, il convient de diminuer l'écart entre la température de consigne et la température de l'échantillon. Cela revient à diminuer la masse d'échantillon ou la vitesse de montée en température. L'objectif de l'étude étant de travailler avec des masses d'échantillons importantes, nous devons utiliser, lorsque nous souhaitons soumettre l'échantillon à une rampe de montée en température précise, des vitesses de montée en température faibles.

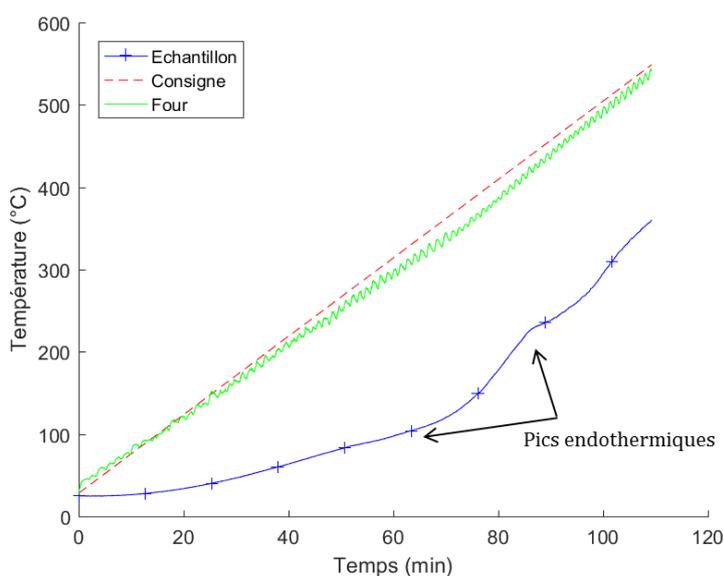


Figure 77 : Déshydratation de 10g de $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ pour une rampe de $300^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$

Le débit de gaz de balayage joue également un rôle important dans la régulation de la température de l'échantillon. En effet, le gaz de balayage rentrant froid, l'échantillon sera chauffé de manière radiative et refroidi par conducto-convection par le gaz de balayage. Or la température de référence pour la régulation étant mesurée sur la paroi externe du four, elle n'est que très peu impactée par le débit de gaz de balayage. La montée en température du creuset au cours du temps n'est alors pas linéaire. Pour obtenir une vitesse de montée en température constante il faut réduire le débit de gaz de balayage. La Figure 78 présente l'évolution de la température d'un creuset vide soumis à une rampe de $300^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ avec et sans balayage. Lors de la mesure sans balayage, la pompe n'est plus utilisée, la pression dans

le four est alors proche de la pression atmosphérique, la vanne permettant l'évacuation du gaz vers la sorbonne restant ouverte. Lors de la mesure avec balayage, le débit d'air comprimé dans le sas est de $50\text{NL}\cdot\text{min}^{-1}$ et celui d' O_2 dans le four de $150\text{NL}\cdot\text{min}^{-1}$. Sans gaz de balayage la température du creuset est plus proche de la température consigne qu'avec.

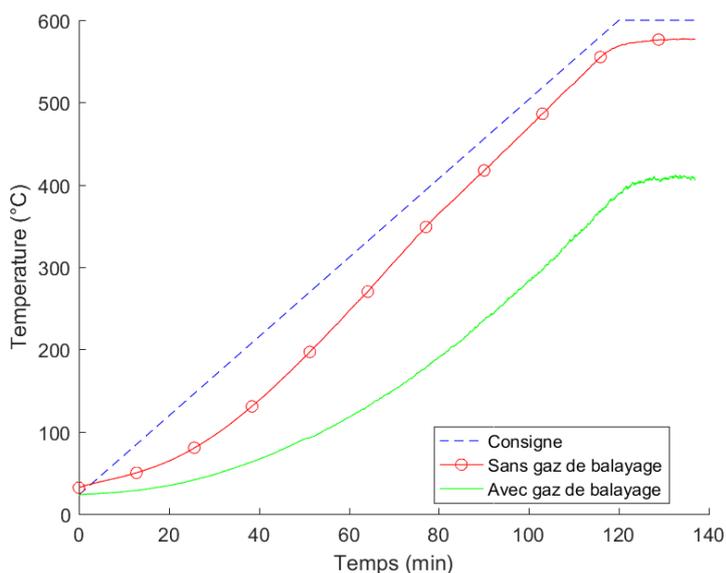


Figure 78 : Influence du débit de gaz de balayage

3.4.3 Température de l'échantillon

La masse d'échantillon pouvant être importante dans DANTE, un gradient thermique peut apparaître à l'intérieur de l'échantillon. La Figure 79 présente les températures obtenues lors de la déshydratation de 90g de $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ à $100^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$.

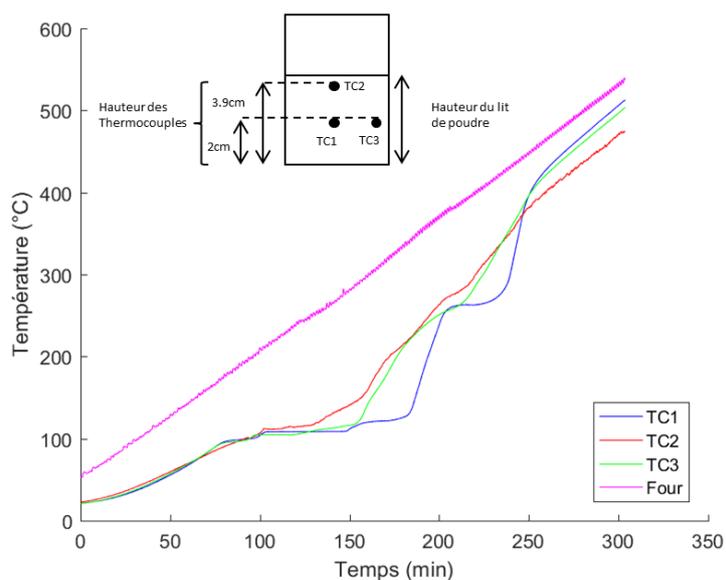


Figure 79 : Températures lors de la déshydratation de 90g de $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ avec une montée en température de $100^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$

Si la température est homogène en début de mesure, elle ne l'est plus dès lors que les premiers événements endothermiques apparaissent. Lors de la déshydratation la poudre se tasse, le TC2 n'est donc plus dans le lit de poudre en fin de mesure ce qui explique l'écart important de température avec les deux autres thermocouples.

Sur la thermo-balance TAG-24 la température est mesurée sous le creuset. La hauteur d'échantillon étant supposée suffisamment faible pour qu'il n'y ait pas de gradient thermique entre le haut et le bas du creuset, cette valeur est donc représentative de la température de l'échantillon. Avec DANTE, afin d'obtenir une valeur de température la plus représentative possible, il semble indispensable de réaliser une moyenne de mesures de température relevées en plusieurs points. Afin de s'approcher de la configuration d'une TAG-24, le premier point choisi est le fond du creuset, un deuxième point est choisi environ 8mm au-dessus du premier.

En se plaçant dans les conditions permettant d'obtenir une bonne régulation de la température et en mesurant la température de l'échantillon en plusieurs points, il est possible de comparer les résultats obtenus sur une thermobalance commerciale (TAG-24) et ceux obtenus avec DANTE.

3.4.4 Comparaison des TG-DTG obtenues avec des échantillons de 30mg et 30g

La Figure 80 présente les résultats obtenus lors de mesures réalisées sur la thermo-balance commerciale TAG-24 et sur DANTE avec une vitesse de montée en température consigne de $100^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$.

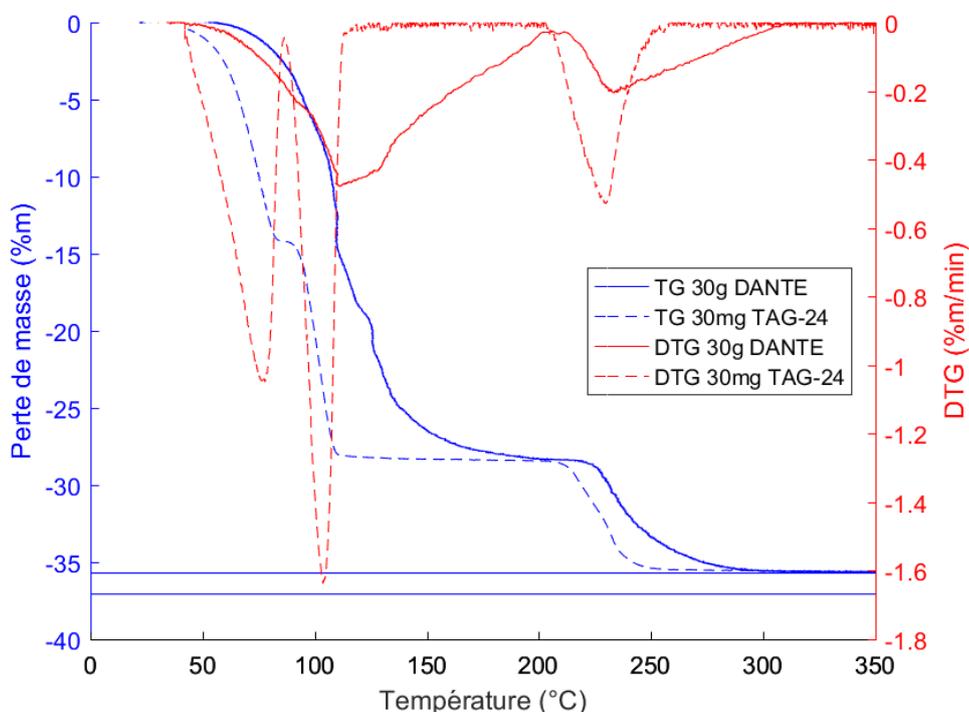


Figure 80 : Comparaison entre les TG et DTG obtenues avec 30mg (TAG-24) et 30g (DANTE) de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ avec une rampe de montée en température de $100^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$

La perte de masse totale est très proche dans les deux cas et est dans l'intervalle d'incertitude attendu. Cependant il est possible de constater une meilleure décorrélation des pics dans le cas de la thermo-balance petit volume. Par ailleurs avec le dispositif commercial, les événements endothermiques apparaissent à des valeurs de températures plus basses que dans le cas du dispositif DANTE.

Afin de déterminer les paramètres optimaux pour l'analyse de la déshydratation de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ avec DANTE, une étude des effets de deux paramètres expérimentaux (masse initiale d'échantillon et vitesse de montée en température) sur les analyses thermiques gros et petit volume a été menée.

3.4.5 Effet de la masse d'échantillon

La Figure 81 compare les TG obtenues avec la TAG-24 et avec DANTE pour différentes masses initiales de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ avec une vitesse de montée en température consigne de $100^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ et présente un essai de reproductibilité à 90g (90g-1 et 90g-2).

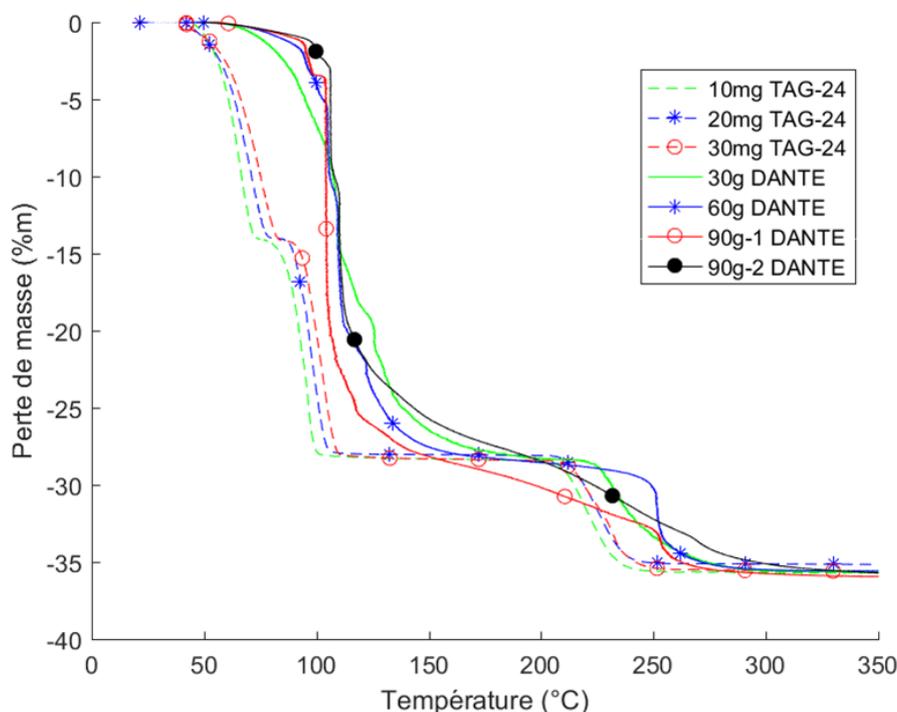


Figure 81 : TG Effet de la masse de l'échantillon lors de montées en température de $100^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ sur DANTE et sur la TAG-24

Sur les mesures obtenues avec la TAG-24 il est possible de constater que la courbe de perte de masse se décale vers les hautes températures lorsque la masse d'échantillon augmente. Cet effet provient du gradient thermique dans l'échantillon. En effet la température moyenne de l'échantillon est plus faible que la température mesurée sous le creuset lorsque l'échantillon n'est pas homogène en température.

Sur les mesures obtenues avec DANTE, il est possible de constater que plus la masse est importante plus la décorrélation est mauvaise. En effet, si la vitesse de variation de masse

(DTG) devient nulle entre la perte des 4 premières molécules d'eau et la dernière pour un échantillon de 30g, ce n'est pas le cas pour les mesures réalisées avec une masse plus élevée (Figure 82). Cela provient d'un gradient thermique important à l'intérieur de l'échantillon. La partie de l'échantillon la plus froide est à la température de perte des premières molécules d'eau et la partie la plus chaude est à la température de perte de masse de la dernière molécule d'eau.

Avec l'essai à 90g (Figure 82), il est possible de constater une bonne reproductibilité des pertes de masse en fonction du temps. En revanche les pertes de masses en fonction de la température ne sont pas reproductibles (Figure 81). Cela provient du fait qu'il y a un gradient en température important à l'intérieur de l'échantillon et que la position des thermocouples mesurant la température de l'échantillon n'est pas reproductible d'une expérience à l'autre.

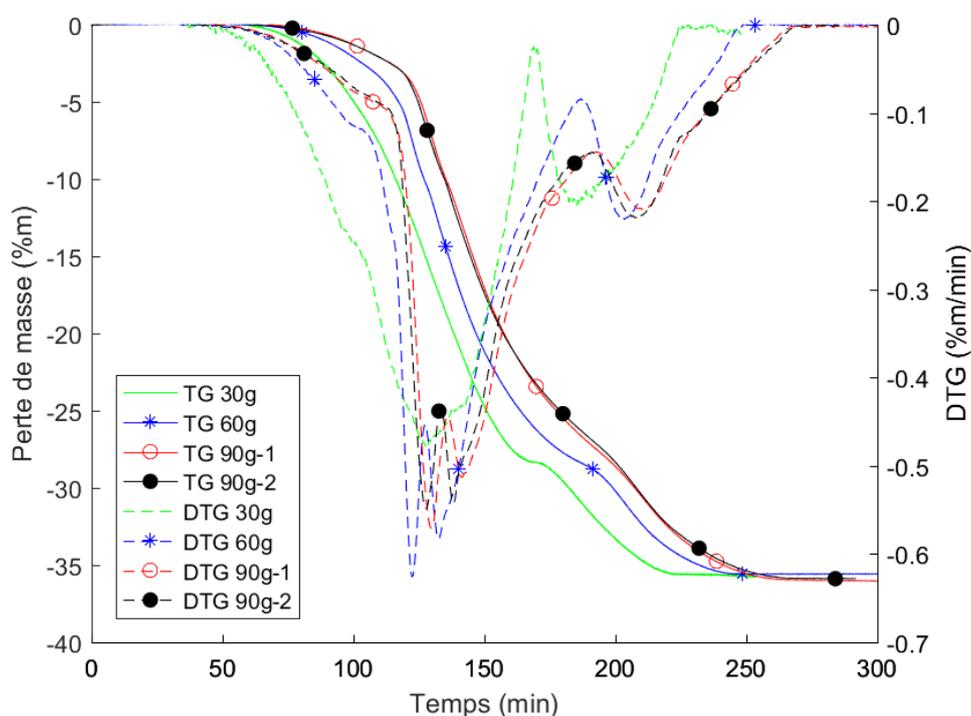


Figure 82 : TG (lignes continues) et DTG (lignes pointillées) en fonction du temps (même mesures que pour la Figure 81)

Enfin, il est possible de constater qu'avec DANTE, la température de perte de masse des 4 premières molécules d'eau est élevée ($>100^{\circ}\text{C}$) par rapport aux températures observées avec la TAG-24. Cela peut s'expliquer par le volume du lit de poudre qui est important. Avec une vitesse de montée en température de $100^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$, la phase gazeuse à l'intérieur du lit de poudre n'a pas la même composition que la phase gazeuse dans le four. La pression partielle en eau est donc localement plus élevée ce qui ralentit la déshydratation du $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ à basse température. Une diminution de la vitesse de montée en température peut permettre une meilleure homogénéité des phases gazeuses inter-granulaires et dans le four et donc déplacer les pics de perte de masse vers les basses températures. Nous vérifions cette hypothèse dans le paragraphe suivant.

3.4.6 Effet de la vitesse de montée en température

La vitesse de montée en température a plusieurs effets importants sur les résultats de l'analyse thermogravimétrique. La vitesse de perte de masse peut être limitée par les transferts de matière ou par les transferts thermiques. Ces deux limitations sont susceptibles de décaler en température les courbes de TG. La vitesse de montée en température en elle-même joue aussi un rôle sur le décalage en température des courbes de TG.

- Limitation par transfert de matière

Dans les échantillons de gros volumes étudiés dans DANTE la pression partielle en eau est élevée car le transport de matière à l'intérieur du lit de poudre est mauvais. La pression partielle en eau est alors très proche de la tension de vapeur saturante. L'eau reste donc dans l'échantillon à l'état liquide ou sous forme d'hydrate de sulfate de cuivre. Pour les masses élevées, il y a une rupture de pente de perte de masse à 100°C (Figure 81). En dépassant la température d'ébullition, la pression partielle en eau dans l'échantillon ne limite plus la vitesse de perte d'eau mesurée.

A débit de gaz de balayage constant, la pression partielle en eau dans le four et dans la phase inter-granulaire diminue avec la diminution de la vitesse de production de vapeur d'eau et donc avec la vitesse de montée en température. Pour des températures inférieures à la température d'ébullition de l'eau, la limitation par transfert de matière diminue lorsque la vitesse de montée en température diminue. Cela a pour effet de décaler les pertes de masse vers des températures (du four) plus basses lorsque la vitesse de montée en température est réduite.

- Limitation par transfert thermique

L'influence du gradient thermique sur la mesure de perte de masse dépend de deux effets :

- Lorsqu'il y a un gradient thermique dans l'échantillon, la mesure de température n'est pas représentative de l'ensemble de l'échantillon. Ainsi, si la température mesurée surestime la température globale, alors les courbes de TG seront décalées vers les hautes températures. A l'inverse si elle sous-estime la température globale, les courbes seront décalées vers les basses températures.
- Lorsqu'il y a un gradient thermique à l'intérieur de l'échantillon, plusieurs événements thermiques prenant place à différentes températures sont susceptibles d'avoir lieu simultanément. Il y aura donc une moins bonne décorrélation des pics avec l'augmentation du gradient thermique dans l'échantillon.

Le gradient thermique à l'intérieur de l'échantillon diminue avec la diminution de la vitesse de montée en température. Une diminution de la vitesse de montée permet une meilleure homogénéisation thermique de l'échantillon et donc une meilleure décorrélation des pics de pertes de masse et une meilleure reproductibilité des températures mesurées lors des événements thermiques.

- Vitesse de montée en température

La vitesse de décomposition peut s'écrire :

$$\frac{dx}{dt} = f(T) \quad (53)$$

La variation de température prend la forme suivante :

$$dT = kdt \quad (54)$$

Avec k la vitesse de montée en température. La DTG s'écrit donc :

$$DTG = \frac{dx}{dt} = k \frac{dx}{dT} = f(T) \quad (55)$$

Ainsi plus k sera élevé plus $\frac{dx}{dT}$ sera faible à une température fixée du four et donc plus la courbe de TG sera décalée vers les hautes températures. La diminution de la vitesse de montée en température permet donc un décalage des courbes de TG vers les basses températures.

La Figure 83 présente les TG obtenues avec la TAG-24 et DANTE pour respectivement 10mg et 30g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Que ce soit dans le cas de DANTE ou de la TAG-24 une diminution de la vitesse de montée en température décale la courbe de TG vers les basses températures. De plus, la diminution de la vitesse de montée en température permet une meilleure homogénéisation de la température et donc une meilleure décorrélation des pics de variation de masses.

Sur la courbe réalisée à $10^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ il est possible de constater des fluctuations (notamment particulièrement visibles entre 200°C et 250°C), ces variations sont dues aux variations de température du local, modifiant la température au voisinage du peson (cf paragraphe 3.3.1.1). Ce phénomène s'observe uniquement sur les expérimentations de longues durées.

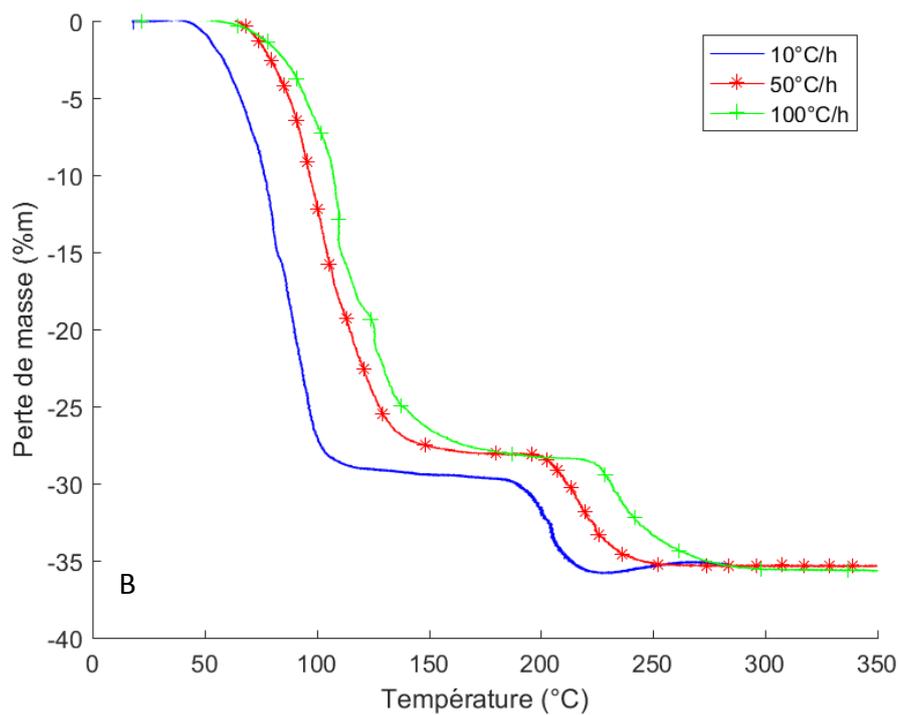
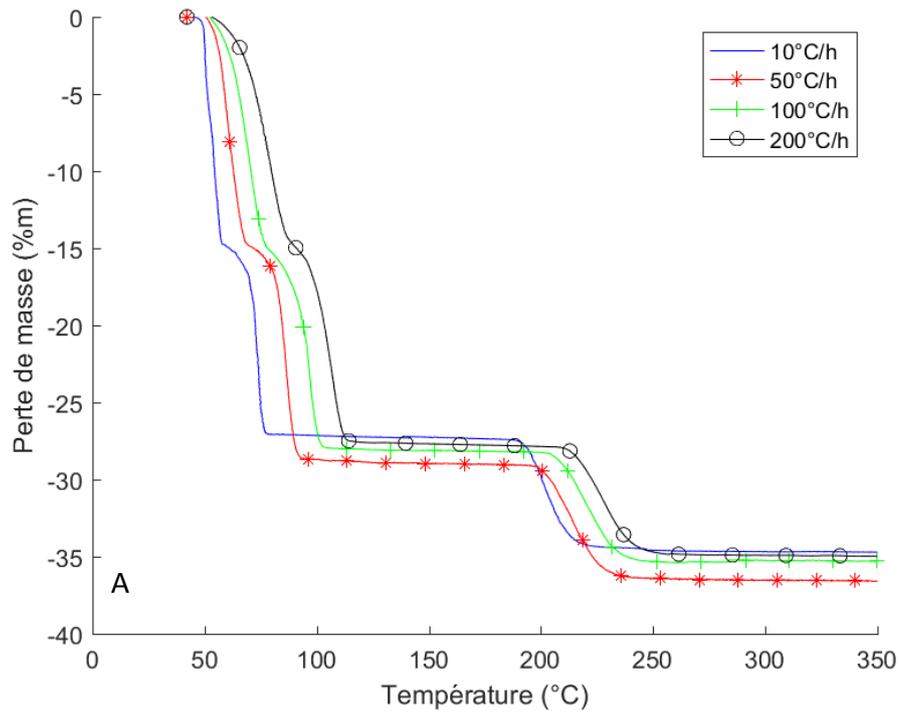


Figure 83 : Influence de la vitesse de montée en température A : sur 10mg avec la TAG-24 – B : 30g avec DANTE

Les résultats de pertes de masses obtenues pour le $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ avec DANTE présentent des pertes de masses (en %m) identiques à celles obtenues avec la thermobalance commerciale TAG-24. Les pics de pertes de masses sont décalés vers des températures plus élevées pour des raisons de transferts thermiques et de matière.

Conclusion

Afin d'étudier la vitesse de dégradation thermique de polymères, une macro-thermobalance : DANTE a été conçue. Contrairement, aux dispositifs d'ATG commerciales permettant de travailler avec des échantillons de faibles masses dans lesquelles les transferts thermiques et de matière peuvent être négligés, DANTE nécessite l'utilisation d'échantillons de masses plus importantes pouvant aller jusqu'à une centaine de grammes. Dans ces conditions, les transferts thermiques et de matière dans l'échantillon ne sont plus négligeables. De plus, la puissance apportée par la combustion sera prépondérante par rapport à la puissance fournie par le four, ce qui n'est là encore, pas le cas avec les ATG commerciales. DANTE permet donc de prendre en compte l'ensemble des processus physico-chimiques qui pourront prendre place dans PIVIC.

Le suivi de la dégradation thermique des polymères se fera (chapitre 5) par la mesure de la perte de masse. Il est donc nécessaire d'obtenir une mesure reproductible et fiable de la masse. Les différentes erreurs entachant la mesure de masse ont été recherchées et corrigées. Les deux principales sont :

- La variation de la masse mesurée avec la température du peson,
- L'ajout, sur le poids, des forces visqueuses appliquées à la canne.

La première, ne pouvant être facilement corrigée, des précautions ont été mises en place pour éviter la variation de température du peson. La deuxième peut simplement être supprimée par une tare.

Les mesures de pertes de masses ont été validées avec la déshydratation d'un composé connu : le $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Ces résultats présentent les pertes de masses attendues. Les transferts thermiques et de matière induisent un décalage dans le temps des pics de DTG par rapport aux mesures obtenues avec une ATG commerciale de petit volume.

DANTE permet donc de suivre l'évolution de la masse d'un échantillon au cours du temps. Cependant, plusieurs améliorations du dispositif pourraient être envisagées afin de faciliter l'étude de l'incinération de polymères :

- Changer le capteur de contrainte pour un peson moins sensible aux variations de température,
- Seuls des thermocouples permettent de mesurer la température autour du creuset et donc d'estimer la position de la flamme lors d'une incinération. Il n'y a aucun visuel du creuset possible. L'ajout d'un piquage latéral au niveau du centre du four permettrait de localiser la position de la flamme. Cela permettrait d'aider à l'interprétation des mesures de pertes de masse obtenues lors de la dégradation thermique de composés organiques présentées dans le chapitre 5
- Enfin, comme cela est présenté dans le chapitre 4, le nombre de Reynolds qualifiant l'écoulement dans DANTE en fût vide, correspond à un régime intermédiaire ce qui complique la modélisation CFD. Il pourrait être favorable de travailler avec des débits de gaz plus importants pour que l'écoulement soit turbulent.

CHAPITRE 4

MODELISATION

Notations utilisées dans le chapitre 4	122
Abréviations utilisées dans le chapitre 4	124
4.1 Modélisation des procédés d'incinération	125
4.1.1 Modélisation CFD de la phase gazeuse	127
4.1.2 Modélisation de la phase condensée	142
4.2 Modélisation de la dégradation thermique du PE dans DANTE.....	144
4.2.1 Description du modèle couplé Gaz CFD / PE « OD »	146
4.2.2 Modèle prenant en compte les transferts thermiques dans le polyéthylène .	158
5.3.6 Evolution au cours de la dégradation thermique du néoprène de la quantité de zinc présent dans l'échantillon	256
Conclusion	273

Résumé

Le chapitre 3 a présenté le développement d'un dispositif expérimental : DANTE qui a pour objectif de mesurer les vitesses de dégradation de composés organiques. Le présent chapitre est le pendant numérique du précédent. Il a pour but de présenter le développement d'un modèle décrivant la combustion de polyéthylène dans DANTE afin de pouvoir calculer la vitesse de dégradation thermique de ce dernier. L'objectif du modèle développé est d'apporter une aide à l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus avec DANTE et de pouvoir prédire la vitesse de dégradation du PE pour différentes conditions expérimentales.

La première partie du chapitre 4 reprend quelques généralités sur la modélisation des procédés d'incinération et montre la pertinence de l'utilisation de la CFD pour décrire le comportement de la phase gazeuse. Puis dans une seconde partie, les modèles utilisés pour décrire la combustion de polyéthylène dans DANTE sont présentés. Dans cette étude deux modèles sont développés. Le premier modèle, simplifié, ne tient pas compte des transferts thermiques dans la charge de polyéthylène alors que le second les modélise par CFD.

La comparaison des résultats expérimentaux et de modélisation font l'objet du chapitre 5.

NOTATIONS UTILISEES DANS LE CHAPITRE 4

\vec{A}_f : Air de la face f (m^2)

$a_{e,a}$: Facteur de pondération de l'émissivité de l'espèce a

a_{gaz} : Coefficient d'absorption du gaz (m^{-1})

C : Coefficient d'anisotropie

C_{p_a} : Capacité calorifique massique à pression constante de l'espèce a ($kg.m^2.s^{-2}.K^{-1}.mol^{-1}$) (ou $J.mol^{-1}.K^{-1}$)

C_1 : Constante de la relation de Magnussen

$C_{1\varepsilon}$: Constante

C_2 : Constante de la relation de Magnussen

$C_{2\varepsilon}$: Constante

$C_{3\varepsilon}$: Constante

C_μ : Constante

D : Diamètre d'une conduite circulaire (m)

$D_{a,m}$: Coefficient de diffusion massique de l'espèce a ($m.s^{-1}$)

$D_{T,a}$: Coefficient de diffusion thermique ($kg.m^2.s^{-1}$)

E_a : Energie d'activation ($kg.m^2.s^{-2}.mol^{-1}$) (ou $J.mol^{-1}$)

\vec{F} : Force volumique ($kg.m^{-2}.s^{-2}$) (ou $N.m^{-3}$)

\vec{g} : Champ de pesanteur ($m.s^{-2}$)

G : Radiation incidente ($kg.s^{-3}$) (ou $W.m^{-2}$)

G_b : Production d'énergie cinétique turbulente par la convection naturelle ($kg.m^{-3}.s^{-3}$) (ou $J.m^{-3}.s^{-1}$)

G_k : Production d'énergie cinétique turbulente par le gradient moyen de la vitesse ($kg.m^{-3}.s^{-3}$) (ou $J.m^{-3}.s^{-1}$)

h : Enthalpie massique ($m^2.s^{-2}$) (ou $J.kg^{-1}$)

h_a : Enthalpie massique de l'espèce a ($m^2.s^{-2}$) (ou $J.kg^{-1}$)

h_a^0 : Enthalpie de formation de l'espèce a ($m^2.s^{-2}$) (ou $J.kg^{-1}$)

h_c : Conteneur enthalpique massique de la cellule c ($m^2.s^{-2}$) (ou $J.kg^{-1}$)

$I(\vec{r}, \vec{s})$: Intensité radiative à la position \vec{r} dans la direction \vec{s} ($kg.s^{-3}$) (ou $W.m^{-2}$)

\vec{J}_a : Diffusion massique de l'espèce a ($kg.m^{-2}.s^{-1}$)

k : Facteur pré exponentiel (s^{-1})

k : Energie cinétique turbulente ($m^2.s^{-2}$) (ou $J.kg^{-1}$)

k_a : Coefficient d'absorption de l'espèce a

k_{cond} : Conductivité thermique ($kg.m.s^{-3}.K$) (ou $W.m^{-1}.K^{-1}$)

L : Dimension de Kolmogorov (m)

m : Masse de PE (kg)
 $\dot{m}_{e1}, \dot{m}_{e2}, \dot{m}_{e3}$ et \dot{m}_{e4} : Débit massique entrant dans la cellule respectivement par les faces 1,2,3 et 4 ($\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$)
 $\dot{m}_{s1}, \dot{m}_{s2}, \dot{m}_{s3}$ et \dot{m}_{s4} : Débit massique sortant de la cellule respectivement par les faces 1,2,3 et 4 ($\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$)
 M_a : Masse molaire de l'espèce a ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
 M_N : Masse molaire de l'alcane $\text{C}_N\text{H}_{2N+2}$ ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
 $\overline{M_w}$: Masse molaire moyenne en poids ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
 m_N : Masse de l'alcane $\text{C}_N\text{H}_{2N+2}$ (kg)
 n : Index de réfraction
 n : Quantité de matière (mol)
 N_{faces} : Nombre de faces de la cellule
 P : Pression ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-2}$) (ou Pa)
 p : Somme des pressions partielles ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-2}$) (ou Pa)
 Pr_t : Nombre de Prandtl turbulent
 q : Flux thermique par transfert conductif ($\text{kg}\cdot\text{s}^{-3}$) (ou $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$)
 q_r : Flux thermique par transfert radiatif ($\text{kg}\cdot\text{s}^{-3}$) (ou $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$)
 R : Constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{s}^{-2}$) (ou $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
 R_a : Vitesse de production ou de consommation de l'espèce a ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$)
 $R_{\text{Arrhenius}}$: Vitesse de production ou de consommation de l'espèce a calculée par une loi d'Arrhenius ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$)
 Re : Nombre de Reynolds
 R_{ij} : Tenseur de contrainte de Reynolds ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-2}$)
 s : Longueur (m)
 Sc_t : Nombre de Schmidt turbulent (valeur usuellement utilisée : 0.7)
 T : Température (K)
 T_c : Température de la cellule c (K)
 t : Temps (s)
 V : Volume (m^3)
 V_c : Volume de la cellule c (m^3)
 \vec{v} : Vitesse ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)
 \vec{v}' : Ecart à la vitesse moyenne ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)
 \bar{v} : Vitesse moyenne ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)
 \vec{v}_f : Vitesse associée à la face f ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)
 v_H : Vitesse de variation de hauteur du lit de PE ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)
 x : Conversion (%m)
 Y_a : Fraction massique de l'espèce a (pourcentage massique)

α_c : Vitesse de production molaire dans la cellule c (mol.s^{-1})
 $\Delta H_{\text{pyrolyse}}$: Enthalpie massique de pyrolyse et de vaporisation ($\text{m}^2.\text{s}^{-2}$) (ou J.kg^{-1})
 ΔH_r : Enthalpie massique de réaction de pyrolyse ($\text{m}^2.\text{s}^{-2}$) (ou J.kg^{-1})
 ΔH_v : Enthalpie massique de vaporisation ($\text{m}^2.\text{s}^{-2}$) (ou J.kg^{-1})
 Δt : Intervalle de discrétisation temporel (pas de temps) (s)
 ε : Taux de dissipation de l'énergie turbulente ($\text{m}^2.\text{s}^{-3}$)
 ε_{gaz} : Emissivité du gaz
 θ_{recu} : Flux thermique reçu par le PE ($\text{kg.m}^2.\text{s}^{-3}$) (ou W)
 μ : Viscosité ($\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$) (ou Pa.s)
 μ_t : viscosité turbulente ($\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$) (ou Pa.s)
 ν_a : Coefficient stœchiométrique de l'espèce a
 ρ : Masse volumique (kg.m^{-3})
 ρ_c : Masse volumique de la cellule c (kg.m^{-3})
 ρ_f : Masse volumique associée à la face f (kg.m^{-3})
 σ : Constante de Stefan-Boltzmann ($5.669 \times 10^{-8} \text{ kg.s}^{-2}.\text{K}^{-4}$) (ou $5.669 \times 10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$)
 σ_ε : Constante
 σ_k : Constante
 σ_s : Coefficient de diffusion (m^{-1})
 $\bar{\tau}$: Tenseur des contraintes visqueuses ($\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-2}$) (ou N.m^{-2})
 Ω' : Angle solide
 ω : Taux spécifique de dissipation de l'énergie turbulente (s^{-1})

ABREVIATIONS UTILISEES DANS LE CHAPITRE 4

CFD : Computational Fluid Dynamics
 DANTE : Dispositif D'ANalyse Thermique Experimentale
 DNS : Direct Numerical Simulation
 DO : Discrete Ordinates
 LES : Large Eddy Simulation
 PCI : Pouvoir Calorifique Inférieur
 PE : PolyEthylène
 PIVIC : Procédé d'Incinération Vitrification In Can
 RANS : Reynolds Averaged Navier-Stokes
 UDF : User Defined Function

4.1 MODELISATION DES PROCÉDES D'INCINERATION

La modélisation d'un procédé d'incinération peut avoir de nombreux objectifs. Elle permet notamment d'évaluer les températures à l'intérieur de la chambre de combustion ou d'estimer le débit de production de polluants par exemple. Il s'agit de deux informations qui sont nécessaires au développement de ce type de procédé. Aujourd'hui la puissance de calcul des ordinateurs permet d'obtenir ces résultats de manière précise et rapide et ainsi de diminuer le nombre d'essais souvent coûteux, ou difficiles à mettre en place, réalisés sur des prototypes ou le procédé lui-même.

L'objectif du modèle que nous développons dans ce document est en premier lieu de calculer la vitesse de dégradation thermique d'un échantillon de PE incinéré dans la thermobalance DANTE, dans le but d'optimiser cette vitesse. Nous verrons dans le chapitre 5 qu'un certain nombre d'hypothèses que nous avons formulées dans le chapitre 4 empêche d'obtenir un calcul précis de la vitesse de dégradation. Le modèle sera donc utilisé dans un premier temps pour aider à l'interprétation des résultats obtenus. Cependant, des pistes d'optimisations du modèle sont proposées dans le chapitre 5 afin d'obtenir à terme, une valeur prédictive de cette vitesse. Le modèle, validé par les résultats expérimentaux obtenus avec DANTE pourrait alors être utilisé avec la géométrie de PIVIC.

Plusieurs modèles de procédés d'incinération ont été développés et sont présents dans la littérature. Il est donc intéressant de les étudier et de comparer les stratégies de modélisation qui ont été utilisées.

- Stratégies de modélisation

La dégradation thermique d'un composé organique résulte des réactions de pyrolyse dans la phase condensée et de combustion dans la phase gazeuse (Figure 22). Il y a donc un couplage entre deux domaines dont les propriétés physico-chimiques sont très différentes :

- Dans la phase liquide ou solide, il peut notamment y avoir des phénomènes de séchage, de pyrolyse ou bien encore d'oxydation des chars. Dans le cas des solides l'écoulement est généralement représenté par un mouvement de translation (pour la modélisation de four à grille par exemple).
- Dans la phase gazeuse, il est nécessaire de prendre en compte l'écoulement, les réactions turbulentes et le rayonnement. Ces phénomènes doivent être décrits précisément.

Par ailleurs ces phases sont spatialement distinctes. Il y a une zone solide ou liquide, une zone gazeuse et une interface entre les deux. Enfin les interactions entre les phases sont localisées à cette interface et limitées à deux paramètres :

- Les échanges de matière entre les deux phases. Généralement, ils sont limités à l'apport du gaz de pyrolyse à la phase gazeuse. Ils peuvent être définis par un débit, une composition et une température.
- Les échanges thermiques entre les deux phases qui correspondent au flux thermique échangé par conduction, convection et rayonnement entre les deux domaines.

Il est donc possible de modéliser séparément le comportement de la phase condensée et de la phase gazeuse. Il y a alors deux sous modèles : un pour la phase condensée et un autre pour le gaz. Le modèle global est alors résolu de manière itérative. Le sous modèle gazeux calcule le flux thermique net entre les deux phases. Cette valeur est utilisée comme paramètre d'entrée du sous modèle de la phase condensée qui calcule alors le débit, la composition et la température des gaz de pyrolyse. Ces valeurs sont réinjectées dans le sous modèle gazeux. Le processus itératif est répété jusqu'à obtenir des valeurs stables d'une itération à une autre.

Cette stratégie de modélisation que l'on peut qualifier de « couplée » est celle qui est le plus souvent utilisée. Elle est schématisée sur la Figure 84.

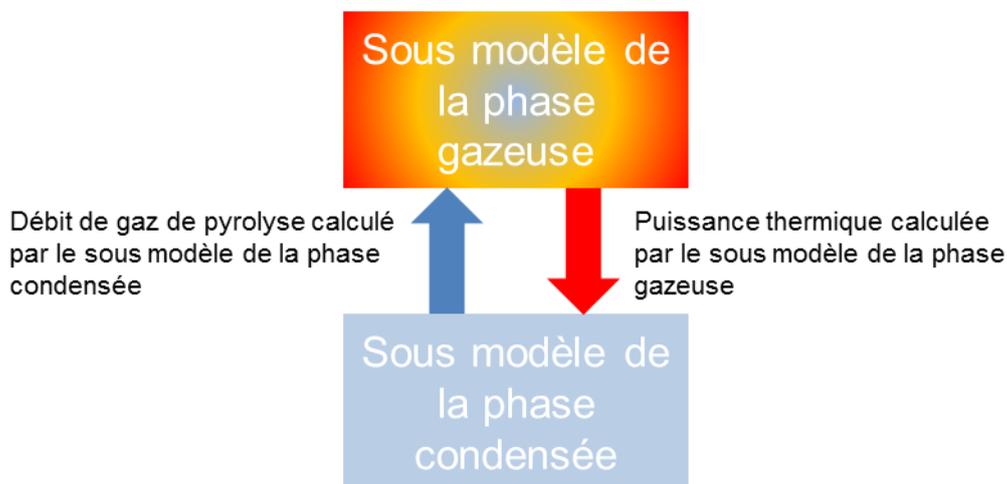


Figure 84 : Stratégie de résolution couplée d'un procédé d'incinération

Par ailleurs il est aussi possible de modéliser simultanément les deux phases à l'aide du même code de calcul. Il s'agit de la deuxième stratégie de résolution possible pour la modélisation d'un procédé d'incinération.

Quelle que soit la stratégie utilisée, la phase gazeuse est toujours décrite par un modèle CFD. Il existe une plus grande diversité dans les modèles utilisés pour la description de la phase condensée.

- Modélisation CFD de la phase gazeuse

L'objectif d'un modèle CFD est de déterminer spatialement les grandeurs caractérisant l'écoulement d'un fluide (masse volumique, vitesse, température, fraction massique des espèces chimiques...) dans une géométrie donnée. C'est donc un outil très utilisé dans l'étude de procédés d'incinération qui présentent le plus souvent des gradients de température, de vitesse et de masse volumique élevés et cela dans des équipements dont la géométrie peut être complexe. Il apparaît donc difficile de pouvoir décrire simplement le comportement d'un incinérateur sans résoudre spatialement les grandeurs caractéristiques

d'un écoulement gazeux. La CFD est donc un outil très fréquemment utilisé dans l'étude d'incinérateurs.

La CFD permet notamment la détermination des points chauds, la trajectoire des fumées, ou bien encore d'estimer la production de polluants (NOx [107], suies, CO, dioxine...). Ce sont des données importantes dans la conception et l'amélioration des procédés d'incinération. De nombreux auteurs ont donc développé des modèles CFD de la phase gazeuse de procédés d'incinération. Les principaux procédés présentés dans le paragraphe 1.2.3.1 (four à grille, four oscillant et lit fixe ou fluidisé) ont été modélisés.

Aujourd'hui, plusieurs outils commerciaux de CFD sont disponibles. Il est possible de citer notamment : ANSYS Fluent, COMSOL Multiphysics ou bien encore openFOAM. Des codes plus artisanaux sont encore fréquemment utilisés. La plupart des études faisant intervenir des réactions de combustion utilise le logiciel ANSYS Fluent (Tableau 20).

La description de la modélisation CFD est présentée plus en détail dans la partie 4.1.1.

Ces modèles nécessitent la connaissance du débit de gaz de pyrolyse produit dans la phase condensée, ainsi que leur température et composition. Parfois, les données utilisées proviennent de résultats expérimentaux [108], d'autres fois, le comportement de la phase condensée est aussi modélisé [107] [109] [110] [111] [112].

- Modélisation de la phase condensée

Il existe une grande diversité dans les modèles de la phase solide qui peuvent être plus ou moins complexes. Le modèle peut être résolu à l'aide d'un logiciel commercial de CFD ou bien à partir de codes développés par les auteurs. Quelques modèles de phase condensée sont présentés à titre d'exemple dans la partie 4.1.2.

4.1.1 Modélisation CFD de la phase gazeuse

Les principes de la modélisation CFD sont décrits dans ce paragraphe. Par ailleurs, deux phénomènes physico-chimiques jouent un rôle particulièrement important dans la modélisation d'un procédé d'incinération : la vitesse de réaction de combustion et les transferts radiatifs. Les modèles utilisés pour les décrire sont donc présentés dans cette partie.

4.1.1.1 Discrétisation de la géométrie (maillage)

La première étape pour réaliser un modèle CFD est de dessiner la géométrie dans laquelle a lieu l'écoulement. La géométrie est ensuite découpée en volumes de calcul appelés mailles. La Figure 85 présente le maillage de DANTE en 2D axi-symétrique, c'est-à-dire en considérant que la canne est un axe de symétrie. Le maillage présenté sur la Figure 85 est composé d'environ 68 600 cellules. Il est raffiné dans la zone proche du creuset, qui est la zone d'intérêt dans laquelle les réactions de combustion prennent place. Dans cette zone les gradients qu'ils soient thermiques, de densité ou de fraction massique des espèces sont importants. Il est donc nécessaire que la discrétisation spatiale soit faible afin d'obtenir un résultat précis.

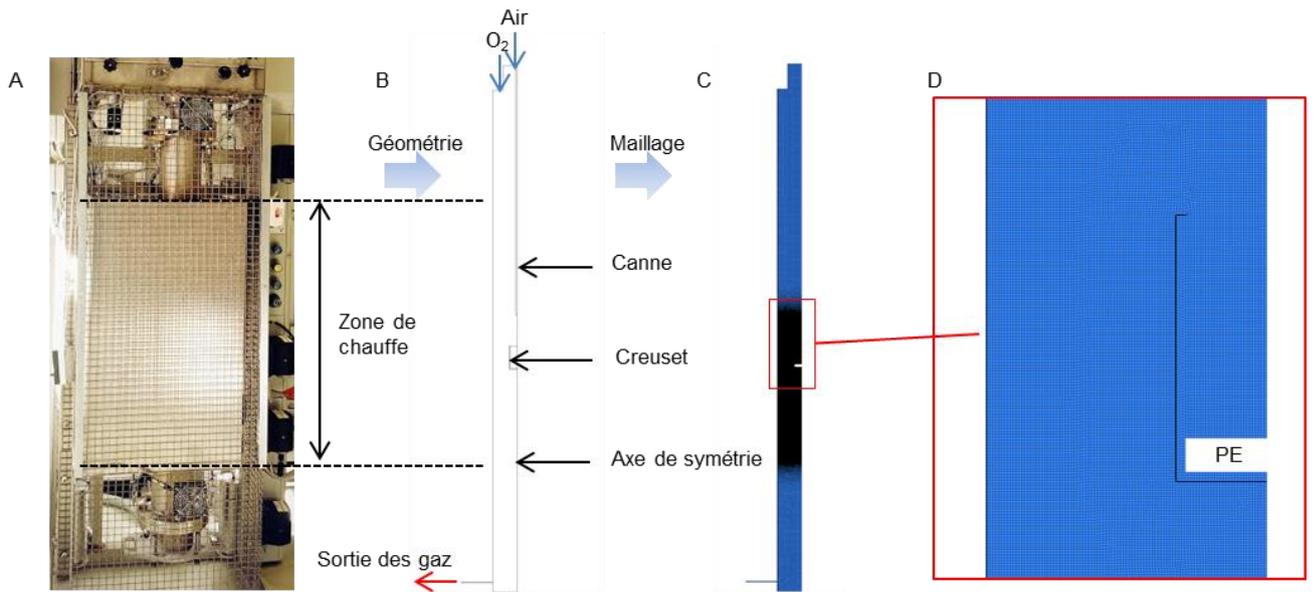


Figure 85 : A : photo de DANTE – B : géométrie 2d-axi symétrique de DANTE – C : maillage de DANTE – D : zoom sur le maillage du creuset

4.1.1.2 Equations de Navier Stokes

Dans chaque cellule de calcul (maille) composant la géométrie, il est possible d'écrire un bilan des trois principales grandeurs conservatives, à savoir la masse, la quantité de mouvement et l'énergie. La Figure 86 représente le bilan de matière pour une cellule du maillage.

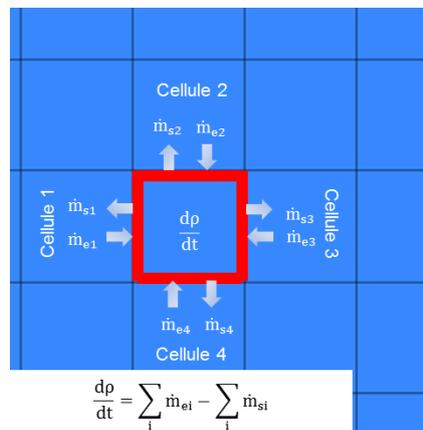


Figure 86 : Bilan de matière appliqué à une cellule du maillage présenté Figure 85

Un système de trois équations aux dérivées partielles (56) (57) (58) à trois inconnues (masse volumique (ρ), vitesse du fluide (v) et enthalpie du fluide (h)) est ainsi obtenu. Ces équations sont les trois équations de Navier-Stokes. Elles sont écrites ci-dessous pour un écoulement incompressible.

- Conservation de la masse

$$\underbrace{\frac{\partial \rho}{\partial t}}_{\text{Variation temporelle}} + \underbrace{\nabla \cdot (\rho \vec{v})}_{\text{Terme convectif}} = 0 \quad (56)$$

- Conservation de la quantité de mouvement

$$\underbrace{\frac{\partial \rho \vec{v}}{\partial t}}_{\text{Variation temporelle}} + \underbrace{\nabla \cdot (\rho \vec{v} \vec{v})}_{\text{Terme convectif}} = \underbrace{-\nabla P}_{\text{Forces de pression}} + \underbrace{\nabla \cdot \bar{\tau}}_{\text{Forces visqueuse}} + \underbrace{\rho \vec{g}}_{\text{Poids}} \quad (57)$$

- Conservation de l'énergie

$$\underbrace{\frac{\partial \rho h}{\partial t}}_{\text{Variation temporelle}} + \underbrace{\nabla \cdot (\vec{v}(\rho h + P))}_{\text{Terme convectif}} = \underbrace{\nabla \cdot (-\sum_a h_a \vec{J}_a)}_{\text{Transfert diffusif}} + \underbrace{\vec{q}}_{\text{Transfert conductif}} + \underbrace{\vec{q}_r}_{\text{Transfert radiatif}} \quad (58)$$

La résolution de ces équations, après discrétisation pour chacune des cellules composant la géométrie, permet de connaître les distributions de masse volumique, de vitesse et d'enthalpie pour l'ensemble du domaine.

La combustion étant une réaction chimique, il est nécessaire de prendre en compte les différentes espèces chimiques présentes dans la phase gazeuse afin de pouvoir modéliser les réactions de combustion. Il convient donc d'ajouter des relations de « conservation » pour chacune des espèces (59) aux trois premières équations de Navier Stokes. Cela permet de calculer dans chaque cellule la fraction massique en chaque élément (Y_a).

- Conservation des espèces

$$\underbrace{\frac{\partial \rho Y_a}{\partial t}}_{\text{Variation temporelle}} + \underbrace{\nabla \cdot (\rho \vec{v} Y_a)}_{\text{Terme convectif}} = \underbrace{-\nabla \cdot \vec{J}_a}_{\text{Terme diffusif}} + \underbrace{R_a}_{\text{Production/consommation par réaction chimique}} \quad (59)$$

4.1.1.3 Modélisation de la turbulence

Lorsque la vitesse d'écoulement d'un fluide est importante, ou que flux est perturbé par un obstacle par exemple, l'écoulement est qualifié de turbulent. La vitesse du fluide ainsi que la pression varient localement et temporellement de manière chaotique. Des tourbillons se

forment à différentes échelles. Il y a ainsi des macro-tourbillons visibles à l'œil nu et des tourbillons beaucoup plus petits.

L'importance des phénomènes de turbulence peut être estimée par le nombre adimensionnel de Reynolds (60). Dans une conduite cylindrique un écoulement est généralement considéré turbulent lorsque le nombre de Reynolds dépasse 3 000, c'est-à-dire lorsque les forces d'inerties (décrites par le terme ρvD) deviennent prépondérantes devant les forces visqueuses (représentées par μ). Lorsque le Reynolds est inférieur à 1 000 l'écoulement est qualifié de laminaire.

$$Re = \frac{\rho v D}{\mu} \quad (60)$$

La Figure 87 présente le nombre de Reynolds dans DANTE en l'absence d'échantillon et de creuset et donc de combustion en fonction de la température du gaz pour un débit de $200\text{NL}\cdot\text{min}^{-1}$ d'air correspondant au débit utilisé lors des essais de combustion. En l'absence de combustion l'écoulement est donc dans un régime intermédiaire. Cependant lors de la combustion on peut supposer que la flamme induit de la turbulence par la présence d'importants gradients thermiques impliquant une accélération locale des gaz.

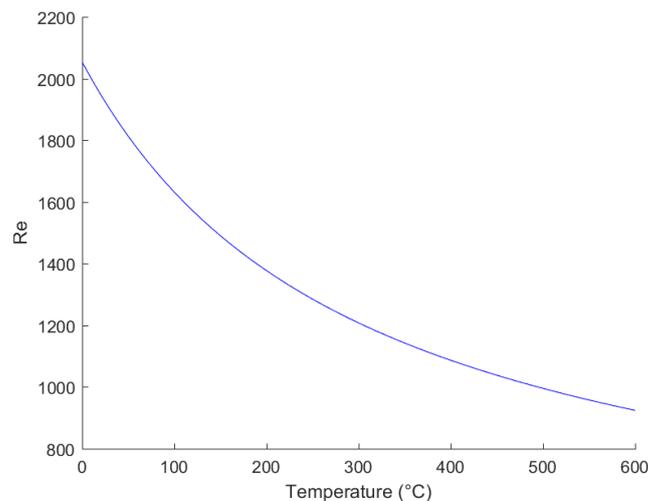


Figure 87 : Nombre de Reynolds dans DANTE en fonction de la température du gaz pour un débit de $200\text{NL}\cdot\text{min}^{-1}$ d'air

Il existe trois façons de prendre en compte la turbulence dans un modèle CFD : la DNS (Direct Numerical Simulation), la RANS (Reynolds Averaged Navier-Stokes) et la LES (Large Eddy Simulation).

- DNS

Les équations de Navier-Stokes peuvent prédire complètement l'écoulement, à toutes ses échelles si le maillage est suffisamment fin. Néanmoins afin de pouvoir représenter correctement l'écoulement il est nécessaire que le maillage soit plus petit que les

tourbillons. La dimension de Kolmogorov (62) permet d'estimer la taille des plus petits tourbillons. En effet, il correspond à l'échelle spatiale à partir de laquelle l'écoulement devient visqueux c'est-à-dire lorsque le nombre de Reynolds devient inférieur à 1 (61).

$$\text{Re} = \frac{\rho v L}{\mu} = 1 \quad (61)$$

$$\Rightarrow L = \frac{\mu}{\rho v} \quad (62)$$

En prenant les caractéristiques de l'air $\mu = 2 \times 10^{-5} \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ $\rho = 1.2 \text{ kg.m}^{-3}$ et en prenant une vitesse $v = 1 \text{ m.s}^{-1}$ qui correspond à l'ordre de grandeur de la vitesse des gaz dans DANTE, alors $L = 1.6 \times 10^{-5} \text{ m}$. Pour un volume de 1 m^3 , il est donc nécessaire dans ces conditions que le maillage soit composé de plus de 10^{14} cellules. Ce nombre de cellules peut être comparé à celui utilisé dans l'étude : 68 600. Il rend pratiquement impossible la description d'un écoulement turbulent simplement par résolution des équations de Navier Stokes d'autant plus dans le cas d'une modélisation transitoire qui nécessite, là encore, une discrétisation temporelle faible. La puissance de calcul nécessaire devrait être extrêmement importante. Cette méthode de calcul n'est utilisée que de manière académique sur de faibles volumes. La résolution d'un écoulement turbulent par les équations de Navier-Stokes est appelé DNS (Direct Numerical Simulation).

- RANS

Dans un cas industriel, comme dans la modélisation des écoulements dans DANTE, la DNS n'est pas applicable. Lorsqu'un écoulement est turbulent, les variables (typiquement la vitesse) varient de manière aléatoire dans le temps et dans l'espace (cf Figure 88).

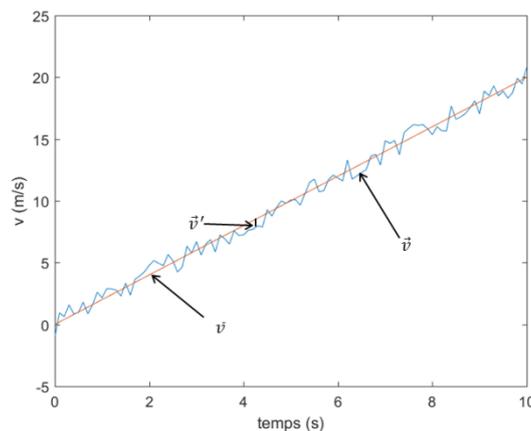


Figure 88 : Vitesse instantanée (\vec{v}), vitesse moyenne (\bar{v}) et fluctuation de la vitesse (\vec{v}') lors d'un écoulement

Les variables peuvent donc être définies par une valeur moyenne et une fluctuation par rapport à la moyenne. La vitesse par exemple peut s'écrire de la façon suivante :

$$\vec{v} = \bar{v} + \vec{v}' \quad (63)$$

Cette expression de la vitesse peut être introduite dans les équations de Navier-Stokes. Il apparaît alors un terme supplémentaire dans l'équation de conservation de la quantité de mouvement. Dans un repère Cartésien, ce terme prend la forme suivante :

$$R_{ij} = -\rho \overline{v'_i v'_j} \quad (64)$$

R_{ij} (64) est appelé tenseur de contrainte de Reynolds. R_{ij} ne peut pas être résolu directement et doit donc être modélisé.

Boussinesq fait l'hypothèse que le transfert de la quantité de mouvement causé par les tourbillons peut être modélisé par une viscosité (viscosité turbulente (μ_t)). Le tenseur de Reynolds prend alors la forme suivante:

$$\rho \overline{v'_i v'_j} = \mu_t \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \left(\rho k + \mu_t \frac{\partial v_k}{\partial x_k} \right) \delta_{ij} \quad (65)$$

Avec k l'énergie cinétique turbulente (66).

$$k = \frac{1}{2} (\overline{v'_i v'_i}) \quad (66)$$

Il ne reste plus qu'à modéliser μ_t . Plusieurs modèles existent. Il est possible notamment de citer pour exemple les modèles de Spalart-Allmaras, k - ϵ , k - ω .

Cette méthode qui consiste à modéliser l'effet de la turbulence en utilisant une vitesse moyenne dans les équations de Navier-Stokes est appelé RANS (Reynolds Averaged Navier-Stokes)

Les modèles k - ϵ et k - ω sont fréquemment utilisés car ils nécessitent la résolution de seulement deux équations différentielles.

- k - ϵ

Le modèle k - ϵ est l'un des modèles les plus utilisés pour la fermeture des équations de Navier-Stokes. μ_t est alors définie par la relation (67) où k représente l'énergie cinétique turbulente et $\epsilon = -\frac{dk}{dt}$ le taux de dissipation de l'énergie turbulente.

$$\mu_t = \rho C_\mu \frac{k^2}{\epsilon} \quad (67)$$

La cinétique turbulente et le taux de dissipation sont deux grandeurs conservatives. Elles sont donc déterminées par la résolution des deux équations de conservation (68) et (69).

$$\frac{\partial \rho k}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v} k) = \nabla \cdot \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \nabla k \right] + G_k + G_b - \rho \varepsilon \quad (68)$$

$$\frac{\partial \rho \varepsilon}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v} \varepsilon) = \nabla \cdot \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \nabla \varepsilon \right] + C_{1\varepsilon} \frac{\varepsilon}{k} (G_k + C_{3\varepsilon} G_b) - C_{2\varepsilon} \rho \frac{\varepsilon}{k} \quad (69)$$

Les constantes habituellement utilisées sont : $C_{1\varepsilon} = 1.44$, $C_{2\varepsilon} = 1.92$, $C_\mu = 0.09$, $\sigma_k = 1.0$, $\sigma_\varepsilon = 1.3$ [113].

- k- ω

Le modèle k- ω utilise le taux spécifique de dissipation de l'énergie turbulente ($\omega \propto \frac{\varepsilon}{k}$).

- LES

Une dernière méthode de résolution de la turbulence existe. Il s'agit de la LES (Large Eddy Simulation). Cette méthode consiste en la résolution directe par les équations de Navier-Stokes des plus gros tourbillons et par la modélisation de plus petit par une méthode RANS.

4.1.1.4 Modélisation

Dans les paragraphes précédents, les six équations qui doivent être résolues pour décrire l'écoulement ont été présentées, ainsi que les six variables : ρ , \vec{v} , T (qui apparaît dans le développement de h), Y_i , k et ε ou ω . Il est nécessaire de définir la manière dont sont modélisés les différents termes qui apparaissent dans les équations de conservation (56), (57), (58), (59), (68) et (69). Nous présentons dans ce paragraphe les modèles fréquemment utilisés dans l'étude de procédés d'incinération.

- Pression

Lorsque la pression est faible, les gaz peuvent être considérés comme parfaits. La pression peut donc être calculée par la loi des gaz parfaits (70).

$$PV = nRT \quad (70)$$

Avec les variables précédemment décrites, cette loi prend la formulation suivante :

$$P = \rho RT \sum_a \frac{Y_a}{M_a} \quad (71)$$

- Tenseur des contraintes ($\bar{\tau}$)

Les gaz peuvent être considérés comme des fluides Newtonien. Il y a donc une relation linéaire entre la contrainte de cisaillement et le gradient de vitesse (72).

$$\bar{\tau} = \mu \left[(\nabla \vec{v} + \nabla \vec{v}^T) - \frac{2}{3} \nabla \cdot \vec{v} \mathbf{I} \right] \quad (72)$$

- Enthalpie du mélange (h)

L'enthalpie du mélange est la somme des enthalpies de chaque espèce (73). Afin de pouvoir prendre en compte la chaleur de réaction, l'enthalpie de formation (h_a^0) à la température de référence de chaque espèce est introduite dans l'expression du calcul de l'enthalpie.

$$h = \sum_a Y_a \left(h_a^0 + \int_{T_{ref}}^T C_{p_a} dT \right) \quad (73)$$

- Transfert conductif (\vec{q})

Le transfert conductif dans les solides est calculé par la relation de Fourier (74).

$$\vec{q} = k_{cond} \vec{\nabla} T \quad (74)$$

Dans le cas des fluides en écoulement turbulent, un terme turbulent est ajouté (75).

$$\vec{q} = \left(k_{cond} + \frac{C_p \mu_t}{Pr_t} \right) \vec{\nabla} T \quad (75)$$

- Diffusion massique de l'espèce a (\vec{J}_a)

Dans un écoulement laminaire isotherme, la diffusion des espèces est uniquement guidée par la diffusion moléculaire décrite par la loi de Fick (76).

$$\vec{J}_a = -\rho D_{a,m} \vec{\nabla} Y_a \quad (76)$$

La turbulence induit une variation temporelle et spatiale de la vitesse et de la concentration. Cela induit donc une diffusion des espèces qui est qualifiée de diffusion turbulente. Cette dernière est souvent bien supérieure à la diffusion moléculaire. Lorsque l'écoulement est

turbulent, un terme de diffusion turbulent doit donc être ajouté. La diffusion massique de l'espèce a s'écrit alors suivant la relation (77).

$$\vec{J}_a = - \left(\rho D_{a,m} + \frac{\mu_t}{Sc_t} \right) \vec{\nabla} Y_a \quad (77)$$

Enfin, pour un écoulement non isotherme, la diffusion par gradient thermique doit être prise en compte. Ainsi, pour des écoulements non isotherme et turbulent, tels que ceux rencontrés dans les procédés d'incinération, la diffusion massique de l'espèce a s'exprime par l'expression (78).

$$\vec{J}_a = - \left(\rho D_{a,m} + \frac{\mu_t}{Sc_t} \right) \vec{\nabla} Y_a - D_{T,a} \frac{\vec{\nabla} T}{T} \quad (78)$$

- Modèle radiatif (\vec{q}_r)

- Emissivité des gaz

Le modèle utilisé pour le calcul des transferts radiatifs lors de réactions de combustion est important. Il doit pouvoir tenir compte de l'absorption des espèces composant la flamme qui jouent un rôle non négligeable dans le transfert thermique. Les modèles de type surface to surface qui ne modélisent que les transferts radiatifs entre les surfaces solides ne sont donc pas envisageables.

Cependant, la modalisation des transferts radiatifs étant complexe il est tout de même nécessaire de faire des approximations. Une hypothèse qui est fréquemment utilisée est de considérer les gaz comme des corps gris. Leur émissivité est donc indépendante de la longueur d'onde. De plus, seuls deux gaz qui ont une émissivité importante sont considérés : le CO₂ et la vapeur d'eau. Le Weighted Sum of Grey Gases Model (WSGGM) peut être utilisé. Il calcule l'émissivité du gaz à partir de la relation (79).

$$\varepsilon_{\text{gaz}} = \sum_{a=\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}} a_{\varepsilon,a}(T) (1 - e^{-k_a p s}) \quad (79)$$

$a_{\varepsilon,i}$ et k_i dépendent de la composition des gaz et $a_{\varepsilon,i}$ dépend aussi de la température.

Et le coefficient d'absorption est défini par la relation (80).

$$a_{\text{gaz}} = - \frac{\ln(1 - \varepsilon_{\text{gaz}})}{s} \quad (80)$$

- Modèle de transfert radiatif

Il existe une grande variété de modèles radiatifs. Nous présentons les deux modèles qui sont les plus fréquemment utilisés pour la modélisation des processus de combustion (Tableau 20) : le modèle P-1 et le modèle Discrete Ordinates (DO).

Pour un milieu absorbant, émetteur et diffusant, l'équation de transfert radiatif en \vec{r} dans la direction \vec{s} sur une longueur de parcours ds s'écrit de la façon suivante :

$$\underbrace{\frac{dI(\vec{r}, \vec{s})}{ds}}_{\text{Variation de l'intensité radiative sur la longueur } ds} + \underbrace{(a_{\text{gaz}} + \sigma_s)I(\vec{r}, \vec{s})}_{\text{Perte par absorption et dispersion}} = \underbrace{a_{\text{gaz}}n^2 \frac{\sigma T^4}{\pi}}_{\text{Rayonnement émis par les gaz}} + \underbrace{\frac{\sigma_s}{4\pi} \int_0^{4\pi} I(\vec{r}, \vec{s}') \phi(\vec{s}, \vec{s}') d\Omega'}_{\text{Apport par dispersion}} \quad (81)$$

Cette équation est donc le bilan de l'intensité radiative, qui peut être perdue par absorption du milieu ou par dispersion et apportée par le rayonnement des gaz ou par dispersion. Ce bilan sur une longueur de parcours ds peut être représenté par la 89.

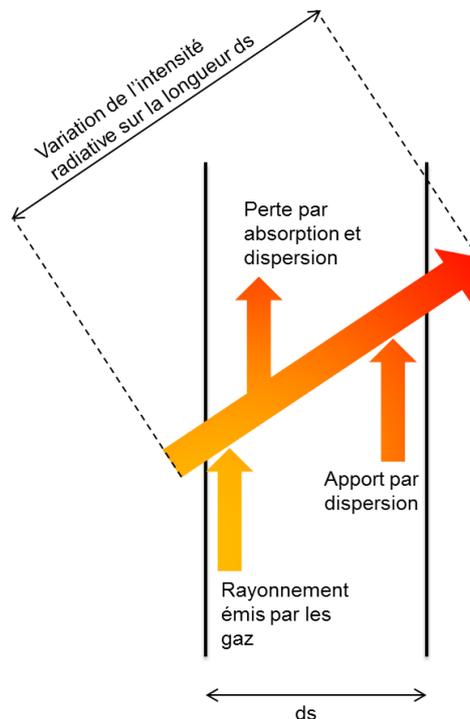


Figure 89 : Bilan d'intensité radiative dans un milieu absorbant émetteur et dispersant

- Modèle P-1

Le modèle P-1 est un modèle simple qui, comme les autres modèles P-N, est basé sur le développement de l'intensité radiative en séries d'harmoniques sphériques. Le flux radiatif est simplement calculé par la relation (82).

$$\nabla \cdot \vec{q}_r = 4a_{\text{gaz}}n^2\sigma T^4 - a_{\text{gaz}}G \quad (82)$$

G étant la radiation incidente dont l'équation de transport est décrit par la relation (83).

$$\nabla \cdot \left(\frac{1}{3(a_{\text{gaz}} + \sigma_s) - C\sigma_s} \nabla G \right) - a_{\text{gaz}}G + 4a_{\text{gaz}}n^2\sigma T^4 = 0 \quad (83)$$

Dans le cas d'une dispersion isotrope $C = 0$

Ce modèle présente l'avantage d'être simple et peu consommateur en puissance de calcul, car il ne nécessite que la résolution de l'équation (83).

Le flux thermique (\vec{q}_r) peut alors être calculé à partir de la relation (82).

- Modèle DO

Le modèle radiatif Discrete Ordinates (DO) est plus complexe. Il résout directement l'équation 26. Pour ce faire, l'intégrale sur l'angle solide $\left(\int_0^{4\pi} I(\vec{r}, \vec{s}') I(\vec{s}, \vec{s}') d\Omega' \right)$ doit être discrétisée.

Le modèle DO résolvant directement l'équation de transfert radiatif est plus précis que le modèle P-1. Cependant, la discrétisation angulaire peut s'avérer coûteuse en temps de calcul.

- vitesse de réaction (R_a)

Nous nous intéressons dans cette partie uniquement à des réactions monophasiques. Le cas particulier de la combustion de gouttelettes n'est pas présenté. Les combustions peuvent être divisées en deux cas distincts, les flammes de pré-mélange et les flammes de diffusion [114]. Dans le cas des flammes de pré-mélange le combustible et le comburant sont mélangés en amont de la zone de réaction. C'est classiquement le cas des brûleurs industriels. Dans le cas des flammes de diffusion le mélange se fait dans la zone de réaction, comme lors de la combustion d'une bougie par exemple. A cette classification s'ajoute une considération sur le régime de l'écoulement, qui peut être soit laminaire soit turbulent. Pour résumer il est donc possible d'avoir quatre grands types de flammes : les flammes de pré-

mélange laminaire, les flammes de pré-mélange turbulentes, les flammes de diffusion laminaire, les flammes de diffusion turbulentes.

Dans le cas de la combustion d'un échantillon dans le procédé PIVIC (comme dans DANTE), l'oxygène balaye le déchet qui produit un gaz combustible. Les réactifs ne sont donc pas pré-mélangés. De plus nous supposons la combustion turbulente dans DANTE. Dans PIVIC l'écoulement est turbulent même en l'absence de combustion. La flamme est donc une flamme de diffusion turbulente.

- Modèle eddy dissipation

C'est généralement le mélange entre le comburant et les combustibles qui limite la vitesse de combustion dans les flammes de diffusion turbulente. Localement, ce mélange se fait grâce à la turbulence. Plus la vitesse de dissipation des tourbillons est élevée, plus le mélange est rapide et donc plus la vitesse de réaction est grande.

On prend ici l'exemple de la combustion d'un alcane, dont l'équation bilan peut s'écrire :



Magnussen et Hjertager [115] ont proposé un modèle permettant de calculer la vitesse d'une réaction gouvernée par la vitesse de mélange. La vitesse de réaction peut être imposée par le manque de combustible, de comburant ou de produit. La vitesse de consommation ou de production de l'espèce a est donc limitée par l'une des trois relations (85), (86) ou (87). Dans le cas de la combustion d'un alcane a = C_mH_n, O₂, CO₂ ou H₂O.

- Combustible limitant

$$R_{a,C_m H_n} = v_a \times M_a \times C_1 \times \rho \times \frac{\varepsilon}{k} \times \left(\frac{Y_{C_m H_n}}{v_{C_m H_n} \times M_{C_m H_n}} \right) \quad (85)$$

- Comburant limitant

$$R_{a,O_2} = v_a \times M_a \times C_1 \times \rho \times \frac{\varepsilon}{k} \times \left(\frac{Y_{O_2}}{v_{O_2} \times M_{O_2}} \right) \quad (86)$$

- Produit limitant

$$R_{a,produits} = v_a \times M_a \times C_1 \times C_2 \times \rho \times \frac{\varepsilon}{k} \times \left(\frac{Y_{CO_2} + Y_{H_2O}}{v_{O_2} \times M_{O_2} + v_{C_m H_n} \times M_{C_m H_n} + v_{CO_2} \times M_{CO_2} + v_{H_2O} \times M_{H_2O}} \right) \quad (87)$$

La vitesse de consommation ou de production de l'espèce a (88) est la valeur minimale calculée par ces trois expressions.

$$R_a = \text{Min}(R_{a,C_m H_n}, R_{a,O_2}, R_{a,\text{produit}}) \quad (88)$$

L'avantage de ce modèle est sa simplicité qui permet d'avoir un temps de calcul raisonnable. En effet il n'induit pas l'ajout d'équations de conservation comme c'est le cas d'autres modèles de combustion (PDF par exemple). Cependant, il contient deux paramètres C_1 et C_2 qui sont dépendants des conditions opératoires et qui sont difficilement évaluables autrement que par ajustement aux résultats attendus. Magnussen et Hjertager proposent des valeurs pour C_1 et C_2 : $C_1 = 4$ et $C_2 = 0.5$. Cependant ces valeurs semblent souvent surestimer la vitesse de réaction. Yin [108] fait référence à plusieurs études utilisant des valeurs de paramètres de Magnussen différentes de celles déterminées par Magnussen et Hjertager. Ces valeurs ainsi que les paramètres d'ajustement sont présentés dans le Tableau 19.

L'utilisation d'un $C_2 = 10^{20}$ qui correspond à une valeur infinie revient à considérer que les produits ne sont jamais limitants. Pour une réaction irréversible, tel que l'est une réaction de combustion la concentration en réactif ne joue théoriquement aucun rôle dans la vitesse de réaction. Cependant, la prise en compte des produits de réaction par l'équation (87) permet de décrire des flammes partiellement pré mélangées en évitant que la réaction de combustion n'intervienne directement dans la zone d'introduction des réactifs. Dans le cas d'une flamme de diffusion, cette composante de la vitesse n'a pas de sens physique, c'est pourquoi elle n'est pas prise en compte dans certaines études.

Objets de l'étude	Valeurs de C_1 et C_2	Paramètres d'ajustement
Flamme tourbillonnante de charbon pulvérisé	$C_1 = 0.5 - 0.7$	Meilleure prédiction de la flamme
Copeaux de bois dans un four à grille	$C_1 = 0.6$	Meilleure corrélation entre le CO calculé et mesuré
Flamme tourbillonnante de charbon pulvérisé	$C_1 = 0.6$ et $C_2 = 10^{20}$	Meilleure prédiction des résultats
Paille dans un four à grille vibrante	$C_1 = 1$	Correspondance avec CO

Tableau 19 : Paramètres de Magnussen utilisés dans différentes études [108]

D'autres auteurs gardent les paramètres déterminés par Magnussen et Hjertager et modifient les valeurs des nombres de Prandtl turbulent et de Schmidt turbulent qui interviennent dans le calcul de k et ϵ . Le paramétrage optimal dépend des conditions opératoires. Jiang [116] détermine par exemple une valeur de 0.5 pour ces deux nombres adimensionnels, afin de représenter au mieux la température du gaz.

En ce qui concerne la chimie, les réactions de combustion prennent souvent en compte le CO, permettant de juger de la qualité de la combustion [108] [107] [117] [112].

A titre d'exemple, Menard et al. [117] considèrent trois réactions (89), (90) et (91).



D'autres modèles peuvent être implémentés, notamment pour estimer la production de polluants comme les NOx [107].

- Limitation chimique (finite rate)

A l'équation (88) peut être ajouté un terme cinétique de type Arrhenius. En effet à basse température, la combustion n'est pas limitée par le mélange mais par la cinétique chimique de la réaction. La vitesse de réaction est alors calculée à partir de l'expression (92).

$$R_a = \text{Min}(R_{a,C_mH_n}, R_{a,O_2}, R_{a,\text{produit}}, R_{\text{Arrhenius}}) \quad (92)$$

Pour résumer, le Tableau 20 présente les modèles utilisés pour la phase gazeuse dans différentes études. Les modèles sont le plus souvent, pour la turbulence : un k-ε, pour la combustion : un finite rate associé à un eddy dissipation et pour le modèle radiatif : un DO ou un P-1.

4.1.1.5 Résolution des équations de conservation

Il a donc été défini un système de sept équations différentielles à sept inconnues vérifiant la conservation de la masse (56), de la quantité de mouvement (57), de l'énergie (58), des espèces (59), de l'énergie turbulente (68), du taux de dissipation de l'énergie turbulente (69) dans le cas d'un modèle de turbulence k-ε et de l'intensité radiative (81) dans le cas d'un modèle DO. Les sept variables résolues sont la densité, la vitesse, l'enthalpie, la fraction massique de chaque espèce, l'énergie turbulente, le taux de dissipation de l'énergie turbulente et l'intensité radiative.

Par ailleurs l'ensemble des paramètres intervenant dans ces équations (Pression, tenseur des contraintes, enthalpie du mélange, transfert conductif, transfert radiatif et vitesse de réaction) est modélisé par les équations présentées dans la partie 4.1.1.4.

Afin d'être résolues, les équations du système doivent au préalable être transformées en équations algébriques. Pour ce faire elles sont intégrées sur le volume des cellules.

Par exemple, pour la conservation de la masse, l'équation (56) devient l'équation (93)

Référence	Procédé d'incinération	Code	Turbulence	Combustion			Modèle radiatif
				Finite rate	Eddy dissipation (Magnussen et Hjertager)	Remarques	
[108]	Four à grilles	Fluent	k-ε (SKE)	✓	✓	La valeur de C_1 est ajustée à 0.6 pour obtenir une température plus proche de la température expérimentale	DO et WSGGM ou modèle similaire pour l'absorption
[107]	Four à grilles	Fluent	k-ε (standard)	✓	✓	Les coefficients sont déterminés pour que la concentration en CO corresponde à celle obtenue expérimentalement	DO et WSGGM pour l'absorption
[117]	Four à grilles	Fluent	k-ε (realizable)	✓	✓		P-1
[118]	Four à grilles	Fluent	k-ε	✓	✓		DO et WSGGM pour l'absorption
[109]	Four oscillant	Fluent	k-ε	✗	✗	Utilisation d'un modèle PDF (Probability Density Function)	P-1 et WSGGM ou modèle similaire pour l'absorption
[110] [111]	Four oscillant	Fluent	k-ε	✗	✗	Utilisation d'un modèle PDF (Probability Density Function)	DO
[119]	Four oscillant	Phoenics	k-ε				
[112]	Lit fixe	Fluent	k-ε avec enhanced wall treatment	✓	✓		

Tableau 20 : Caractéristiques de quelques modèles d'incinérateurs (Phase gazeuse)

✓ Modèle utilisé

✗ Modèle non pris en compte

$$\int_V \frac{\partial \rho}{\partial t} dV + \oint \nabla \cdot (\rho \vec{v}) \cdot d\vec{A} = 0 \quad (93)$$

Puis ces équations intégrées sont discrétisées :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} V + \sum_f^{N_{\text{faces}}} \rho_f \vec{v}_f \cdot \vec{A}_f = 0 \quad (94)$$

La discrétisation de toutes les équations pour toutes les cellules permet d'obtenir un système d'équations linéaires qui peut être résolu numériquement. Plusieurs méthodes de résolution de ces systèmes existent. Elles sont le plus souvent itératives. Leurs différences sont notamment l'ordre de résolution des équations.

4.1.2 Modélisation de la phase condensée

Contrairement aux modèles de la phase gazeuse qui sont pour la plupart semblables, exception faite de la géométrie de l'écoulement, il existe une grande diversité dans les modèles de la phase solide qui peuvent être plus ou moins complexes. Les phénomènes physiques mis en jeu peuvent être le séchage, la pyrolyse ou bien encore la combustion et l'oxydation des chars.

Le modèle peut être résolu à l'aide d'un logiciel commercial de CFD ou bien à partir de codes développés par les auteurs.

Nous présentons succinctement, ci-dessous, le principe de quelques modèles qui peuvent être classés en trois catégories : les modèles expérimentaux, les modèles dans lesquels les phases gazeuse et solide sont résolues distinctement, et enfin les modèles où les deux phases sont résolues simultanément.

- Phase condensée non modélisée

Yin [108] ne modélise pas le comportement de la phase condensée. Les données nécessaires à la modélisation de la phase gazeuse (débit, composition et température des gaz produits par la phase solide) sont issues de mesures expérimentales.

- Résolution séparée de la phase solide et gazeuse

Yang [107] considère la phase condensée comme un milieu poreux continu composé d'eau, de produits volatils, de chars et de cendres. La vitesse de déplacement du lit dans le four à grille est constante et les propriétés du déchet ne dépendent que de la distance à l'introduction et à la hauteur du lit. Le modèle est donc résolu en 2D. Le solide est modélisé

comme un milieu poreux dont la densité est calculée en fonction de la masse perdue par pyrolyse, changement de phase et réactions hétérogènes.

Les équations de continuité, de conservation de l'énergie et de conservation des espèces sont utilisées pour décrire la phase solide et sont résolues à l'aide du code FLIC développé par les auteurs.

Le modèle prend en compte l'évaporation de l'eau, la pyrolyse des composés organiques (décrite par une loi d'Arrhenius globale en une seule étape), la combustion des gaz contenus dans le déchet et la combustion des chars. Lors de l'oxydation des chars la composition en produit (CO et CO₂) est calculée en fonction de la température.

Marias [109] propose un modèle similaire. Le déchet est considéré comme un milieu poreux granulaire dont les propriétés ne dépendent que de la distance du déchet à la zone d'introduction. A partir de la composition du déchet (bois, carton, PVC) une composition équivalente est définie (chars, cendres, eau et produits volatils). La fraction de volatils est elle-même composée de 14 molécules différentes (majoritairement du CO, du CO₂ et du CH₄).

Les bilans enthalpiques, massiques et de concentrations en particules sont résolus à l'aide du logiciel gPROMS.

Le modèle prend en compte la déshydratation et la pyrolyse du déchet (décrite par une loi d'Arrhenius globale en une seule étape). Lors de la déshydratation la densité du déchet varie alors que lors de la pyrolyse c'est le diamètre des particules composant le lit qui diminue.

Le modèle global (phase condensée et phase gazeuse) est résolu de manière itérative. Le sous modèle décrivant le déchet est d'abord résolu. Il envoie alors le débit de gaz de pyrolyse au sous modèle permettant la résolution de la phase gazeuse. Le modèle CFD calcule alors le flux de chaleur reçu par le lit de déchets. La convergence globale du système est vérifiée avec les résidus totaux et locaux massiques et thermiques. Si les critères de convergence ne sont pas vérifiés, le modèle de la phase condensée est de nouveau résolu avec le flux thermique calculé par le modèle gazeux puis le modèle gazeux est résolu de nouveau. Ce processus itératif est arrêté lorsque les critères de convergence sont validés.

Le modèle a par la suite été amélioré en ajoutant un troisième sous modèle permettant la modélisation des transferts thermiques dans la paroi du four tournant [110] [111]. Cela a pour effet de rajouter une étape dans le processus itératif précédent. La procédure de résolution devient alors la suivante : résolution du transfert thermique dans le four tournant, résolution du modèle décrivant le déchet puis résolution de celui de la phase gazeuse.

- Résolution unique de la phase solide et gazeuse

Collazo [112] a développé un modèle pour la combustion de bois dans un lit fixe. Le modèle (phase solide et gazeuse) est résolu à l'aide du logiciel ANSYS Fluent. Le lit est défini comme un solide poreux. Chaque cellule du domaine est donc composée d'une fraction de gaz et d'une fraction de solide.

Comme dans les modèles présentés précédemment, le modèle tient compte de la déshydratation, de la pyrolyse et de l'oxydation des chars. Le volume occupé par le solide ne

varie pas durant les deux premières étapes, il ne diminue que lors de l'oxydation du résidu carboné. La déshydratation a lieu à 100°C, la température n'augmente alors plus jusqu'à vaporisation de toute la fraction d'eau contenue dans le solide. La pyrolyse est modélisée par un mécanisme en trois réactions parallèles (production du gaz (méthane), du char (carbone) et des goudrons (benzène)). Durant cette étape l'oxydation des chars n'est pas possible (les gaz de pyrolyse sortant du résidu solide empêchent l'oxygène de pénétrer dans le char). Lors de l'oxydation du char, c'est la diffusion de l'oxygène dans le solide qui est limitante. La proportion de CO et CO₂ formée lors de la combustion des chars varie avec la température.

4.2 MODELISATION DE LA DEGRADATION THERMIQUE DU PE DANS DANTE

L'objectif de la modélisation présentée dans cette étude est de déterminer la vitesse de dégradation thermique d'un échantillon de polyéthylène contenu dans un creuset introduit à température ambiante dans la macro-thermobalance DANTE préalablement chauffée à la température d'étude.

Le comportement de la phase gazeuse doit être décrit par un modèle CFD car c'est un outil indispensable pour prendre en compte les importants gradients, notamment thermiques, présents dans la phase gazeuse.

Deux modèles différents ont été développés dans cette étude :

- Un modèle couplé qui ne modélise pas les transferts thermiques dans le polyéthylène
- Un modèle résolvant simultanément la phase condensée et la phase gazeuse, dans lequel l'écoulement et donc les transferts thermiques dans le PE sont modélisés.

DANTE a été conçu de manière à ce que l'écoulement des gaz soit semblable à celui qu'il y a dans PIVIC. Les gaz entrent par le haut du réacteur et ressortent par le bas balayant le colis de déchet suspendu. Par ailleurs, L'introduction d'un échantillon froid dans le four préalablement chauffé est un mode de fonctionnement similaire de celui du procédé PIVIC dans lequel, les déchets sont introduits froids dans un four chaud. Après un délai d'inflammation qui dépend de la nature des composés organiques et de la puissance reçue par le déchet, la combustion commence. La flamme apporte alors de l'énergie au déchet ce qui augmente sa température et/ou le débit de gaz de pyrolyse. Le processus est donc intrinsèquement instationnaire (la température et la masse de l'échantillon varient au cours du temps). Le modèle doit être résolu de manière transitoire.

Il y a un couplage fort entre les réactions de combustion exothermiques qui apportent l'énergie et les réactions de pyrolyse endothermiques qui produisent le gaz combustible. Le couplage entre la phase condensée et gazeuse peut être résumé par la Figure 22. La Figure 90 présente un schéma plus détaillé, faisant intervenir les phénomènes physico-chimiques les plus importants. Il résulte des considérations exposées dans le paragraphe 2.2.

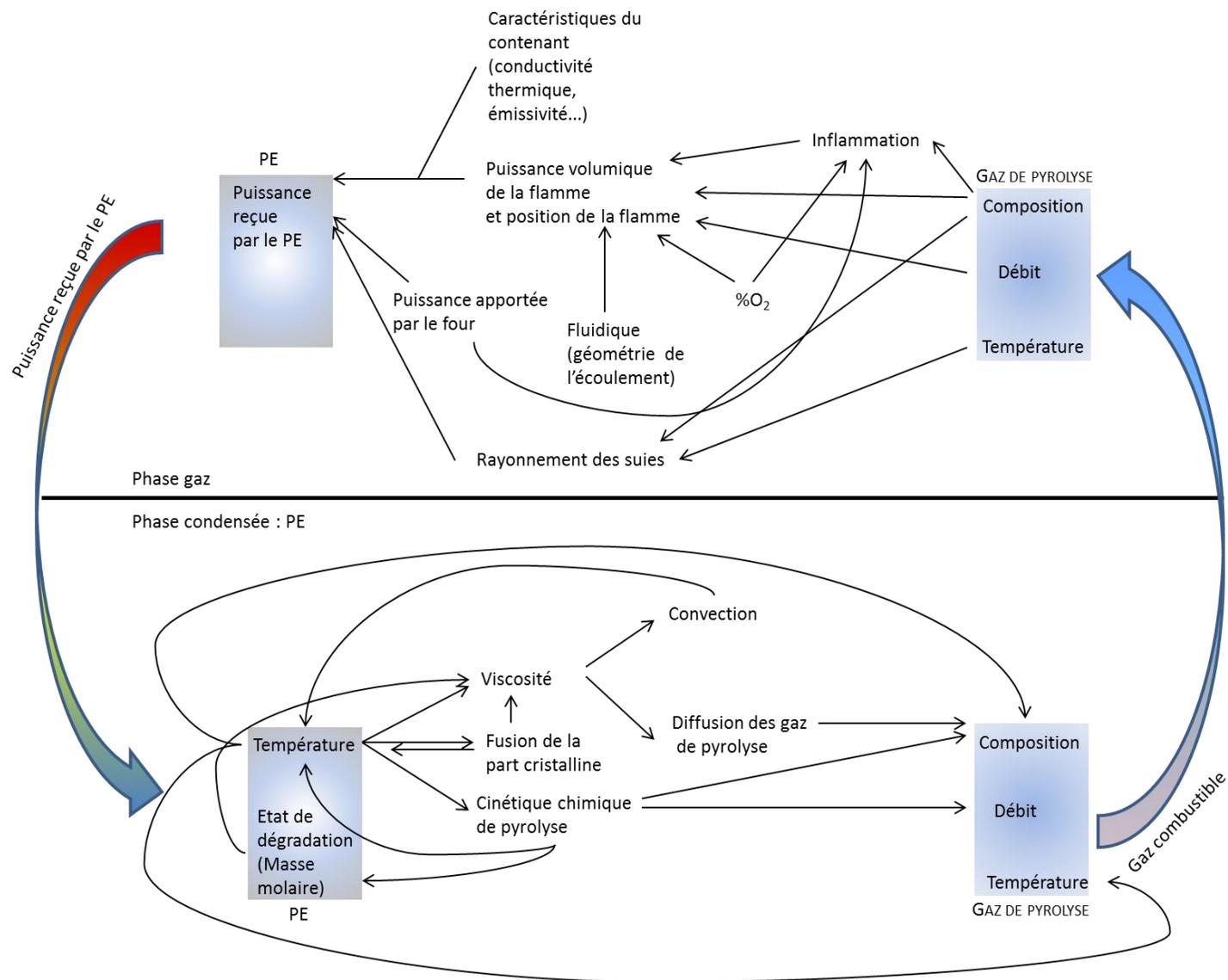


Figure 90 : Mécanisme détaillé de la dégradation thermique du PE

La puissance thermique reçue par le PE permet l'élévation de sa température ce qui engendre une augmentation de la vitesse de dégradation des macromolécules et donc augmente la libération d'espèces volatiles et donc le débit de gaz de pyrolyse. La diminution de la longueur des chaînes ainsi que l'augmentation de la température permet une diminution significative de la viscosité entraînant une meilleure homogénéisation thermique. La composition des gaz de pyrolyse dépend du temps de séjour des molécules gazeuses produites dans la phase condensée et donc de la viscosité du polymère. Elle dépend aussi de la cinétique de pyrolyse.

La localisation de la flamme issue de la combustion des gaz de pyrolyse et la puissance dégagée par la flamme influent sur la puissance reçue par l'échantillon. Le débit et la composition des gaz de pyrolyse sont responsables de la puissance dégagée par la combustion. La fluidique et la concentration en oxygène contribuent à placer plus ou moins loin la flamme de l'échantillon. L'effet de la composition des gaz de pyrolyse est présenté plus en détail dans la section 4.2.1.3.

La Figure 90 montre la complexité du système qui fait intervenir un nombre important de phénomènes physico-chimiques difficilement modélisables avec précision. En phase gazeuse, la chimie de la combustion est complexe, d'autant plus que le gaz combustible est un mélange de différentes espèces chimiques. Afin de pouvoir la résoudre en CFD elle doit être approximée par un nombre réduit de constituants. De plus, la détermination de la vitesse de combustion dans le cas d'une flamme de diffusion turbulente n'est pas aisée et dépend du type de modélisation retenu (limitation chimique et/ou Eddy dissipation par exemple). Enfin, la puissance apportée par le rayonnement de la flamme à l'échantillon est aussi difficilement modélisable, car elle dépend notamment de la composition en suies et en gaz.

En ce qui concerne la phase PE (solide ou liquide), les couplages entre la température, la cinétique et les transferts de matière et thermiques sont aussi difficilement modélisables avec précision.

4.2.1 Description du modèle couplé Gaz CFD / PE « OD »

Afin de calculer la vitesse de dégradation thermique du PE dans DANTE en fonction du temps, un modèle transitoire est développé. La phase gazeuse est décrite par un modèle CFD et la phase condensée par un modèle simplifié qui considère que la température du PE est uniforme.

Le mécanisme présenté sur la Figure 90 est complexe et nécessite des simplifications afin de pouvoir être résolu. Une hypothèse principale est faite dans le modèle de la phase condensée :

- La température du PE est homogène.

Pour simplifier la description et la modélisation de la phase gazeuse, plusieurs hypothèses sont aussi utilisées :

- La composition des gaz de pyrolyse est indépendante des conditions de production et la réaction de pyrolyse ne produit qu'une seule espèce

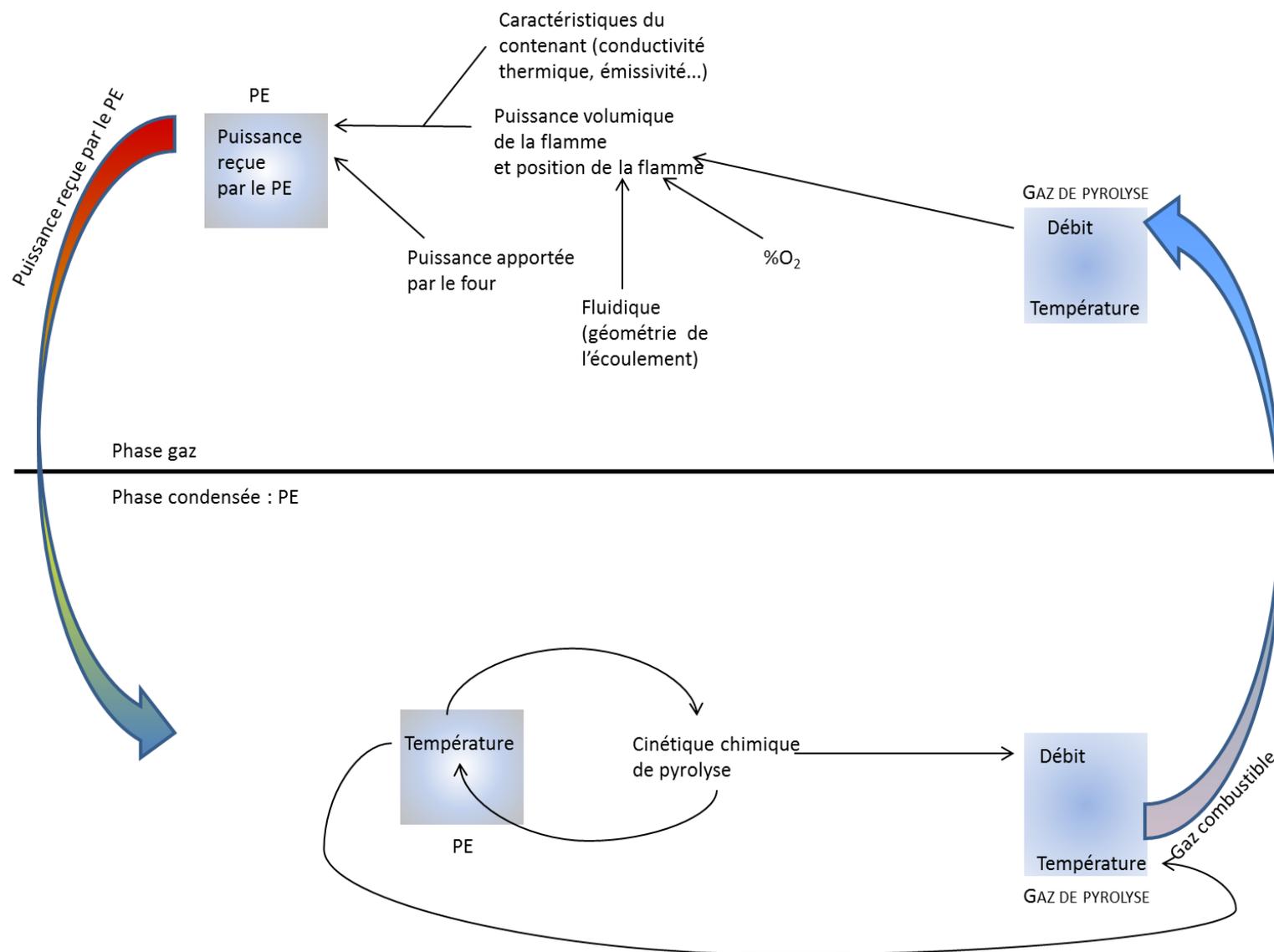


Figure 91 : Mécanisme simplifié de la dégradation thermique du PE

chimique. Un seul gaz combustible est donc utilisé dans le modèle de combustion.

- La production de suies est négligée
- Il n'y a pas de modèle d'inflammation. Dès lors que le gaz de pyrolyse est produit, la vitesse de combustion est calculée par les équations de Magnussen et ce même si le mélange n'est pas dans la zone d'inflammabilité (température et concentration).

C'est donc le mécanisme simplifié présenté sur la Figure 91 qui est utilisé pour modéliser la dégradation thermique du PE dans DANTE avec le modèle couplé Gaz CFD/ PE « OD ».

4.2.1.1 Stratégie de modélisation

Le sous modèle de la phase gazeuse permet le calcul de la puissance thermique reçue par l'échantillon de polyéthylène et celui de la phase condensée détermine le débit de gaz de pyrolyse, la température du PE et la hauteur de remplissage du creuset contenant le PE. La phase gazeuse et la conduction dans le creuset sont modélisées par CFD à l'aide du logiciel ANSYS Fluent. Le PE est modélisé en « OD ». Il n'est défini que par une température et une masse qui sont calculées par une UDF (User Defined Function). La Figure 92 présente la géométrie du modèle. Les flèches bleues et rouges représentent les grandeurs échangées entre les deux sous modèles.

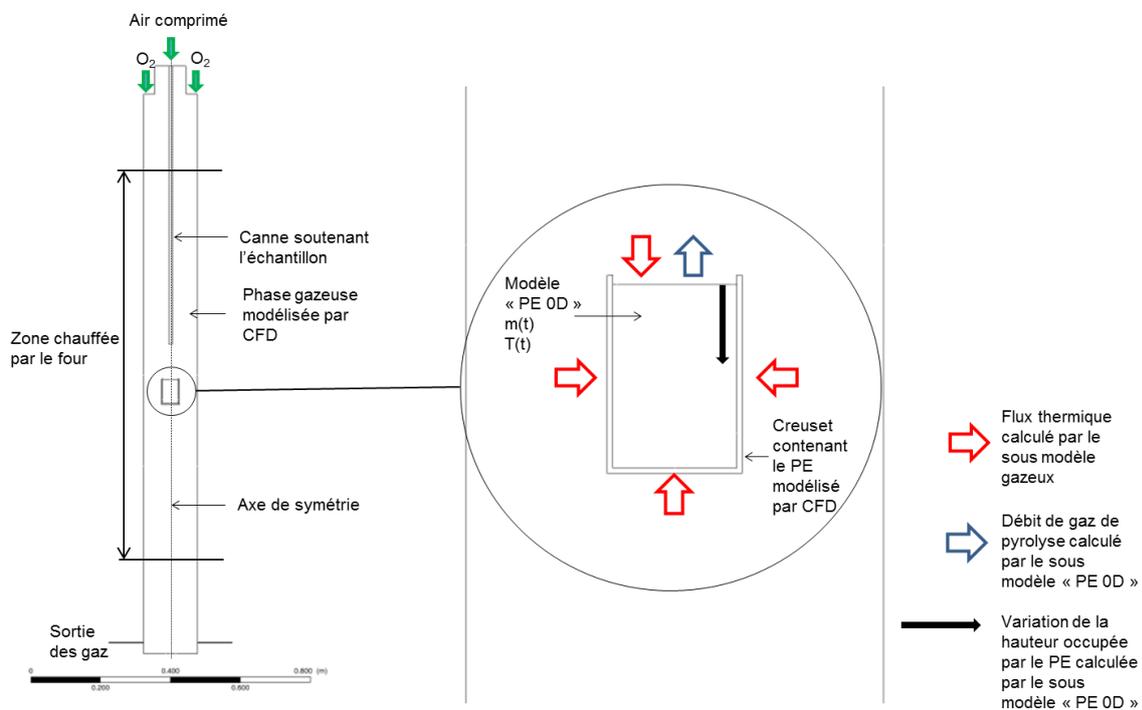


Figure 92 : Géométrie du modèle

Le modèle est résolu de manière itérative. Le sous modèle de la phase gazeuse est d'abord résolu pour un pas de temps. Les puissances thermiques reçues par le PE par l'ensemble des faces en contact avec le creuset et par sa surface libre (Figure 92) sont après convergence du sous modèle gazeux transmises au sous modèle PE. Le sous modèle PE « OD » calcule alors la température du PE et le débit de gaz combustible utilisés comme paramètres d'entrées de la phase gazeuse au pas de temps suivant. Afin de modifier le niveau de remplissage du creuset en PE qui diminue avec la perte de masse de l'échantillon, le maillage est adapté à la hauteur de PE restant à chaque pas de temps. La Figure 93 présente le mécanisme de résolution du modèle.

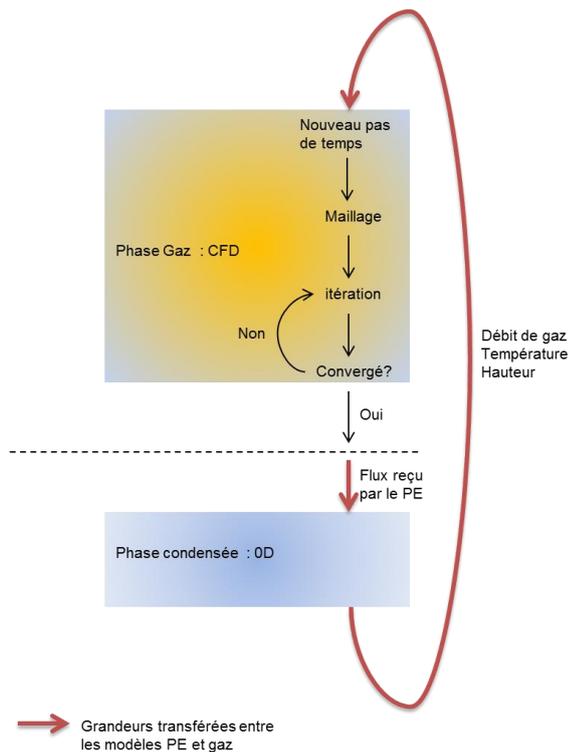


Figure 93 : Couplage entre le modèle CFD de la phase gaz et « OD » du PE

L'initialisation du sous modèle gazeux se fait en calcul stationnaire sans creuset ni canne à l'intérieur du four. Au commencement du calcul transitoire, le creuset et la canne sont introduits dans le modèle à 25°C. Les conditions d'écoulement sont donc modifiées brutalement car le creuset et la canne apparaissent instantanément dans le modèle. Afin de ne pas perturber le calcul sur un temps physique important, le pas de temps est fixé initialement à 0.0001s. Lorsque les critères de convergence du sous modèle de la phase gazeuse sont obtenus rapidement (en moins de 40 itérations) le pas de temps est multiplié par 10 et ce jusqu'à un pas de temps de 1s. Ce pas de temps est suffisamment petit pour que les variations d'un pas de temps à un autre soit faibles. Cela permet d'éviter d'avoir recours à un processus itératif entre les deux sous modèle dans un même pas de temps.

Les paragraphes 4.2.1.2 et 4.2.1.3 présentent respectivement les sous modèle de la phase condensée et de la phase gazeuse.

4.2.1.2 Modélisation de la phase condensée

Le polyéthylène est supposé homogène en température. Il est donc décrit par une seule température et une masse par un sous modèle qui peut être qualifié de « OD ».

Le flux thermique reçu par le PE, permet d'une part l'augmentation de la température et d'autre part la production de gaz de pyrolyse. La température et la masse de PE sont donc calculées par la résolution du système d'équation suivant :

$$m(t)C_p(t) \frac{dT(t)}{dt} = \theta_{\text{recu}}(t) - \frac{dm(t)}{dt} \times \Delta H_{\text{pyrolyse}} \quad (95)$$

$$\frac{dm(t)}{dt} = m(t=0)k e^{\left(\frac{-E_a}{RT(t)}\right)} \times (1-x)^n \quad (96)$$

Le flux reçu ($\theta_{\text{recu}}(t)$) est la somme des flux reçus par la surface latérale, inférieure et par la surface libre du PE calculé par le modèle CFD de la phase gazeuse. Pour le flux reçu par la surface libre, seul le flux radiatif est considéré. Afin de stabiliser le calcul, le flux reçu ($\theta_{\text{recu}}(t)$) utilisé dans l'équation (95) est la moyenne des flux calculés par le sous modèle gazeux lors de quatre pas de temps précédents.

La cinétique de pyrolyse du PE est calculée par une loi d'Arrhenius en une seule étape. Les paramètres utilisés sont ceux obtenus dans le paragraphe 2.2.2.3 à savoir : $k=2.8 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$, $E_a=236 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $n=0.6$.

La capacité calorifique massique est calculée par l'équation de Gaur (97) [44] (cf. paragraphe 2.2.1.2).

$$C_p = 3.08 \times T + 1277.5 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (97)$$

L'enthalpie de pyrolyse et de vaporisation est celle déterminée par Stoliarov [66] : $\Delta H_{\text{pyrolyse}} = 920 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ (cf. paragraphe 2.2.2.4).

Cette valeur qui est issue d'une mesure expérimentale est une approximation assez grossière. En effet l'enthalpie de pyrolyse dépend à la fois du polyéthylène étudié et à la fois du gaz de pyrolyse produit. Afin d'obtenir une valeur plus précise, il serait intéressant de calculer l'enthalpie de pyrolyse et de vaporisation à partir des PCI de l'échantillon étudié et des produits (Figure 94 et équation (98)). Il serait donc nécessaire de mesurer le PCI du PE utilisé dans l'étude afin de pouvoir calculer ainsi l'enthalpie de pyrolyse et de vaporisation. En effet, il n'est pas possible d'utiliser une valeur de PCI issue de la littérature au vu de la dispersion des résultats publiés (cf. paragraphe 2.2.2.4).

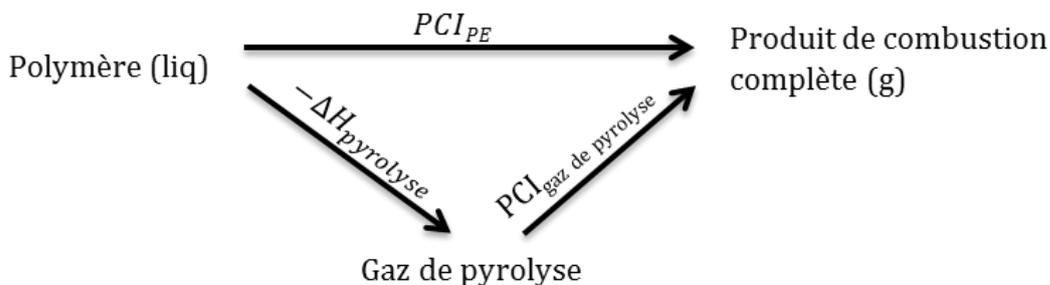


Figure 94 : Enthalpie de pyrolyse et de vaporisation

$$\Delta H_{\text{pyrolyse}} = \Delta H_r + \Delta H_v = \text{PCI}_{\text{gaz de pyrolyse}} - \text{PCI}_{\text{PE}} \quad (98)$$

La densité du PE est considérée constante. Le débit de perte de masse permet de calculer la vitesse de diminution de la hauteur de PE (99). Cette vitesse est utilisée afin de remailler la phase gazeuse pour tenir compte de l'évolution de la hauteur d'échantillon au cours de la dégradation.

$$v_H = \frac{\frac{dm(t)}{dt}}{\rho \times \text{Surface}} \quad (99)$$

Pour résumer plusieurs hypothèses sont faites pour la modélisation du PE :

- La température est homogène

Au vu de la faible conductivité thermique et de la viscosité élevée du PE (cf. paragraphe 2.2.1.2), cette hypothèse est très restrictive.

- La cinétique de dégradation est définie par une loi globale

Une loi cinétique globale est utilisée. Ce type de loi ne permet pas de donner la composition en gaz de pyrolyse. Par ailleurs, comme l'enthalpie de pyrolyse et de vaporisation des gaz produits utilisée dans le modèle est une valeur expérimentale indépendante de la composition des gaz de pyrolyse, le choix du gaz de pyrolyse modèle n'a pas d'effet sur la modélisation de la phase condensée. La composition du gaz de pyrolyse a cependant un effet sur la modalisation de la phase gazeuse. Le choix du gaz de pyrolyse utilisé dans le modèle est donc présenté dans le paragraphe 4.2.1.3 relatif à la modélisation CFD de la phase gazeuse.

- Enthalpie de pyrolyse

Une enthalpie constante est utilisée, or l'enthalpie de pyrolyse dépend de la composition des produits. Afin d'être plus représentatif, elle devrait donc varier avec la composition des gaz de pyrolyse. De plus elle n'est appliquée que lors de la volatilisation. L'effet de la dégradation des grosses molécules en plus petites non volatiles n'est donc pas pris en compte jusqu'à la volatilisation.

- Seul le flux reçu de manière radiative est considéré pour la surface libre du PE.

Cela a un effet très faible lors de la combustion car la température du gaz de pyrolyse qui est au contact de la surface est proche de celle de la surface libre. Pendant l'étape initiale de montée en température de l'échantillon durant laquelle il n'y a pas de pyrolyse, l'effet peut être plus sensible.

4.2.1.3 Modélisation de la phase gazeuse

Les équations de conservation ont été décrites dans les paragraphes 4.1.1.2 et 4.1.1.3. Des modèles de rayonnement, combustion et turbulence simples et fréquemment utilisés (cf. paragraphes 4.1.1.3 et 4.1.1.4) ont été choisis. Il s'agit pour le rayonnement d'un modèle DO, pour la combustion d'un modèle eddy dissipation et pour la turbulence d'un k- ϵ « realizable ». La discrétisation spatiale est effectuée au second ordre tout comme la discrétisation temporelle.

- Maillage

L'utilisation d'un modèle transitoire est très consommateur en ressources informatiques. La géométrie de DANTE est globalement symétrique. De plus, il est possible de constater visuellement grâce à la petite caméra positionnée en haut du four que la flamme se positionne de manière symétrique autour de l'échantillon. Sur les images obtenues, on voit que la flamme bouge rapidement (Figure 95 A et B). Cependant sur l'ensemble de la mesure sa position moyenne reste stable. C'est ce que l'on peut observer sur la Figure 95 C, qui est l'image moyenne de la flamme sur l'ensemble de la durée de la combustion. Les courbes rouge, verte et bleue représentent l'intensité lumineuse des points (en RGB) sur la ligne rouge. Ces courbes ont pour axe de symétrie la canne.

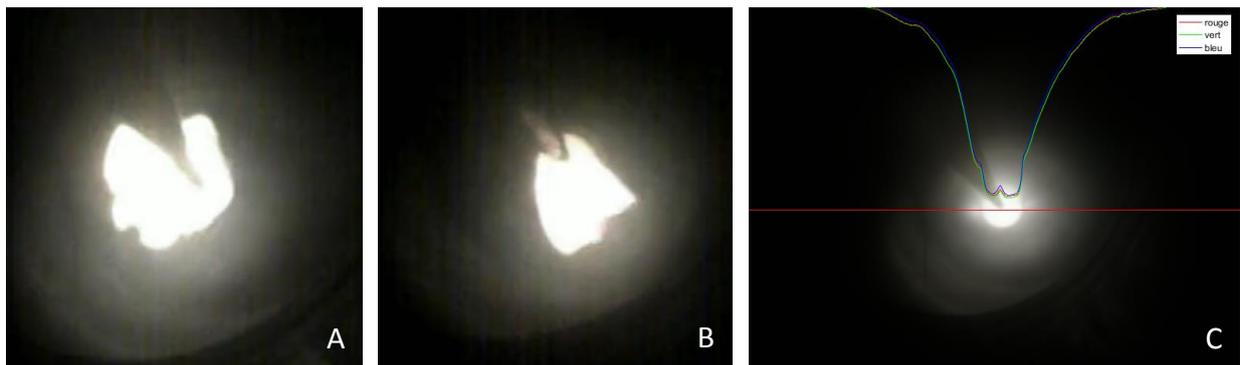


Figure 95 : Combustion de 30g de PE à 460°C A et B : images instantanées à quelques secondes d'intervalles - C : image moyenne

Afin de réduire les temps de calcul, il est possible de considérer la canne (c'est à dire l'axe du four) comme un axe de symétrie. Cela permet d'obtenir un maillage composé de peu de cellules (environ 68 600 cellules (Figure 85)).

La hauteur de PE diminue au cours de la dégradation. Dans le chapitre 5, il sera montré que la hauteur de remplissage du PE dans le creuset joue un rôle important dans la dégradation du PE. Pour prendre en compte l'évolution au cours du temps de la hauteur de PE, le maillage est modifié à chaque pas de temps par un « layering ». Avec cette méthode de maillage dynamique, les cellules en contact de la paroi mobile (la surface libre du PE) s'agrandissent pour suivre la paroi jusqu'à ce qu'elles deviennent trop grandes (augmentation x 0.4), un nouveau rang de cellules est alors créé. Cette technique présente l'intérêt de ne modifier que quelques mailles (celles en contact de la surface libre du PE) à

chaque pas de temps, limitant le temps de remaillage. La vitesse de diminution de la hauteur est calculée par le sous-modèle du PE (cf. paragraphe 4.2.1.2).

- Gaz de pyrolyse

L'étude bibliographique sur la composition des gaz de pyrolyse de PE a montré que les produits sont majoritairement des alcanes, des alcènes et des diènes (cf. paragraphe 2.2.2.1). Les composés aromatiques sont produits en très faibles quantités et sont donc négligés dans cette étude. Il est impossible de considérer dans un modèle CFD l'ensemble des gaz produits par la pyrolyse. Il apparaît donc nécessaire de définir un gaz de pyrolyse moyen représentatif du comportement de l'ensemble des gaz.

Avant de définir ce gaz, il est important d'étudier l'effet de la saturation et de la longueur de chaîne sur les propriétés physiques d'un gaz de manière à évaluer l'influence du choix du gaz de pyrolyse modèle utilisé dans le calcul.

- Masse volumique

Dans les conditions opératoires le gaz peut être considéré comme parfait. La masse volumique est donc définie par :

$$\rho = \frac{PM}{RT} \quad (100)$$

La masse volumique augmente donc linéairement avec la masse molaire du gaz.

La masse volumique, par l'intermédiaire de la pression (57), intervient bien évidemment pour décrire les transferts convectifs, mais aussi dans le modèle de combustion. Plus la masse molaire est élevée plus le terme dépendant de la concentration en combustible est élevé dans les équations de Magnussen et donc plus la vitesse de réaction est élevée.

- PCI

Le PCI est une grandeur importante, car c'est lui qui permet de décrire la puissance dissipée par la réaction de combustion. La Figure 96 présente le PCI de quelques alcanes et alcènes terminaux.

Le PCI est sensiblement différent pour les faibles masses molaires (nombre de carbone faible sur la Figure 96). En revanche lorsque la masse molaire augmente, le PCI ne varie pratiquement plus. Le PCI correspond à la différence entre l'énergie des liaisons rompues et créées pendant la combustion. Plus la chaîne carbonée est longue plus l'effet de la liaison C=C pour les alcènes et des carbones terminaux C-H₂C-H devient négligeable.

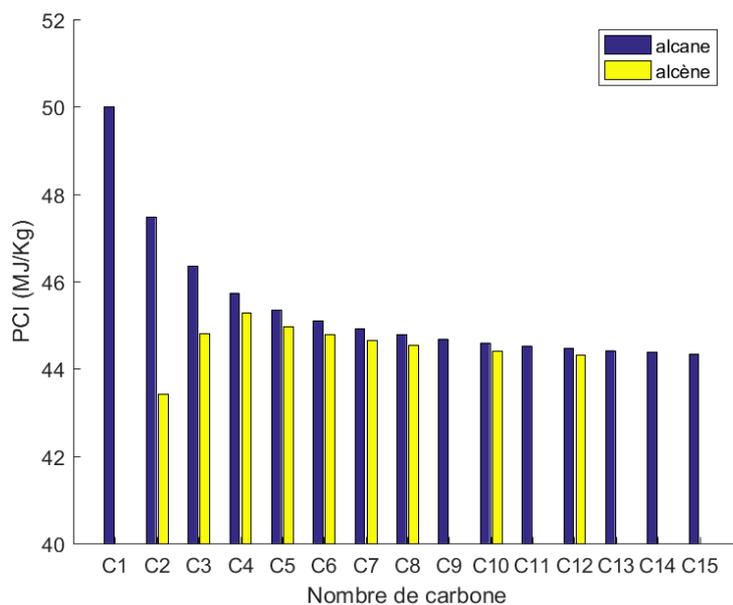


Figure 96 : PCI de quelques alcanes et alcènes gazeux

- Capacité calorifique

La capacité calorifique massique ne varie que peu avec la masse molaire des alcanes. A basse température l'effet est négligeable (Figure 97).

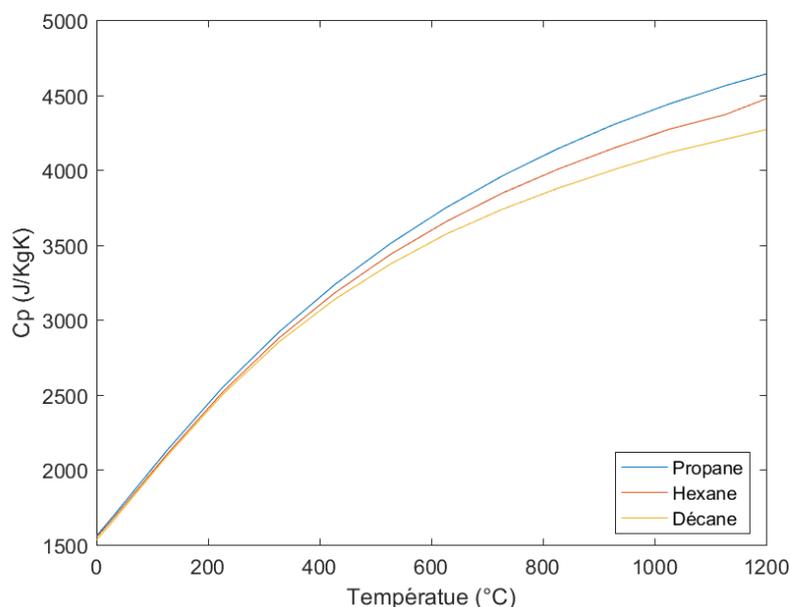


Figure 97 : Capacité calorifique de quelques alcanes en fonction de la température

- Conductivité thermique et viscosité

La conductivité thermique et la viscosité sont aussi légèrement dépendantes du gaz de pyrolyse choisi. Cependant dans un écoulement turbulent gazeux, ces deux propriétés ont un effet faible. Dans le modèle, la conductivité du mélange gazeux est indépendante de la

composition et de la température et est prise égale à $0.045\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$. De même la viscosité est fixée à $1.7 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ pour tous les gaz quelles que soient les conditions.

- Inflammation

Les conditions d'inflammation (Température, LII et LSI) ne sont pas vérifiées dans le modèle. Cependant, l'effet du gaz combustible sur ces conditions est important (cf. paragraphe 2.1.3.1).

En conclusion, il n'y a pas de différence significative entre alcane et alcène. Le gaz modèle pourra donc être un alcane. Le choix du gaz de pyrolyse modifie principalement deux propriétés du gaz utilisé dans le modèle, la masse volumique et le PCI. Il est difficile de savoir la composition du gaz produit (cf. paragraphe 2.2.2.1). Au vu des conditions opératoires, (le PE présente un volume important), il est possible de supposer que les molécules produites sont petites car elles ont le temps de se dégrader avant de pouvoir s'échapper du PE. Cependant, le choix d'un alcane de longueur inférieure à C5 risque de mener à une surestimation importante du PCI.

Par ailleurs, afin de valider le modèle, des essais d'incinération sont menés sur DANTE avec le produit de pyrolyse pur (cf. paragraphe 5.1). Pour pouvoir réaliser ces mesures de pertes de masse le composé retenu doit être liquide à température ambiante.

Au regard des considérations sur l'influence des propriétés du gaz de pyrolyse sur le modèle et par soucis de commodité expérimentale (nocivité et facilité d'approvisionnement), l'octane est choisi comme produit de pyrolyse qui sera gazeux dans les conditions opératoires.

- Modèle de combustion

Le modèle de combustion utilisé dans cette étude est le modèle Eddy dissipation de Magnussen. La réaction associée est l'oxydation en une seule étape de l'octane (101).



Les paramètres de Magnussen sont connus pour surestimer la température de la flamme (cf. paragraphe 4.1.1.4). Afin de déterminer ces constantes une étude paramétrique est réalisée sur C_1 et C_2 . Le modèle est résolu en mode stationnaire, avec un débit d'octane de $0.03\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$ qui correspond à l'ordre de grandeur des débits observés lors des essais de combustion du PE menés sur DANTE. Cette étude nous permet de définir $C_1=0.4$ et $C_2=10^{20}$ permettant d'obtenir des températures de flamme (Figure 98) proches de celles observées expérimentalement (cf. chapitre 5). Ces valeurs sont proches de celles utilisées dans d'autres études (Tableau 19). Par ailleurs, la flamme n'étant pas prémélangée, il n'est pas justifiable de conserver l'équation (87). C'est pourquoi le C_2 est considéré infini.

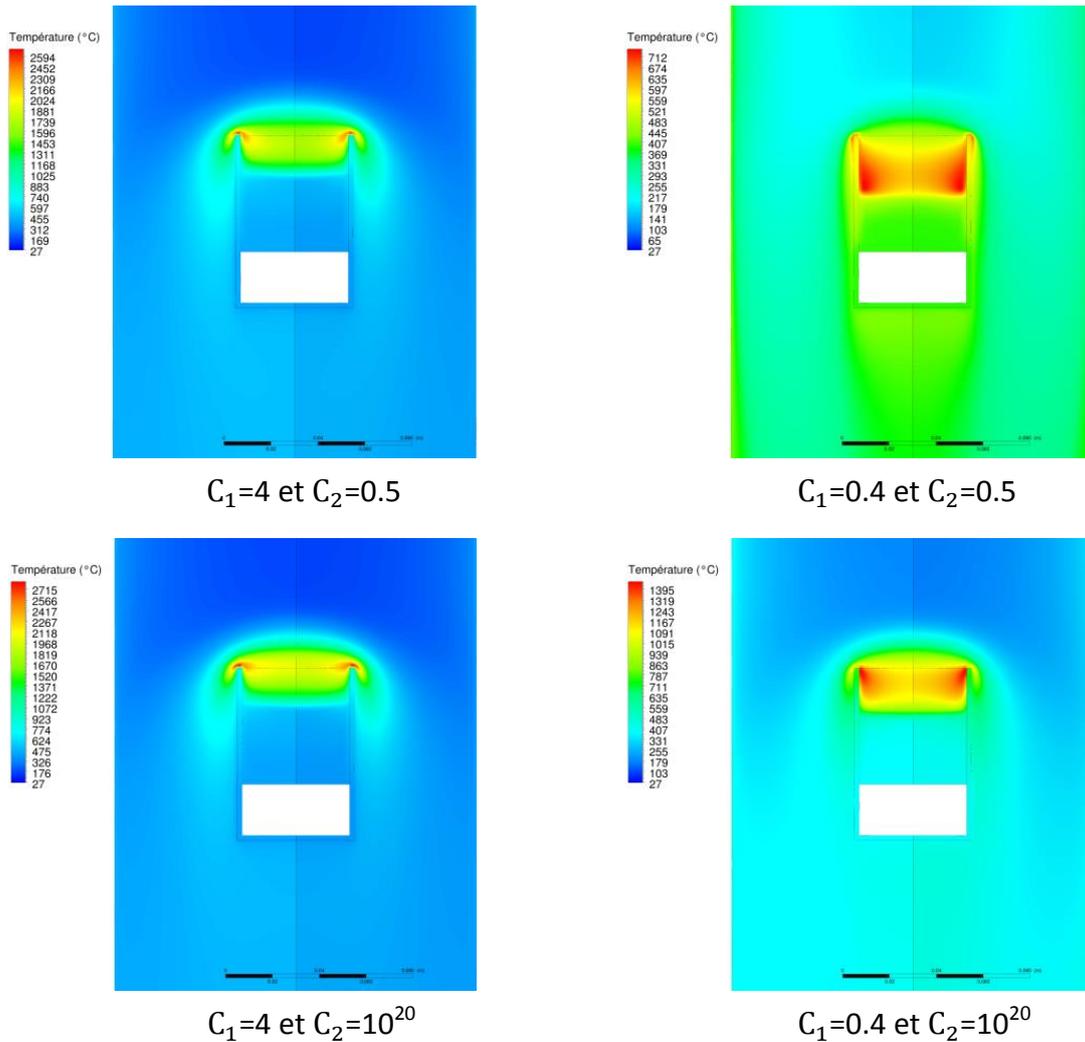


Figure 98 : Profil de température calculé en régime stationnaire par le modèle CFD lors de la combustion d'un flux de 0.03g.s⁻¹ d'octane

- Conditions aux limites

- Inlet

Il y a trois entrées de fluides dans le four. Elles sont décrites par un débit massique. De l'air est introduit par le sas et de l'oxygène par la bride O₂ en haut du réacteur (flèches vertes sur la Figure 92). Ces gaz sont introduits à la température ambiante (25°C). Le débit de gaz de pyrolyse (octane) est calculé par le sous modèle PE (flèche bleue sur la Figure 92). La température de ce gaz est la température du PE calculée par le sous modèle de la phase condensée.

- Outlet

La sortie des gaz (Figure 92) est paramétrée par une pression mesurée expérimentalement.

- Parois

La température du four est mesurée par 5 thermocouples placés à l'extérieur du four dans l'interstice entre les résistances. A partir de ces températures mesurées, le profil est décrit par une équation linéaire d'ordre 2 (Figure 99) imposée comme condition à la limite dans la modélisation Fluent, sur la zone chauffée par le four (Figure 92).

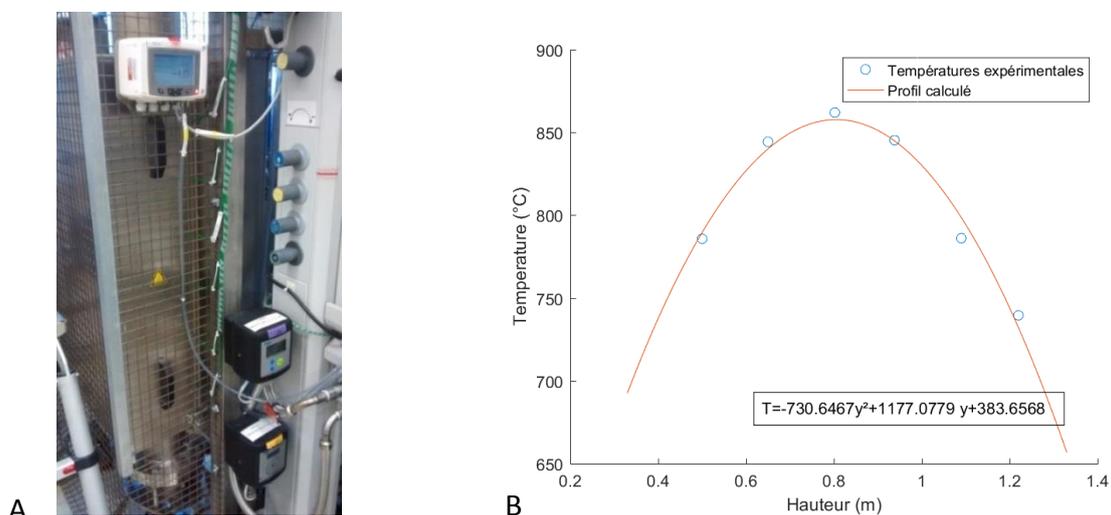


Figure 99 : Température de la zone chauffée du four. A : Thermocouples mesurant la température de chauffe – B Régression polynomiale de la température en fonction de la hauteur pour une consigne du four fixée à 840°C. La hauteur à 0m correspond au fond du tube réacteur. La courbe rouge est tracée pour la partie du réacteur chauffée par le four. Les parties supérieure et inférieure du tube ne sont pas chauffées ni calorifugées (Figure 70 et Figure 71)

Les parois internes du creuset sont définies par une condition de température. La température de ces parois est celle calculée par le PE pour le sous modèle de la phase condensée.

Les autres températures de parois non calorifugées sont calculées en considérant la convection avec de l'air à 25°C et un coefficient de transfert thermique global de $5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$.

Pour résumer plusieurs hypothèses sont faites pour la modélisation de la phase gazeuse.

- Un gaz de pyrolyse unique est considéré,
- Une seule réaction de combustion est utilisée,
- Il n'y a pas de modèle de production de suies. Cela peut notamment avoir un effet sur la modélisation de transfert thermique. En effet les suies peuvent avoir un effet non négligeable sur les transferts radiatifs,
- Le gaz est considéré comme gris et seuls l'eau et le CO_2 ont une émissivité non nulle,
- Il n'y a pas de modèle d'inflammation. La réaction de combustion a lieu quelles que soient les conditions de température et de composition.

4.2.2 Modèle prenant en compte les transferts thermiques dans le polyéthylène

Les quantités de polyéthylène utilisées dans l'étude sont importantes. De plus les transferts thermiques dans le PE sont mauvais puisque sa conductivité thermique est faible et sa viscosité élevée (cf. paragraphe 2.2.1.2). Il peut donc y avoir d'importants gradients thermiques dans la phase condensée. De plus les transferts convectifs sont susceptibles d'évoluer avec la diminution de la viscosité du PE et donc lors de sa dégradation thermique. Il n'est donc pas envisageable de décrire correctement la dégradation thermique du PE sans modéliser les transferts thermiques à l'intérieur de l'échantillon. Un modèle prenant en compte les transferts thermiques dans le PE est donc développé.

4.2.2.1 Stratégie de modélisation

Il y a deux stratégies de résolution possibles d'un modèle CFD de dégradation thermique d'un solide ou d'un liquide (cf. paragraphe 4.1) :

- Résoudre de manière successive la physique dans la phase liquide puis dans la phase gazeuse. C'est la solution qui a été retenue dans le modèle présenté jusqu'à présent
- Résoudre simultanément les deux phases. C'est cette solution qui est retenue pour le modèle considérant les transferts thermiques dans le PE.

Il aurait été possible de développer le modèle présenté précédemment en améliorant le sous modèle décrivant la phase condensée. Cependant, cette résolution de manière itérative est difficile à mettre en place, car elle demande une discrétisation temporelle très faible afin d'éviter la divergence du calcul. En effet, les transferts thermiques à l'intérieur du PE étant mauvais, une faible variation de flux thermique calculé par le modèle gazeux entrainera une importante variation locale de la température du PE au contact du creuset (qui est la condition thermique des parois du creuset dans le sous modèle de la phase gazeuse) et ainsi à terme une oscillation des valeurs échangées entre les deux sous-modèles.

Il a donc été choisi de résoudre simultanément les deux phases, à l'aide du logiciel ANSYS Fluent. Il existe des modèles capables de résoudre des problèmes multiphasiques, cependant ils présentent généralement des temps de calcul long. Au vu de l'importance de la durée de l'expérience à modéliser, il apparaît préférable de ne pas les utiliser.

En n'utilisant pas de modèle multiphasique, il n'est pas possible de décrire les interactions gaz-polyéthylène liquide. L'interface entre le PE et le gaz est donc modélisée comme un mur solide infiniment fin (Figure 100). De cette façon, il n'y a aucun transfert de matière entre les deux phases mise à part l'évaporation des produits de pyrolyse. La formation et le transport des bulles de gaz dans le PE liquide/solide ne peuvent pas être décrits avec cette simplification du modèle.

La modélisation de la phase gazeuse reste identique à celle utilisée jusqu'à présent.

Dans la zone contenant l'échantillon, il y a moins d'équations de conservation que dans la phase gazeuse. Dans le PE (Figure 100), il n'y a pas plusieurs espèces. Il n'y a donc pas d'équation de conservation des espèces. De plus, la vitesse d'écoulement du PE étant faible, la turbulence n'est pas modélisée dans le liquide. Enfin, le PE est décrit comme un corps opaque. L'intensité radiative n'est donc pas non plus considérée. Seules les trois équations de Navier-Stokes (56), (57) et (58) sont résolues dans cette zone.

Dans le polyéthylène, il n'y a pas de réaction de combustion mais des réactions de pyrolyse. Lors de la pyrolyse, de la matière est retirée de la zone contenant le PE, et de l'octane est introduit dans la phase gazeuse.

Les différentes zones du modèle sont présentées sur la Figure 100. Les parties inférieures et supérieures du four ne sont pas représentées sur la Figure.

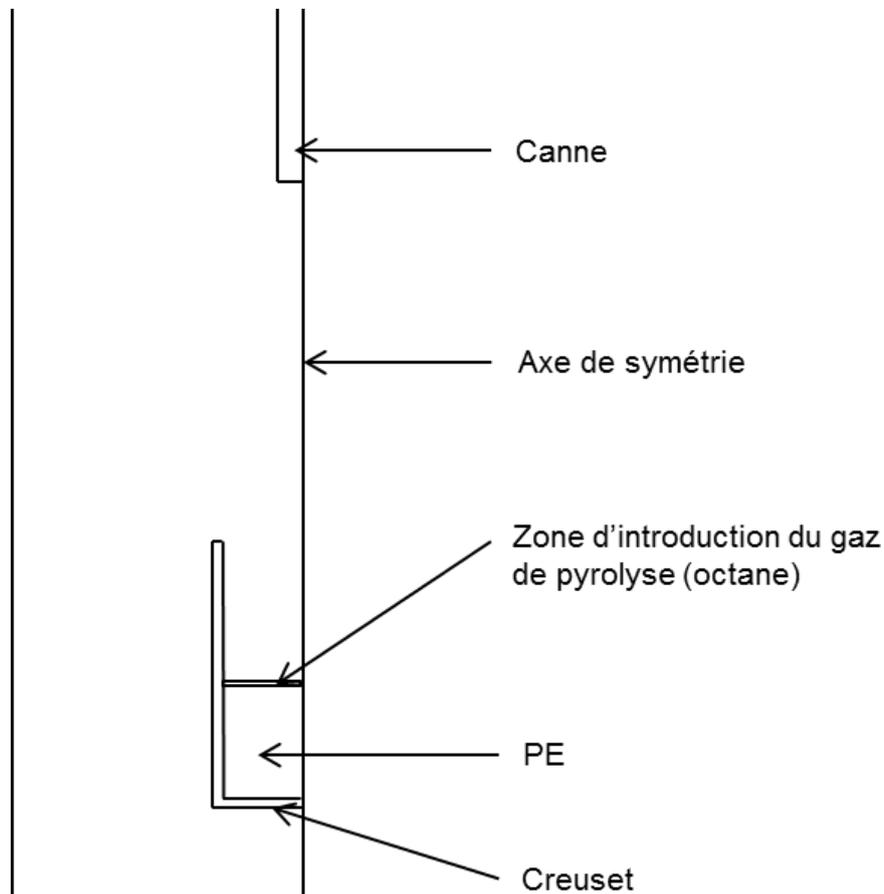


Figure 100 : Géométrie du modèle

4.2.2.2 Modélisation du PE

Le PE est donc, dans ce modèle, modélisé par CFD. Nous décrivons ici les caractéristiques principales du modèle dans la zone contenant le PE.

- Densité

Afin de pouvoir prendre en compte les transferts thermiques par convection naturelle, il est nécessaire d'utiliser une loi décrivant l'évolution de la densité en fonction de la température. Le PE utilisé dans ce travail étant du PE-BD, les équations utilisées pour calculer la densité en fonction de la température sont les expressions (9), (12) et (13) en considérant une pression de 10^5 Pa. La relation est extrapolée sur toute la gamme de température 298K-1000K.

- *Pyrolyse*

La modélisation CFD du PE offre la possibilité de pouvoir déterminer les zones dans lesquelles ont lieu les réactions de pyrolyse. Dans chaque cellule de la phase PE un terme de consommation du PE est introduit. Il est calculé à la fin de chaque pas de temps à partir d'une loi cinétique (102) dont les paramètres k et E_a sont ceux déterminés dans le paragraphe 2.2.2.3. Ce terme source est ajouté à l'équation de conservation de la masse (56) dans la zone du PE.

$$\frac{d\rho_c}{dt} = -\rho_c \times k \times e^{-E_a/RT_c} \quad (102)$$

De la même façon un terme de consommation d'énergie est associé (103). Il prend en compte l'enthalpie de pyrolyse et la chaleur sensible du PE consommé. Il est ajouté à l'équation de conservation de l'énergie (58) dans la zone contenant le PE.

$$\dot{\phi}_c = \frac{d\rho_c}{dt} \times (\Delta H_{\text{pyrolyse}} + h_c) \quad (103)$$

$$\text{Avec } h_c = \int_{T_{\text{ref}}}^{T_c} c_{p\text{PE}}(T) dT$$

La masse de PE consommée est intégralement et immédiatement injectée dans la phase gazeuse sous forme d'octane. Les transferts de matière des gaz (bullage) à l'intérieur du PE sont donc négligés. Le débit total d'octane est la somme des débits de pyrolyse de chaque cellule de la zone contenant le PE (104).

$$\dot{m} = \sum_c \frac{d\rho_c}{dt} \times V_c \quad (104)$$

De la même manière un terme source d'énergie est introduit dans la zone d'introduction de l'octane (105).

$$\dot{\phi} = \sum_c \frac{d\rho_c}{dt} \times V_c \times h_c \quad (105)$$

- *Conductivité thermique*

Dans le paragraphe 2.2.1.2, l'étude bibliographique montre que la conductivité thermique du PE varie peu avec la température et la longueur de chaîne. Une conductivité constante de $0.25 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$ est donc utilisée. Cependant, la présence de bulles d'air emprisonnées lors de la montée en température du PE est susceptible de diminuer sensiblement cette valeur.

- Viscosité

Le PE fondu est un fluide non newtonien. Cependant les contraintes appliquées au PE sont faibles. Il est donc possible de simplifier le calcul en le considérant newtonien. Le tenseur des contraintes peut donc s'exprimer par la relation (72).

Dans l'étude bibliographique présentée dans le paragraphe 2.2.1.2, il a été montré que la viscosité dépendait pour une part importante de la masse molaire du PE. Or sa masse molaire varie au cours de la dégradation. Pour représenter ce phénomène un modèle simplifié visant à obtenir une estimation de la masse molaire moyenne dans chaque cellule est développé.

A tous les pas de temps, la masse perdue dans chaque cellule est calculée à partir de la relation (102). En faisant l'hypothèse d'une rupture statistique ne produisant que des alcanes linéaires, et en considérant que seuls les composés de moins de N_{\max} carbone peuvent se volatiliser, il est possible de calculer une vitesse de production molaire dans la cellule c : α_c (106). En effet tous les alcanes ont la même probabilité d'être créés qu'ils soient sous forme liquide ou gazeuse dans les conditions opératoires.

La loi cinétique utilisée dans le modèle a été déterminée expérimentalement à l'aide d'une thermobalance. Seules les ruptures de liaisons menant à la production d'espèces volatiles sont prises en compte. Afin de connaître la longueur des macromolécules dans la phase condensée, il est donc nécessaire de calculer la vitesse de production molaire (α_c) de chaque molécule. C'est-à-dire le nombre de molécules de chaque longueur de chaîne formées par unité de temps

$$\alpha_c \times \sum_{N=1}^{N=N_{\max}} \frac{M_N}{1000} \approx \alpha_c \times \frac{M_{CH_2}}{1000} \sum_{N=1}^{N=N_{\max}} N \approx \alpha_c \times \frac{N_{\max} \times (N_{\max} + 1)}{2} \times \frac{M_{CH_2}}{1000} = V_c \times \rho_c \times k \times e^{-E_a/RT_c} \quad (106)$$

La masse molaire moyenne en poids peut s'écrire :

$$\bar{M}_w(t) = \frac{\sum m_N M_N}{\sum m_N} \quad (107)$$

Avec $\sum m_N = \rho_c \times V_c$

En considérant qu'au temps t , toutes les molécules de PE ont la même masse molaire $\bar{M}_w(t)$ correspondant à un nombre de carbone N_c alors $\sum m_N M_N$ s'exprime suivant la relation (108).

$$\sum m_N M_N = \underbrace{\alpha \times \Delta t \times \sum_{N=N_{\max}}^{N=N_c} \frac{M_N^2}{1000}}_{\text{Produits de la pyrolyse restant en phase condensée sur le pas de temps } \Delta t} + \underbrace{\left(\rho_c \times V_c - \alpha \times \sum_{N=1}^{N=N_{\max}} \frac{M_N}{1000} \times \Delta t \right) \times \bar{M}_w(t)}_{\text{Molécules non pyrolysées sur le pas de temps } \Delta t} \quad (108)$$

Produits de la pyrolyse restant en phase condensée sur le pas de temps Δt

Molécules non pyrolysées sur le pas de temps Δt

Avec :

$$\sum_{N_{\max}}^{N_C} M_N^2 = \sum_{N=1}^{N_C} M_N^2 - \sum_{N=1}^{N_{\max}} M_N^2 = M_{\text{CH}_2}^2 \times \frac{N_C(N_C+1)(2N_C+1) - N_{\max}(N_{\max}+1)(2N_{\max}+1)}{6} \quad (109)$$

La viscosité peut donc être calculée à partir de la relation (18) pour chaque cellule de calcul. Cette relation est extrapolée sur l'ensemble des masses molaires calculées. C'est pourquoi afin d'éviter d'obtenir des valeurs aberrantes, la viscosité est bornée à 1 000Pa.s et 0.001Pa.s (correspondant à l'ordre de grandeur des alcanes courts (Figure 30)).

La masse molaire de l'échantillon représentatif du PE présent dans les colis PIVIC n'est pas connue. Une valeur de 45 000g.mol⁻¹ est arbitrairement utilisée.

Ce modèle d'évolution de la viscosité a pour principal avantage sa simplicité permettant de ne pas allonger significativement le temps de calcul. Son objectif est de permettre de voir l'importance de la variation de la viscosité sur la vitesse de perte de masse.

Finalement, les hypothèses formulées dans ce modèle sont les mêmes que celle du modèle couplé « PE OD » à l'exception de la température du PE. Le chapitre 5 montre que la suppression de cette hypothèse permet de mieux modéliser le comportement du PE lors de sa dégradation thermique.

Conclusion

Afin de pouvoir aider à l'interprétation des résultats de pertes de masses obtenues sur DANTE lors d'incinérations d'échantillons de PE, deux modèles ont été développés. Ils ont pour but de calculer la vitesse de dégradation thermique du polyéthylène au cours du temps. Ils pourraient ensuite être utilisés avec la géométrie réelle de PIVIC. Dans le chapitre 5, il sera cependant montré qu'un certain nombre d'approximations devra être corrigé avant de pouvoir obtenir un modèle prédictif de la vitesse de perte de masse dans DANTE et donc à fortiori dans PIVIC.

Plusieurs modèles d'incinération sont présents dans la littérature. Il existe deux principales stratégies de modélisation de procédés d'incinération :

- La modélisation peut se faire par le couplage de deux sous modèles : l'un décrivant la phase condensée et l'autre la phase gazeuse. La résolution du modèle global se fait alors de manière itérative,
- Il peut aussi n'y avoir qu'un seul modèle qui décrit les deux phases

Quelle que soit la stratégie retenue, la modélisation de la phase gazeuse est toujours réalisée par CFD. Le comportement de la phase condensée peut être résolu par CFD ou par une autre méthode.

Deux modèles ont été développés dans l'étude de la dégradation thermique du polyéthylène dans DANTE :

- Un modèle couplé considérant le PE comme homogène en température. Le polyéthylène est décrit uniquement par sa masse et sa température supposée homogène.
- Un modèle global résolvant par CFD les transferts thermiques par conduction et par convection dans le PE. Une loi simple pour décrire l'évolution de la viscosité du PE en fonction de sa masse molaire est développée. Elle permet de voir l'effet du niveau de dégradation sur la vitesse de perte de masse du polyéthylène.

Lors de la dégradation de polyéthylène dans DANTE, la physique est instationnaire. Les modèles sont donc résolus en mode dynamique pour permettre de suivre l'évolution au cours du temps de la masse d'échantillon. La phase gazeuse est décrite avec les modèles les plus fréquemment trouvés dans la littérature pour les procédés d'incinération (Combustion : eddy dissipation, turbulence : $k-\epsilon$, rayonnement : DO).

Les modèles présentés dans ce chapitre sont comparés dans le chapitre 5 aux résultats expérimentaux obtenus avec DANTE.

CHAPITRE 5

ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION DU TRAITEMENT THERMIQUE DES COMPOSES ORGANIQUES DANS DANTE

Notations utilisées dans le chapitre 5	167
Abréviations utilisées dans le chapitre 5	168
5.1 Etude de la combustion de l'octane dans DANTE	169
5.1.1 Présentation des essais et du modèle	169
5.1.2 Résultats	171
5.2 Etude de la dégradation thermique du polyéthylène dans DANTE	189
5.2.1 Influence de la masse initiale d'échantillon à faible température de four	189
5.2.2 Influence de la température du four	215
5.2.3 Influence de la composition du gaz	228
5.2.4 Influence de la masse molaire initiale	234
5.2.5 Influence du contenant	237
5.3 Etude de la dégradation thermique du néoprène dans DANTE	248
5.3.1 Etapes de dégradation	248
5.3.2 Influence de la mise en forme de l'échantillon	250
5.3.3 Influence de la température	251
5.3.4 Oxydation du char	253
5.3.5 Essai en tissu en fibres de verre	255
5.3.6 Evolution au cours de la dégradation thermique du néoprène de la quantité de zinc présent dans l'échantillon	256

Résumé

Le chapitre 5 est découpé en trois parties distinctes. Dans un premier temps, une étude préliminaire de la combustion dans DANTE de l'octane contenu dans un creuset est présentée. Ce travail permet de valider le sous modèle de la phase gazeuse utilisé dans les deux modèles développés dans l'étude (cf. paragraphe 4.2) dans un cas où les principales hypothèses sont vérifiées.

Après cette première validation du modèle CFD de la phase gazeuse, la dégradation thermique du polyéthylène est étudiée à partir de résultats expérimentaux et issus de la

modélisation. Une étude paramétrique est menée sur le taux de remplissage du creuset, la température du four, la composition du gaz, la masse molaire du PE et le type de contenant. L'effet de ces différents paramètres sur la vitesse de dégradation thermique est investigué. Les résultats expérimentaux et de modélisation permettent de déterminer les mécanismes régissant la vitesse de dégradation thermique du PE. Par ailleurs des axes d'améliorations des modèles sont proposés afin de les rendre, à terme, quantitatifs.

Pour finir, une troisième partie est consacrée à l'étude expérimentale de la dégradation thermique du néoprène. Ce travail peut être vu comme un exemple permettant de montrer la différence de comportement qu'il peut y avoir dans la dégradation thermique de différents polymères. Le polychloroprène présente la particularité de se pyrolyser en produisant une quantité de char importante. L'étape d'oxydation des chars qui peut être industriellement pénalisante par sa durée élevée est étudiée avec une attention particulière.

NOTATIONS UTILISEES DANS LE CHAPITRE 5

- C_p : Capacité calorifique massique ($\text{m}^2 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$) (ou $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
 C_t : Concentration totale ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)
 D_{mO_2} : Diffusivité moléculaire moyenne de l'oxygène ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
 m : Masse de l'échantillon (kg)
 \dot{m} : Débit de gaz ($\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$)
 m_{canne} : Masse de la canne (kg)
 m_{creuset} : Masse du creuset (kg)
 \bar{M}_w : Masse molaire moyenne en poids ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)
 N_{DO_2} : Débit molaire spécifique de l'oxygène ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$)
 \dot{Q} : Puissance reçue par l'échantillon ($\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-3}$) (ou W)
 \dot{Q}_c : Puissance dégagée par la combustion ($\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-3}$) (ou W)
 $\dot{Q}_{\text{vap}}(t)$: Puissance consommée par la vaporisation ($\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-3}$) (ou W)
 R : Constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$) (ou $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
 t : Temps (s)
 t_f : Temps final (s)
 t_0 : Temps initial (s)
 T : Température (K)
 T_{canne} : Température de la canne (K)
 T_{creuset} : Température du creuset (K)
 x_{O_2} : Fraction molaire en oxygène (mol %)
- ΔH_c : Enthalpie de combustion ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$) (ou $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$)
 ΔH_{vap} : Enthalpie de vaporisation ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$) (ou $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$)
 $\Delta H_{\text{pyrolyse}}$: Enthalpie de pyrolyse et de vaporisation ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$) (ou $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$)
 η : Viscosité ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) (ou Pa.s)
 λ : Conductivité thermique ($\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{s}^{-3}$) (ou $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
 \emptyset_1 : Puissance ($\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-3}$) (ou W)
 \emptyset_2 : Puissance ($\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-3}$) (ou W)
 $\emptyset_{\text{entrant}}$: Flux thermique entrant dans le système ($\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-3}$) (ou W)
 \emptyset_{four} : Flux thermique apporté par le four ($\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-3}$) (ou W)
 \emptyset_{net} : Flux thermique net ($\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-3}$) (ou W)
 $\emptyset_{\text{sortant}}$: Flux thermique sortant du système ($\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-3}$) (ou W)

ABREVIATIONS UTILISEES DANS LE CHAPITRE 5

CFD : Computational Fluid Dynamic

DANTE : Dispositif d'ANalyse Thermique Expérimentale

PCI : Pouvoir Calorifique Inférieure

PE : PolyEthylène

PE-BD : PolyEthylène Basse Densité

TC : ThermoCouple

5.1 ETUDE DE LA COMBUSTION DE L'OCTANE DANS DANTE

Dans un premier temps, des essais sont menés sur la combustion d'octane dans DANTE qui est, dans le modèle CFD de la phase gazeuse, considéré comme le gaz de pyrolyse (cf. paragraphe 4.2.1.3). L'objectif de cette étude est de travailler avec un cas simple et facilement interprétable permettant de vérifier la validité du modèle PE « OD ». En effet la viscosité de l'octane étant faible il est possible de supposer que pour des échantillons de petite taille soumis à une puissance thermique faible, la température de l'échantillon est homogène. De plus la température d'ébullition de l'octane est de 125.7°C ; à cette température les réactions de pyrolyse sont très lentes et peuvent être négligées. La seule limitation à la vitesse de vaporisation de l'octane est donc l'apport thermique du four et de la flamme. L'hypothèse d'une température d'échantillon homogène, formulée dans le modèle « OD » est donc vérifiée. De plus, le seul gaz combustible présent dans la phase gazeuse est de l'octane. Il n'y a donc pas d'hypothèse à formuler sur la composition des gaz combustibles contrairement à la modélisation de la dégradation du PE.

Les phénomènes mis en jeu sont donc uniquement la vaporisation d'un liquide dans la phase liquide et la combustion de la vapeur d'octane dans la phase gazeuse. D'autres alcanes auraient pu être utilisés. L'octane a été choisi car il s'agit d'un n-alcane liquide à température ambiante dont toutes les propriétés sont connues précisément et qui correspond au gaz moyen choisi pour la modélisation de la pyrolyse du PE.

L'influence de plusieurs paramètres sur la vitesse de montée en température et de combustion est étudiée. Les différents paramètres sont : la masse initiale d'octane, le type de creuset (céramique ou inox) et sa forme (épais ou fin, grand ou petit).

Les résultats de pertes de masse obtenues expérimentalement sur DANTE sont comparés aux résultats du modèle. L'utilisation de l'octane permet ainsi de qualifier le modèle par la comparaison modèle-expérience dans un cas simple vérifiant formellement les hypothèses les plus importantes formulées dans le modèle couplé PE « OD ».

5.1.1 Présentation des essais et du modèle

5.1.1.1 Essais

L'octane est introduit dans un creuset. Le Tableau 21 présente les caractéristiques des différents creusets utilisés et la Figure 101 est une photo de ces différents creusets. Deux trous permettent l'accroche du creuset à la canne. Les creusets en inox sont préalablement chauffés sous 80% d'oxygène pendant 2h au minimum à 860°C pour obtenir une couche d'oxydation noire afin d'éviter que leur émissivité ne varie au cours de l'essai ou entre les essais.

creuset	matière	masse	Hauteur externe	Diamètre interne	épaisseur
Gros creuset céramique	alumine	125g	7.4cm	4.5cm	2.5mm
Petit creuset céramique		61g	5.9cm	3.7cm	2.0mm
Creuset inox épais	inox	432g	7.4cm	4.5cm	4.5mm
Creuset inox fin		241g	7.4cm	4.5cm	2.5mm

Tableau 21 : Caractéristiques des creusets



Figure 101 : Photo des creusets. De gauche à droite : creuset inox fin, creuset inox épais, gros creuset céramique et petit creuset céramique

Préalablement à la mesure, le four de DANTE est chauffé à la température consigne de 550°C. Cette valeur est fixée afin de permettre une inflammation rapide après le début de l'émission des vapeurs. La température d'auto-inflammation de l'octane est de 220°C. Le gaz de balayage/comburant est introduit par deux entrées distinctes ; 150NL.min⁻¹ d'oxygène pur par la bride située en haut du four et 50NL.min⁻¹ d'air par l'intermédiaire du sas (Figure 70 et Figure 71). Le débit d'air permet en outre d'éviter l'élévation de la température du sas (cf. paragraphe 3.3.1.1). Le gaz de balayage est donc composé d'environ 80% de dioxygène. La dépression est fixée à -80mmCE dans le four. Cette valeur permet, pour les essais effectués, de garantir que le four reste en dépression lors de la combustion. Un thermocouple est placé dans l'octane pour suivre l'évolution de la température de l'échantillon au cours de l'essai.

L'échantillon contenu dans le creuset est descendu dans le four lorsque la température du gaz mesurée en sortie de four est stabilisée, c'est-à-dire lorsque l'écoulement a atteint un régime stationnaire. Différents essais sont menés dans ces conditions en faisant varier le creuset et la masse d'échantillon (5g et 10g).

5.1.1.2 Modèle

Dans l'étude de la combustion de l'octane, seul le modèle couplé PE « 0D » est étudié, l'objectif étant de valider le sous modèle de la phase gazeuse utilisé dans les deux modèles développés (cf. paragraphe 4.2). Le modèle de la phase gazeuse est celui présenté dans le paragraphe 4.2.1.3 Celui de la phase condensée est modifié de manière à ne plus faire intervenir la cinétique de pyrolyse. Tant que la température de l'octane est inférieure à la température de vaporisation, la chaleur est entièrement convertie en chaleur sensible et permet donc l'élévation de la température de l'octane. La linéarisation en fonction de la température des valeurs mesurées par Banipal et al [122] permet d'obtenir une expression décrivant l'évolution du C_p avec la température (110).

$$C_p = -4.5776 \times (T(K) - 273) + 2082.115 \text{ J. kg}^{-1}. \text{K}^{-1} \quad (110)$$

Lorsque la température de vaporisation de l'octane est atteinte, la puissance reçue est convertie en chaleur latente de vaporisation et permet le calcul du débit d'octane gazeux ($\Delta H_{\text{vap}} = 301.23 \text{ kJ. kg}^{-1} = 41 \text{ kJ. mol}^{-1}$) [123]. La température de l'échantillon reste à la valeur de la température d'ébullition de l'octane.

5.1.2 Résultats

5.1.2.1 Avant introduction de l'échantillon

Avant d'introduire un échantillon, l'écoulement à l'intérieur du four est stabilisé. Cela est expérimentalement vérifié en enregistrant la température en sortie de four. Lorsqu'elle devient constante, l'écoulement est considéré comme stabilisé. Il est intéressant de connaître la température du gaz dans le four avant l'introduction, cette dernière ayant un effet sur la chauffe de l'échantillon lorsque celui-ci est introduit.

13 thermocouples sont placés à environ 2cm sous l'emplacement du creuset (cf Annexe). La Figure 102 présente une interpolation au second ordre de ces températures mesurées dans les conditions présentées dans le paragraphe 5.1.1 avant l'introduction de l'échantillon. Le cercle noir représente la position du gros creuset en céramique (lorsqu'il sera descendu). Les thermocouples sont représentés par des petits ronds noirs.

La comparaison entre les températures expérimentales et calculées par le modèle montre un important écart (Figure 103). Sur la Figure 103 et la Figure 104 la distance 0 est sur l'axe du four. Le rayon du four est de 7.7cm. La température modélisée présente un important gradient proche de la paroi du four.

Les thermocouples n'étant pas transparents, ils sont chauffés par rayonnement. Il est donc possible que la température des thermocouples soit plus importante que la température du gaz. Afin de vérifier cette hypothèse, les thermocouples sont modélisés en ajoutant des tores solides d'émissivité imposée au domaine CFD. Sur la Figure 104, la température de ces thermocouples est comparée aux températures mesurées expérimentalement en l'absence de creuset dans le four. L'émissivité des TC n'est pas connue. Elle dépend en effet

notamment de l'encrassement par les suies. La Figure 104 compare donc les températures calculées pour deux émissivités de TC.

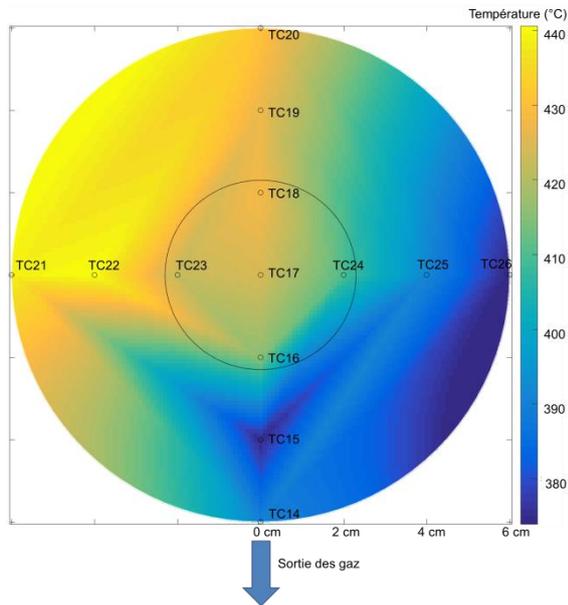


Figure 102 : Cartographie des températures avant introduction de l'échantillon

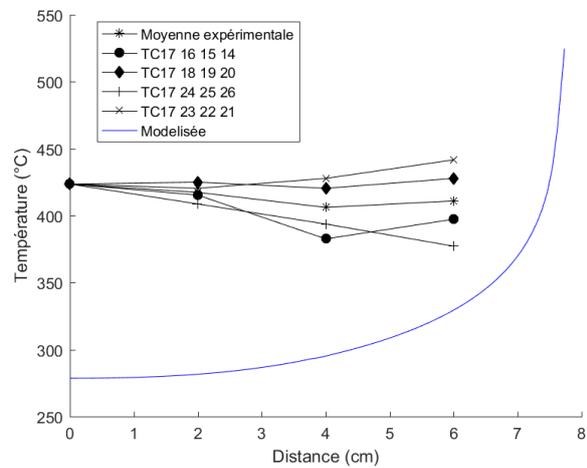


Figure 103 : Comparaison de la température du gaz calculée par le modèle et mesurée par les thermocouples

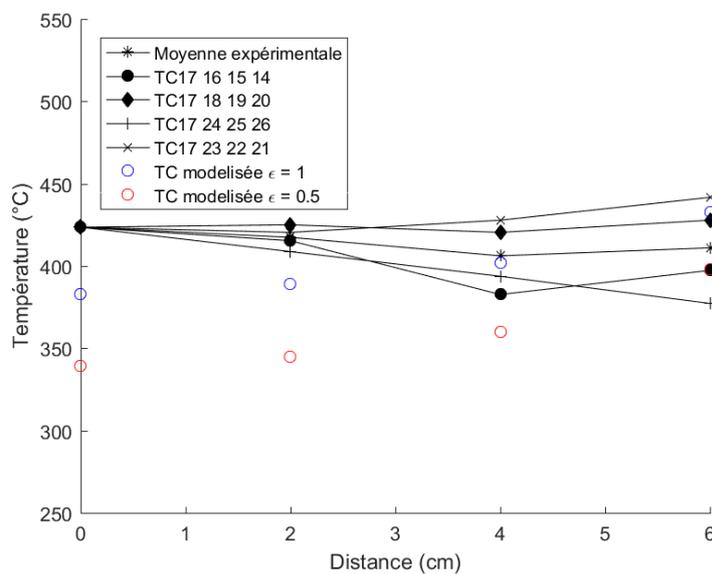


Figure 104 : Comparaison de la température des TC calculée par le modèle et mesurée par les thermocouples dans le four vide.

La prise en compte des thermocouples dans le modèle permet d'obtenir des températures calculées proches des températures mesurées expérimentalement. Cependant comme le modèle utilisé est 2D axisymétrique, les TC ne sont pas des sphères mais des tores de

diamètres 1.5mm (épaisseur des TC) dont le centre est l'axe du four. Cela peut expliquer en partie la différence observée entre modèle et expérience.

La comparaison de la température du gaz obtenue expérimentalement et par simulation est difficile. En effet, en l'absence de combustion le gaz est transparent. La température mesurée par les thermocouples n'est donc pas la température du gaz, mais la température des thermocouples qui sont chauffés par le rayonnement du four et refroidis par le balayage de gaz. La température du gaz modélisée est donc beaucoup plus faible que la température mesurée expérimentalement.

Pour conclure, le gaz est bien plus froid que la température de consigne imposée au four qui est de 550°C en paroi. Le modèle montre cependant que la température du gaz est supérieure à la température d'inflammation de l'octane (Figure 103).

5.1.2.2 Etape d'échauffement

- Expérience

Après l'introduction du creuset froid dans le four, l'inflammation n'est pas instantanée. Dans un premier temps, l'échantillon s'échauffe jusqu'à la température de vaporisation de l'octane. A ce moment la température de l'échantillon se stabilise. Le niveau de liquide diminue, jusqu'à ce que le thermocouple mesurant la température de l'octane ne soit plus immergé (Figure 105). La température mesurée par le thermocouple augmente alors.

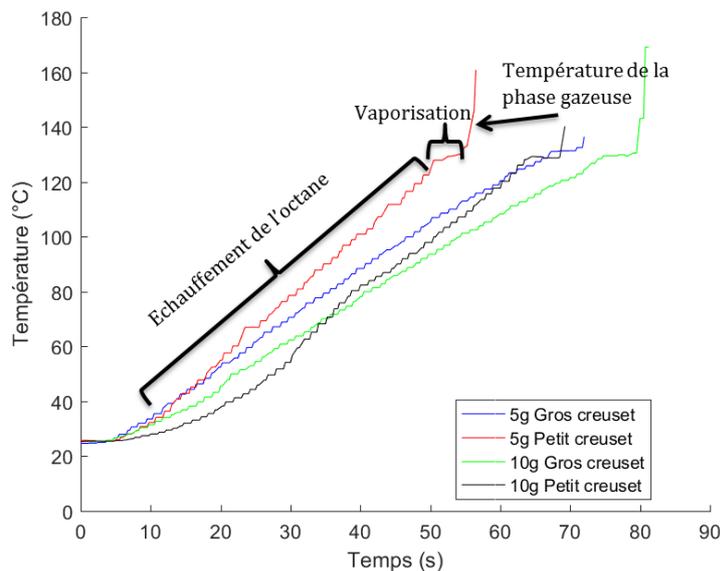


Figure 105 : Température de l'octane en fonction du temps pour les essais en creuset céramique

Il est possible de constater que le taux de remplissage et le type de creuset ont un effet non négligeable sur le délai d'inflammation (Figure 106). En effet le flux thermique reçu par l'échantillon dépend de la géométrie et des propriétés thermiques du creuset, notamment de son Cp et de sa masse. Le flux thermique reçu par le creuset permet à la fois l'échauffement de l'octane et à la fois l'échauffement du creuset lui-même qui a une masse

bien plus importante que celle de l'échantillon. Son effet n'est donc pas négligeable lors de la montée en température. Il est cependant difficile de prédire le flux thermique reçu sans utiliser une modélisation CFD. En effet, il dépend d'une composante convective et radiative, toutes deux dépendantes de la géométrie de l'écoulement. Le petit creuset en céramique présente une vitesse de montée en température globalement plus importante que le gros creuset (Figure 106). L'inertie thermique du creuset augmente avec sa masse et donc son épaisseur. La durée d'inflammation en creuset en inox épais est donc supérieure à celle en creuset en inox fin.

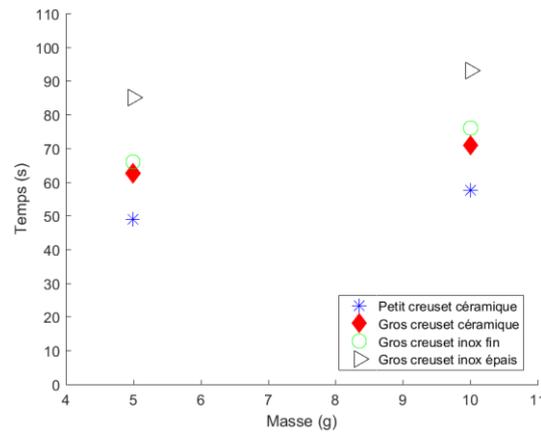


Figure 106 : Délai d'inflammation de l'octane

La connaissance de la température de l'échantillon au cours du temps permet de calculer la puissance reçue par l'octane (par conducto-convection et par rayonnement) (Figure 107) à partir des équations (111) et (112).

$$\dot{Q}(t) = m(t) \times \frac{dC_p(T) \times T}{dt} \quad (111)$$

$$C_p = -4.5776 \times (T(K) - 273) + 2082.115 \quad (112)$$

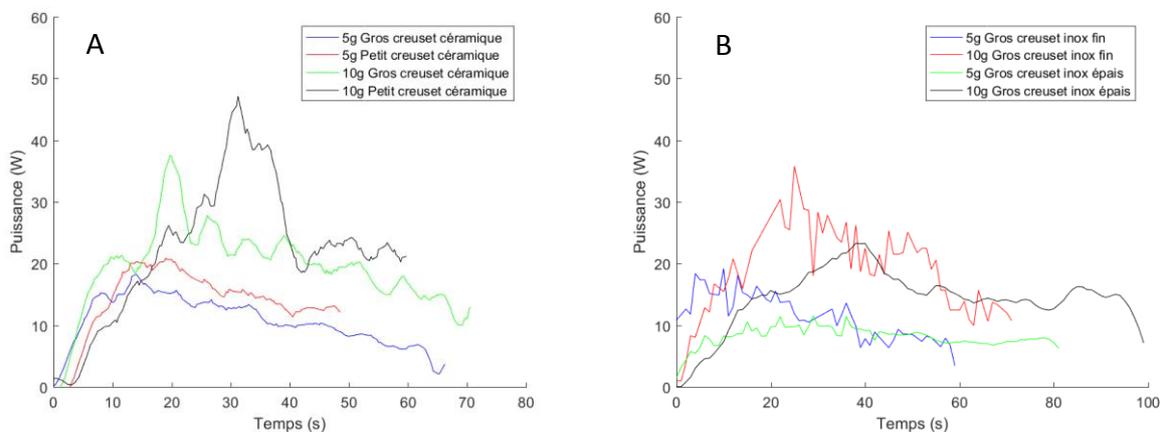


Figure 107 : Puissance reçue par l'octane calculée à partir de la température mesurée de l'octane A : creuset en céramique – B : creuset en inox

- Modèle

➤ Comparaison modèle-expérience

Ces résultats peuvent être comparés aux résultats obtenus par simulation afin de vérifier la justesse du modèle décrivant la phase gazeuse (écoulement et rayonnement). Le modèle permet une approximation de la valeur du flux thermique reçu par l'octane. Il permet notamment de différencier les différents creusets utilisés. Cependant, il y a tout de même un écart significatif entre les résultats expérimentaux et ceux du modèle (Figure 108).

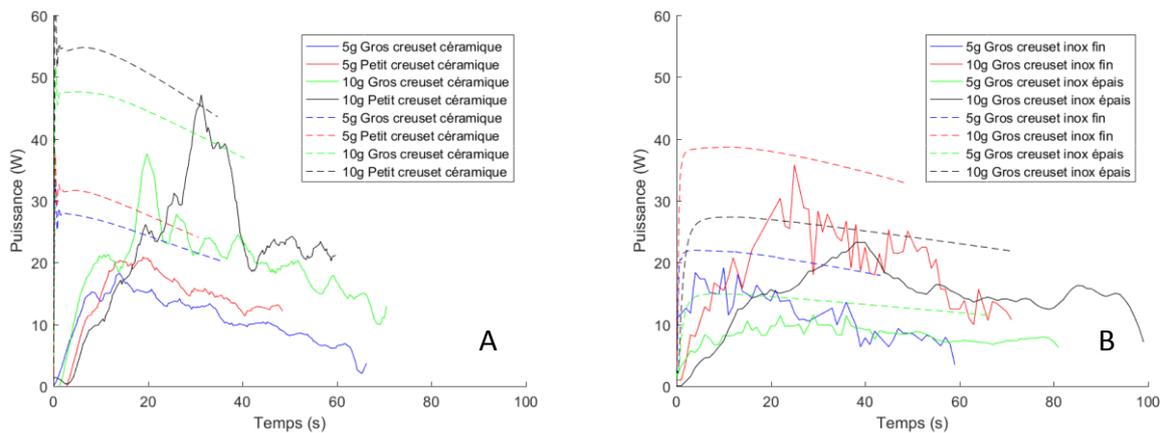


Figure 108 : Comparaison modèle-expérience du flux reçu par l'octane dans les creusets A : en céramiques – B : en inox (trait plein : expérimental, Trait discontinu : modélisé)

La puissance reçue par l'octane calculée est plus élevée que celle mesurée expérimentalement. Il y a une meilleure correspondance entre le modèle et l'expérience pour l'inox que pour la céramique. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer la différence entre les valeurs expérimentales et calculées. Cet écart peut être dû à des erreurs expérimentales ou de modélisation.

➤ Erreurs expérimentales

- L'échantillon n'est pas descendu instantanément dans le four comme c'est le cas dans le modèle. Quelques secondes sont nécessaires expérimentalement pour l'introduction. Un palier de température est donc observable sur les résultats expérimentaux en début de mesure durant environ 5s (Figure 105).
- Le sas surplombant le four de DANTE présente un volume important. De plus l'installation fonctionne en dépression. Il est donc possible qu'il y ait des fuites qui augmentent le débit de gaz de balayage. La Figure 109 compare les résultats du modèle pour un débit de $200\text{NL}\cdot\text{min}^{-1}$ ($50\text{NL}\cdot\text{min}^{-1}$ d'air comprimé amené par le sas et $150\text{NL}\cdot\text{min}^{-1}$ d' O_2 amené par la bride située en haut du four) et pour un débit de $250\text{NL}\cdot\text{min}^{-1}$ ($100\text{NL}\cdot\text{min}^{-1}$ d'air par le sas) correspondant à une fuite de $50\text{NL}\cdot\text{min}^{-1}$. L'effet du débit de fuite est très faible sur la puissance modélisée.

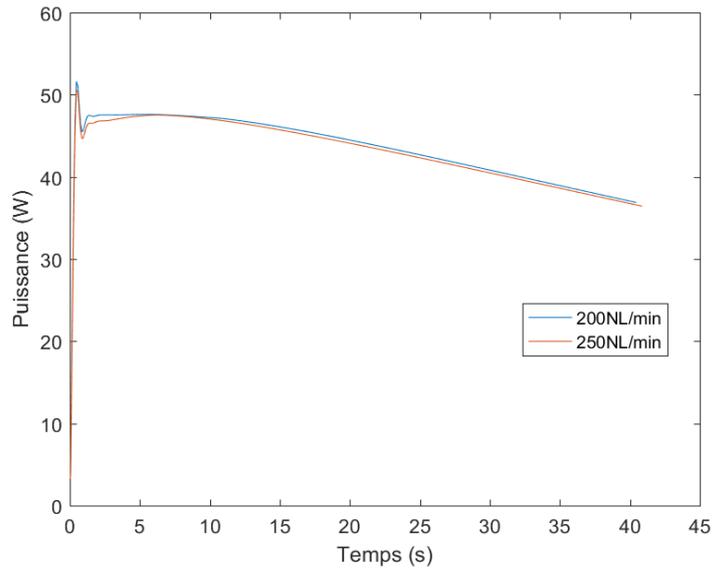


Figure 109 : Comparaison de la puissance modélisée reçue par l'octane pour un balayage de 200NL.min⁻¹ et 250NL.min⁻¹ pour 10g d'octane dans le gros creuset en céramique

➤ Erreurs du modèle

- Bien que le nombre de Reynolds soit faible, un modèle de turbulence est utilisé. Dans les zones peu turbulentes, ce modèle peut surestimer la turbulence et donc le transfert thermique convectif. Le modèle k-ε, utilisé dans l'étude, est comparé à un modèle k-ω SST afin de qualifier l'effet du choix du modèle de turbulence sur la puissance reçue par l'octane. Il y a peu d'écart entre les puissances calculées par les deux modèles (Figure 110).

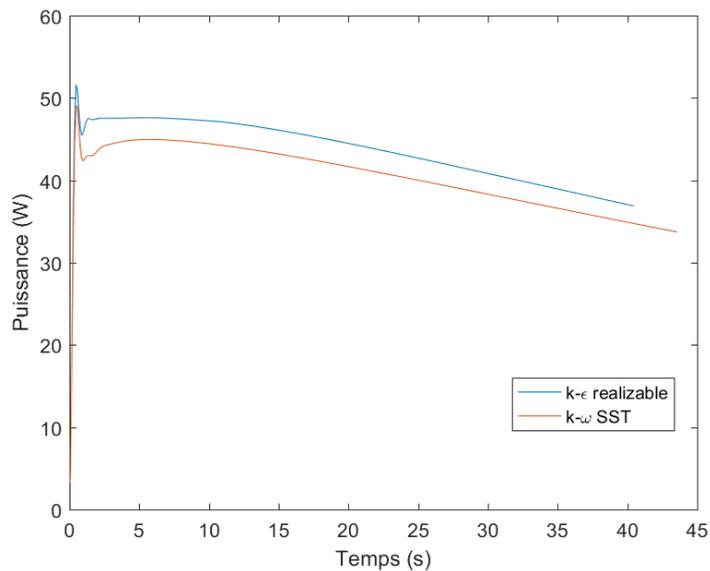


Figure 110 : Comparaison de la puissance modélisée reçue par l'octane calculée avec deux modèles de turbulences différents pour 10g d'octane dans le gros creuset en céramique

- Une faible erreur sur la capacité calorifique de la céramique et de l'inox peut avoir un effet important. En effet lors de l'introduction du creuset dans le four la puissance reçue par le creuset sert à chauffer l'octane mais aussi le creuset. Or la masse du creuset est bien plus importante que la masse de l'échantillon (Tableau 21). Cette erreur pourrait justifier que le modèle décrit mieux le comportement du creuset en inox que celui en céramique si le C_p de l'inox utilisé dans le modèle est plus juste que celui de la céramique.
- L'émissivité de l'hastelloy composant le four, de la céramique et de l'inox sont prises égales à 1 et peuvent être surestimées. Il est difficile de connaître précisément l'émissivité d'un matériau puisqu'elle dépend de la longueur d'onde d'étude et de l'état de surface (surface polie, encrassée ou passivée).

La Figure 111 compare la puissance modélisée reçue par l'octane pour deux émissivités de four différentes. L'émissivité du creuset étant prise égale à 1. La valeur de 0.5 est volontairement basse afin de montrer l'absence d'effet significatif sur la plage 0.5-1. L'émissivité de l'hastelloy du four sera donc fixée à 1 dans le modèle. La surface du four est importante par rapport à celle du creuset. De plus le four entoure le creuset. Il a donc un comportement qui est proche de celui d'un corps noir. Son émissivité n'a donc pas d'effet significatif sur la puissance reçue par l'octane.

En revanche l'émissivité du creuset a un effet beaucoup plus important comme il est possible de le constater sur la Figure 112.

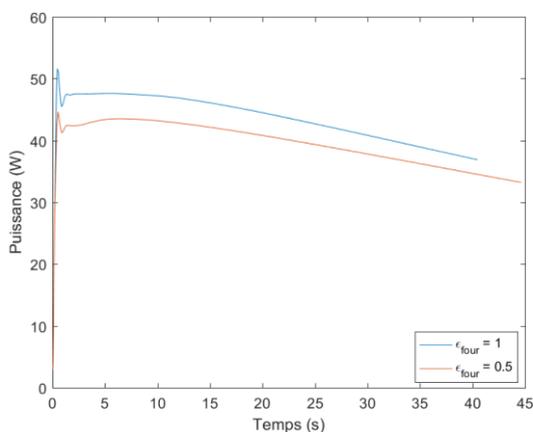


Figure 111 : Puissance reçue par 10 g d'octane placés dans le gros creuset céramique lors de la montée en température pour deux émissivités de l'hastelloy du four

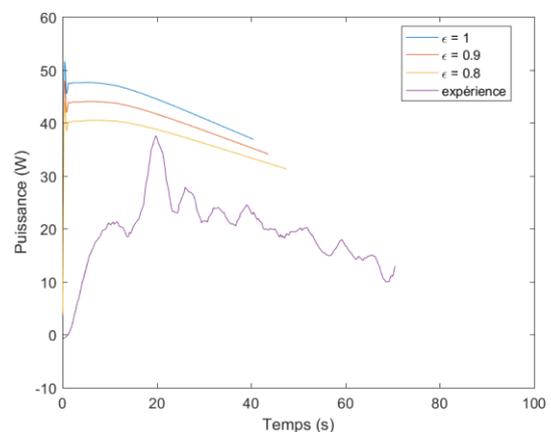


Figure 112 : Comparaison de la puissance reçue par l'octane pour différentes émissivités du creuset dans le cas de la montée en température de 10g d'octane dans le gros creuset en céramique

Il est difficile de conclure sur les causes de la surestimation de la puissance reçue par l'octane calculée par le modèle. Il semble y avoir deux erreurs probables :

- Une mauvaise description de la turbulence
- Une mauvaise estimation des propriétés du creuset (émissivité et C_p)

➤ Validation du modèle

En dépit de ces erreurs, le modèle permet tout de même d'avoir une estimation acceptable de la puissance reçue par l'octane lors de la montée en température de l'échantillon. Afin de valider la robustesse du modèle, une étude de sensibilité à la discrétisation temporelle et spatiale est menée.

- Discrétisation temporelle

Comme la durée des essais est plus faible que pour la dégradation thermique du PE, le pas de temps maximal est fixé à 0.1s au lieu de 1s pour le PE. Afin de vérifier l'influence de la discrétisation temporelle sur les résultats du calcul, le modèle est résolu avec un pas de temps maximum beaucoup plus faible de 0.005s. La Figure 113 montre qu'il n'y a pas d'influence significative du pas de temps choisi mis à part lors des premières secondes.

- Discrétisation spatiale

De la même façon l'influence de la discrétisation spatiale est évaluée. Le maillage utilisé dans l'étude est composé de 68 656 cellules. Il est comparé à un maillage raffiné constitué de 121 877 cellules. Il n'y a pas d'effets significatifs (Figure 114).

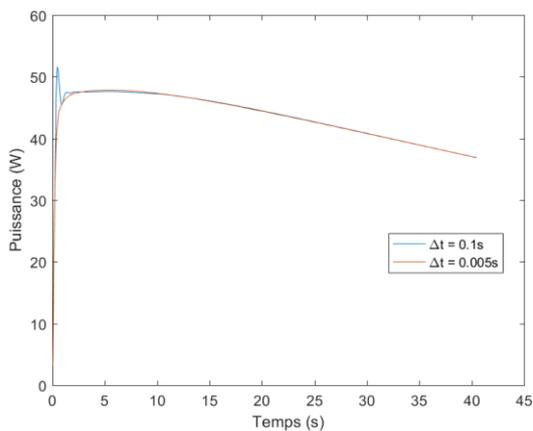


Figure 113 : Effet du pas de temps sur la puissance reçue par l'octane (10g d'octane dans le gros creuset en céramique)

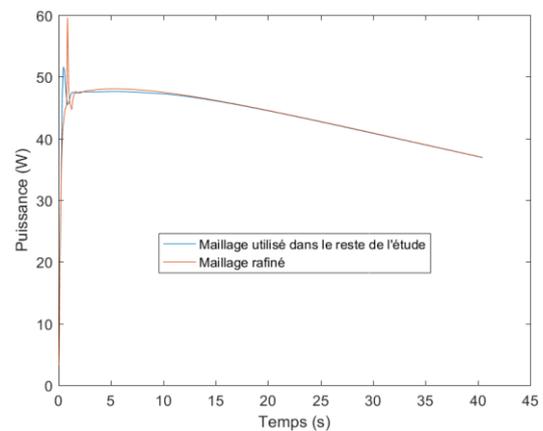


Figure 114 : Effet du raffinement du maillage sur la puissance reçue par l'octane (10g d'octane dans le gros creuset en céramique)

➤ Résultats du modèle

Bien qu'il y ait un écart entre les résultats expérimentaux et calculés, le modèle permet d'obtenir une estimation du flux thermique reçu par l'échantillon. La Figure 115 montre les flux thermiques pour les différentes surfaces de creuset pour l'essai avec 10g d'octane dans le gros creuset en céramique.

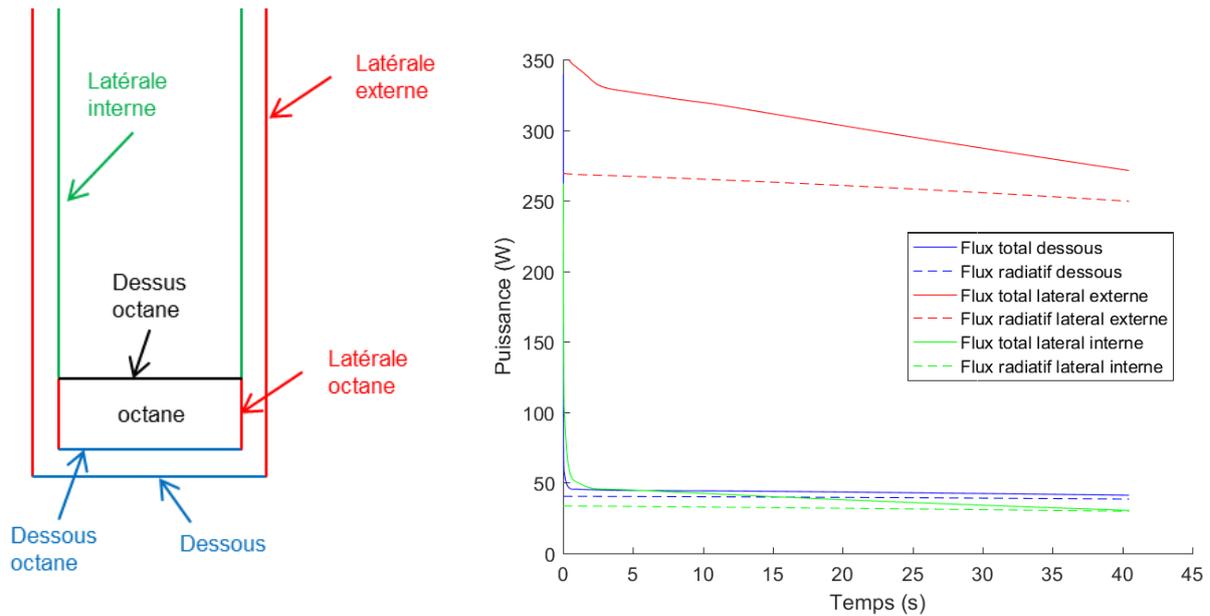


Figure 115 : Puissance reçue par les différentes faces du creuset

La chauffe de l'échantillon se fait donc majoritairement de manière radiative. Cela s'explique par le faible nombre de Reynolds de l'écoulement. L'échauffement convectif étant faible en comparaison de l'échauffement radiatif, cela justifie que le changement de modèle de turbulence n'a que peu d'effet sur la vitesse de montée en température (Figure 110). La puissance reçue par l'octane provient pour la plus grande part de la surface latérale (Figure 116). La puissance reçue par l'octane est faible en comparaison de celle reçue par le creuset. En effet la masse du creuset est bien plus importante que celle de l'échantillon (Tableau 21). L'apport thermique sert donc majoritairement à échauffer le creuset.

Ces puissances sont à comparer à la puissance apportée par le four qui est de l'ordre de 2 500W (calculée par le modèle). La grande majorité de l'énergie apportée par le four est donc perdue, notamment avec l'échauffement du gaz qui emporte environ 1 300W.

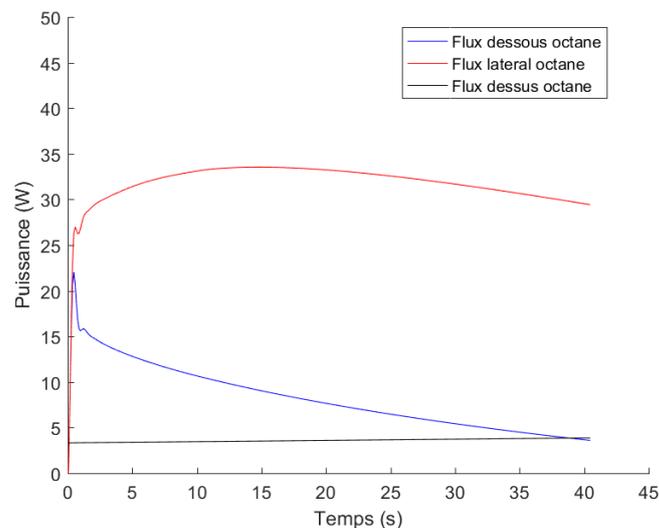


Figure 116 : Puissance reçue par les différentes faces de l'octane

5.1.2.3 Etape de dégradation

- Expérience

Lorsque la température de vaporisation est atteinte, l'octane passe en phase gazeuse où il entre en contact avec de l'oxygène. Une réaction de combustion est alors déclenchée. Le PCI ($\approx 44 \text{ MJ.kg}^{-1}$) de l'octane étant très élevé par rapport à son enthalpie de vaporisation ($\approx 300 \text{ kJ.kg}^{-1}$), la vaporisation de la totalité de l'échantillon est très rapide. La Figure 117 présente la durée de combustion pour les différents essais à 5g et 10g d'octane.

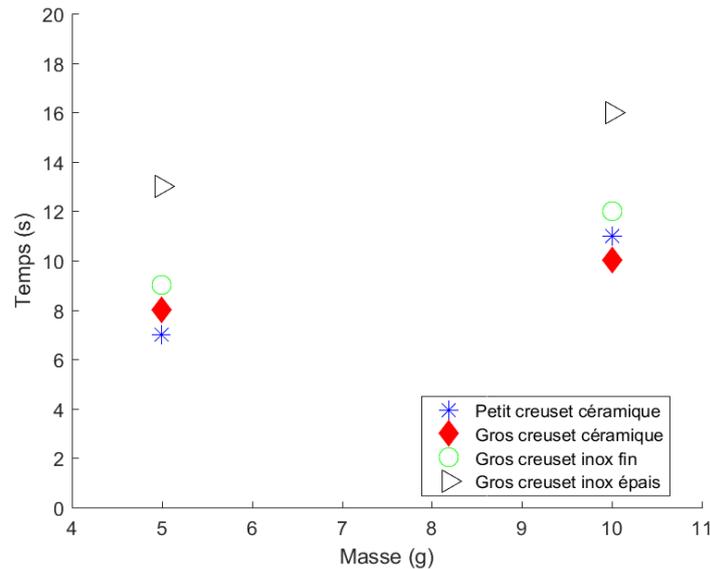


Figure 117 : Durée de la combustion de l'octane

La richesse du mélange peut être calculée à partir du débit d'octane (perte de masse) et du débit de gaz de balayage. Lorsque la perte de masse est rapide ($>0.8 \text{ g.s}^{-1}$) il y a un excès de combustible (Tableau 22). La combustion n'est donc pas complète.

		masse	durée	Débit d'octane moyen	Richesse
céramique	petit creuset	5 g	7 s	0.7 g.s^{-1}	0.89
		10 g	11 s	0.9 g.s^{-1}	1.14
	gros creuset	5 g	8 s	0.6 g.s^{-1}	0.78
		10 g	9 s	1.1 g.s^{-1}	1.39
inox	creuset fin	5 g	9 s	0.6 g.s^{-1}	0.70
		10 g	11 s	0.9 g.s^{-1}	1.14
	creuset épais	5 g	11 s	0.5 g.s^{-1}	0.57
		10 g	16 s	0.6 g.s^{-1}	0.78

Tableau 22 : Richesse du mélange

Pour les mélanges plus pauvres, au vu du faible excès d'oxygène, il est possible de supposer que la combustion n'est aussi pas complète. Cependant, afin d'avoir une estimation de la puissance dégagée par la combustion nous faisons l'hypothèse que la réaction est totale. La puissance moyenne apportée par la combustion peut alors s'écrire :

$$\dot{Q}_c(t) = \dot{m}(t) \times \Delta H_c \quad (113)$$

En prenant la valeur du débit moyen présenté dans le Tableau 22 pour $\dot{m}(t)$ cette puissance est comprise entre 20kW (5g inox creuset épais) et 44kW (10g gros creuset céramique). En comparaison à cette puissance, la puissance reçue par l'échantillon est faible. La puissance de vaporisation calculée à partir de l'équation (114) est comprise, pour les différents essais, entre 140W et 380W.

$$\dot{Q}_{vap}(t) = \dot{m}(t) \times \Delta H_{vap} \quad (114)$$

Cette puissance est bien supérieure à la puissance apportée par le four lors de la montée en température (Figure 108). C'est donc majoritairement l'énergie provenant de la combustion qui permet la vaporisation de l'octane. Ainsi, le modèle doit permettre une bonne prédiction de l'énergie apportée par la combustion.

- Modèle

➤ Comparaison modèle-expérience

Les durées de combustion expérimentales et simulées sont du même ordre de grandeur (Figure 118). Sur le graphique, le t_0 est fixé expérimentalement lors de l'inflammation, et pour le modèle dès le début de la perte de masse.

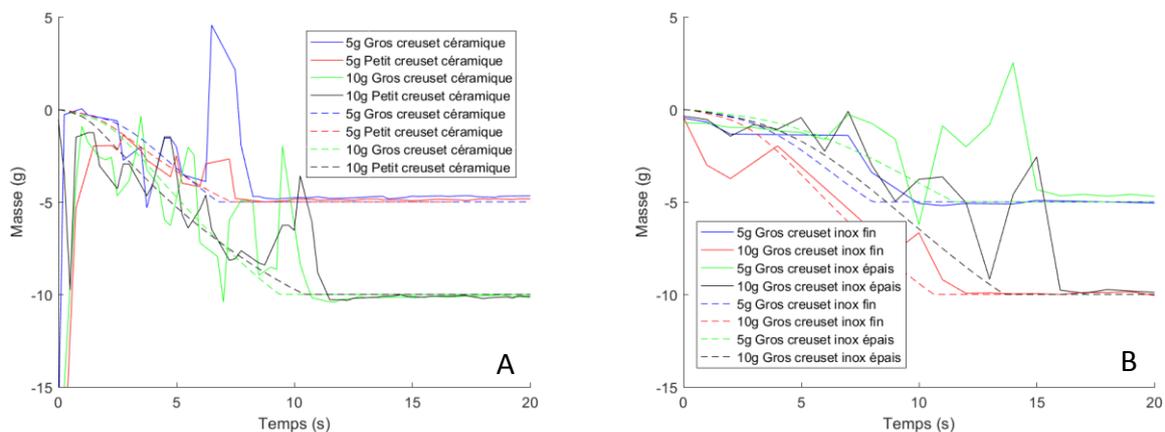


Figure 118 : Perte de masse en fonction du temps dans les creusets A : en céramiques – B : en inox (trait plein : expérimentale, Trait discontinu : modélisé)

Il y a un bruit important sur la mesure de masse, cela peut s'expliquer par une ignition soudaine de la combustion reconnaissable par l'émission d'un son au moment de l'inflammation. Cette ignition rapide peut mettre en mouvement le creuset.

La Figure 119 présente l'évolution du profil de température calculé pour la combustion de 10g d'octane contenu dans le gros creuset en céramique. Ces images permettent de montrer l'évolution temporelle de la position de la zone chaude.

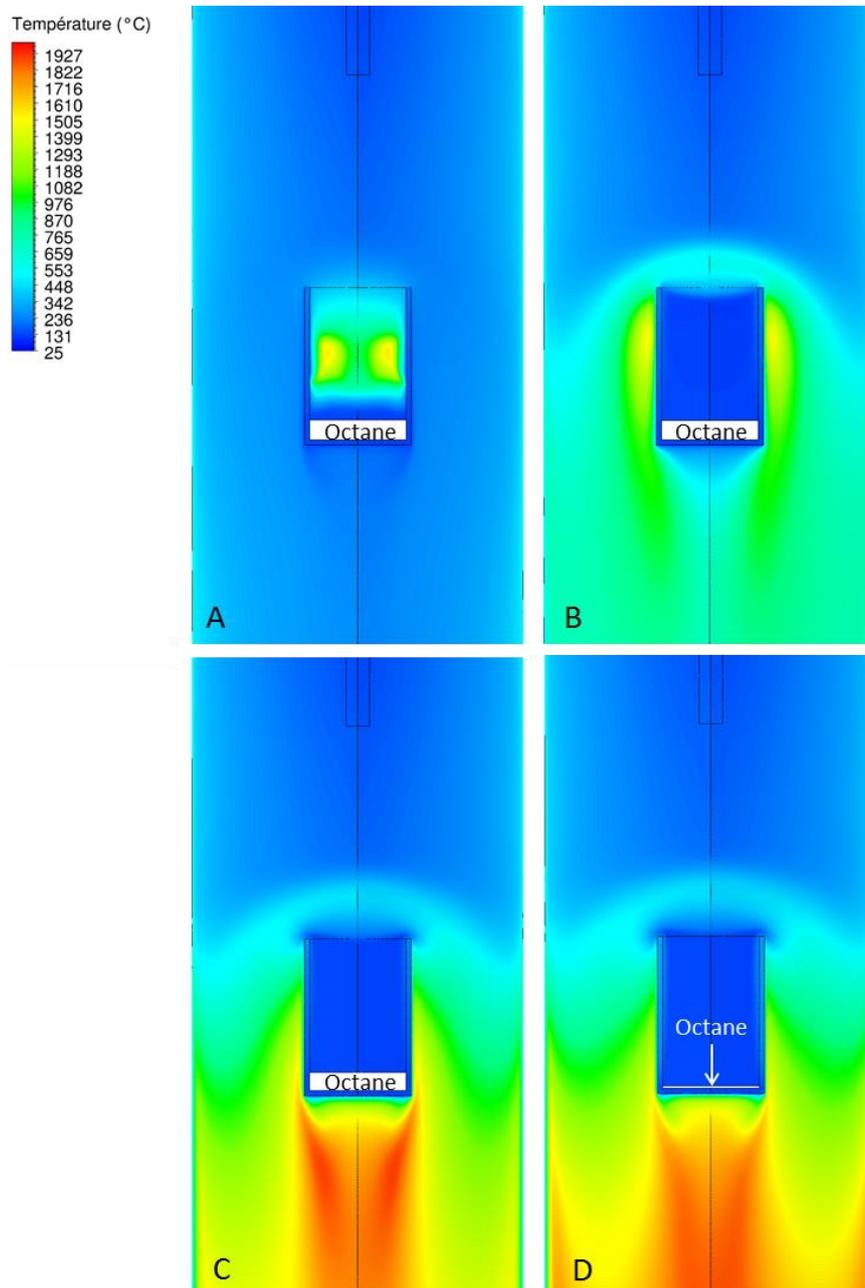


Figure 119 : Profils de température calculés lors de la modélisation de la combustion de 10g d'octane contenu dans le gros creuset en céramique après A : 0.3s – B : 1.3s – C : 2.3s et D : 8.3s Le t_0 est le même que celui de la Figure 118.

Comme pour l'étape de montée en température, il est intéressant de regarder l'effet des différentes erreurs expérimentales ou du modèle sur la perte de masse en fonction du temps. Comme pour l'échauffement, une fuite dans le sas n'induit pas de modification de la vitesse de perte de masse (Figure 120). L'effet de l'émissivité du creuset sur la perte de masse est faible (Figure 121).

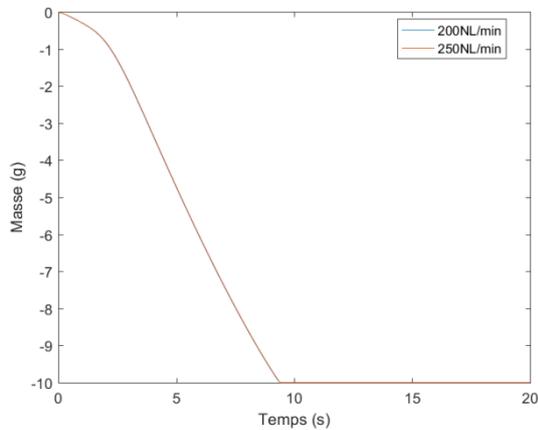


Figure 120 : Comparaison de la perte de masse pour un balayage de 200NL.min⁻¹ et 250NL.min⁻¹ pour 10g d'octane dans le gros creuset en céramique

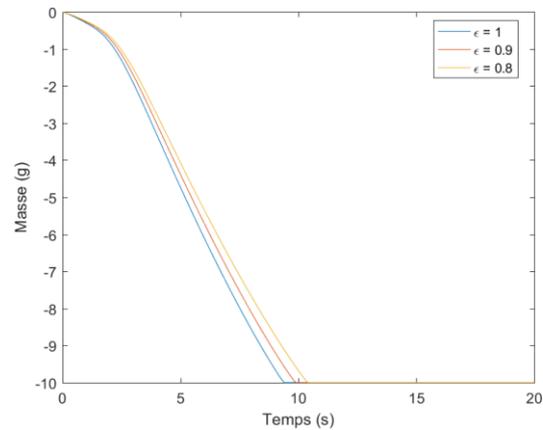


Figure 121 : Comparaison de la perte de masse pour différentes émissivités du creuset pour 10g d'octane dans le gros creuset en céramique

Si l'émissivité et le débit de gaz de balayage ont un effet relativement faible ça n'est pas le cas du choix du modèle de turbulence. Il est possible de constater un important effet du modèle de turbulence sur la vitesse de perte de masse calculée par le modèle (Figure 122). Cela s'explique par l'importance du modèle de turbulence dans le calcul du flux thermique reçu par l'échantillon. En effet, il permet d'une part la détermination du transfert convectif du gaz au creuset et d'autre part le calcul de la vitesse de combustion de l'octane calculée par les équations de Magnussen (85) (86) qui font intervenir les paramètres k et ϵ .

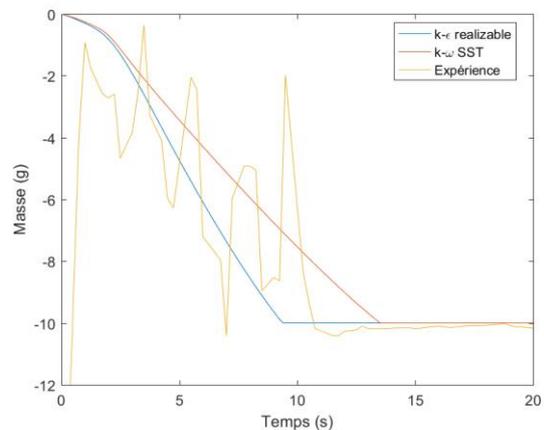


Figure 122 : Comparaison de la perte de masse pour deux modèles de turbulence pour 10g d'octane dans le gros creuset en céramique

Afin de comparer facilement la puissance thermique dégagée par la combustion calculée par les deux modèles ($k-\epsilon$ et $k-\omega$), le sous modèle CFD est résolu en mode stationnaire avec un débit d'octane de $1.1g.s^{-1}$ correspondant au débit moyen mesuré expérimentalement (Tableau 22) pour la combustion de 10g d'octane contenu dans un gros creuset en céramique. La Figure 123 montre que la puissance thermique dégagée par la combustion est localisée plus près du creuset dans le cas du modèle $k-\epsilon$, apportant une puissance plus importante à l'échantillon. Cela permet une accélération de la vitesse de vaporisation de l'octane. Il n'est pas possible de déterminer quel modèle est le plus représentatif. Dans la

suite de l'étude, le modèle k- ϵ , plus fréquemment choisi dans la modélisation de procédé d'incinération (Tableau 20) sera utilisé.

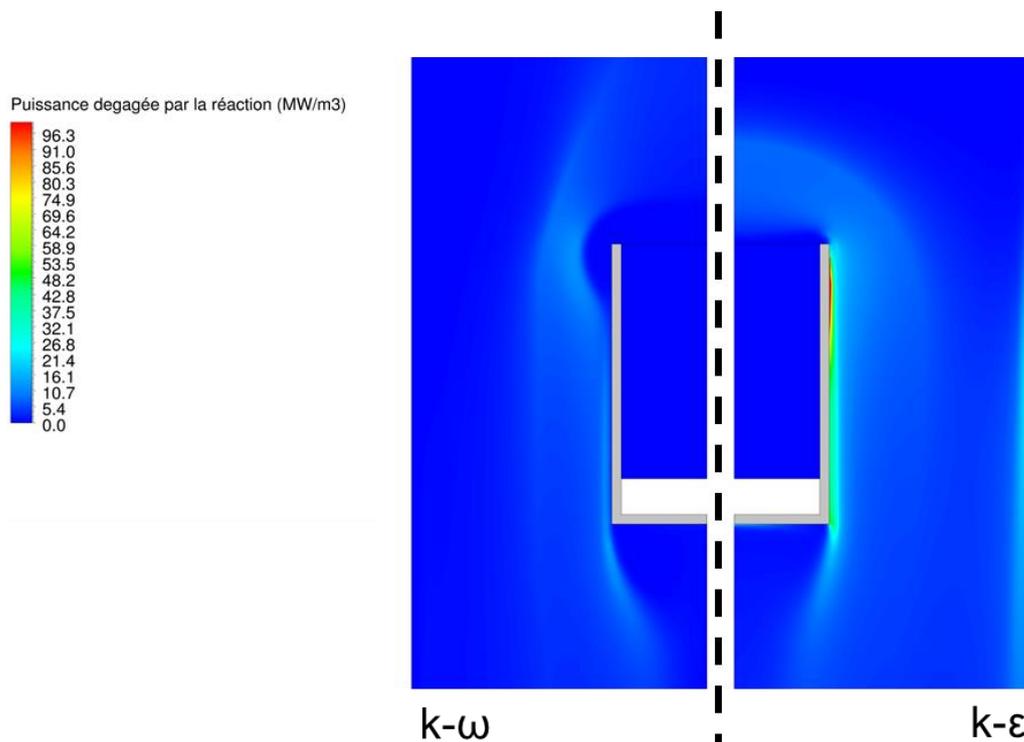


Figure 123 : Distribution de la puissance thermique volumique dégagée par la combustion calculée avec le modèle k- ω à gauche et k- ϵ à droite

➤ Validation du modèle

Comme pour l'étape d'échauffement une étude de sensibilité à la discrétisation est menée. La discrétisation temporelle tout comme la discrétisation spatiale a un effet négligeable sur l'évolution en fonction du temps de la perte de masse calculée (Figure 124 et Figure 125).

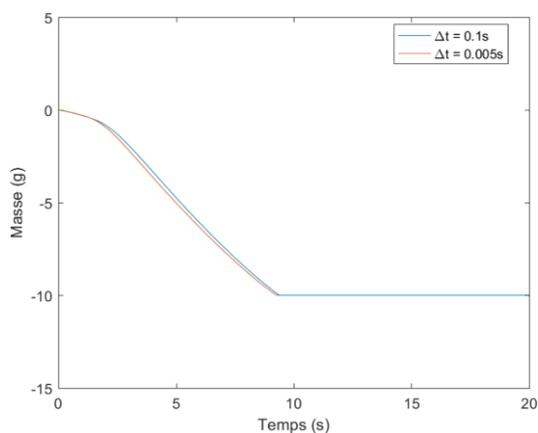


Figure 124 : Effet du pas de temps sur la perte de masse de l'octane (10g d'octane dans le gros creuset en céramique)

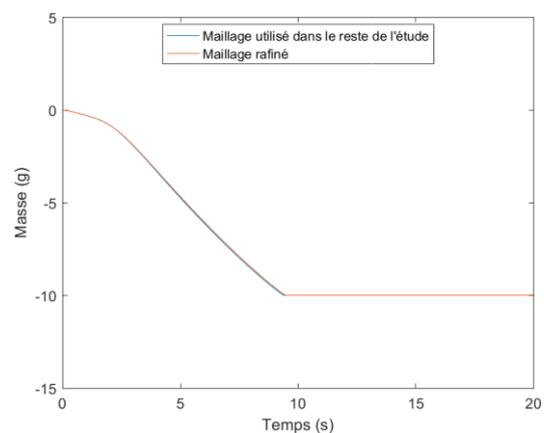


Figure 125 : Effet du raffinement du maillage sur la perte de masse de l'octane (10g d'octane dans le gros creuset en céramique)

Enfin, pour valider le modèle, il est intéressant de regarder les bilans globaux de conservation de masse et d'énergie. La Figure 126 compare les débits calculés entrants et sortants du four en fonction du temps. Les premières secondes présentent un écart important dû à l'introduction instantanée de la canne, du creuset et de l'échantillon qui remplacent du gaz.

Lors de l'inflammation, la pression imposée en sortie de four étant constante, le débit de gaz sortant du four augmente brutalement avec l'augmentation de la température et de la quantité de matière et donc de la masse volumique du gaz. Expérimentalement cela se traduit par une augmentation de la pression dans le four. Dans le modèle la pression en sortie de four étant fixée, c'est le débit de gaz sortant qui augmente. Le phénomène inverse apparaît à la fin de la combustion.

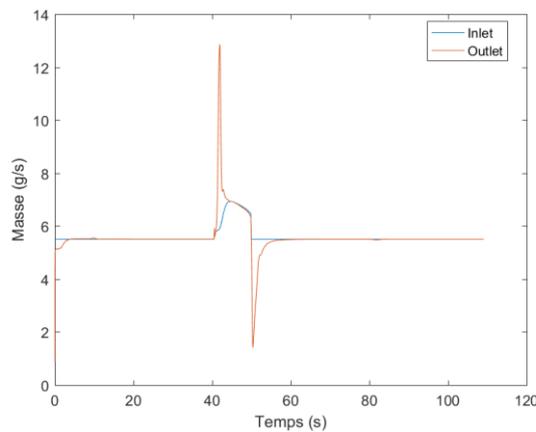


Figure 126 : Débits entrant et sortant du réacteur en fonction du temps lors de la combustion de 10g d'octane contenu dans un creuset céramique

Partant d'un régime stationnaire à 0s et arrivant à un régime stabilisé à 110s, la masse injectée dans le réacteur durant toute la durée de la modélisation doit être identique à celle sortant du réacteur. L'écart présenté sur le Tableau 23 est acceptable.

Masse entrante	0.60966964kg
Masse sortante	0.60930369kg
Ecart	0.015%

Tableau 23 : Bilan matière lors de la modélisation de la combustion de 10g d'octane contenu dans un creuset céramique

De la même façon, le bilan thermique doit être vérifié. Pour ce faire il est possible de suivre l'évolution temporelle du flux net (Φ_{net}), que nous définissons de la façon suivante (115) :

$$\Phi_{net} = \Phi_{entrant} - \Phi_{sortant} - m_{canne} \frac{dC_{pcanne} T_{canne}}{dt} - m_{creuset} \frac{dC_{pcreuset} T_{creuset}}{dt} \quad (115)$$

Le flux net est donc la différence entre la puissance entrante et sortante (par les parois et par le contenu enthalpique des gaz) à laquelle est soustraite l'accumulation d'énergie correspondant à l'augmentation de la température de la canne et du creuset. Dans le cas idéal où le bilan instantané de puissance est vérifié le flux net est donc nul. Le cas étant instationnaire, ce bilan instantané peut ne pas être nul à tout instant, notamment lorsqu'il y a une diminution ou une augmentation de la quantité de matière contenue dans le réacteur lors du début et de la fin de la combustion par exemple (Figure 126).

Le flux net est présenté sur la Figure 127. Sur les premières secondes de modélisation, le flux net n'est pas nul (Figure 127 B), il n'y a pas une moins bonne conservation de l'énergie que durant le reste du calcul. Elle reste tout de même acceptable et le flux net est à comparer à la puissance apportée par le four qui est de l'ordre de 2 500W. Cet écart est lié à la disparition de gaz remplacé par la canne et le creuset au début du calcul. Cela peut expliquer en partie la mauvaise représentativité des courbes de puissances modélisées lors des premières secondes (Figure 108). L'augmentation de débit en sortie de four lors de l'inflammation est aussi visible sur ce bilan instantané de puissance ainsi que la diminution en fin de combustion (Figure 127 A).

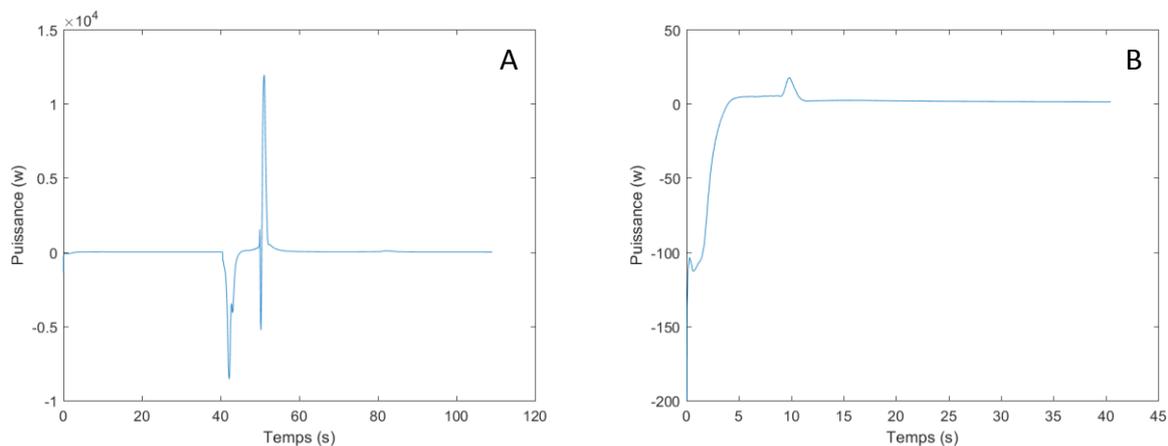


Figure 127 : Flux thermique net A : sur toute la durée de la modélisation – B : zoom sur l'étape d'échauffement

Le calcul part d'un état d'équilibre et arrive dans un état d'équilibre. L'énergie entrée dans le système doit donc être identique à l'énergie sortie du réacteur. La différence entre ces deux énergies est appelé énergie net dans le Tableau 24. Elle peut être comparée à l'énergie apportée par le four. Il y a une bonne conservation de l'énergie sur l'ensemble du calcul.

Energie apportée par le four ($\int_{t_0}^{t_f} \phi_{\text{four}}$)	56 800J
Energie net ($\int_{t_0}^{t_f} \phi_{\text{net}}$)	230 J

Tableau 24 : Bilan thermique lors de la modélisation de la combustion de 10g d'octane contenu dans un creuset céramique

➤ Résultats du modèle

Le modèle permet d'obtenir une estimation satisfaisante de la perte de masse de l'octane. Il est donc possible de s'intéresser aux différents flux reçus par le creuset (Figure 128). Le modèle permet de montrer que le flux thermique reçu par la surface latérale du creuset est majoritairement convectif. Le fond du creuset est quant à lui chauffé principalement de manière radiative. En effet, la turbulence restant faible lors de la combustion, il n'y a pas de zone de recirculation sous le creuset permettant d'apporter un flux thermique convectif au creuset.

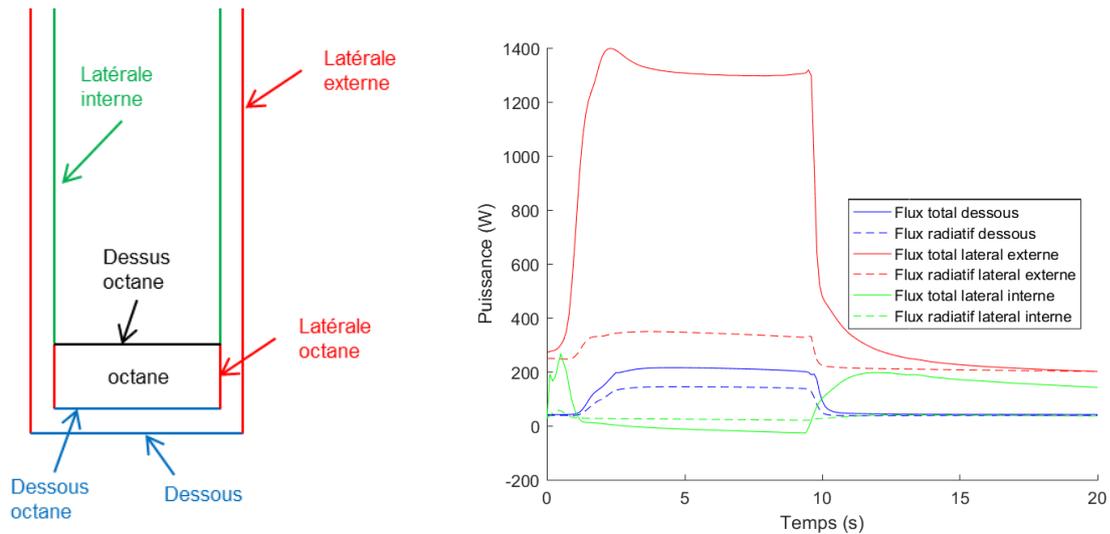


Figure 128 : Puissance reçue par les différentes faces du creuset lors de la combustion

La Figure 129 présente les flux thermiques reçus par les différentes faces de l'échantillon lors de la combustion de l'octane.

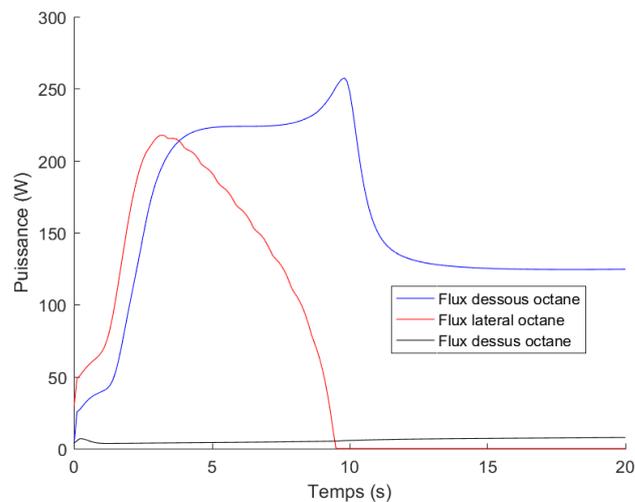


Figure 129 : Puissance reçue par les différentes faces de l'octane lors de la combustion

Dans le modèle, l'ignition a lieu dans le creuset, il y a donc une augmentation de la puissance reçue par la surface libre. Puis le débit de gaz de pyrolyse étant important le creuset se remplit d'octane sans que de l'oxygène ne puisse y entrer. La combustion a alors lieu en dehors du creuset, le flux radiatif reçu par la surface libre de l'octane est alors faible. Le flux reçu par la surface latérale augmente alors, suivi de celui reçu par le fond du creuset. La zone chaude se propage dans le temps du haut du creuset jusqu'à en dessous du creuset, c'est ce qui explique le décalage du flux reçu par le fond du creuset. Puis le flux reçu par la surface latérale diminue avec la hauteur du PE.

Conclusion sur la combustion de l'octane dans DANTE

L'étude menée avec l'octane a permis d'obtenir plusieurs conclusions tant expérimentales que sur le modèle :

- Influence du creuset
 - Il y a un effet sensible des propriétés thermiques du creuset (C_p et masse) et des dimensions du creuset sur la vitesse de montée en température de l'échantillon,
 - L'effet des dimensions du creuset lors de la combustion de l'octane est négligeable. Les propriétés du matériau et l'épaisseur ont un effet notable,
 - Le creuset en céramique a le même comportement que le creuset en inox. Dans la suite de l'étude, les creusets en céramique seront donc utilisés. Ils présentent l'avantage de ne pas se corroder et permettent de représenter un fût métallique, comme celui qui pourrait être utilisé dans PIVIC.

- Ecoulement dans DANTE

L'écoulement étant peu turbulent, l'échauffement du creuset se fait majoritairement de manière radiative lors de la montée en température de l'octane lorsque la température du four est fixée à 550°C.

- Comparaison modèle-expérience

Il y a une prédiction satisfaisante du modèle tant sur l'étape de montée en température que sur celle de la dégradation.

Cependant des améliorations peuvent être apportées au modèle afin qu'il soit plus représentatif des résultats expérimentaux. Deux sources d'erreurs principales ont pu être identifiées : la modélisation de la turbulence et la connaissance des propriétés du creuset (C_p et émissivité). La modélisation de la turbulence est de première importance et présente une difficulté particulière du fait du faible nombre de Reynolds de l'écoulement dans DANTE.

5.2 ETUDE DE LA DEGRADATION THERMIQUE DU POLYETHYLENE DANS DANTE

Après l'étude de la combustion de l'octane, qui a permis notamment de montrer la validité du sous modèle CFD de la phase gazeuse dans un cas simplifié, cette partie traite de la combustion du polyéthylène qui est l'un des composants majoritaires des déchets PIVIC. L'influence de plusieurs paramètres sur la vitesse de dégradation thermique d'échantillons de PE dans DANTE est investiguée. Les différents paramètres étudiés sont :

- La masse initiale d'échantillon (taux de remplissage du creuset),
- La température du four,
- La fraction massique d'oxygène dans le gaz,
- La masse molaire du PE,
- Le type de contenant.

5.2.1 Influence de la masse initiale d'échantillon à faible température de four

La quantité de déchets contenue dans les colis que devra traiter PIVIC n'est pas constante d'un fût à un autre. Il est donc intéressant d'étudier l'effet du remplissage du fût sur la vitesse de dégradation thermique.

5.2.1.1 Présentation des essais

Afin de s'approcher de l'hypothèse de température homogène dans l'échantillon formulée dans le modèle couplé « PE OD », la température consigne du four est fixée à une valeur basse de 460°C permettant tout de même d'atteindre le point d'inflammation du PE. A cette température le délai d'inflammation est important permettant une homogénéisation en température de l'échantillon.

Comme pour les essais avec l'octane, un débit d'oxygène est fixé à 150NL.min⁻¹ et celui d'air comprimé à 50NL.min⁻¹. La pression en sortie de four est de -80mmCE. Le film de polyéthylène représentatif de ceux présents dans les déchets PIVIC (cf. paragraphe 2.2.1.1) est enroulé et placé dans le gros creuset en céramique (Figure 130). Lorsque l'écoulement est stabilisé dans le réacteur, le polyéthylène est introduit dans le four.



Figure 130 : Echantillon de PE introduit sous forme de rouleau dans le creuset avant un essai

5.2.1.2 Etape de montée en température

L'échantillon étant initialement froid, il ne s'enflamme pas instantanément en entrant dans le four. Dans un premier temps, la température de l'échantillon et du creuset augmente et la partie cristalline de l'échantillon fond vers 130°C. La Figure 131 présente l'évolution du délai d'inflammation en fonction de la masse initiale d'échantillon.

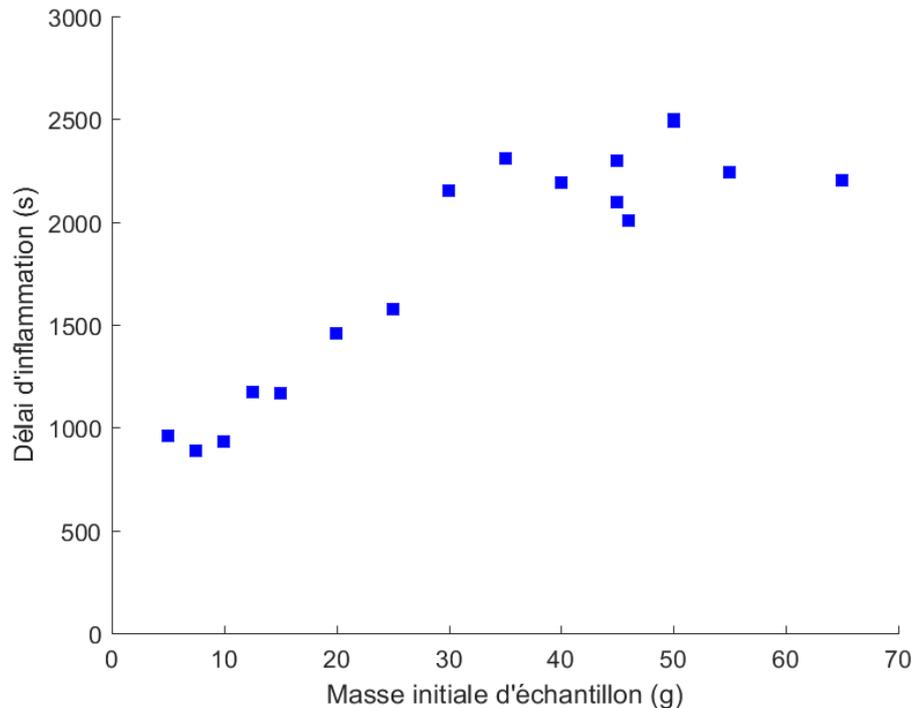


Figure 131 : Délai d'inflammation du PE en fonction de la masse

L'échantillon est initialement introduit dans le creuset sous forme de rouleaux. Avec l'échauffement, la fusion et la diminution de la viscosité du PE, la forme originale n'est plus visible après quelques minutes (Figure 132). Il n'y a donc pas d'effet de la forme initiale du rouleau sur la combustion. Cependant la mise en forme initiale de l'échantillon peut avoir un effet sur l'étape de montée en température. Si les feuilles sont plus serrées le transfert thermique est meilleur. Cela peut expliquer la dispersion des points visible sur la Figure 131.

L'inflammation commence lorsqu'une bulle de gaz de pyrolyse suffisamment grosse parvient à la surface (Figure 132 D). La vitesse de montée de la bulle est très faible, laissant penser que la viscosité du polyéthylène est élevée.

La température du PE est un paramètre important pour l'étude de sa dégradation thermique. Des essais ont donc été menés afin de suivre l'évolution de la température à l'intérieur de l'échantillon lors de sa chauffe. Lors de ces mesures quatre thermocouples ont été placés au centre de l'échantillon à différentes hauteurs par rapport au fond du creuset (Figure 133).

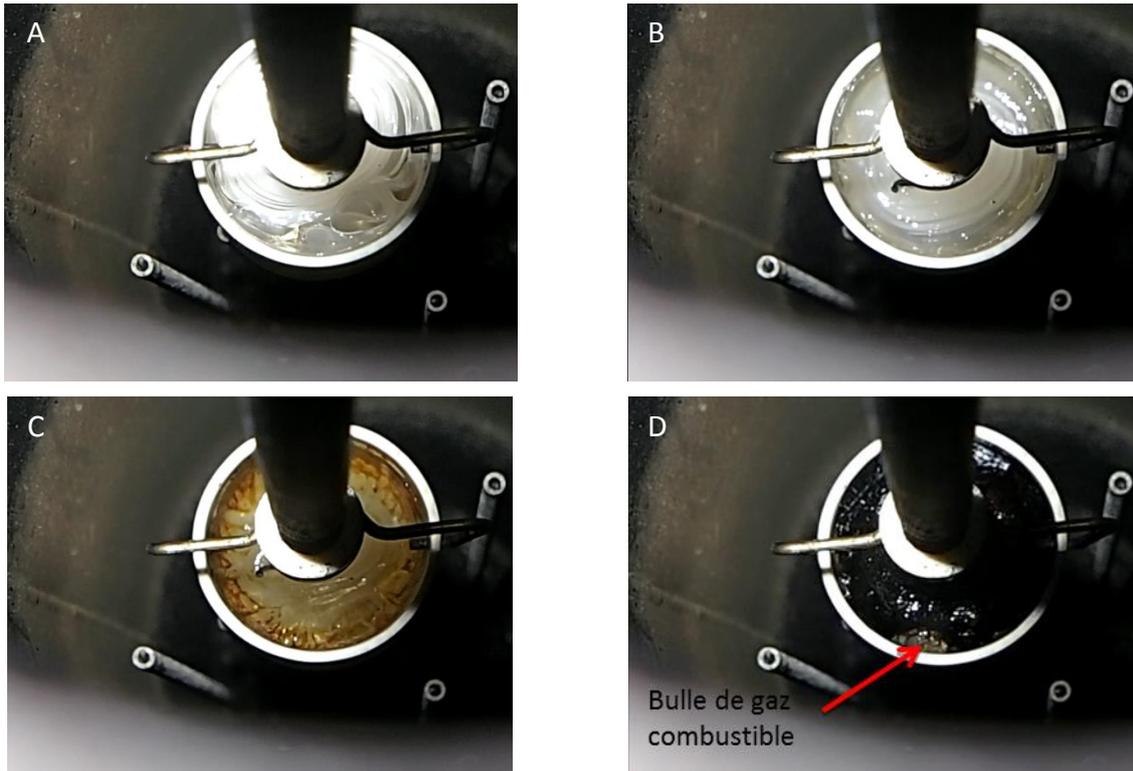


Figure 132 : Photo d'un échantillon de 40g PE A : quelques secondes après l'introduction – B : après environ 8 min – C : après environ 16 min – D : quelques secondes avant l'inflammation

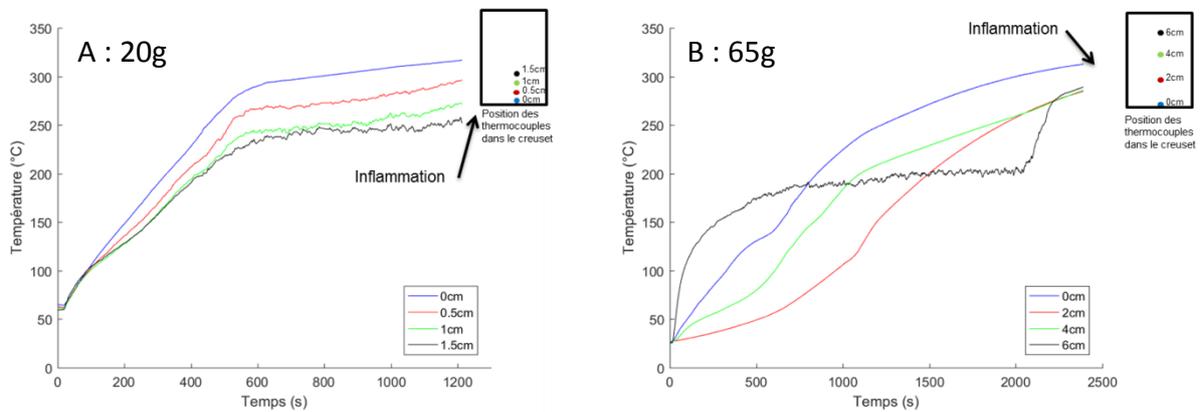


Figure 133 : Température à différentes hauteurs lors de l'échauffement de A : 20 g de PE – B : 65g de PE

Dans ce cas de l'essai à 20g de PE, un gradient important de température est observable durant toute la montée en température de l'échantillon (Figure 133 A). Pour 65g d'échantillon, il y a un important gradient thermique en début de mesure. Puis la température s'homogénéise permettant aux trois thermocouples qui ne touchent pas le creuset de mesurer la même température au moment de l'inflammation. Le TC placé à 6 cm au-dessus du fond du creuset n'est initialement pas dans l'échantillon. C'est pourquoi sa température augmente rapidement lors de l'introduction de l'échantillon dans le four, puis

se stabilise à une température plus basse que celle du PE. A partir de 2 050s environ la température que mesure le thermocouple augmente. Cette augmentation montre que le polyéthylène vient entourer le thermocouple. La surface du PE est donc légèrement montée soit grâce à la diminution de la densité, soit par un gonflement lié à la production de gaz de pyrolyse restant emprisonnés dans le PE visqueux.

La température maximale mesurée dans les deux cas est celle en contact avec le creuset. Cette température est encore très basse lors de l'inflammation (<350°C). La cinétique de pyrolyse est donc très lente (cf. paragraphe 2.2.2.3). Cela laisse à penser qu'il y a des zones plus chaudes dans le PE. Les résultats de modélisation obtenus pour l'octane ont notamment permis de montrer que le flux thermique reçu par la paroi latérale est plus important que celui reçu par le dessous du creuset. Il est donc possible de supposer que la zone produisant les premiers gaz de pyrolyse permettant l'inflammation se situe sur les bords latéraux du creuset. De plus comme la viscosité du PE est très élevée, les bulles de gaz ne peuvent pas remonter rapidement et seules celles formées proche de la surface sont susceptibles de s'échapper. L'inflammation est donc principalement causée par la production de gaz aux points de contact triple entre le creuset, le gaz et le PE. La Figure 132 D montre la bulle de gaz quelques secondes avant l'inflammation et la Figure 134 au moment de l'inflammation.

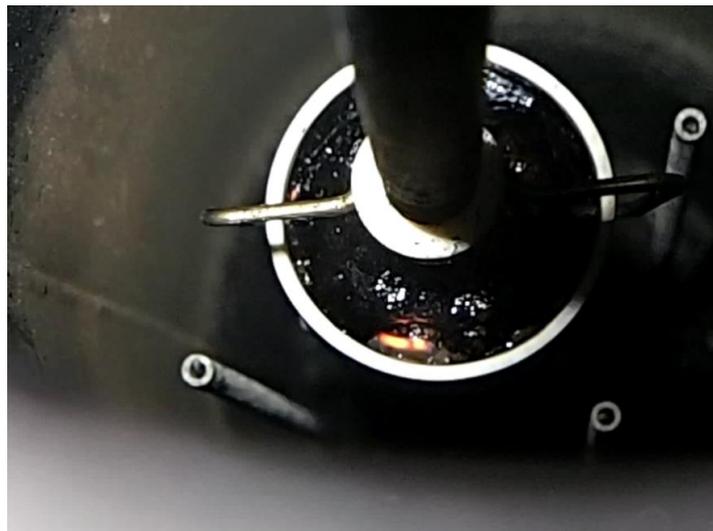


Figure 134 : Photo de l'inflammation d'un échantillon de 40g PE

5.2.1.3 Etape de dégradation

Lorsque le débit de gaz de pyrolyse arrivant en phase gazeuse est suffisant, c'est-à-dire lorsque la bulle qui parvient à s'échapper est assez grosse, il y a inflammation.

La Figure 135 présente l'évolution de la masse de PE à partir de l'inflammation en fonction du temps pour différentes masses initiales d'échantillon. Trois régimes de dégradations sont observables sur cette figure : un régime de dégradation lent pour les faibles masses (zone bleue $m < 20g$), un régime de dégradation caractérisé par deux pentes de pertes masse pour les masses initiales intermédiaires (zone jaune $20g < m < 47g$) et une dégradation rapide pour les masses initiales élevées (zone rouge $m > 47g$).

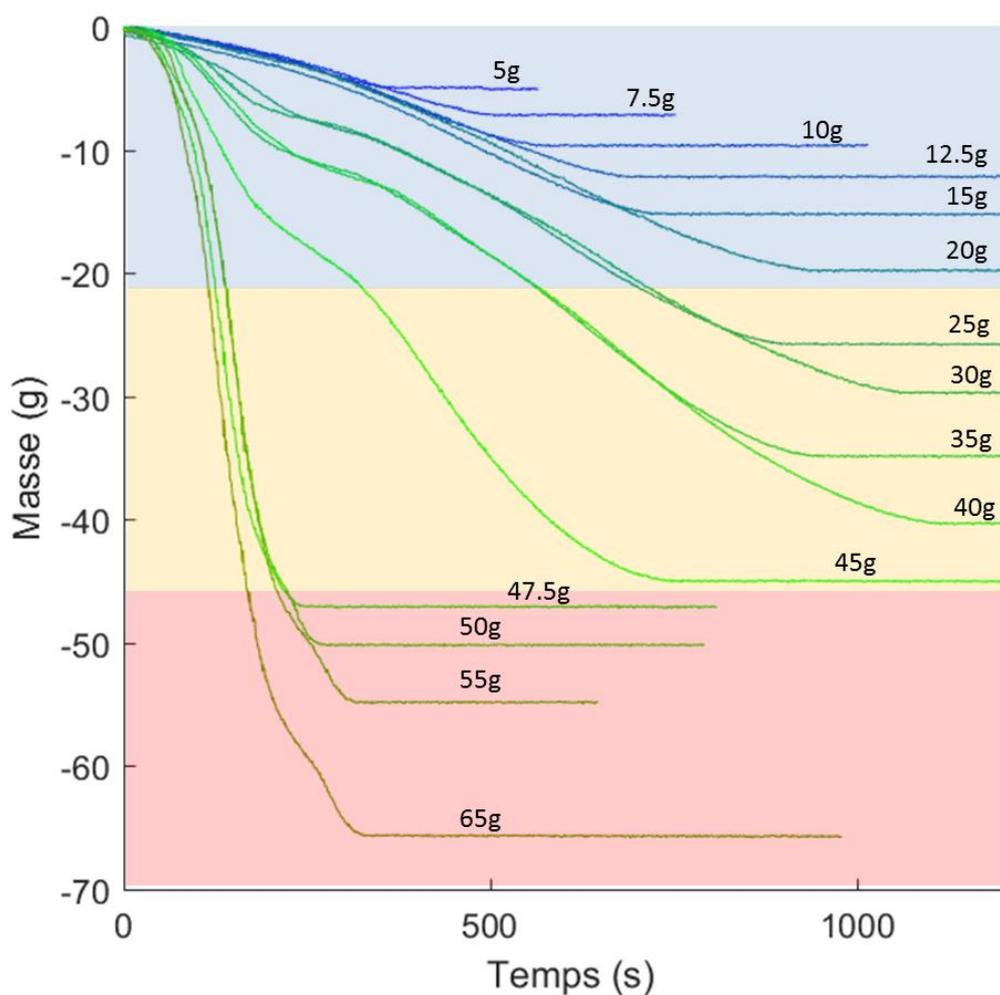


Figure 135 : Perte de masse en fonction du temps pour des masses initiales de PE allant de 5g à 65g

Une comparaison des mesures en continu de la masse et des températures du gaz 2cm sous le creuset ainsi que des vidéos est susceptible d'apporter une aide dans la compréhension des mécanismes présents pour chaque régime de dégradation. Les dispositifs permettant ces mesures sont décrits en annexe. Pour comparer facilement ces résultats un traitement des données est requis au préalable.

- Masse

Afin de pouvoir comparer facilement cette mesure aux autres, il est nécessaire de calculer la DTG qui représente le débit de gaz de pyrolyse produit. Pour obtenir des courbes avec peu de bruit, les courbes de masses en fonction du temps sont d'abord lissées par un algorithme de Savitzky-Golay à l'ordre 2, puis les DTG sont calculées.

- Température

Il y a 13 thermocouples qui mesurent la température 2cm sous le creuset. La température présentée sur la Figure 136 est la moyenne des températures des 13 thermocouples.

- Vidéo

Un endoscope filme la combustion des échantillons depuis le sas. Des filtres neutres sont placés devant la camera pour éviter la saturation (transmittance 0.78%). Chaque image du film est convertie en niveau de gris 0-255. Les pixels composant l'image prennent donc une valeur allant de 0 à 255. A 0, le pixel est noir et à 255 il est blanc. Pour chaque image composant le film, la moyenne de cette valeur sur tous les pixels est calculée. C'est cette grandeur qui est suivie au cours du temps et présentée sur la Figure 136. Elle est représentative de l'intensité lumineuse reçue par la camera. Les courbes ainsi obtenues sont lissées.

Les différentes mesures (masse, température et vidéo) présentent le même profil (Figure 136). Sur la Figure 136 le temps 0s correspond à l'inflammation. La DTG, la température sous le creuset et l'intensité lumineuse permettent de distinguer les trois régimes. La DTG caractérise la pyrolyse ; l'intensité lumineuse et la température sous le creuset caractérisent quant à elles la combustion. Il est donc possible de voir que les deux phénomènes (pyrolyse et combustion) sont bien couplés.

Quelle que soit la masse initiale, il y a deux pics de perte de masse (indiqués par des flèches sur la Figure 137). C'est l'intensité relative de ces pics qui permet de définir les trois modes de dégradation observés:

- Les faibles masses initiales se dégradent majoritairement en un seul pic large de DTG de faible intensité. Le premier pic est court et de faible intensité,
- Les masses initiales intermédiaires se dégradent en formant deux pics de perte de masse d'intensités équivalentes,
- Les masses initiales élevées se dégradent en un seul pic étroit de DTG de forte intensité. Le deuxième pic apparaît à la fin avec une faible intensité en comparaison du premier.

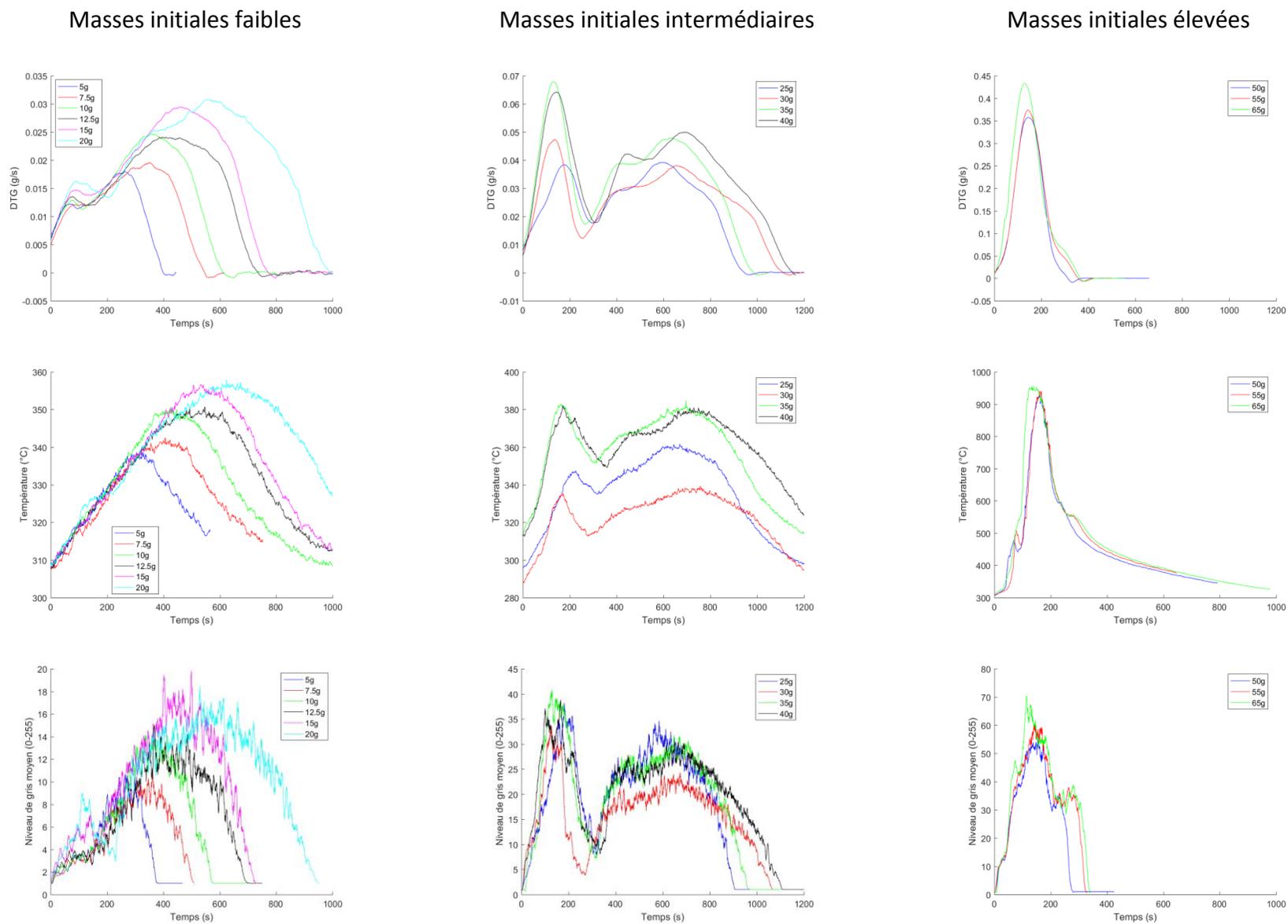


Figure 136 : Evolution de la DTG, de la température mesurée 2cm sous le creuset et du niveau de gris de la vidéo pour la combustion de PE de masses initiales différentes introduites dans DANTE chauffé à 460°C

- Interprétation du régime intermédiaire

La Figure 137 montre pour différentes masses initiales, la DTG et la température du PE mesuré à 8 mm environ au-dessus du fond du creuset. Il y a une rapide augmentation de la température lors de la première diminution de la vitesse de perte de masse. En faisant l'hypothèse que cette augmentation de température a lieu dans l'ensemble de l'échantillon, cela représente une puissance thermique importante qui est consommée pour augmenter la température de l'échantillon et non pour le pyrolyser. Il est possible de calculer une estimation de la puissance thermique (ϕ_1) nécessaire pour permettre cet échauffement grâce à la relation suivante (116).

$$\phi_1 = m \times C_p \times \frac{dT}{dt} \quad (116)$$

dT est la différence de la température entre le début et la fin de la diminution de la DTG (représenté par des pointillés sur la Figure 137) et m est la masse moyenne entre ces deux points.

Il est possible de comparer cette chaleur sensible à la puissance qui aurait été nécessaire pour maintenir le débit de gaz de pyrolyse à la valeur du premier pic. Cette puissance (ϕ_2) est calculée par l'équation (117).

$$\phi_2 = \left(\left(\frac{dm}{dt} \right)_{\max} - \left(\frac{dm}{dt} \right)_{\min} \right) \times \Delta H_{\text{pyrolyse}} \quad (117)$$

$\left(\frac{dm}{dt} \right)_{\max} - \left(\frac{dm}{dt} \right)_{\min}$ est la différence des DTG entre le maxima et le minima de la DTG entre les traits pointillés sur la Figure 137

Les deux puissances sont du même ordre de grandeur. Par exemple pour 30g : $\phi_1 = 20W$ et $\phi_2 = 33W$ et pour 40g : $\phi_1 = 30W$ et $\phi_2 = 45W$. L'écart entre les deux valeurs peut s'expliquer par plusieurs causes :

- La température mesurée au début de la montée en température n'est pas représentative de tout l'échantillon puisque la température n'est pas homogène.
- L'enthalpie massique de pyrolyse n'est pas connue précisément
- Un ralentissement du débit de gaz de pyrolyse entraîne aussi une diminution du flux thermique reçu par le PE en abaissant la puissance dégagée par la combustion.

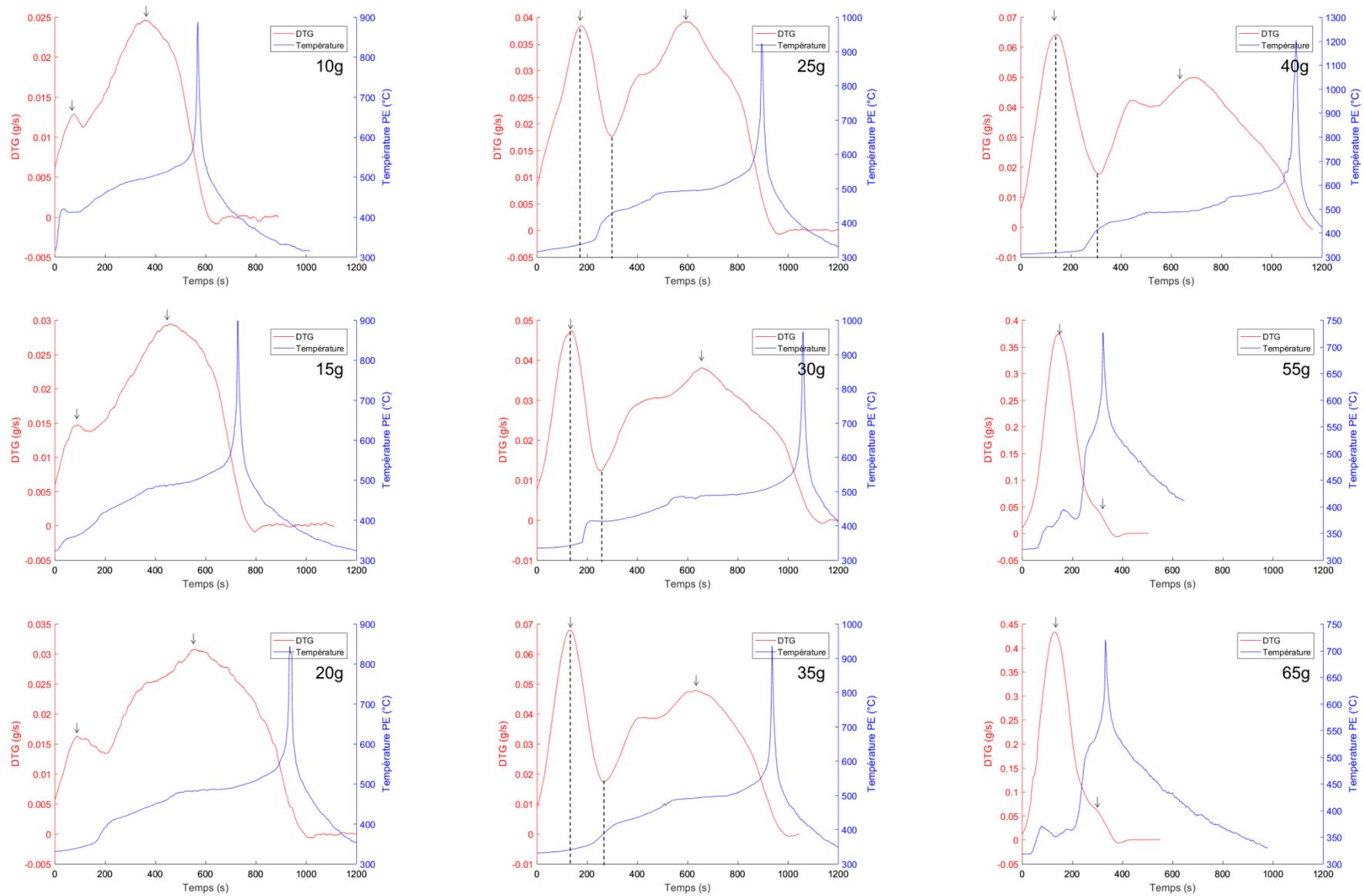


Figure 137 : DTG et température du PE mesurée 0.8 cm au-dessus du fond du creuset

La diminution de vitesse de perte de masse constatée pour les masses intermédiaires semble donc provenir de l'homogénéisation en température de l'échantillon, ce qui se traduit expérimentalement par l'augmentation de la température du PE mesurée 8mm au-dessus du fond du creuset. Il y a donc une température hétérogène dans l'échantillon lors de l'inflammation. Le PE est chaud sur les bords et plus froid au centre. Après quelques minutes de pyrolyse, la viscosité dans l'échantillon diminue permettant l'homogénéisation en température du PE. Durant cette période, une partie de l'énergie reçue par l'échantillon permet l'élévation de la température. Le débit de gaz produit diminue donc. Il augmente de nouveau lorsque la température de l'échantillon est devenue plus homogène.

Cette hypothèse est corroborée par des observations menées sur SHIVA dont la description a été donnée dans paragraphe 1.2.3.3. DANTE ne permet pas de visualiser l'échantillon lors de sa dégradation. Les seuls piquages accessibles sont en haut ou en bas du four. Il n'est pas possible d'avoir un visuel dans l'axe de l'échantillon afin d'observer son comportement lors de sa dégradation. Pour pouvoir visualiser l'échantillon des essais ont été menés sur SHIVA qui dispose d'un hublot en position radiale. Afin de pouvoir observer l'échantillon et de ne pas le dégrader trop rapidement, il n'est pas chauffé par les torches à plasma mais de manière radiative par un bain de verre chauffé par induction en partie inférieure. L'échantillon est donc chauffé par en dessous et balayé par un gaz froid.

Il est possible de constater visuellement des productions de bulles de gaz de pyrolyse. Le bullage est initialement lent, la viscosité du PE est élevée, puis avec le temps la vitesse de remontée des bulles devient importante indiquant une diminution significative de la viscosité. Cette ébullition intense laisse penser que la température est homogène au sein de l'échantillon du fait des échanges convectifs importants.

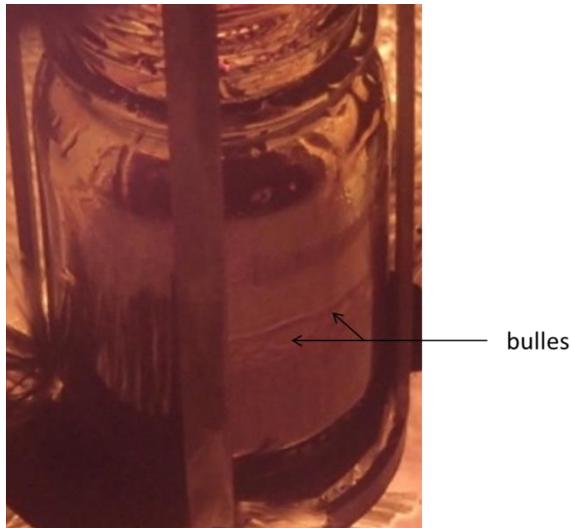


Figure 138 : Echantillon de PUR lors de sa dégradation thermique dans SHIVA

Il est difficile de prendre une photo ou une vidéo nette de l'échantillon dans SHIVA à cause du rayonnement du bain de verre utilisé pour chauffer l'échantillon et de la géométrie de l'installation. N'ayant pas de photo nette d'échantillon de PE, la Figure 138 montre une photo d'un échantillon de PUR qui présente visuellement un comportement semblable à celui du PE. Il s'agit d'une photo prise au début du bullage. Les bulles sont encore grosses et remontent lentement.

Le mode de dégradation thermique des masses intermédiaires s'explique donc par des considérations propres à la phase de PE liquide.

Il reste à étudier la différence de comportement des faibles masses et des masses élevées. La compréhension de ce phénomène est importante car il a un effet très sensible. En effet, il

Il y a plus d'un ordre de grandeur d'écart entre les vitesses de pertes de masses maximales mesurées pour les faibles et les fortes masses initiales.

- Interprétation des régimes lent / rapide

Un premier élément de réponse est apporté par l'étude des courbes d'intensité lumineuse. En effet pour les masses allant jusqu'à 40g, il y a une relation linéaire entre les DTG et l'intensité lumineuse, ça n'est plus le cas pour les masses plus élevées (Figure 139). Cela peut s'expliquer par la présence d'une flamme épaisse qui descend beaucoup plus bas le long du creuset que dans le cas des masses faibles. En effet une flamme étant un milieu opaque l'intensité lumineuse produite par la combustion est en partie absorbée par la flamme réduisant le rayonnement reçu par la caméra qui est située au-dessus du four.

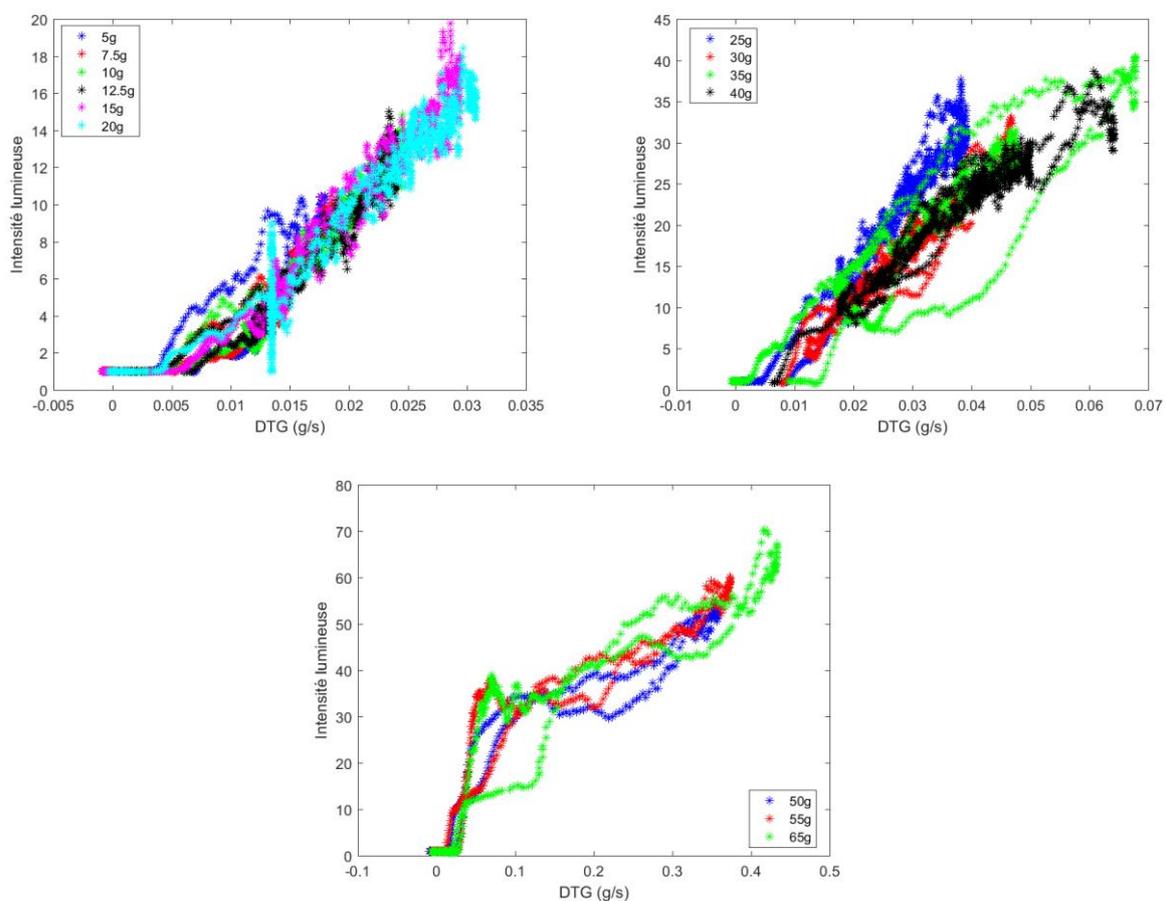


Figure 139 : Intensité lumineuse en fonction de la DTG pour plusieurs masses initiales d'échantillons

Cette hypothèse est validée par des images obtenues avec une caméra ayant une meilleure résolution. Les Figure 140 et Figure 141 montrent des images de la combustion d'un échantillon de 20g de PE et de 65g de PE. Dans le cas de la combustion de 20g de PE, la flamme reste à l'intérieur du creuset chauffant l'échantillon majoritairement par sa surface libre par rayonnement. Pour 65g, la flamme englobe le creuset (Figure 141 C) apportant beaucoup plus d'énergie thermique au PE, permettant une vitesse de pyrolyse plus importante en augmentant la surface d'échange.

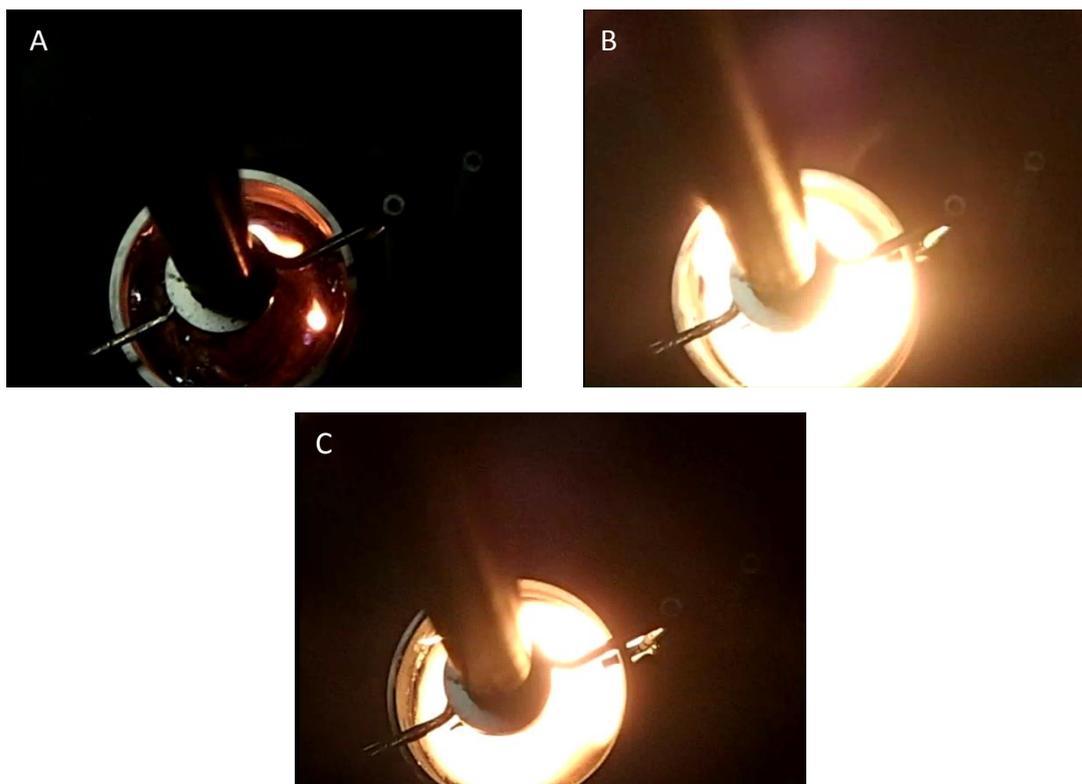


Figure 140 : Photos prises lors de la combustion de 20g de PE A : Inflammation – B : après 10s – C : après 2min

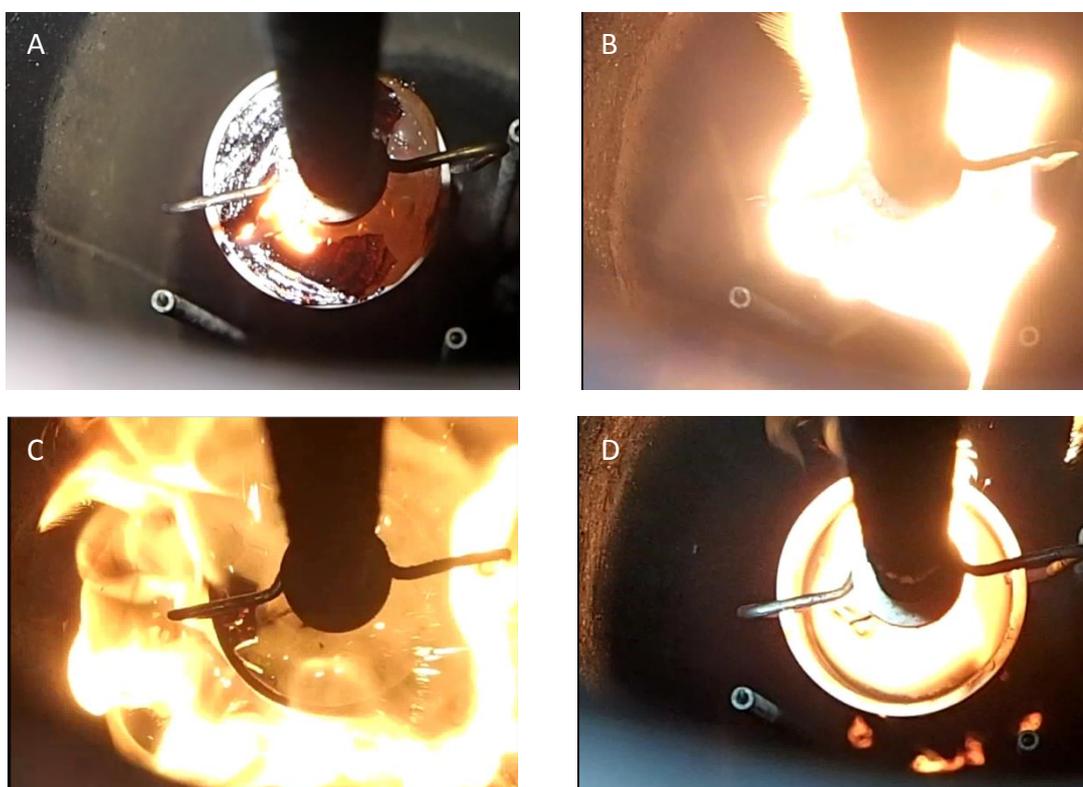


Figure 141 : Photos prises lors de la combustion de 65g de PE A : Inflammation – B : après 10s – C : après 2min – D : Extinction

En fin de combustion, pour des masses élevées, le creuset en céramique a une température suffisante pour brûler les suies. Ça n'est pas le cas pour des masses initiales plus faibles dont l'incinération laisse une fine couche de composés imbrulés sur les parois internes du creuset. En effet, la flamme venant englober le creuset lorsque le taux de remplissage est élevé, elle apporte une puissance plus importante, permettant de chauffer la céramique à plus haute température.

La mesure des températures à l'intérieur de l'échantillon permet elle aussi de confirmer que la différence de vitesse de dégradation entre les faibles et les forts taux de remplissage provient de la position de la flamme. La Figure 142 reprend les essais présentés sur la Figure 133. La température de l'échantillon est mesurée à quatre hauteurs différentes.

Lors de la combustion de 20g de PE, après l'ignition, les températures les plus élevées sont celle mesurées le plus près de la surface libre ($T_{0cm} < T_{0.5cm} < T_{1.5cm} < T_{2cm}$) (Figure 142 A). Cela est cohérent avec une l'hypothèse d'une flamme se situant à l'intérieur du creuset et chauffant l'échantillon majoritairement par sa surface libre.

Pour 65g d'échantillon, la température la plus importante est celle mesurée au fond du creuset (Figure 142 B). Cela provient du fait que la flamme entoure le creuset et chauffe donc son fond. La montée brutale en température des différentes mesures correspond au moment où la hauteur d'échantillon restant dans le creuset passe en dessous du TC. Ce moment est indiqué par les flèches sur le zoom de la Figure 142 B. Le thermocouple ne mesure donc plus la température du PE mais celle des gaz combustibles. Il est de plus chauffé par rayonnement. L'échantillon reste donc globalement et froid lors de sa dégradation. Seuls les bords, où a lieu la pyrolyse, sont plus chauds.

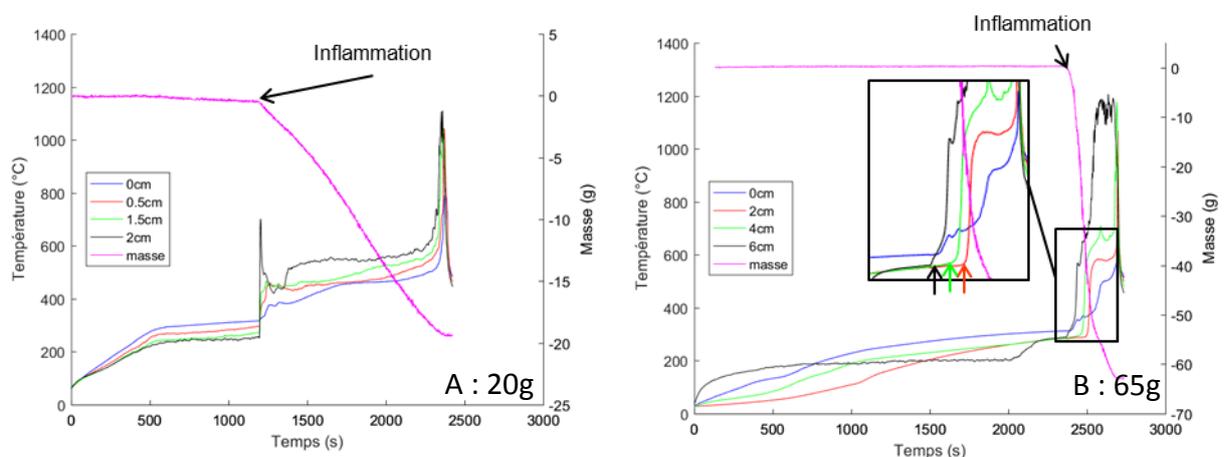


Figure 142 : Température à différentes hauteurs lors de l'échauffement et de la combustion de A : 20 g de PE – B : 65g de PE

Cette étude expérimentale a permis de montrer l'importance du taux de remplissage sur la vitesse de dégradation thermique de l'échantillon. Deux effets notables ont été mis en évidence :

- L'homogénéisation de la température grâce au changement de propriétés et notamment de la viscosité du PE durant sa dégradation thermique,
- La position de la flamme qui permet un apport thermique au PE plus ou moins important.

5.2.1.4 Modélisation de la dégradation du PE dans DANTE

Dans cette partie, les résultats expérimentaux sont comparés à ceux des modèles. Il est évident que le modèle couplé PE « OD » ne pourra pas décrire le comportement des masses intermédiaires qui nécessiterait une meilleure définition de la température du PE. Cependant, il doit permettre d'estimer la position de la flamme et donc de décrire la différence de comportement observée entre les taux de remplissage faibles et élevés.

- Modèle couplé PE « OD »

La Figure 143 compare l'évolution de la masse d'un échantillon de PE de masse initiale 10g mesurée expérimentalement et calculée. Le t_0 est fixée expérimentalement à l'inflammation et sur le modèle lorsque la perte de masse a dépassé 1mg. Le modèle ne décrit pas correctement la perte de masse. Cela peut s'expliquer par des erreurs expérimentales ou du modèle.

➤ Erreurs du modèle

Il a été montré dans le paragraphe 5.1.2.2 que le modèle CFD est susceptible de surestimer la turbulence et donc les transferts thermiques convectifs entre le gaz et le creuset. Cela peut mener à une sous-estimation par le modèle du flux thermique reçu par le PE lors de son échauffement, puisque comme cela sera présenté plus loin, la température du gaz est inférieure à la température du PE dans les conditions opératoires. Le gaz refroidit donc l'échantillon par convection.

➤ Erreur expérimentale

L'écart peut aussi provenir des conditions aux limites expérimentales. La température du four peut être légèrement sous-estimée dans le modèle. En effet, elle est mesurée expérimentalement dans l'interstice où il n'y a pas de résistance électrique (Figure 99).

➤ Correction de l'erreur

Il est difficile de quantifier l'importance de ces erreurs. Il est cependant possible de réaliser une étude paramétrique de l'effet de la température du four sur le calcul de la perte de masse par le modèle couplé. Dans le modèle CFD, le profil de température du four est décrit par une loi polynomiale de second ordre (Figure 99). La Figure 144 présente l'évolution de la masse en fonction du temps pour le profil de température mesuré (bleu), le profil + 20°C (rouge) et le profil + 40°C (vert). Le t_0 modélisé correspond à l'introduction du creuset et du PE à 25°C dans le four chauffé à 460°C. Cette étude paramétrique montre qu'une faible variation de température du four a un effet très important sur la vitesse de dégradation du PE calculée par le modèle.

La même constatation est aussi faite expérimentalement. En effet, en diminuant de 40°C la température consigne du four, il n'y a pas d'inflammation du PE. Sa vitesse de dégradation est donc très lente. La puissance reçue par l'échantillon est trop faible pour que le débit de

gaz de pyrolyse permette de dépasser la LIE et donc que les réactions de combustion commencent.

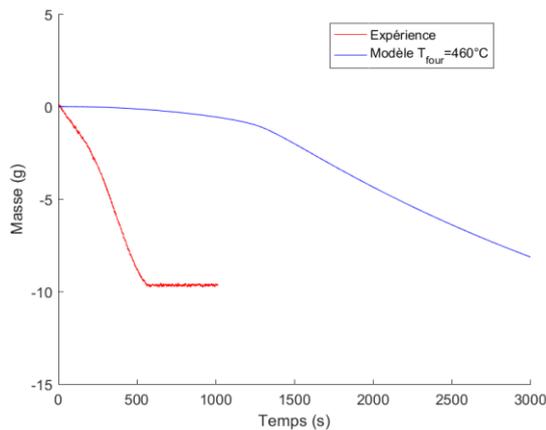


Figure 143 : Comparaison de l'évolution de la masse mesurée et calculée d'un échantillon de 10g de PE

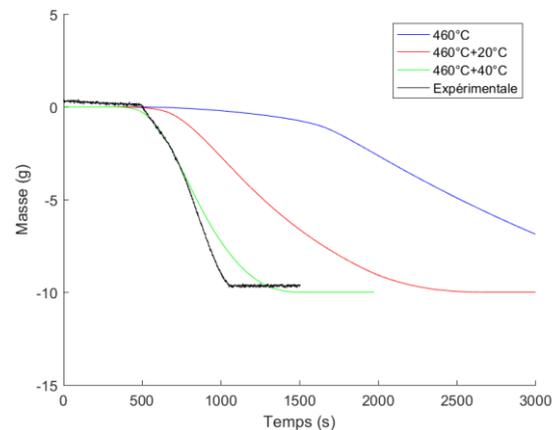


Figure 144 : Evolution de la masse expérimentale et modélisée en fonction du temps à différents profils de température de four. Le t_0 expérimental est défini arbitrairement pour permettre une bonne comparaison

L'augmentation de la température du four dans le modèle permet d'obtenir des résultats plus proches de ceux observés expérimentalement. Dans la suite de ce paragraphe, Afin de recaler le modèle, les calculs seront réalisés en prenant le profil de température mesuré + 40°C.

➤ Résultats du modèle : Etape de montée en température

Les Figure 145 et Figure 146 montrent la puissance modélisée reçue par le creuset et le PE durant l'échauffement de 65g d'échantillon. La chauffe se fait majoritairement par la surface latérale du creuset. De plus la température du gaz est faible. Ainsi, au début, lorsque l'échantillon est froid, la convection participe à l'échauffement du creuset, puis avec l'augmentation de la température du creuset et de l'échantillon, la convection refroidit le creuset. La chauffe se fait donc de manière radiative. Sur la Figure 145 le passage entre la chauffe et le refroidissement par convection a lieu à environ 190s. La température du PE n'est alors que de 215°C. Enfin le four étant à une température proche du creuset, la composante T_{creuset}^4 ne peut pas être négligée dans l'expression du flux radiatif net reçu par le creuset. La puissance reçue par rayonnement diminue donc significativement avec l'augmentation de la température du creuset.

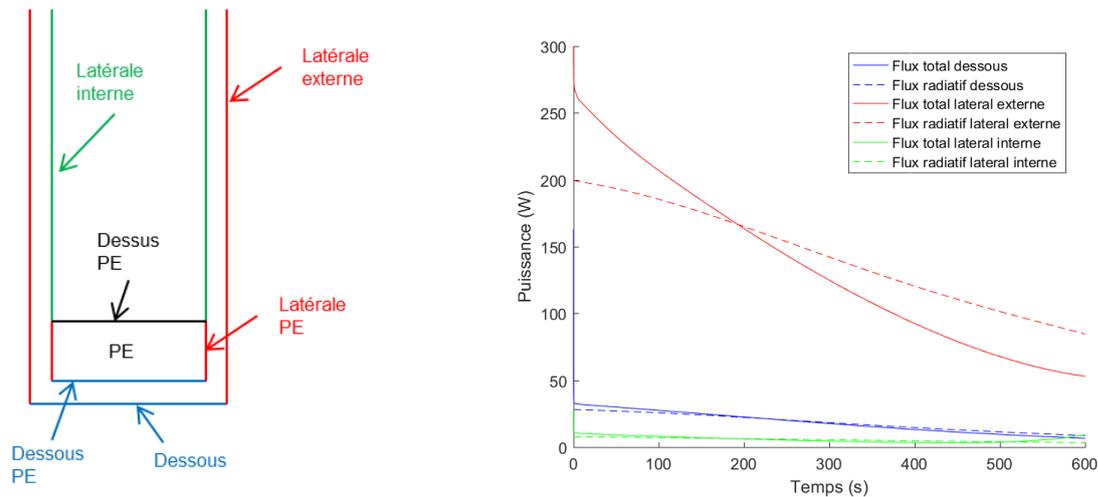


Figure 145 : Puissance reçue par les différentes faces du creuset lors de la montée en température de l'échantillon de 65g de PE

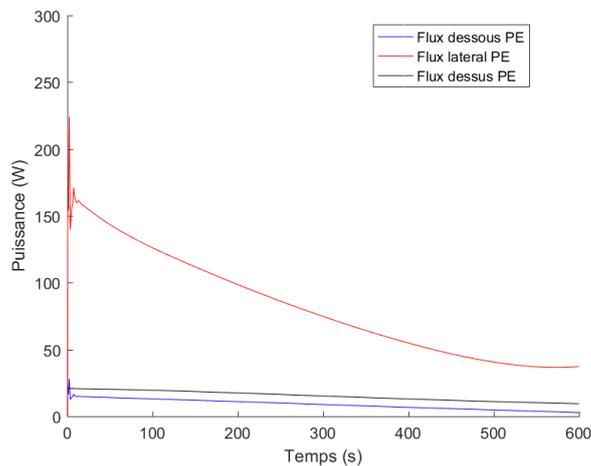


Figure 146 : Puissance reçue par les différentes faces du PE

Le modèle ne permet pas de décrire de délai d'inflammation. Quelle que soit la masse initiale de polyéthylène cette durée modélisée est sensiblement la même (Figure 147). Cela s'explique par le fait que la puissance reçue provient principalement de la surface latérale (Figure 146). La puissance apportée par le four au PE est donc proportionnelle à la hauteur de l'échantillon et donc à sa masse. Par ailleurs, le modèle ne tient pas compte du transfert de matière dans le PE. Or lors de l'ignition, la viscosité de l'échantillon est très élevée. Du gaz de pyrolyse est donc produit mais ne peut pas s'échapper. Ce phénomène est visible sur les enregistrements vidéo. Cela ajoute un délai non négligeable avant l'inflammation. Enfin, il n'y a pas de modèle d'inflammation et les réactions de combustion sont possibles même si les concentrations sont en dehors de la zone d'inflammabilité. Pour résumer, afin de pouvoir calculer le délai d'inflammation, plusieurs améliorations devraient être apportées au modèle :

- Prise en compte des transferts de matière dans le PE dans le sous modèle de la phase condensée,

- Ajout d'un modèle d'inflammation dans le sous modèle de la phase gazeuse.

Le délai d'inflammation étant mal calculé, il se pose la question du choix du t_0 dans les représentations visant à comparer les résultats expérimentaux et modélisés. Expérimentalement, il y a deux t_0 qui peuvent être d'utilisés : l'introduction de l'échantillon dans le four et l'inflammation qui peut être déterminée visuellement ou à l'aide d'un TC placé dans le creuset au-dessus de l'échantillon qui détecte instantanément une augmentation de température lorsque la combustion commence. Dans le modèle, le délai d'inflammation est sous-estimé par rapport au délai expérimental. Utiliser l'introduction dans le four comme t_0 induit un décalage temporel important entre les pertes de masses modélisées et mesurées ce qui rend les graphiques peu lisibles. Par ailleurs, l'inflammation n'est pas soudaine, il n'est donc pas possible de l'utiliser comme t_0 . Les t_0 du modèle seront donc, dans ce document, le plus souvent fixés arbitrairement lorsque la perte de masse dépasse 1mg.

Il doit donc être gardé en mémoire qu'il ne peut pas être fait d'interprétation sur les décalages temporels entre les résultats expérimentaux et de modélisation.

➤ Résultats du modèle : Etape de dégradation

La Figure 147 montre l'évolution de la masse d'échantillon modélisée en fonction du temps à partir de l'introduction du creuset et du PE à 25°C dans le four. La durée de combustion augmente faiblement avec la masse initiale pour les faibles masses initiales (10g et 20g). Pour les masses élevées (50g et 65g), la durée de combustion est sensiblement identique quelle que soit la masse initiale. En ce qui concerne les masses intermédiaires (30g et 40g), le comportement est logiquement très éloigné de celui observé expérimentalement sur la Figure 135.

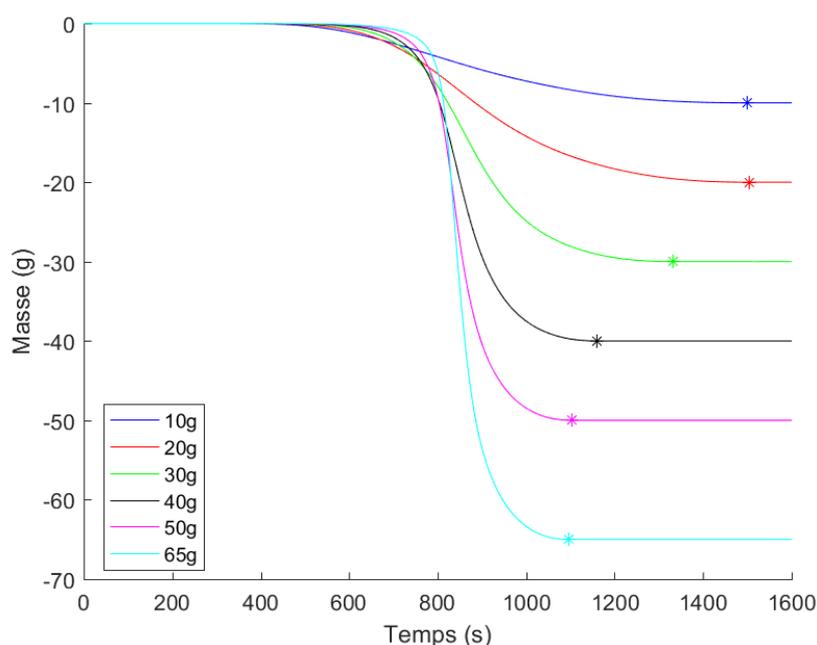


Figure 147 : Evolution de la masse de PE modélisée en fonction du temps. Astérisque : fin de la perte de masse. t_0 : introduction du creuset et du PE

La Figure 148 compare les DTG et les températures du PE modélisées et expérimentales. Le t_0 expérimental correspond à l'inflammation et le t_0 modélisé, à la première perte de masse calculée (perte de 1mg).

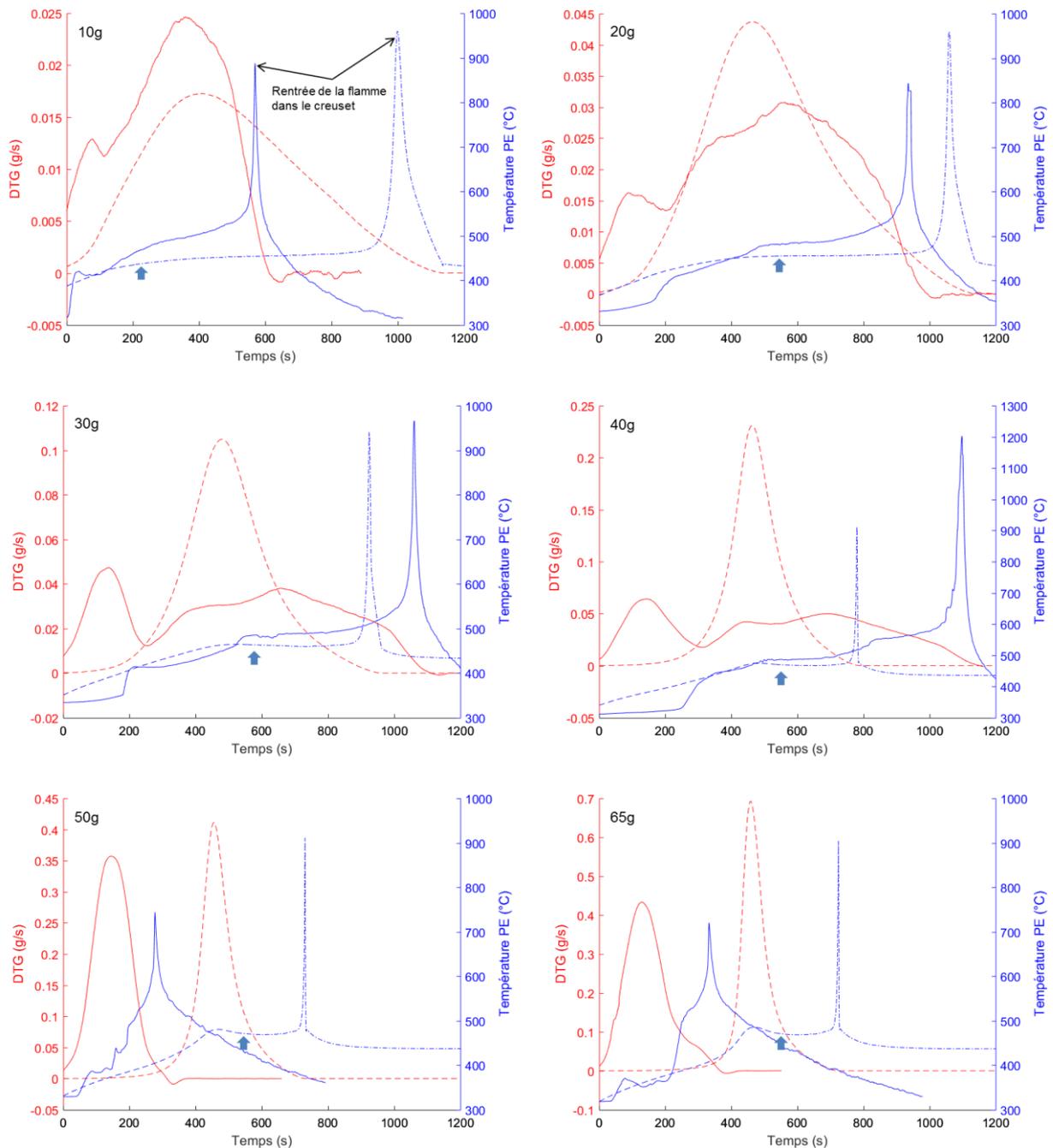


Figure 148 : Comparaison des DTG et des températures du PE expérimentales et modélisées (les températures expérimentales sont mesurées environ 8mm au-dessus du fond du creuset). En rouge les DTG et en bleu les températures. Traits pleins : expérimentales et traits pointillés : modélisés

Les DTG calculées pour les faibles masses initiales et pour les masses élevées permettent d'obtenir une estimation satisfaisante de la vitesse de dégradation maximale du PE. Ça n'est pas le cas pour les masses intermédiaires dont la modélisation surestime la vitesse de

dégradation. En effet, le modèle considérant une température homogène dans le PE, la position de la flamme et donc la vitesse de perte de masse ne dépend que de la masse initiale.

La Figure 148 présente aussi l'évolution de la température. Expérimentalement, un thermocouple est placé environ 8mm au-dessus du fond du creuset. Il est initialement à l'intérieur du PE, mais avec la perte de masse, et la diminution de la hauteur occupée par le PE, il finit par ne plus être immergé. Dans le modèle, la température du PE et du gaz sont calculées par deux sous modèles différents (PE « OD » et CFD dans la phase gazeuse). Sur la Figure 148 la température modélisée est dans la première partie de la courbe, (jusqu'à la flèche) la température calculée par le sous modèle PE « OD ». Après la flèche il s'agit de la température du gaz calculée par CFD au centre du creuset 8mm au-dessus du fond du creuset. La transition entre les températures calculées par les deux sous modèles (flèche) est fixée lorsque la hauteur de PE, calculée par le sous modèle PE « OD », passe en-dessous de 8mm.

La température modélisée dans le PE est surestimée mis à part pour l'essai à 10g. La température modélisée est semblable à la température mesurée expérimentalement après l'homogénéisation du PE pour les échantillons de masse inférieure à 40g. La température mesurée expérimentalement dans le gaz est légèrement plus élevée que celle calculée, car le thermocouple est sensible au rayonnement. Il n'y a pas de rupture de pente lors du passage de la température calculée par le sous modèle PE « OD » à la température modélisée par le sous modèle gazeux. Cela s'explique par le fait que le gaz de pyrolyse est introduit dans le modèle CFD à la température du PE calculée par le sous modèle PE « OD » (cf. paragraphe 4.2.1.3) et que le débit d'octane « souffle » la flamme plus haut dans le creuset. A 8mm au-dessus du fond du creuset, il y a uniquement l'octane produit par la pyrolyse. Enfin, le pic de température en fin de réaction correspond à l'entrée de la flamme dans le creuset, venant brûler le gaz de pyrolyse lorsque son débit de production devient très faible.

Il a été montré expérimentalement que la position de la flamme joue un rôle important dans la vitesse de dégradation du PE. Les Figure 149 et Figure 150 montrent le profil de température pour 20g et 65g de PE.

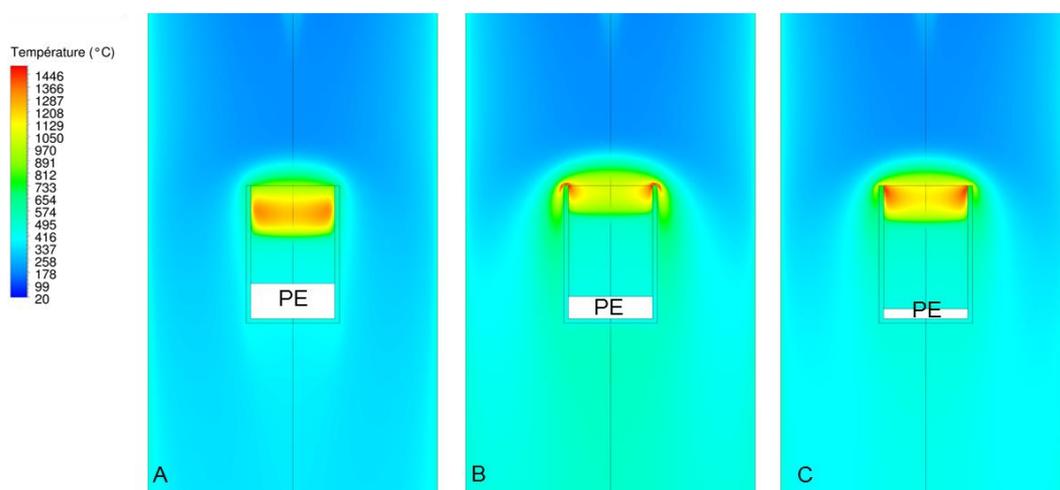


Figure 149 : Profil de température pour 20g de PE A : masse restante : 19g – B : masse restante : 12g – C : masse restante : 3g

Dans le cas d'une faible masse de PE, la zone chaude qui correspond à la flamme se localise dans le creuset, alors que pour 65g de PE, elle englobe le creuset. Le modèle permet donc bien de décrire ce phénomène.

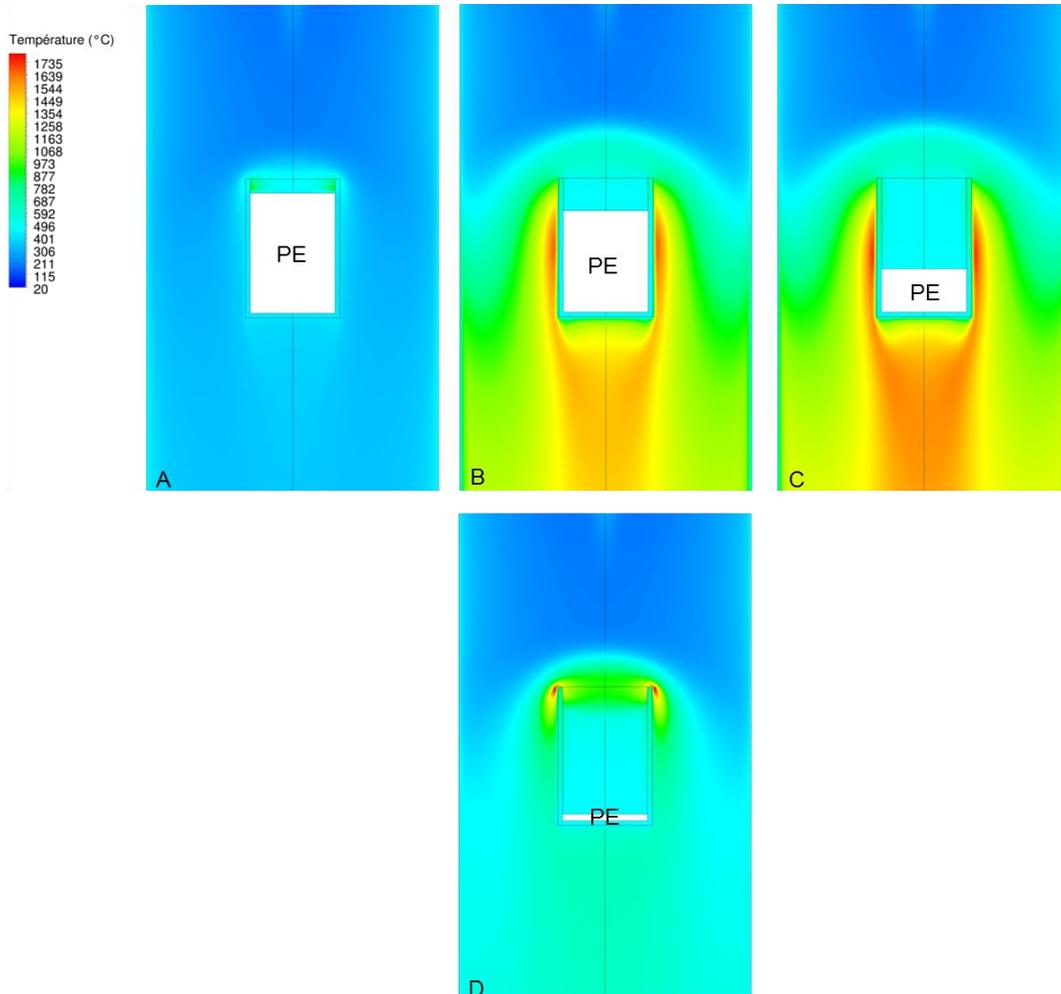


Figure 150 : Profil de température pour 65g de PE A : masse restante : 64g – B : masse restante : 54g – C : masse restante : 22g – D : masse restante : 3g

La Figure 151 montre l'effet de la position de la flamme sur les puissances modélisées reçues par le PE. Pour le cas à 10g de PE, l'échantillon est chauffé pour moitié par-dessus (surface libre) lors de la combustion, alors qu'avec 65g, c'est la surface latérale qui permet l'apport thermique. A 20g, la puissance latérale commence à devenir prépondérante.

Dans une première partie de la dégradation, la puissance reçue par le PE sert majoritairement à augmenter sa température (Figure 151). La puissance consommée par la pyrolyse est faible (Figure 151 courbe bleue) en comparaison à la puissance reçue par le polyéthylène. Durant cette période, la vitesse de dégradation est limitée par la cinétique chimique de pyrolyse. Avec l'augmentation de la température, la cinétique de pyrolyse augmente jusqu'à ce que la puissance apportée au PE soit entièrement utilisée pour la pyrolyse. Les deux courbes : puissance reçue et puissance consommée par la pyrolyse se superposent. La vitesse de dégradation est alors limitée par l'apport thermique au PE.

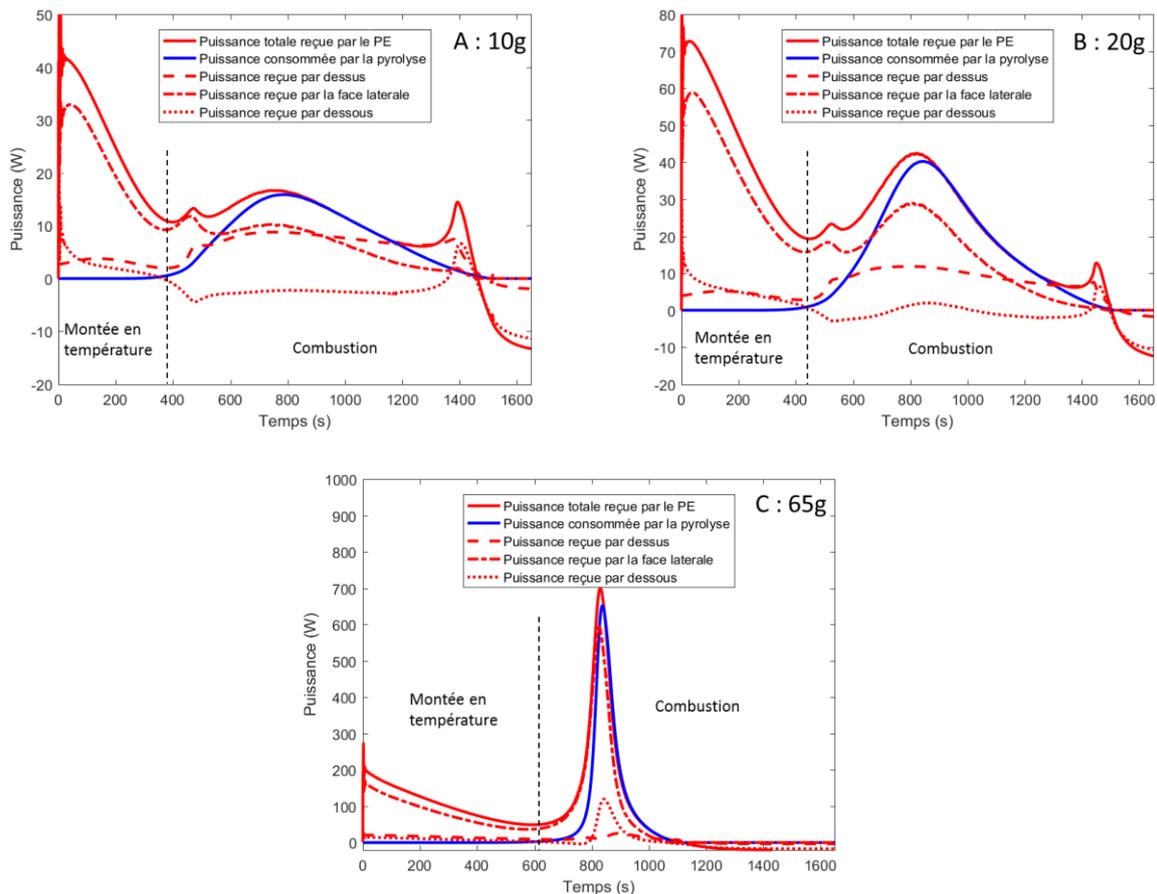


Figure 151 : Puissance reçue par l'échantillon pour A : 10g – B : 20g – C : 65g de PE

➤ Vérification des hypothèses

Plusieurs hypothèses ont été formulées dans le paragraphe 4.2.1.3. Certaines sont vérifiées ici.

▪ Influence du gaz de pyrolyse

Comme cela a été mentionné dans le paragraphe 4.2.1.3, il est difficile de connaître précisément la composition des gaz produits par pyrolyse car elle dépend à la fois de la cinétique de réaction et des mécanismes de transfert de matière à l'intérieur de l'échantillon. L'octane a été choisi pour représenter les gaz de pyrolyse produits lors de la dégradation thermique du PE. Il est donc intéressant de réaliser une étude paramétrique de la composition du gaz sur les résultats du modèle de la dégradation thermique du PE. Le modèle a été résolu pour trois gaz différents, le méthane, le butane et l'octane. La Figure 152 montre les pertes de masse modélisées en fonction du temps pour ces trois gaz de pyrolyse pour un échantillon de 20g et pour un échantillon de 65g. L'effet du gaz de pyrolyse utilisé dans le modèle sur les DTG calculées est faible. Le choix du gaz de pyrolyse ne semble pas être un paramètre important. Il ne modifie que faiblement le résultat et son effet est bien plus faible de celui du taux de remplissage du creuset.

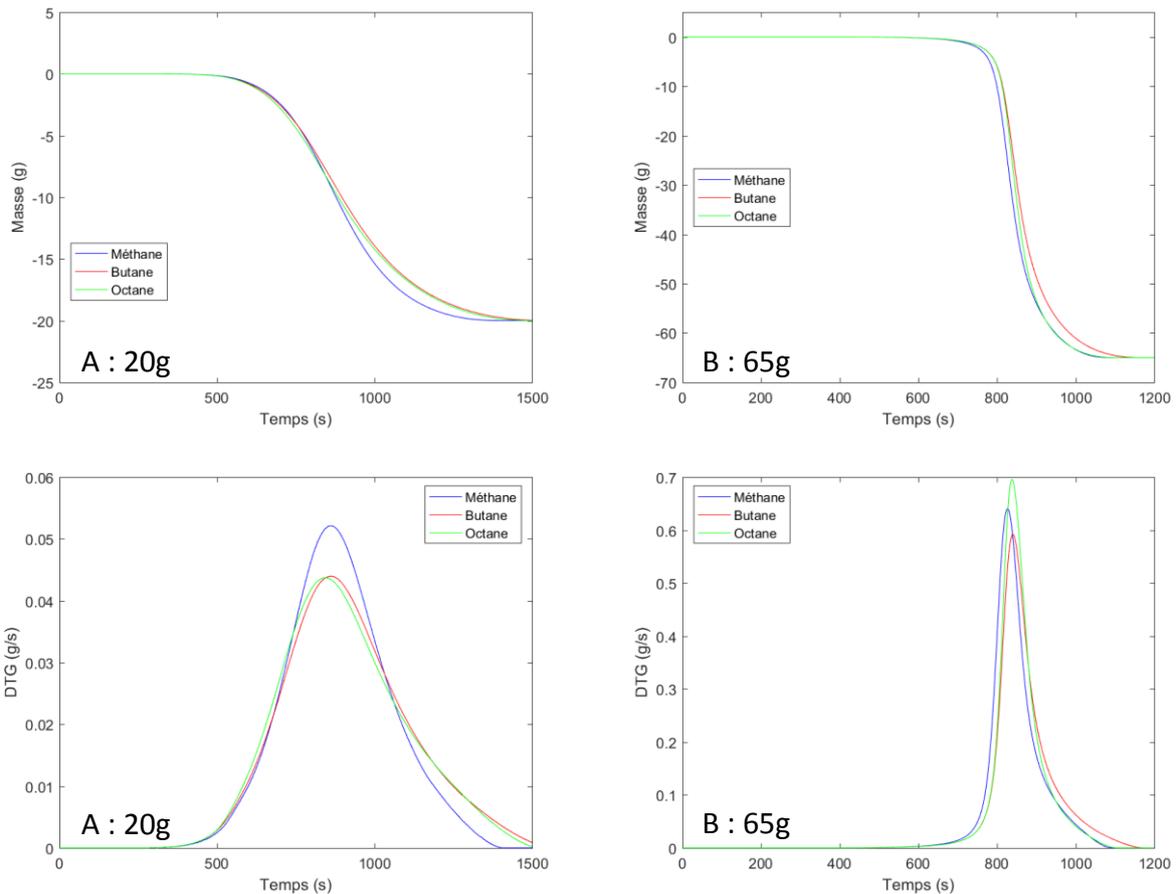


Figure 152 : Influence de la composition du gaz de pyrolyse utilisé dans le modèle sur la perte de masse calculée et les DTG A : pour un échantillon de 20g – B : pour un échantillon de 65g de PE

Pour les calculs à 20g de PE, il n’y a pas de différences significatives entre le butane et l’octane. La combustion du méthane est quant à elle plus rapide. Comme cela a été discuté dans le paragraphe 4.2.1.3, il y a deux paramètres influents qui sont modifiés avec la longueur de l’alcane : le PCI et la masse volumique du gaz. Le PCI du butane et de l’octane sont sensiblement identiques, et le PCI du méthane est plus élevé (Figure 96). Il semble donc que ce soit le PCI plus important du méthane qui justifie les résultats observés. La position de la flamme, à ces débits de pyrolyse, reste la même, dans le creuset, pour les trois gaz.

Pour les masses initiales plus importantes, la masse volumique semble aussi jouer un rôle. Cependant, pour les deux mécanismes de fort et de faible taux de remplissage, le choix du gaz de pyrolyse ne modifie pas de manière significative les résultats et l’effet est bien moins important sur la vitesse de perte de masse que ne l’est le taux de remplissage.

- Vérification de la symétrie en mode statique

Une autre hypothèse importante a été formulée. Il s’agit de la symétrie du four. En effet le four est globalement axisymétrique. Cependant, la sortie radiale des gaz brûlés peut être une source de dissymétrie. Afin de vérifier que cela n’induit pas une trop forte dissymétrie, le modèle est résolu en mode stationnaire avec un débit d’octane de $0.35\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$ correspondant

à la DTG maximale expérimentale de l'essai à 50g de PE. La Figure 153 présente une coupe des températures du gaz sous le creuset calculées et expérimentales. Dans les deux cas l'allure générale est globalement symétrique. Il y a cependant une zone froide plus importante proche de la paroi à droite sur les températures mesurées et modélisées. La principale différence entre les températures modélisées et expérimentales se situe sous le creuset qui dans le modèle est une zone froide et expérimentalement une zone chaude. Cela peut s'expliquer d'une part par la surestimation de la température mesurée par le TC central soumis au rayonnement (cf. paragraphe 5.1.2.1) et d'autre part à une sous-estimation de la température modélisée qui peut provenir du calcul de la turbulence ou de la non prise en compte du rayonnement des suies qui sont tous deux susceptibles d'homogénéiser la température du gaz.

Ces résultats permettent de mettre en évidence que l'hypothèse d'axi-symétrie est acceptable.

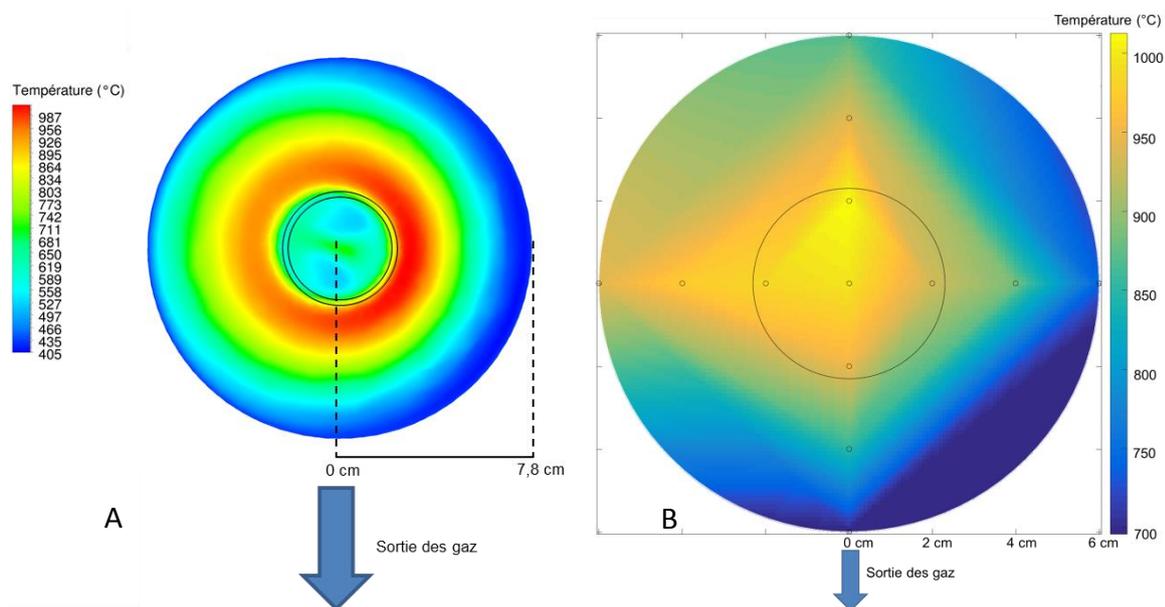


Figure 153 : Profil de température 2cm sous le creuset A : modélisé en 3D stationnaire avec un débit d'octane de $0.35g.s^{-1}$ (position du creuset matérialisée par les cercles noirs) – B : mesuré expérimentalement lors de la combustion de 50g de PE (pic de température)

- Modèle prenant en compte les transferts thermiques dans le polyéthylène

➤ Cas d'un bon transfert thermique dans le PE

Afin de comparer les résultats de ce modèle avec ceux du modèle à température de PE homogène (modèle couplé PE « OD »), il est possible de fixer la viscosité du PE à une valeur très faible ($10^{-5}Pa.s$) et une conductivité thermique importante ($1\ 000W.m^{-1}K^{-1}$). Cela revient à considérer une température homogène du PE. La Figure 154 compare les DTG et la température du PE obtenues par les deux modèles. Dans le cas du deuxième modèle la température est la moyenne volumique sur l'ensemble de la zone contenant le PE.

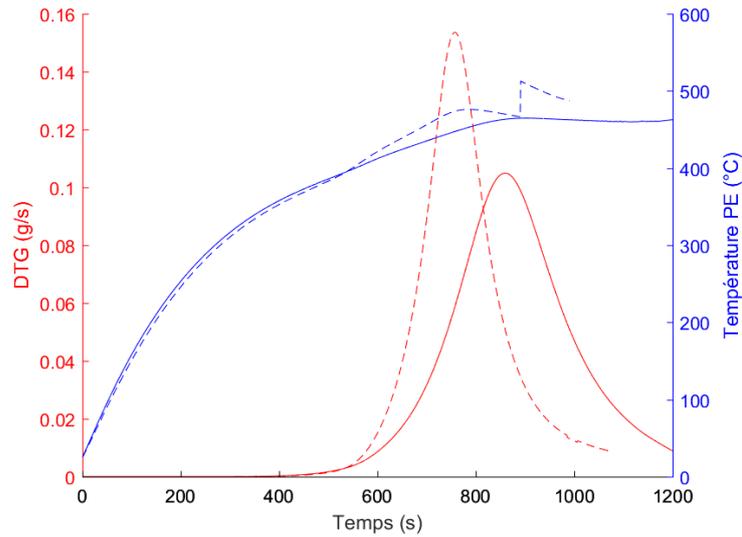


Figure 154 : DTG et température du PE obtenues par le modèle couplé PE « OD » (traits pleins) et avec la modélisation CFD du PE (traits discontinus) pour un échantillon de 30g de PE introduit dans le four à la température consigne de 460°C. t_0 : introduction du creuset

L'évolution de la température du PE avant l'étape de dégradation est identique dans les deux modèles. La vitesse de perte de masse est quant à elle significativement différente. Cela s'explique par l'élévation du niveau du PE avec la prise en compte de l'évolution de la densité du polyéthylène avec la température (Figure 155). Lors du début de la production de gaz de pyrolyse, le taux de remplissage du creuset est plus important. Et comme cela a été montré précédemment, l'augmentation de la hauteur de l'échantillon induit une accélération de la dégradation thermique.

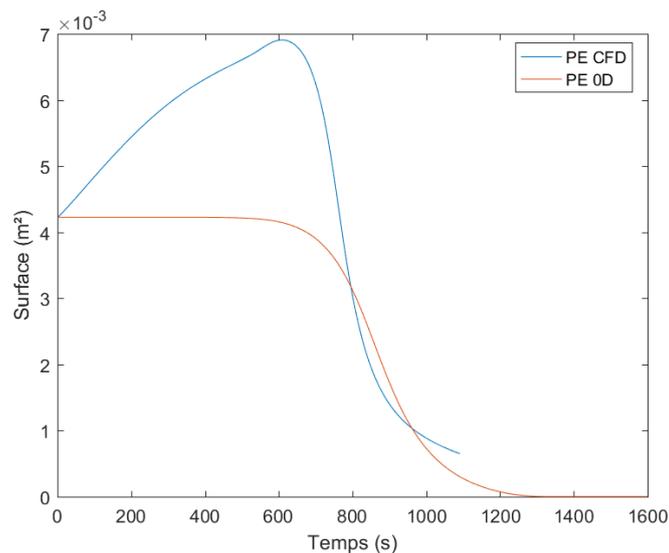


Figure 155 : Evolution de la surface latérale en contact du PE en fonction du temps calculé par le modèle couplé PE « OD » et avec la modélisation CFD du PE

La loi utilisée pour décrire la densité est une extrapolation d'une loi définie pour des températures inférieures à 180°C. Par ailleurs, l'utilisation de cette loi pour des masses importantes (>50g) conduit au débordement du PE, ce qui n'est pas observé expérimentalement. Il semble donc que la densité soit sous-estimée dans le modèle.

➤ Cas réel

La conductivité et la viscosité du PE sont celles définies dans le paragraphe 4.2.2.2. La Figure 156 présente les résultats obtenus avec le modèle prenant en compte les transferts thermiques dans le PE pour un échantillon de 30g de PE et les compare aux valeurs expérimentales. La DTG maximale calculée par le modèle est plus proche de la valeur expérimentale que ne l'est celle calculée avec le modèle couplé PE « 0D ». La température modélisée à 8mm au-dessus du fond du creuset suit les mêmes tendances que celle mesurée expérimentalement. Il y a deux augmentations brutales de température calculées par le modèle et mesurées expérimentalement. Le premier pic correspond à l'homogénéisation de la température dans l'échantillon (flèche 1), et le second (flèche 2) à la sortie du thermocouple du PE (expérience) ou de la zone contenant le PE (modèle).

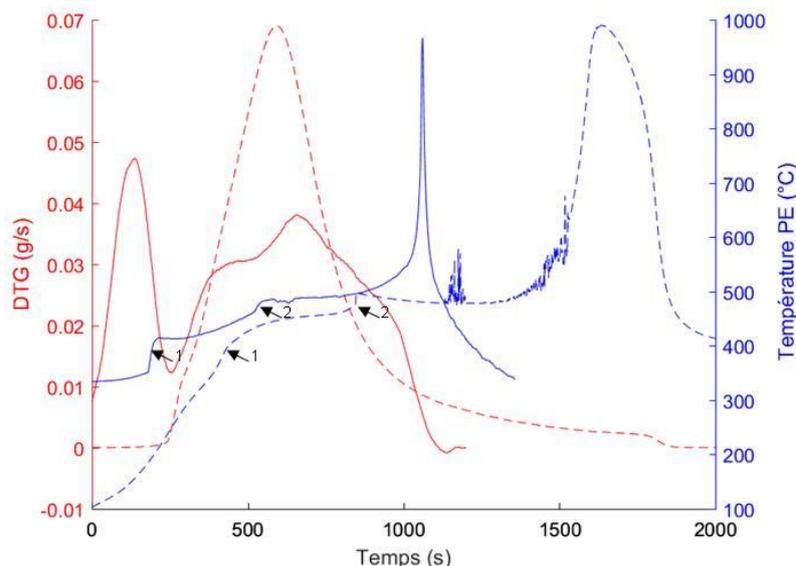


Figure 156 : DTG et température 8mm au-dessus du fond du creuset au centre pour 30g de PE. t_0 : inflammation (expérimentale), début de la perte de masse (modèle). Expérimental : traits pleins, modélisation : traits discontinus

Le modèle ne permet pas de décrire le double pic observé expérimentalement. De plus, lors du début de la perte de masse, la température calculée 8mm au-dessus du fond du creuset est bien plus froide que celle mesurée. Cela peut s'expliquer notamment par une mauvaise modélisation du délai d'inflammation. La perte de masse commençant plus tôt après l'introduction de l'échantillon dans le four dans le modèle qu'expérimentalement, le PE est globalement plus froid. Sur la Figure 156, le t_0 expérimental est fixé à 2 050s après

l'introduction et le t0 du modèle à 340s. Il n'est donc pas possible d'observer le palier à environ 350°C obtenu expérimentalement au début de la dégradation.

Par ailleurs l'endothermicité n'est considérée dans le modèle que lors de la volatilisation des produits de pyrolyse. Or une part importante de l'énergie est consommée pour rompre les liaisons C-C du PE sans produire de composés volatils. L'enthalpie de pyrolyse et de vaporisation utilisée dans le modèle est de 920 kJ.kg⁻¹ [66]. Cette valeur peut être comparée à l'enthalpie de vaporisation du méthane ou de l'octane ($\Delta H_{\text{vap}_{\text{CH}_4}} = 536 \text{ kJ.kg}^{-1}$ [124] et $\Delta H_{\text{vap}_{\text{C}_8\text{H}_{18}}} = 301 \text{ kJ.kg}^{-1}$ [123]). L'enthalpie de pyrolyse (rupture de liaison C-C) est donc de plusieurs centaines de kilo Joule par kilogramme. Cette énergie est consommée avant la volatilisation des gaz de pyrolyse. Cela conduit, dans le modèle, à une sous-estimation de l'énergie consommée pour la pyrolyse au début de la dégradation lorsqu'une quantité importante de liaison C-C est rompue sans produire de molécules volatiles. Ainsi la vitesse de montée en température modélisée est beaucoup plus linéaire qu'elle ne l'est expérimentalement. Cela peut expliquer que les formes de la DTG calculée et expérimentale sont différentes.

Enfin, les propriétés du PE utilisé dans le modèle (conductivité thermique et viscosité) sont peu précises, ce qui peut aussi justifier la mauvaise représentativité du modèle.

Les profils de température dans la phase gazeuse, sont semblables à ceux obtenus avec le modèle couplé « PE OD » (Figure 157). La flamme initialement dans le creuset sort lorsque le débit de gaz de pyrolyse augmente apportant ainsi plus d'énergie au PE.

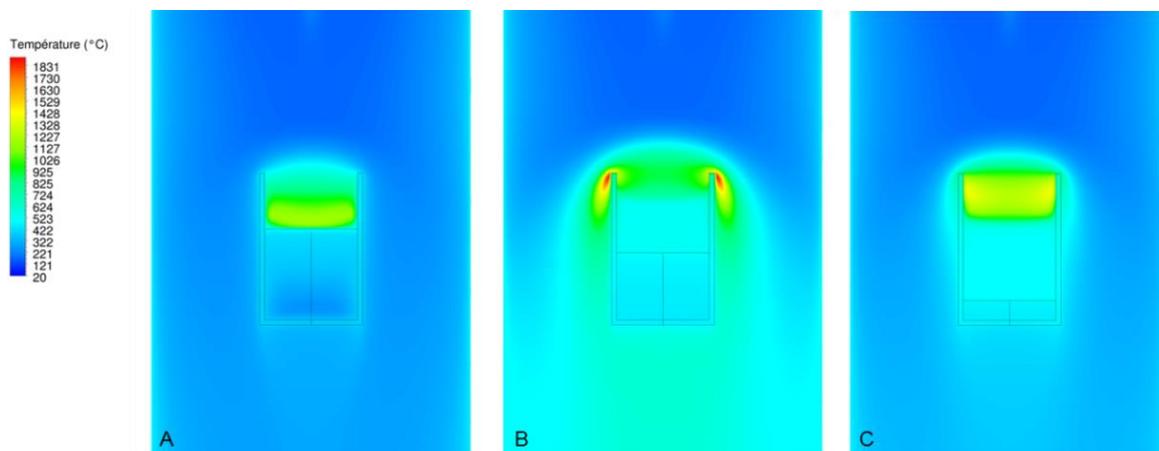


Figure 157 : Température A : 613s – B 913s – C 1113 s après introduction de l'échantillon à température ambiante dans le four pour 30g de PE

La Figure 158 présente les profils de température dans le PE, lors de son incinération. Au début de la combustion, la température dans le PE est fortement inhomogène. Le PE est chauffé par la surface libre, car la flamme est localisée dans le creuset. La température est donc plus importante au-dessus de l'échantillon. Avec la dégradation et la diminution de la viscosité, la température s'homogénéise et se stabilise dans le temps (Figure 158 B et C). La surface libre reste toujours plus chaude que le reste de l'échantillon.

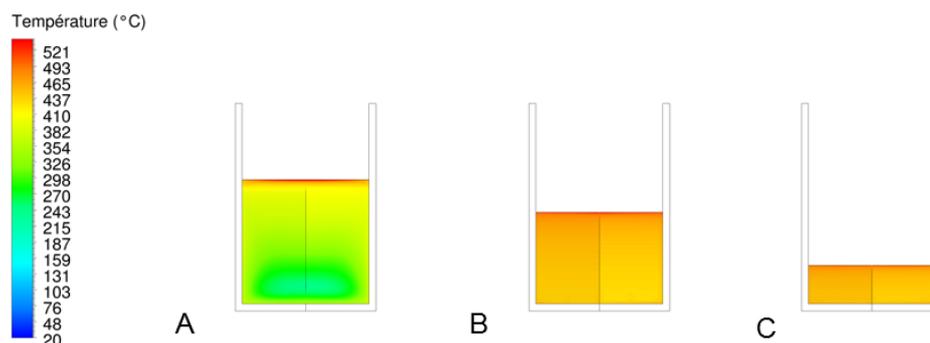


Figure 158 : Température du PE A : 613s – B 913s – C 1113 s après introduction de l'échantillon à température ambiante dans le four pour 30g de PE

Pour résumer, les résultats expérimentaux comme ceux issus de la modélisation, montrent l'importance de la position de la flamme et de la hauteur de remplissage du PE sur la vitesse de dégradation thermique de l'échantillon. Lorsque le taux de remplissage du creuset est important, la flamme est plus proche de l'échantillon et sort rapidement du creuset pour chauffer le PE par la face latérale. Comme l'échantillon remplit le creuset, il se situe au même niveau que la flamme ce qui apporte une importante puissance thermique au polyéthylène et permet une accélération des réactions de pyrolyse. La zone chaude de combustion s'agrandit avec l'augmentation du débit de gaz de pyrolyse. La flamme entoure alors le creuset, apportant de plus en plus de puissance thermique à l'échantillon.

Un deuxième phénomène guide la vitesse de dégradation. Il s'agit des transferts thermiques dans le PE. Au début de l'incinération, ces transferts sont mauvais, il y a d'importants gradients thermiques dans l'échantillon. La réaction de pyrolyse est très localisée, et l'hypothèse formulée dans le modèle couplé PE « OD » d'une dégradation prenant place uniformément dans l'ensemble du volume n'est pas vérifiée. Avec la dégradation des macromolécules, les transferts thermiques deviennent meilleurs. Cela se traduit expérimentalement par une diminution de la vitesse de perte de masse au profit d'une augmentation de la température de PE. Après cela la température de l'échantillon est plus homogène.

Ces résultats montrent bien que la dégradation thermique du PE résulte du couplage entre les phénomènes physico-chimiques prenant place dans la phase gazeuse et dans la phase condensée. Il semble donc complexe de déterminer la vitesse de dégradation du PE par des lois simples ou des corrélations. L'utilisation de la CFD paraît indispensable à la détermination de la vitesse de dégradation thermique du PE.

5.2.2 Influence de la température du four

La température du four est un paramètre important dans l'étude de la combustion. En effet, elle a une influence prépondérante sur la puissance thermique transmise à l'échantillon lors de son échauffement. De cette puissance dépend notamment le délai d'inflammation et

donc le gradient thermique à l'intérieur de l'échantillon lors de l'inflammation. Comme cela a été présenté dans le paragraphe précédent, le gradient thermique a un effet non négligeable sur la vitesse de dégradation thermique du PE. A faible température de four il a été montré l'effet important d'une faible variation de température de four sur la vitesse de dégradation thermique du PE. Expérimentalement, lorsque la température de consigne du four est baissée à 420°C, il n'y a pas d'inflammation. Dans cette partie nous étudions l'effet d'une importante augmentation de la température du four.

- Présentation des essais

Les conditions opératoires sont les mêmes que dans le paragraphe précédent à l'exception de la température de consigne du four. Des essais sont menés à 640°C et à 840°C.

- Etape de montée en température

La Figure 159 présente les délais d'inflammation pour différentes masses initiales d'échantillon pour deux températures consigne du four 640°C et 840°C et la Figure 160 la température mesurée 8mm au-dessus du fond du creuset lors de l'inflammation.

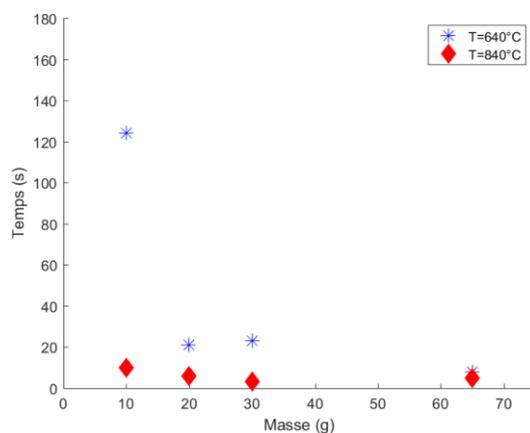


Figure 159 : Délai d'inflammation en fonction de la masse

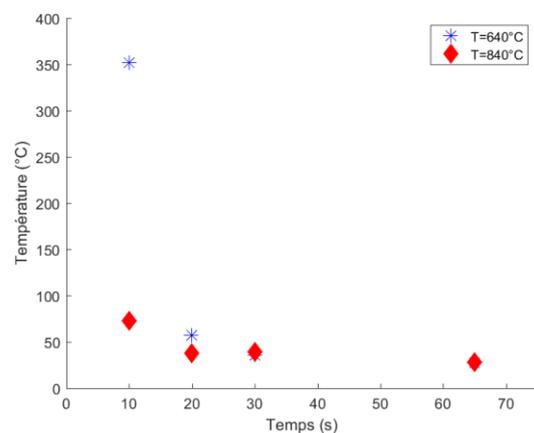


Figure 160 : Température 8mm au-dessus du fond du creuset lors de l'inflammation en fonction de la masse

Lors de l'étape d'échauffement du PE, avant son inflammation, l'échantillon reçoit un flux thermique provenant du four. Dans le PE, l'énergie reçue peut soit permettre l'augmentation de la température (chaleur sensible) soit la production de gaz de pyrolyse (chaleur de réaction) dont la vitesse dépend de la température (cinétique chimique de pyrolyse). Lorsque le flux thermique reçu par le PE est supérieur à la vitesse des transferts thermiques dans l'échantillon, cela résulte en un échauffement localisé du polyéthylène et si la température est suffisante cela conduit à la production de gaz de pyrolyse. Plus la température du four est élevée, plus le flux fourni au PE est grand et devient important par rapport aux transferts thermiques à l'intérieur du PE. Cela résulte en un échauffement localisé du polyéthylène. Plus la température du four est élevée, plus l'échauffement localisé

permettant la production de gaz de pyrolyse est rapide et donc plus le délai d'inflammation est court. La température au centre de l'échantillon diminue aussi lorsque le délai d'inflammation diminue. L'échantillon n'a pas le temps de s'homogénéiser. Lorsque la température du four est élevée l'échantillon est globalement froid lors de l'inflammation (Figure 160). Seules des zones en périphérie de l'échantillon sont suffisamment chaudes pour permettre aux réactions de pyrolyse de prendre place. Contrairement à ce qui a été observé avec une température de four de 460°C, il y a un important gradient thermique dans le PE lors de l'inflammation. De plus, l'échantillon étant froid à l'intérieur, il conserve sa forme originale lors du début de la dégradation thermique.

- Etape de dégradation

La Figure 161 montre l'évolution de la masse d'échantillon mesurée en fonction du temps à partir de l'inflammation pour une température de four de 640°C et de 840°C. Dans les deux cas et quelle que soit la masse d'échantillon, il y a deux étapes de dégradation : une première avec une perte de masse lente et une deuxième plus rapide.

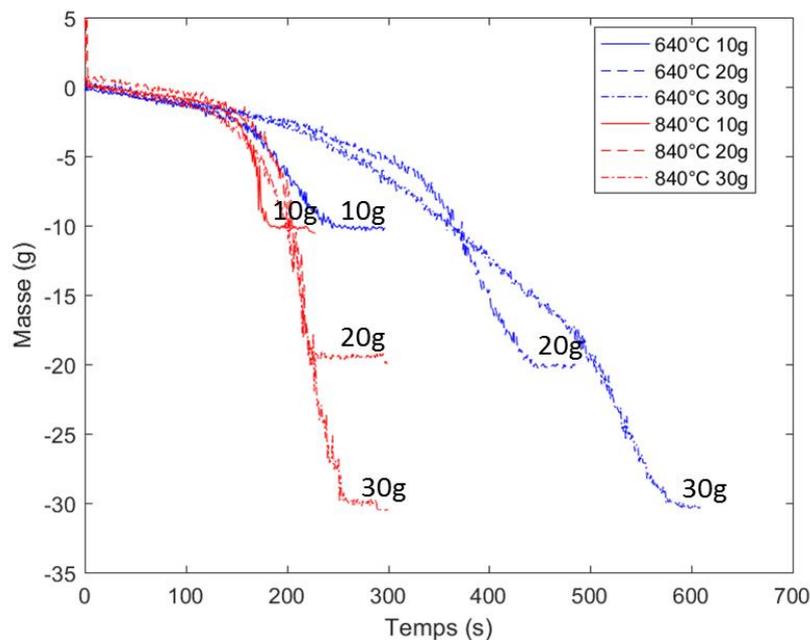


Figure 161 : Perte de masse en fonction du temps

La Figure 162 présente les moyennes des températures mesurées 2cm sous le creuset, les DTG et l'intensité lumineuse des différents essais depuis l'inflammation. L'intensité lumineuse n'est pas nulle lors de l'échauffement à cause du rayonnement du four. Cela ne représente cependant qu'une très faible part de l'intensité lumineuse lors de la combustion. Les valeurs d'intensités lumineuses ne doivent pas être comparées à celles présentées précédemment car le paramétrage de la caméra et sa position ont été modifiés entre les deux séries d'essais.

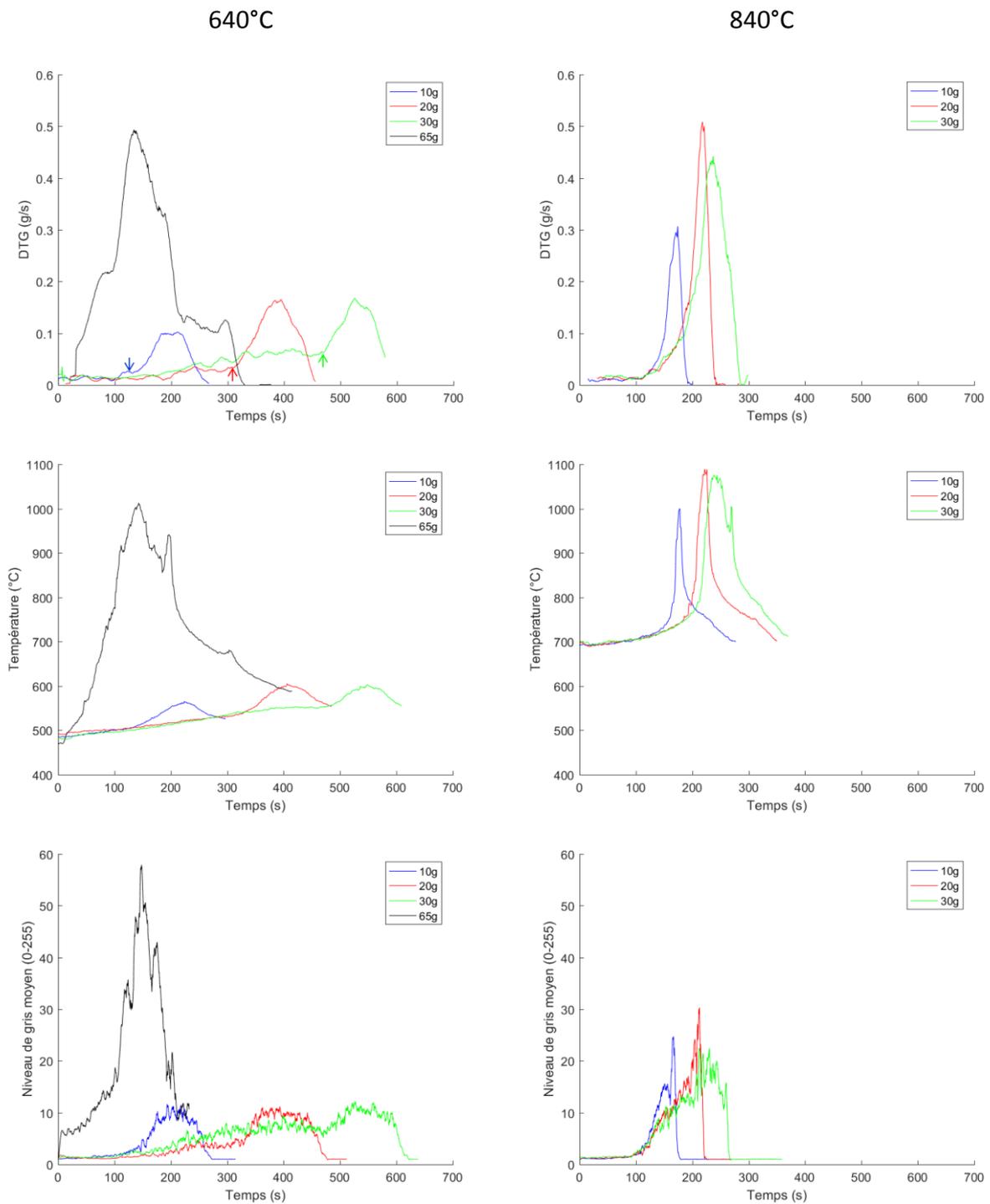


Figure 162 : Evolution de la DTG, de la température mesurée 2cm sous le creuset et du niveau de gris de la vidéo pour la combustion de PE de masses initiales différentes introduites dans DANTE dont la température de consigne est fixée à 640°C et à 840°C

Les courbes sont sensiblement différentes de celles obtenues avec une température de four plus basse (Figure 136). Pour tous les essais avec un faible taux de remplissage (10g - 30g), il y a deux étapes successives quelle que soit la masse initiale ou la température du four. Sur la Figure 162, les transitions entre les deux étapes sont présentées par des flèches de la couleur de la courbe de DTG correspondante.

Contrairement aux essais menés à 460°C, l'inflammation a lieu rapidement après l'introduction de l'échantillon dans le four (Figure 159). Il y a donc un fort gradient thermique dans le polyéthylène. L'échantillon est globalement plus froid, seule la surface haute est chauffée par la flamme qui, du fait du faible débit de gaz de pyrolyse, reste à l'intérieur du creuset. Ce comportement est semblable à celui des faibles taux de remplissage rencontrés à 460°C. Durant cette première étape, quelle que soit la température du four, la vitesse de perte de masse est identique pour une masse initiale donnée. La Figure 163 montre pour un échantillon de 20g de PE que la première pente de perte de masse est semblable pour les trois températures du four.

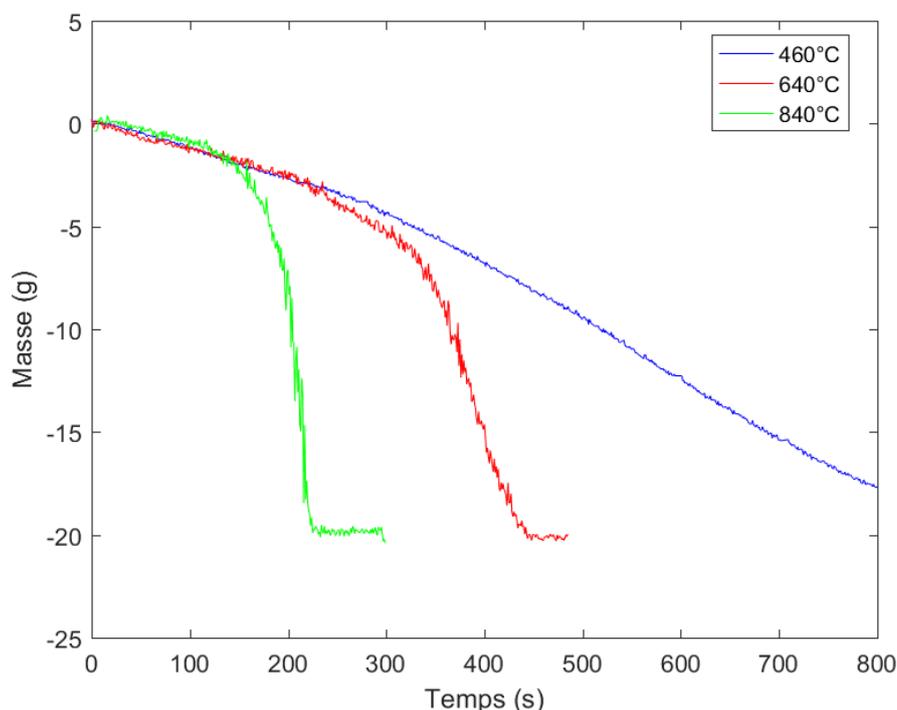


Figure 163 : Perte de masse d'un échantillon de 20g de PE à différentes températures de four

Durant cette première étape de dégradation, le four contribue à l'échauffement de l'échantillon par sa surface latérale et par le fond du creuset. La puissance apportée par le four au PE augmente bien évidemment avec la température du four. Ainsi l'apport thermique du four à 840°C permet de rapidement échauffer les bords et le fond du creuset et de produire des gaz de pyrolyse. Avec l'augmentation du débit de gaz combustible, la flamme sort du creuset apportant plus d'énergie à l'échantillon accélérant ainsi sa dégradation thermique. De plus, avec la dégradation du PE, la viscosité du liquide diminue, permettant une meilleure homogénéisation thermique de l'échantillon. Ainsi plus la température du four est importante plus la durée de la première pente de perte de masse est faible. A 460°C, pour des faibles taux de remplissage, la puissance reçue par le PE est toujours trop faible pour que la flamme ne sorte du creuset.

Les images de la dégradation thermique d'un échantillon de 30g de PE à 640°C, montrent bien ce processus. Sur la première photo (Figure 164 A), la forme originale du rouleau est

encore visible car seuls les bords de l'échantillon ont été chauffés, les propriétés du reste du rouleau n'ont pas été modifiées. Les deux images suivantes (Figure 164 B et C) montrent que la flamme reste à l'intérieur du creuset, et que le débit de gaz combustible augmente permettant à la flamme de sortir du creuset. La dernière photo (Figure 164 D) est prise lors de la dernière étape lors de laquelle, la flamme entoure intégralement le creuset.

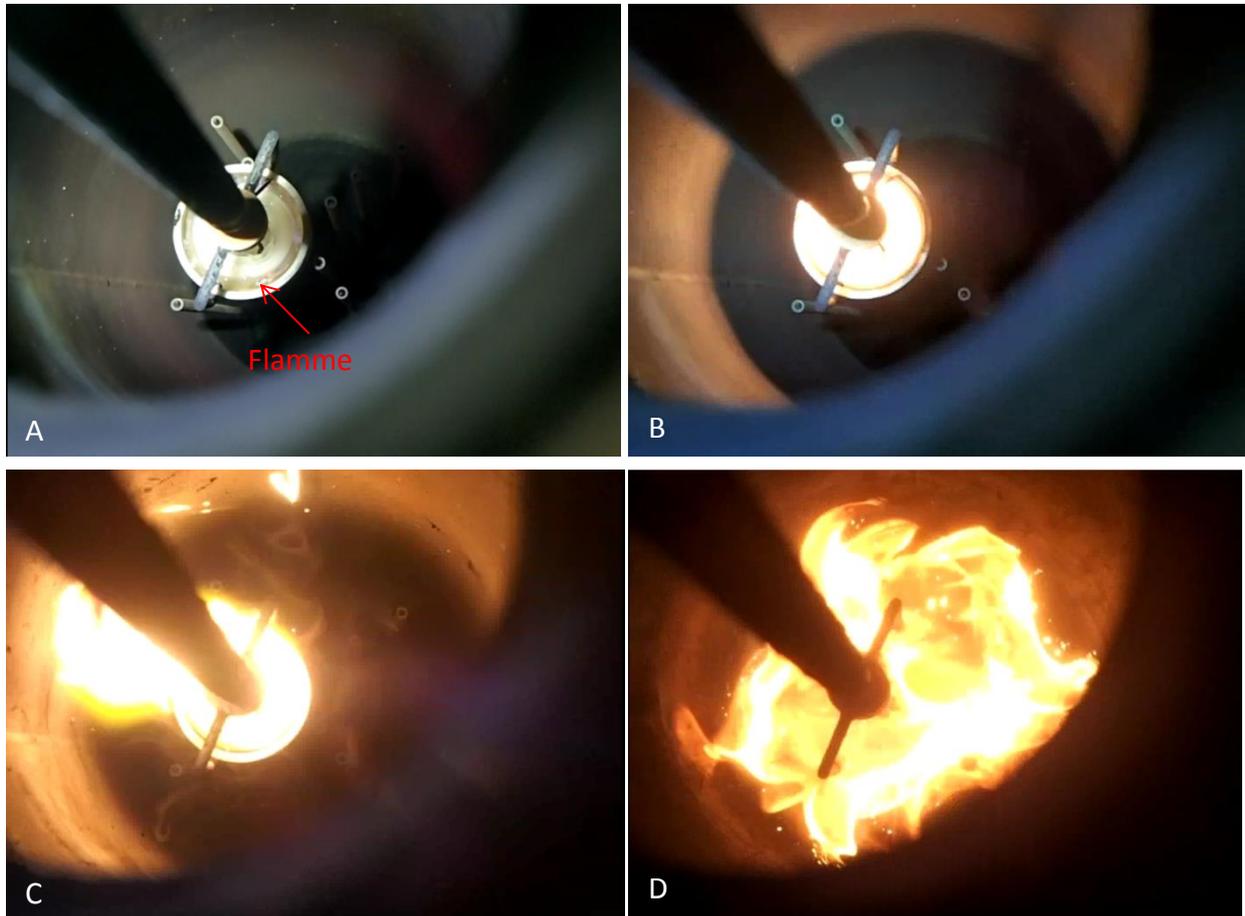


Figure 164 : Image de la combustion 30g de PE à 640°C A : lors de l'inflammation – B : 2 min après l'inflammation – C : 6 min après l'inflammation – D : 8 min après l'inflammation

La combustion à fort taux de remplissage est quant à elle assez peu dépendante de la température du four. En effet quelle que soit la température de four la flamme se forme obligatoirement au-dessus du creuset car il est rempli. La flamme entoure donc rapidement le creuset à 460°C comme à 640°C. La Figure 165 montre bien que la vitesse de perte de masse est très proche pour un échantillon de 65g à 460°C et à 640°C. Lorsque la flamme englobe le creuset la puissance apportée par la flamme est très supérieure à celle apportée par le four rendant négligeable l'effet de la température du four.

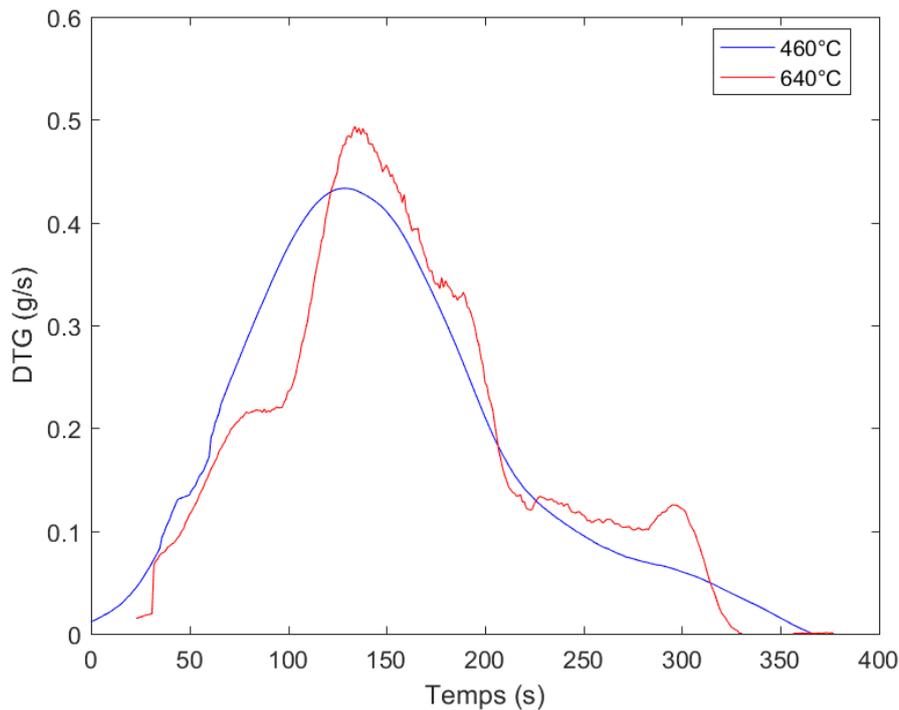


Figure 165 : Comparaison de la vitesse de perte de masse d'un échantillon de 65g de PE à deux températures de fours différentes

- Modélisation

La Figure 166 compare les résultats expérimentaux et de modélisation obtenus avec le modèle couplé PE « OD » à partir de l'introduction du creuset et de l'échantillon dans le four. Le modèle ne permet pas de décrire correctement la dégradation thermique du PE. En effet, les transferts thermiques à l'intérieur du PE ne peuvent pas être négligés puisque les gradients thermiques à l'intérieur de l'échantillon sont très importants. Le modèle surestime donc la vitesse de dégradation thermique du PE. L'erreur est d'autant plus forte que la masse initiale d'échantillon est importante, c'est-à-dire que le gradient thermique est élevé.

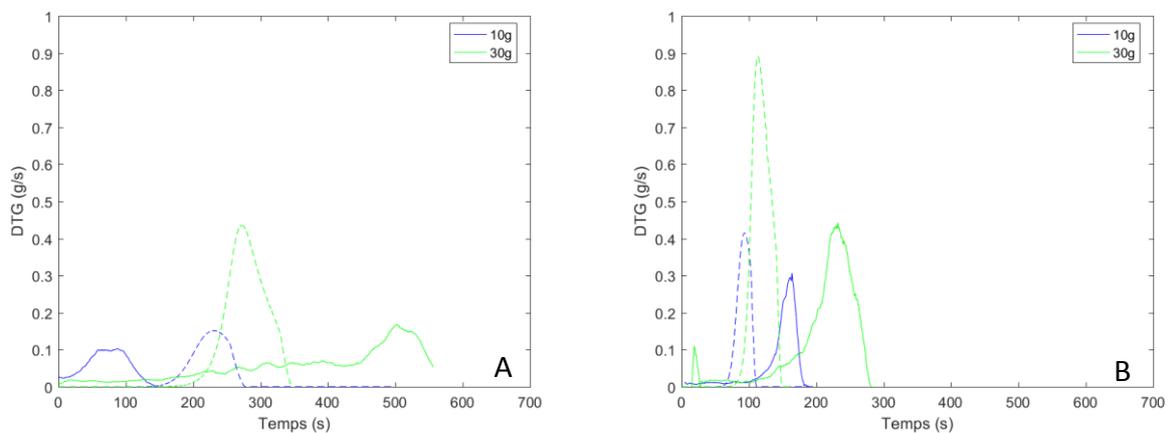


Figure 166 : Comparaison des DTG calculées par le modèle couplé PE « OD » et expérimentale à A : 640°C – B : 840°C

Le modèle prenant en compte les transferts thermiques dans la phase condensée permet de mieux représenter le comportement du PE lors de sa dégradation (Figure 167 A) que le modèle couplé PE « OD ». Sur les graphiques le t_0 correspond à l'introduction de 30g de PE dans le four. Lorsque la conductivité thermique est fixée à $0.25\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$, il n'est pas possible de distinguer clairement la rupture de pente de perte de masse qui apparaît expérimentalement entre les deux étapes de dégradation. La modélisation avec une conductivité thermique plus faible ($0.1\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ ou $0.05\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$) permet de mieux décrire le comportement observé expérimentalement. Il y a une première étape durant laquelle la température de l'échantillon est inhomogène et la flamme localisée dans le creuset (Figure 168 A et Figure 170). Puis l'échantillon s'homogénéise. Durant cette étape la vitesse de perte de masse reste stable. Une part importante de l'énergie reçue par le PE permet l'élévation de la température. Puis, après l'homogénéisation en température de l'échantillon le débit de gaz de pyrolyse accélère et la flamme sort du creuset (Figure 168 B, C, D et Figure 170). L'homogénéisation est permise par la diminution de la viscosité (Figure 167 B) et la sortie de la flamme du creuset qui permet de chauffer l'échantillon par la surface latérale et par-dessous, permettant une homogénéisation par convection.

Au vu de la mise en forme initiale de l'échantillon sous forme de rouleaux, il est possible que la conductivité de l'échantillon soit plus faible que celle du PE massif à cause de la présence de bulles d'air (enrichies en oxygène). L'air ayant une conductivité thermique beaucoup plus faible que celle du PE (de l'ordre de $0.026\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ à température ambiante [125]), le modèle représente mieux le comportement observé expérimentalement avec une conductivité plus faible que celle du polyéthylène.

Par ailleurs, l'intensité du pic de DTG décroît avec l'augmentation de la conductivité thermique du PE (Figure 167 A). La conductivité thermique de $0.05\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ qui représente le mieux la première partie de la perte de masse, présente un pic de perte de masse plus faible que celui expérimental. Cela peut s'expliquer par la diminution de la viscosité du PE, qui permet une diminution de la quantité de bulles contenues dans le PE et donc une augmentation de la conductivité thermique de l'échantillon. La conductivité thermique de l'échantillon est donc susceptible de changer au cours de la dégradation.

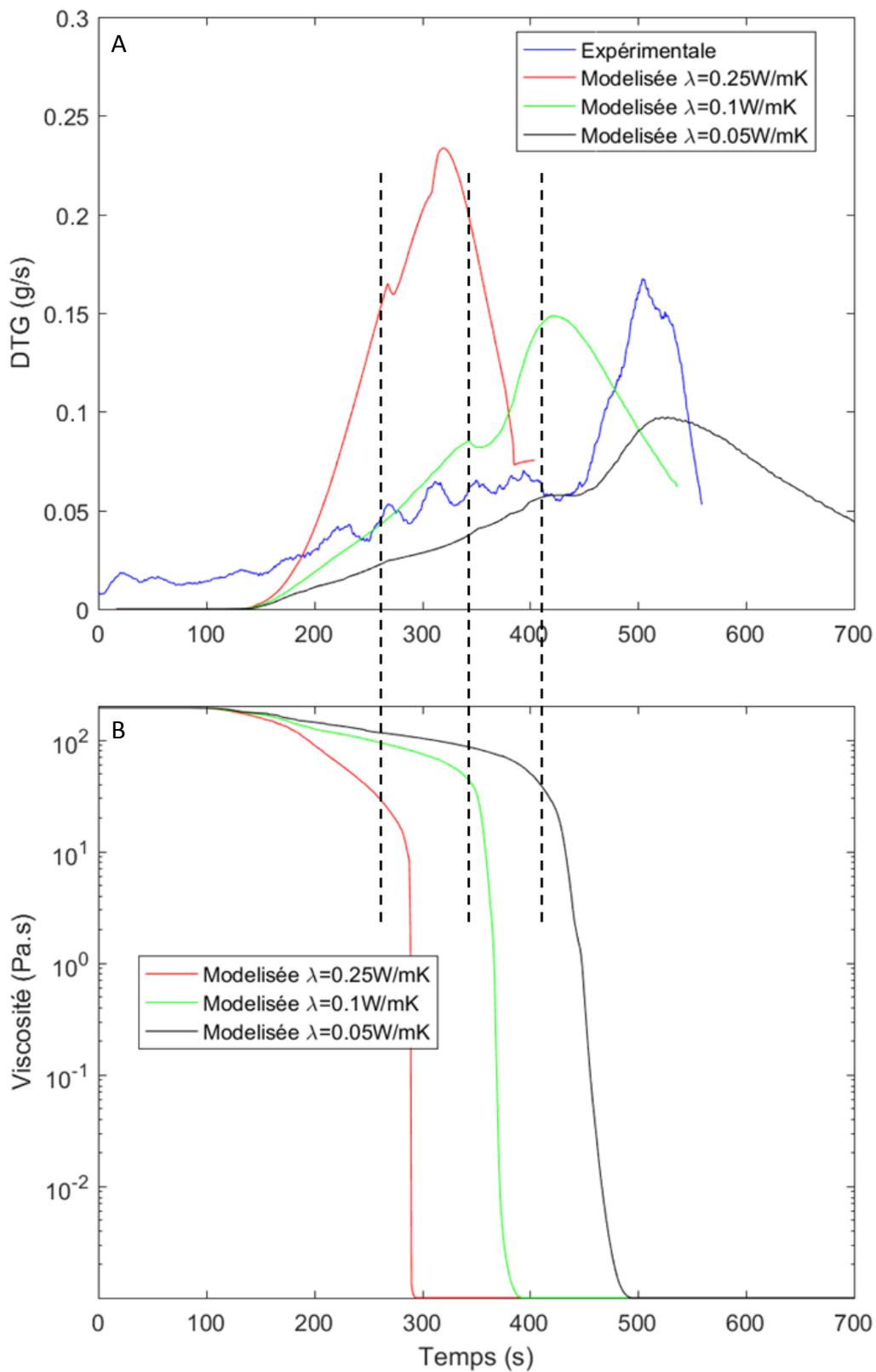


Figure 167 : A : Comparaison des DTG expérimentale et modélisées pour 30g de PE à 640°C – B : moyennes volumiques de la viscosité calculées du PE pour trois valeurs de conductivité thermique de l'échantillon

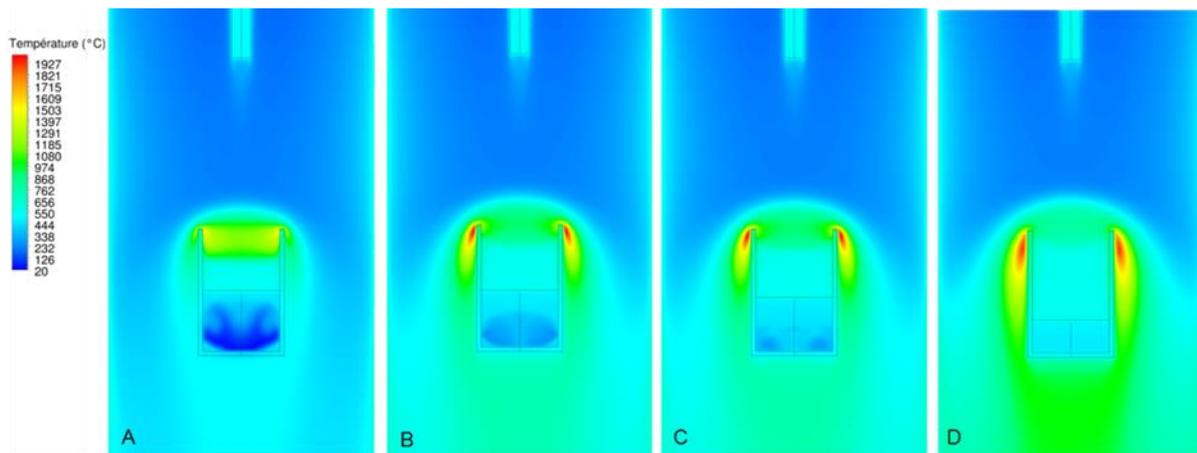


Figure 168 : Profils de température à 640 °C calculés pour 30g de PE à 640°C avec $\lambda=0.1W.m^{-1}K.^{-1}$ à A : 235s – B : 335s – C : 355s – D : 435s

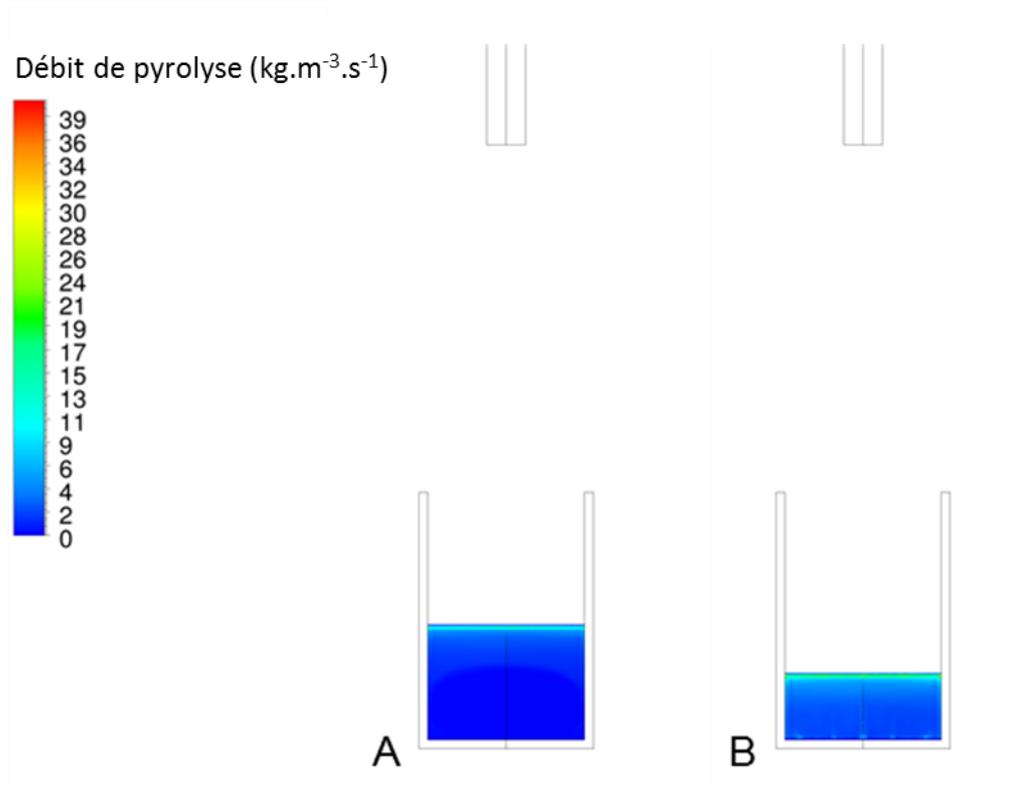


Figure 169 : Débit de pyrolyse 640 °C pour 30g de PE à 640°C avec $\lambda=0.1W.m^{-1}K.^{-1}$ à A : 335s – B : 435s

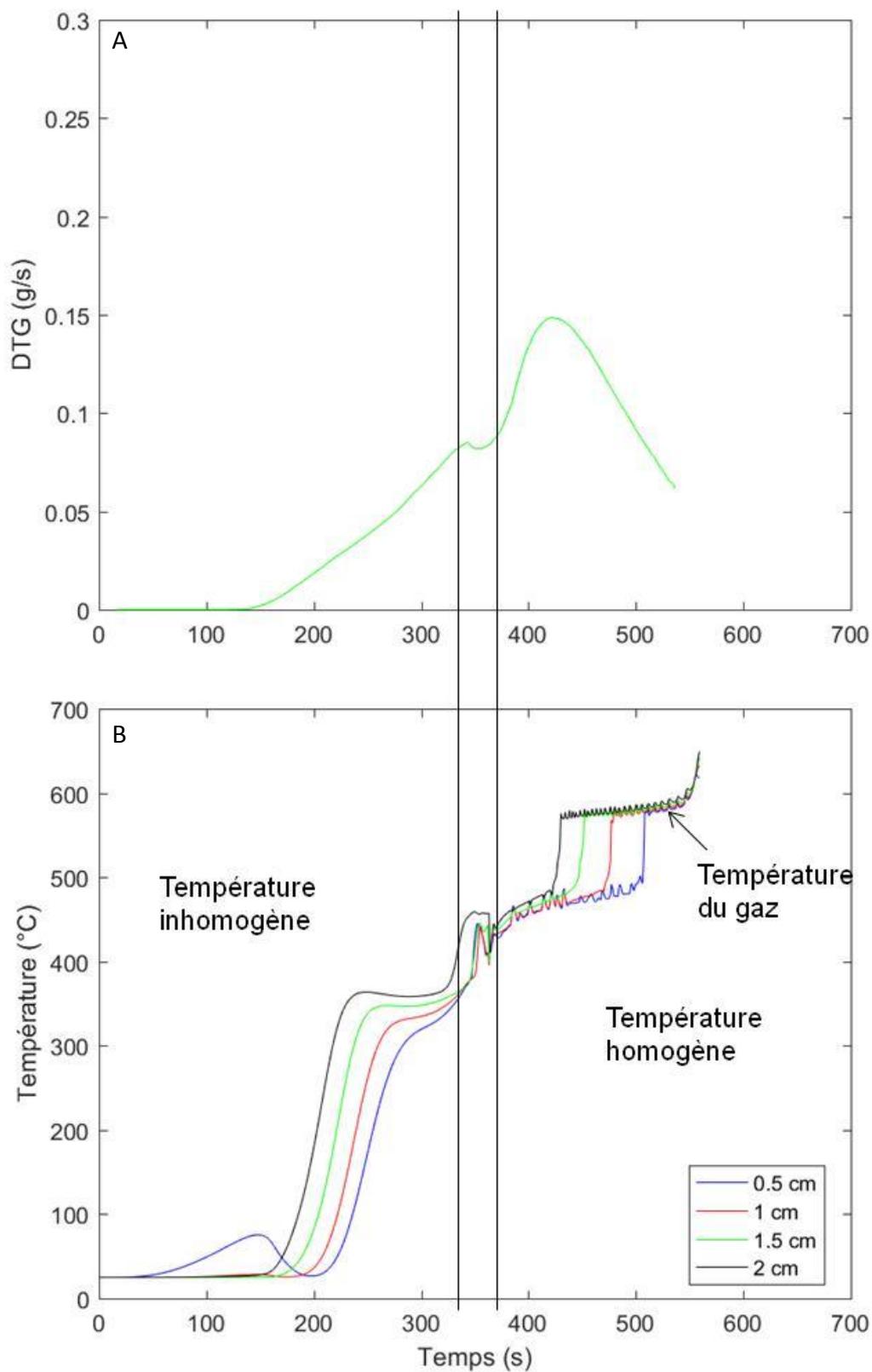


Figure 170 : A : DTG –B : Températures calculées au centre de l'échantillon à différentes hauteurs pour 30g de PE à 640°C avec $\lambda=0.1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ mises en regard de la DTG modélisée. 0cm correspond au fond du creuset

Il y a donc deux grandes étapes lors de la dégradation thermique du PE à 640°C et à 840°C. Dans la première étape, la vitesse de dégradation est lente. La flamme est localisée dans le creuset et la température de l'échantillon est fortement inhomogène. Avec l'augmentation de la température de l'échantillon et sa dégradation, la viscosité diminue et la température devient plus homogène. Le débit de gaz de pyrolyse augmente et la flamme sort du creuset. Dans la première étape les transferts thermiques dans le PE se font majoritairement par conduction et dans la deuxième par convection.

Dans la première étape, les transferts thermiques sont mauvais et la puissance reçue par l'échantillon est faible. A titre d'exemple, il est possible de calculer, à partir de la puissance modélisée reçue par le PE, l'énergie totale apportée au polyéthylène durant les 130s après l'introduction de l'échantillon dans le four, c'est-à-dire jusqu'au début de la perte de masse modélisée (Figure 167 A). Le Tableau 25 présente ces énergies pour les trois conductivités thermiques modélisées. Lorsque la conductivité thermique est faible, les transferts thermiques à l'intérieur de l'échantillon sont mauvais et limitent la puissance reçue par le PE.

$\lambda=0.25W.m^{-1}K^{-1}$	$\lambda=0.1W.m^{-1}K^{-1}$	$\lambda=0.05W.m^{-1}K^{-1}$
11 960J	8 750J	6 700J

Tableau 25 : Energie calculée reçue par le PE avant le début de la perte de masse (130s) pour trois conductivités thermique du PE

Avec l'homogénéisation de la température, la puissance consommée par la pyrolyse et donc le débit de gaz de pyrolyse augmente (courbe bleue Figure 171) jusqu'à ce que les transferts thermiques dans l'échantillon ne soient plus limitants. Après l'homogénéisation et l'augmentation de la température du PE, la puissance reçue par le PE et la puissance consommée par la pyrolyse sont identiques. L'intégralité du flux thermique provenant du four et de la flamme permet la production de gaz combustible. La vitesse de dégradation thermique est donc limitée par l'apport de chaleur au polyéthylène.

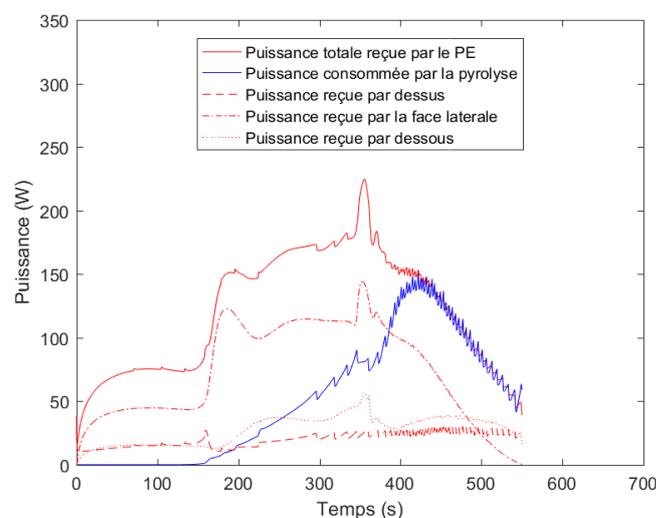


Figure 171 : Puissances modélisées lors de la dégradation thermique d'un échantillon de 30g de PE avec $\lambda=0.1W.m^{-1}K^{-1}$ et une température consigne de four de 640°C

La modélisation de la dégradation du PE nécessite donc une bonne connaissance des propriétés du PE (densité, viscosité et conductivité thermique). Afin de simplifier l'étude, il serait intéressant de travailler avec des échantillons massifs de PE de manière à ce que la présence de bulles d'air emprisonnées lors de la montée en température n'influe pas sur la conductivité thermique de l'échantillon. Il serait de plus nécessaire d'établir des lois plus précises permettant de décrire l'évolution de la viscosité et de la conductivité thermique du PE au cours de sa dégradation thermique.

A ce stade de l'étude, il est possible de proposer un mécanisme décrivant la dégradation thermique du PE contenu dans un creuset. Il est composé de trois principales étapes (Figure 172):

- Initialement l'échantillon est froid et s'échauffe lorsqu'il est descendu dans le four. Les transferts thermiques dans le PE sont mauvais. Après le début de la dégradation thermique et l'inflammation, la vitesse de production de gaz est faible. Elle est limitée par le transfert thermique à l'intérieur de l'échantillon, les réactions de pyrolyse étant localisées dans de très petites zones.
- Avec la dégradation du PE, les transferts thermiques s'améliorent, la température du PE s'homogénéise. La vitesse de dégradation augmente et le débit de gaz de pyrolyse est limité par la température globale de l'échantillon qui est encore faible. C'est donc la cinétique chimique de pyrolyse qui détermine la vitesse globale de dégradation.
- Avec l'augmentation de la température du PE, la cinétique devient très rapide. Toute la puissance reçue par l'échantillon permet la production de gaz de pyrolyse. La vitesse de dégradation dépend uniquement de l'apport thermique à l'échantillon.

En fonction des conditions opératoires : taux de remplissage et température du four, les différentes étapes peuvent durer plus ou moins longtemps.

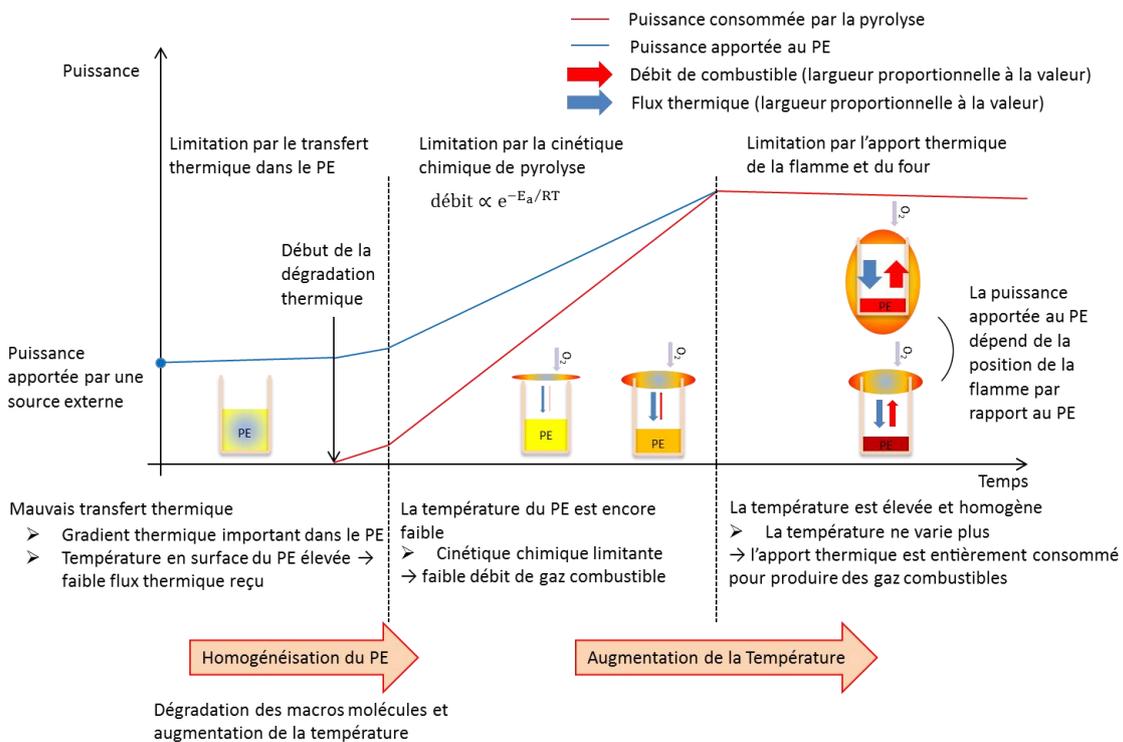


Figure 172 : Principales étapes de la dégradation thermique du PE

5.2.3 Influence de la composition du gaz

Afin de minimiser la production de NOx et de diminuer le volume des gaz à traiter, le procédé PIVIC doit opérer sous oxygène pur. Cependant, la composition des gaz comburants est un paramètre procédé facilement modifiable. De plus, elle peut être changée par la présence de fuites puisque PIVIC tout comme DANTE fonctionne en dépression. Il est donc intéressant d'étudier son effet sur la vitesse de dégradation du PE.

- Présentation des essais

Les essais sont menés à 640°C et à 840°C. Les conditions sont identiques aux essais précédents exception faite des débits de gaz de balayage. Seuls les débits d'air comprimé et d'O₂ sont modifiés entre les différents essais. Le débit global reste inchangé (Tableau 26).

Débit d'air comprimé (sas)	Débit d'O ₂ (bride)	Ratio O ₂ /(N ₂ +O ₂)
50 NL.min ⁻¹	150 NL.min ⁻¹	80%
100 NL.min ⁻¹	100 NL.min ⁻¹	60%
150 NL.min ⁻¹	50 NL.min ⁻¹	40%

Tableau 26 : Débits d'air comprimé et d'oxygène utilisé dans l'étude

- Etape de montée en température

La Figure 173 présente les délais d'inflammation pour différentes masses initiales d'échantillon pour trois ratio O₂/(N₂+O₂).

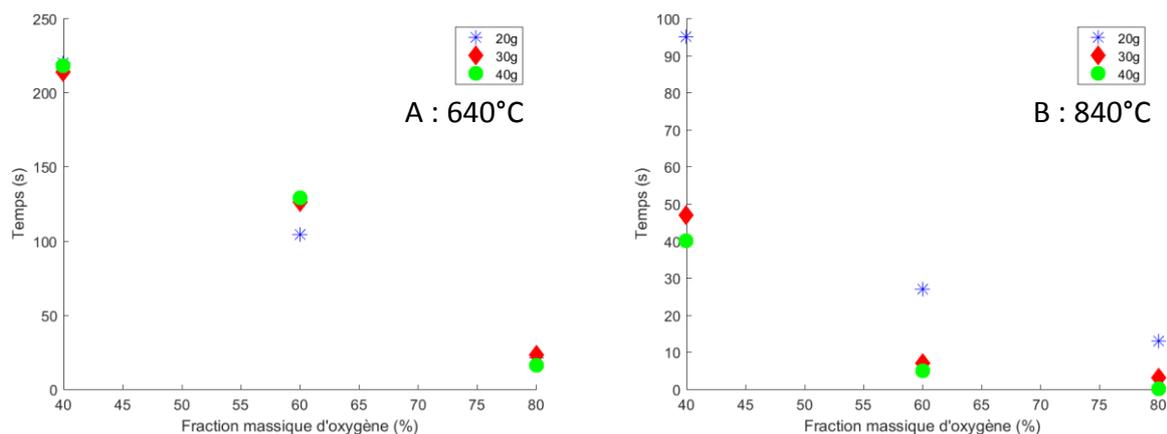


Figure 173 : Délai d'inflammation en fonction de la fraction massique d'oxygène à A : 640°C – B : 840°C

Le délai d'inflammation diminue sensiblement lorsque la fraction massique en oxygène dans le gaz augmente. Les réactifs étant moins dilués, cela augmente la LSE et diminue la température d'auto-inflammation (Tableau 1) diminuant ainsi le délai d'inflammation.

- Etape de dégradation

La Figure 174 montre l'évolution de la masse et des DTG en fonction du temps pour différentes masses initiales d'échantillon sous différentes atmosphères à 840°C. Il n'y a pas d'effet notable de la pression partielle d'oxygène sur la vitesse maximale de dégradation du PE (maximum des courbes de DTG). L'augmentation de la concentration d'oxygène induit cependant une augmentation de la durée globale de la dégradation, en augmentant la durée de la première étape de dégradation. Les résultats présentés précédemment ont permis de montrer que la vitesse de dégradation peut être limitée par la position de la flamme et/ou par les transferts thermiques dans le PE. La concentration en oxygène peut avoir un effet sur la position de la flamme et les transferts thermiques dans le PE :

- L'augmentation du pourcentage d'oxygène diminue le délai d'inflammation (Figure 173). L'échantillon est donc froid plus longtemps après l'ignition. La première étape limitée par les transferts thermiques dans le PE est donc plus longue.
- Lorsque la proportion d'oxygène est plus faible, la zone de combustion est plus étendue. Cela favorise donc la sortie de la flamme du creuset ce qui permet d'accélérer la vitesse de dégradation plus rapidement après le début de l'inflammation et donc de diminuer la durée de la première étape.

Par ailleurs, le débit maximal de production de gaz de pyrolyse étant indépendant de la fraction massique en oxygène, la richesse du mélange augmente lorsque la concentration en oxygène diminue. La qualité de la combustion est donc susceptible de diminuer sensiblement avec la diminution de la fraction d'oxygène dans le gaz. Le Tableau 27 présente la richesse à 40%, 60% et 80% d'oxygène pour un débit de gaz de pyrolyse de $0.55\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$. Ce débit correspond à la valeur maximale mesurée pour l'incinération de 40g de PE (Figure 174 C). La richesse est calculée pour trois produits de pyrolyse (CH_4 , C_8H_{18} et CH_2 qui correspond à un alcane de haute masse molaire).

Comme la vitesse de dégradation est indépendante de la fraction d'oxygène dans le gaz, la diminution de la quantité d'oxygène mène à une combustion incomplète qui résulte d'un défaut d'oxygène dans le réacteur (Tableau 27). Bien que la combustion soit incomplète cela n'a pas d'impact sur la vitesse de dégradation car la valeur du PCI supérieur à $42\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ (cf. paragraphe 2.2.2.4) est très importante en comparaison de celle de l'enthalpie de pyrolyse de l'ordre de $920\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ (cf. paragraphe 2.2.2.4). La combustion d'une faible part des gaz de pyrolyse permet donc l'entretien des réactions de pyrolyse.

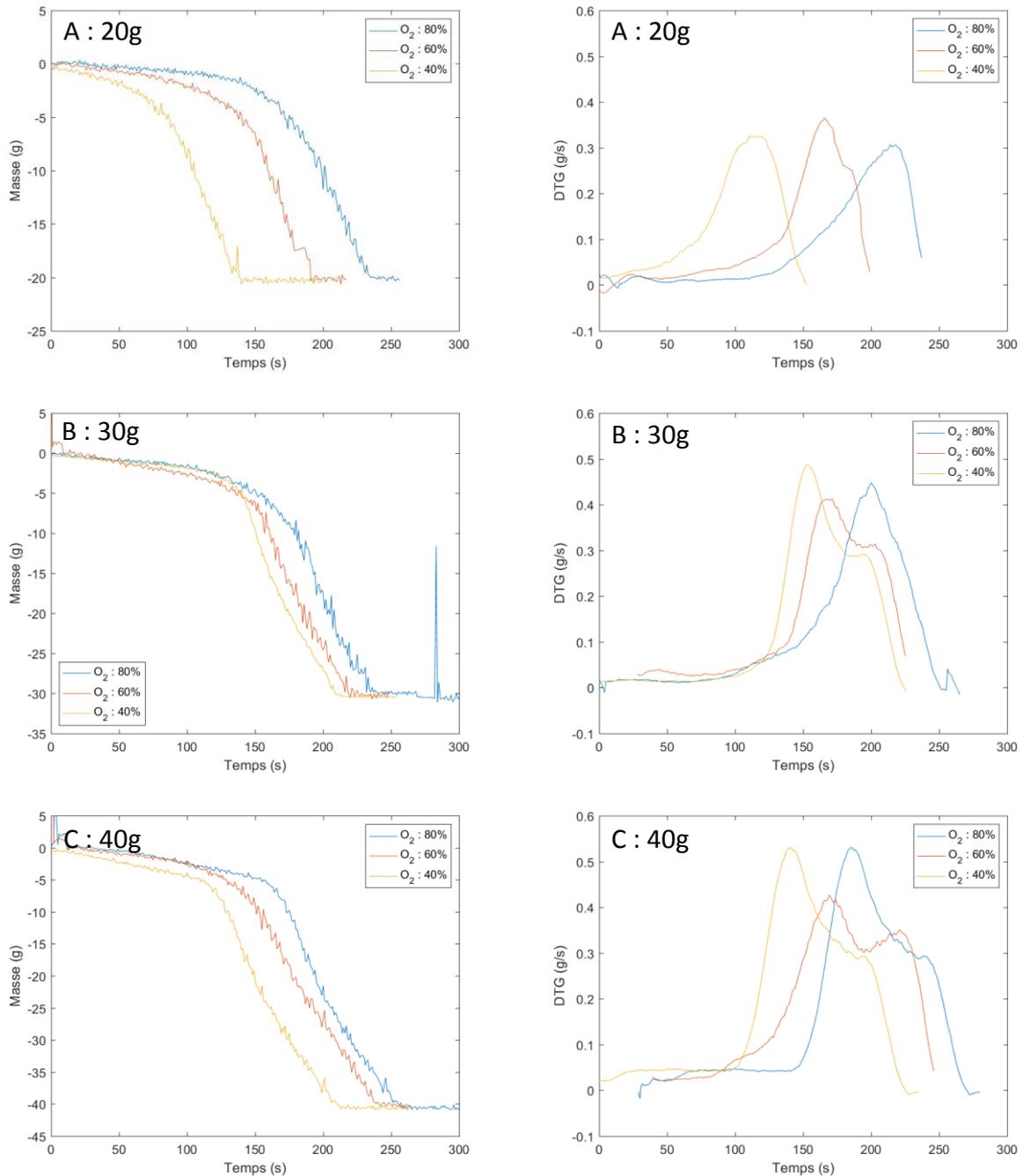
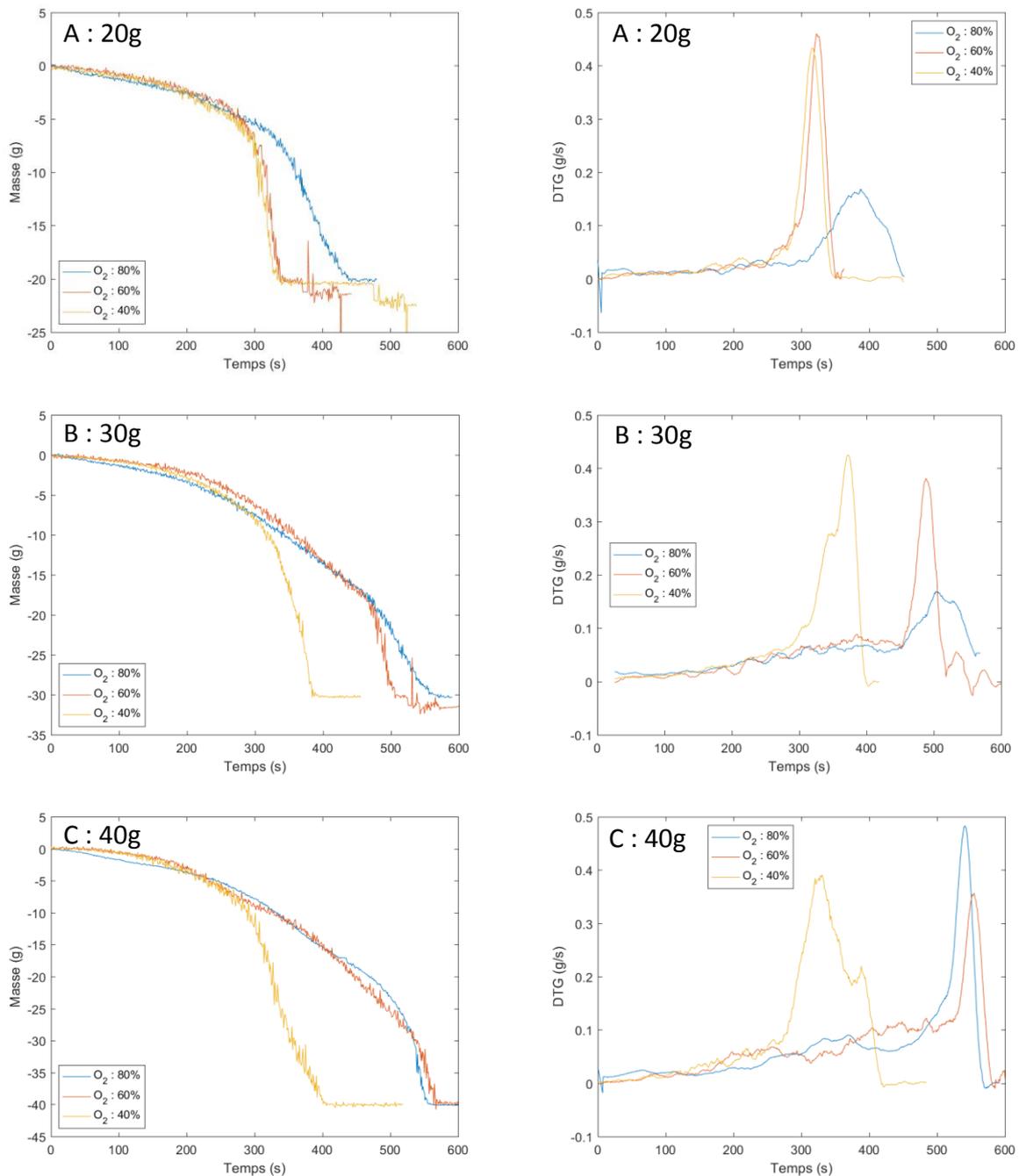


Figure 174 : Perte de masse et DTG pour des essais menés avec une température de four de 840°C sous différentes atmosphères avec A : 20g de PE – B : 30g de PE – C : 40g de PE. t_0 : inflammation

	80%	60%	40%
Méthane	0.86	1.15	1.73
Octane	0.69	0.92	1.38
CH ₂	0.66	0.88	1.32

Tableau 27 : Richesse du mélange pour un débit de 0.55g.s⁻¹

Tout comme à 840°C, à 640°C, la première partie de dégradation est plus longue à haute concentration en oxygène (Figure 175). Contrairement à ce qui est observé à 840°C, la valeur du pic de DTG dépend de la concentration en oxygène. Ainsi à 80% d'oxygène pour les faibles taux de remplissage, la DTG maximale est plus faible qu'elle ne l'est à 60% et 40%. Cela peut s'expliquer par les mêmes hypothèses que celles formulées pour une température de four de 840°C.



**Figure 175 : Perte de masse et DTG pour des essais menés avec une température de four de 640°C sous différentes atmosphères avec A : 20g de PE – B : 30g de PE – C : 40g de PE.
t0 : inflammation**

- Modélisation

Afin de pouvoir prendre en compte l'effet de la pression partielle en oxygène sur le délai d'inflammation, il serait nécessaire d'implémenter un modèle d'inflammation du gaz de pyrolyse dans le modèle.

Le sous-modèle de la phase gazeuse permet cependant d'étudier l'influence de la position de la flamme avec la pression partielle en oxygène. La Figure 176 et Figure 177 montrent les profils de température lors de la modélisation en mode stationnaire de la combustion d'un débit de $0.025\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$ et de $0.1\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$ d'octane avec une température de four 640°C . La puissance reçue par la face latérale est supérieure dans le cas d'une faible concentration en oxygène. Cependant l'effet est faible et ne semble pas pouvoir justifier la différence de comportement observée.

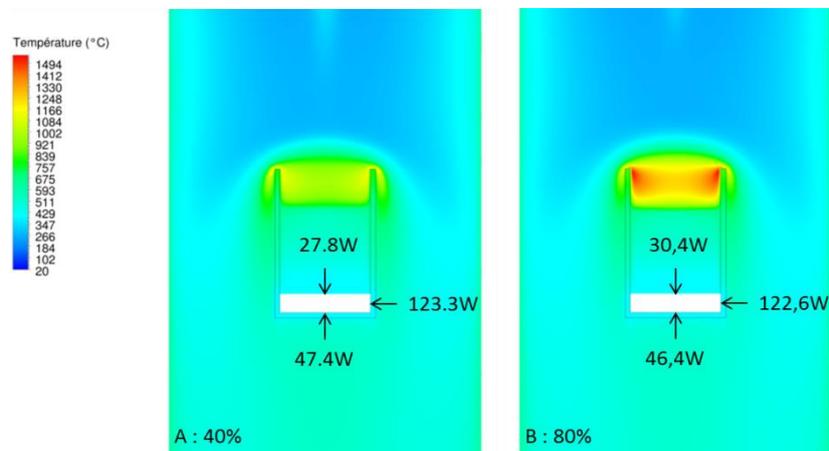


Figure 176 : Profils de température et puissances reçues par le PE par les différentes faces à 640°C calculés en mode stationnaire avec un débit de $0.025\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$ d'octane pour A : 40% d' O_2 – B : 80% d' O_2

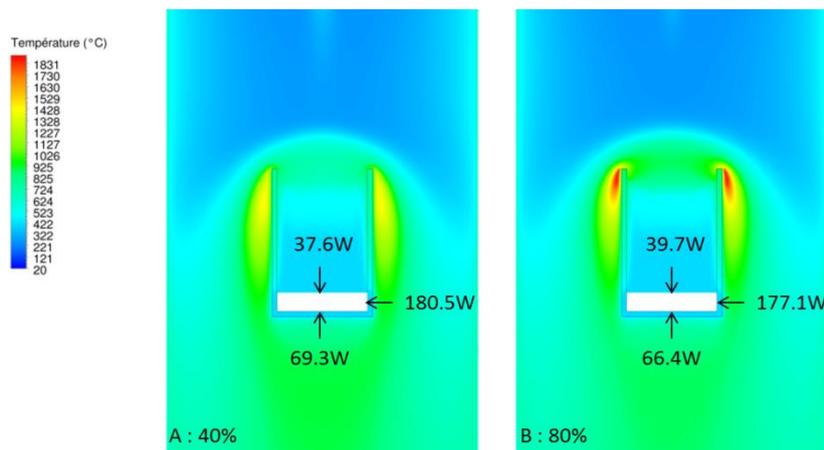


Figure 177 : Profils de température et puissances reçues par le PE par les différentes faces à 640°C calculés en mode stationnaire avec un débit de $0.1\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$ d'octane pour A : 40% d' O_2 – B : 80% d' O_2

Par ailleurs le modèle de dégradation thermique prenant en considération les transferts thermiques dans l'échantillon ne montre pas un effet significatif de la concentration en oxygène. Le pic de DTG n'est que légèrement plus important dans le cas d'une combustion avec 40% d'oxygène (Figure 178). Cependant, la flamme apporte bien au PE une puissance légèrement supérieure lorsque la pression partielle en oxygène diminue.

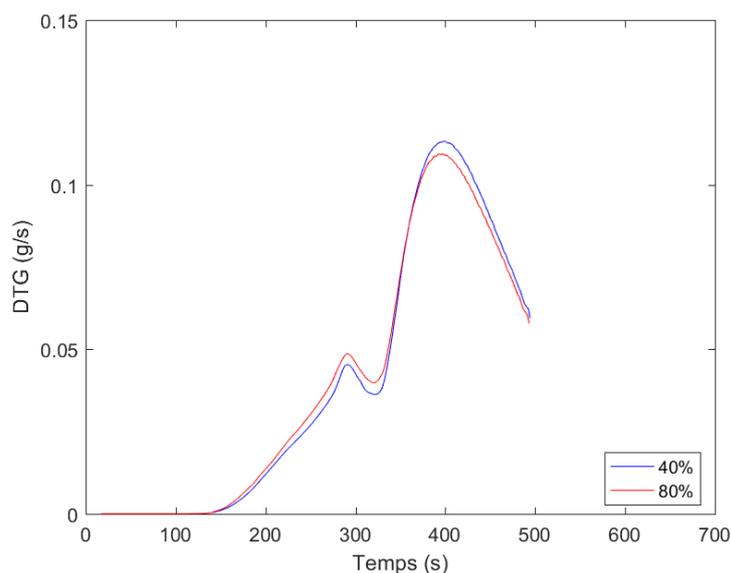


Figure 178 : DTG modélisée de la dégradation thermique de 20g de PE dans un four à 640°C avec $\lambda=0.1W.m^{-1}.K^{-1}$ pour 40% et 80% d'oxygène

La fraction massique en oxygène dans la phase gazeuse semble n'avoir qu'un faible effet sur la position de la flamme. Il est donc possible de supposer que l'augmentation de la DTG maximale observée avec la diminution du pourcentage d'oxygène provient majoritairement des transferts thermiques dans le PE. Le délai d'inflammation étant plus court avec un pourcentage important d'oxygène, le polyéthylène a reçu moins d'énergie au moment de l'inflexion de la courbe de perte de masse.

Afin de pouvoir prendre en compte l'effet de la composition de l'atmosphère dans le modèle, il serait nécessaire de mieux décrire l'inflammation pour pouvoir calculer le profil de température dans le PE lors du début de la combustion.

En conclusion, il peut donc y avoir un effet notable de la pression partielle en oxygène sur la vitesse de dégradation thermique du PE. Cela peut être une source d'erreur sur les mesures effectuées sur DANTE. En effet, les essais ont été pour la plupart réalisés sous air enrichi (80% d'oxygène), et l'installation fonctionne en dépression. Le sas présente un volume important avec des parois vitrées dont les jonctions peuvent être sources de fuites. Il est donc possible qu'un débit de fuite (d'air) non négligeable entre par le sas lors des mesures. Cela peut modifier la concentration en oxygène. Afin de pouvoir quantifier ces fuites, une mesure de débit sera installée en sortie de four. Cependant les essais n'ont pas pu être réalisés avec ce dispositif.

Par ailleurs, la diminution de la fraction d'oxygène n'induisant pas de diminution de la vitesse de dégradation du PE le mélange peut devenir sous stœchiométrique et la

combustion incomplète. Il s'agit donc d'un point de vigilance à prendre en compte pour que les gaz en sortie de réacteur ne contiennent pas d'imbrûlé.

5.2.4 Influence de la masse molaire initiale

Dans le procédé PIVIC, divers polyéthylènes peuvent être présents, leur masse molaire n'est donc pas connue. Il est donc intéressant d'étudier l'effet que peuvent avoir les caractéristiques du PE sur sa vitesse de dégradation.

- Etape de montée en température

La Figure 179 présente le délai d'inflammation obtenu pour différentes masses molaires de PE à 840°C. Ces délais sont plus importants que ceux obtenus avec le film de PE utilisé jusqu'à présent. Le délai d'inflammation dépend des transferts thermiques à l'intérieur de l'échantillon, il n'est donc pas possible de comparer facilement ce délai pour des échantillons qui ont une mise en forme différente. L'échantillon utilisé jusqu'ici est un film, les échantillons étudiés dans cette partie sont des poudres et des granulés, avec une granulométrie différente entre les différents échantillons ($4\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: poudre, $35\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ granulés de 1-2mm et $3\ 000\ 000\text{-}6\ 000\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ poudre fine). Il n'est donc pas possible de conclure formellement que l'évolution du délai d'inflammation avec la masse molaire constatée sur la Figure 179 est uniquement un effet de la masse molaire. La mise en forme peut aussi avoir un effet important.

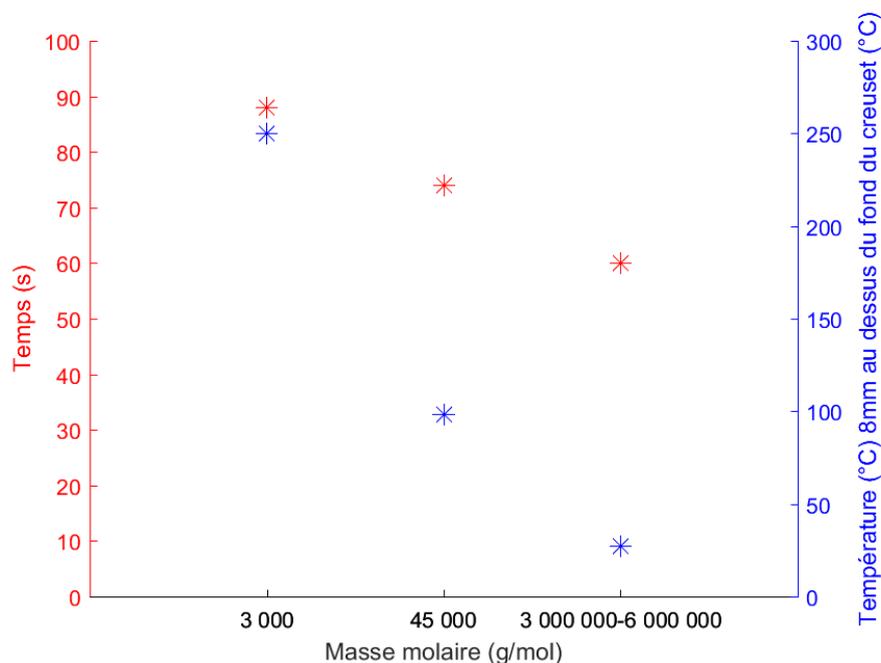


Figure 179 : Délai d'inflammation en fonction de la masse molaire du PE à une température de four de 840°C et température du PE mesurée 8mm au-dessus du fond du creuset lors de l'inflammation

- Etape de dégradation

Les PE de masses molaires de $4\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et de $35\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ présentent un comportement similaire. La seule différence observable est un décalage temporel du pic de DTG qui peut s'expliquer par le décalage du délai d'inflammation. Les très hautes masses molaires ont quant à elles un comportement très différent (Figure 180).

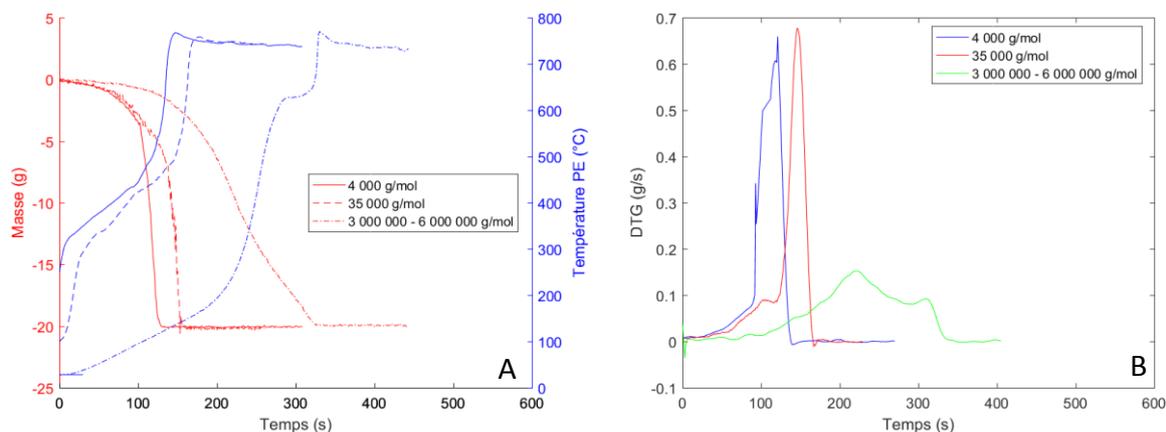


Figure 180 : A : Masse en fonction du temps – B : DTG en fonction du temps lors de la combustion de 20g de PE de différentes masses molaires à une température de four de 840°C

Par ailleurs la cinétique chimique de pyrolyse est aussi très différente. La Figure 181 montre l'évolution en fonction du temps de la conversion des trois échantillons de 30mg environ à 415°C dans la thermobalance TAG-24.

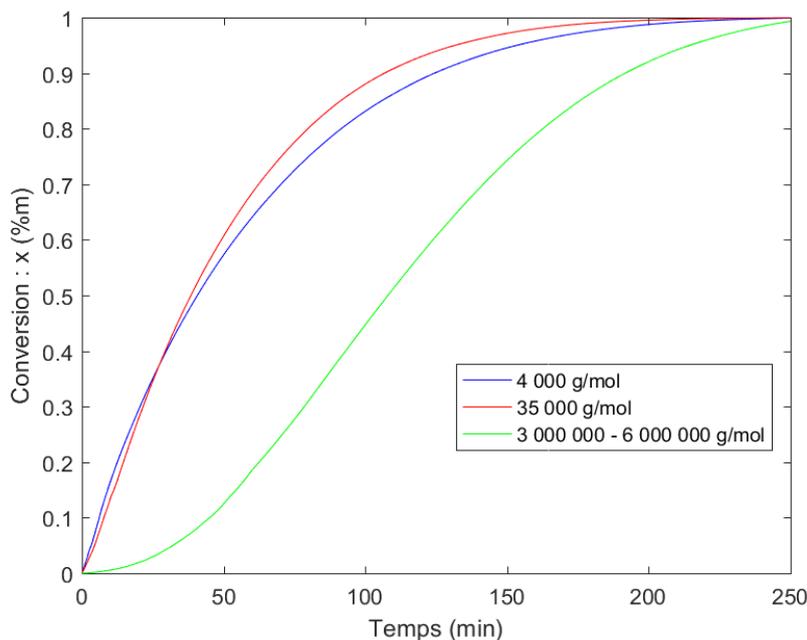


Figure 181 : Conversion obtenue en mode isotherme à 415°C avec la thermo balance TAG-24

La cinétique de pyrolyse de l'échantillon ayant une très grosse masse molaire est beaucoup plus lente que celle des deux autres échantillons. Cela peut en partie expliquer la différence de comportement observée lors de l'incinération sur DANTE. En effet, pour obtenir un débit de pyrolyse équivalent avec le PE de grosse masse molaire qu'avec un de faible masse molaire, la température de l'échantillon doit être plus importante. En augmentant la température de l'échantillon le flux net reçu par le PE diminue, ce qui ralentit la vitesse de dégradation de l'échantillon.

La différence de vitesse de dégradation peut aussi s'expliquer par des considérations de transferts thermiques dans le PE. La température au centre de l'échantillon n'est que de 25°C (Figure 179) lors de l'inflammation de l'échantillon de masse molaire élevée. Il y a donc un important gradient thermique dans le PE qui peut s'expliquer par une mauvaise conductivité thermique de l'échantillon soit à cause d'une valeur faible de la conductivité du PE soit à cause de la mise en forme de l'échantillon (plus grande quantité d'air emprisonné). Par ailleurs, la masse molaire de l'échantillon étant très importante, la viscosité du PE est très élevée. Il est donc possible que même lors de la dégradation, les transferts thermiques n'aient lieu que par conduction dans le PE.

- Modélisation

Lorsque la masse molaire du PE est très importante, il est possible de penser que la viscosité reste constamment à une valeur élevée et que le transfert thermique se fait majoritairement par conduction.

Le modèle prenant en compte les transferts thermiques dans le PE a donc été résolu avec une conductivité de $0.25\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ et une viscosité constante de $1\ 000\text{Pa}\cdot\text{s}$. La Figure 182 compare la DTG calculée par le modèle et expérimental. Le modèle permet de représenter la DTG obtenue expérimentalement.

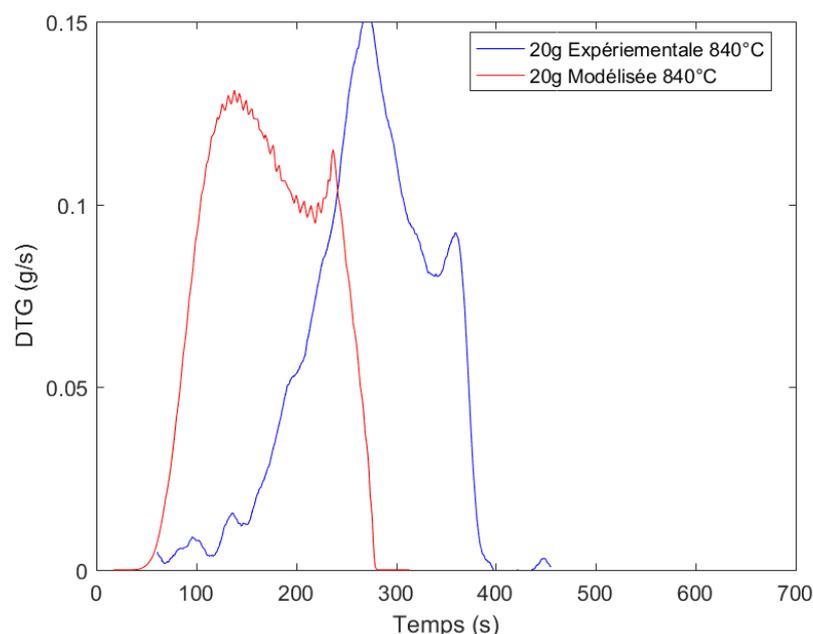


Figure 182 : DTG expérimentale et modélisée

Pour conclure, il y a donc un effet notable du type de polyéthylène sur la vitesse de dégradation thermique. Les résultats présentés précédemment sont donc valables pour l'échantillon utilisé mais peuvent varier sensiblement avec le choix du PE utilisé dans l'étude.

Deux hypothèses peuvent être formulées pour expliquer la différence de comportement entre les PE de masses molaires différentes :

- La cinétique chimique de pyrolyse étant plus lente pour les PE de M_w élevée, la vitesse de dégradation est elle aussi plus lente,
- Les transferts thermiques peuvent être moins bons dans le cas d'une masse molaire élevée si la viscosité reste importante tout au long de la dégradation.

Il n'est, au vu des résultats, pas possible de conclure sur l'importance relative de ces deux phénomènes.

5.2.5 Influence du contenant

L'un des objectifs de ce travail est d'apporter une aide au choix du contenant utilisé dans PIVIC. La première fonction du contenant est de maintenir mécaniquement le déchet. Il peut aussi permettre une meilleure régulation de la vitesse de dégradation des polymères, ou bien avoir un effet de rétention des poudres notamment celles contenant du plutonium et de l'uranium afin d'éviter leur dissémination dans l'installation.

- Géométrie du creuset

Des essais sont réalisés à 460°C avec le creuset céramique (Tableau 21) de plus petite dimension que celui utilisé dans les essais présentés précédemment. Comme avec un gros creuset, il y a trois comportements différents en fonction de la masse initiale d'échantillon (Figure 183). Les résultats présentés sont acquis dans les mêmes conditions que ceux de la Figure 135 obtenus avec un creuset plus gros.

Tout ce qui a été présenté pour un creuset plus gros se retrouve dans ces résultats. Les valeurs des masses initiales séparant les trois régimes sont plus faibles que celles obtenues avec le gros creuset,

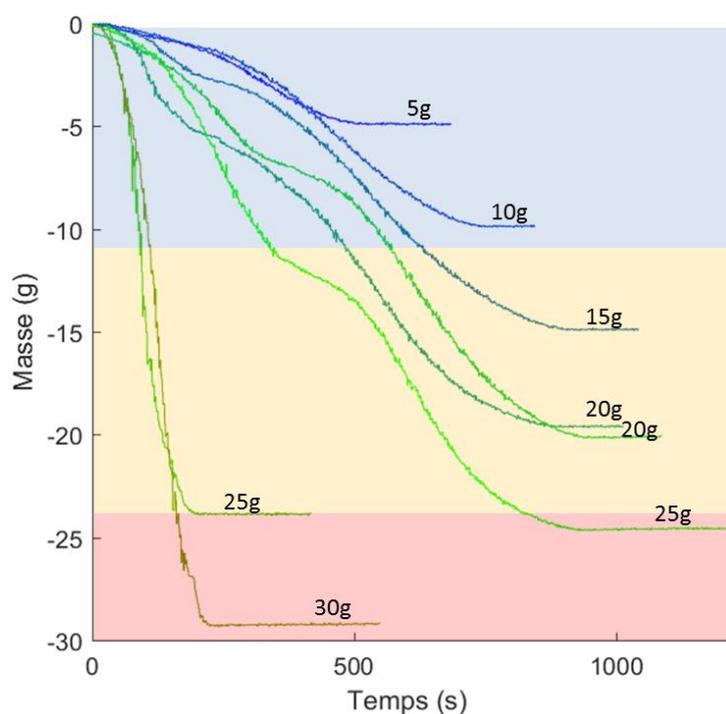


Figure 183 : Perte de masse en fonction du temps pour des masses initiales de PE allant de 5g à 30g à 460°C

car le taux de remplissage à masse identique est plus important avec le petit creuset qu'avec le gros. Le paramètre influant sur la vitesse de dégradation est bien le taux de remplissage (impactant la position de la flamme) et non la masse d'échantillon.

- Fibre de verre

➤ Présentation des essais

L'utilisation d'un tissu en fibre de verre comme contenant du déchet est étudié. Le sac permet un maintien du colis et peut jouer en outre un rôle de rétention des cendres et des particules d'uranium et de plutonium.

Sur DANTE, afin de conserver la forme des sacs en fibre de verre, le tissu est positionné autour d'une armature métallique (Figure 184). Le tissu est une gaine de fibre de verre en Silicatex® (HKO).



Figure 184 : Photos des armatures et des tissus en fibre de verre. Petite armature : $\Phi=2.5\text{cm}$ et grosse armature : $\Phi=4.0\text{cm}$

➤ Résultats expérimentaux

Il a été constaté deux effets prépondérants sur la vitesse de dégradation du PE dans un creuset : le taux de remplissage et la température du four. Ces deux effets sont donc étudiés dans le cas d'un contenant en fibre de verre. La Figure 185 montre l'évolution de la masse et des DTG en fonction du temps pour trois masses initiales de PE et pour trois températures de four. L'inflammation étant difficile à détecter, le t_0 est fixé à l'introduction de l'échantillon dans le four. Cela permet en outre une lecture plus aisée des résultats.

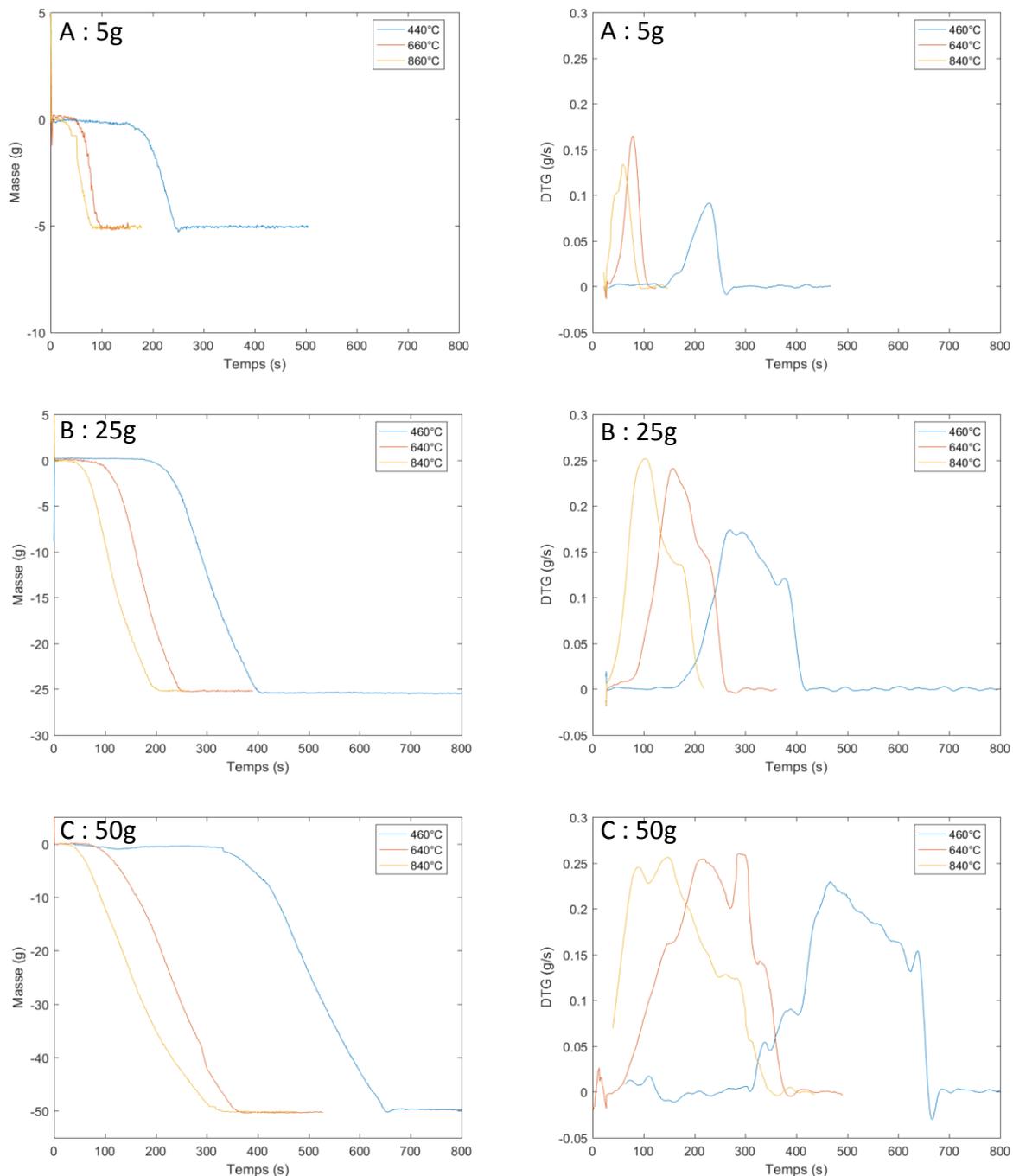


Figure 185 : Pertes de masse et DTG pour des essais menés avec A : 5g de PE – B : 25g de PE – C : 50g de PE

Dans tous les essais, le débit de gaz de pyrolyse maximal observé est de $0.25\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$. En considérant que tout le gaz produit est du méthane et que la température de ce gaz est à 1 000K, alors le débit est de $1.3\times 10^{-3}\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$. Ces deux hypothèses étant pénalisantes, le débit volumique réel est vraisemblablement inférieur à cette valeur. Au vu des résultats obtenus avec le perméamètre présentés dans le paragraphe 2.4.2.2, cela correspond à des ΔP faibles de l'ordre de la centaine de pascal. Il est possible de penser que cette faible ΔP a pour unique effet d'empêcher l'oxygène de rentrer dans le sac. L'effet de la ΔP semble donc

pouvoir être négligé sur l'accélération du gaz sortant du sac et sur la rétention des gaz de pyrolyse à l'intérieur du sac.

La température du four a majoritairement un effet retard sur l'inflammation. Lorsque la température du four diminue, le délai d'inflammation augmente. Elle ne modifie pas de façon significative la vitesse maximale de dégradation, c'est-à-dire la valeur maximale des courbes de DTG (Figure 185).

Quelle que soit la masse initiale, la vitesse maximale de dégradation semble être de $0.25\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$ environ. Lorsque la masse est importante, il y a un palier à ce débit de dégradation.

Comme le gaz peut s'échapper par les parois latérales il est normal qu'il n'y ait pas d'effet du taux de remplissage comme cela a été constaté avec le creuset en céramique. La position de la flamme par rapport à l'échantillon ne dépend pas de la hauteur de remplissage.

Par ailleurs, comme cela a été montré précédemment la localisation de la flamme par rapport à l'échantillon joue un rôle de premier ordre sur la vitesse de dégradation du PE. Il est difficile dans le cas d'un contenant en tissu de déterminer par où sort le gaz de pyrolyse et donc de localiser la flamme. Les photos prises lors de l'incinération du PE semblent montrer que l'inflammation a lieu sous le tissu (Figure 186 A) et que la flamme se localise dans la partie basse du sac (Figure 186 B).



Figure 186 : Images de la combustion de 25g de PE dans un sac en fibre de verre avec une température de four de 840°C A : 10s après le début de l'inflammation – B : durant la combustion – C : lors de l'extinction de la flamme

Il est possible de comparer les résultats obtenus avec la grosse et la petite armature (Figure 187). Lors de l'essai avec la petite armature, le palier de DTG est à environ $0.16\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$. Le diamètre a donc un effet important.

Si la flamme est localisée sous le sac, la puissance reçue par le polyéthylène et donc la vitesse de dégradation sont en première approche proportionnelles à la surface du fond du sac. Pour la petite armature le débit maximal de perte de masse par unité de surface du fond de sac est de $325\text{g}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ($0.16\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$) et pour la grosse de $200\text{g}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ($0.25\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$). Il est donc difficile de conclure quant à la position de sortie des gaz du sac.

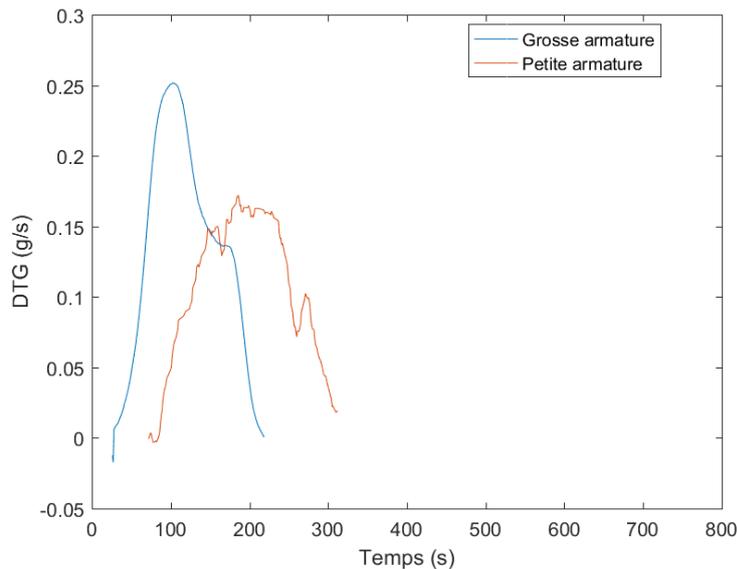


Figure 187 : Comparaison expérimentale des DTG obtenues pour 25g de PE

Par ailleurs, il se peut qu'avec la diminution de la viscosité le PE puisse traverser le tissu et goutter. Cela conduirait à une accélération de la perte de masse. Cette hypothèse est corroborée par les images obtenues en fin de combustion. Il est possible de voir des petites flammes au fond du réacteur qui peuvent être dues à la combustion des gouttes de PE tombées lors de la dégradation du polyéthylène (Figure 186 C).

➤ Modélisation

Pour la modélisation, il est nécessaire de déterminer la position de l'introduction du gaz de pyrolyse. D'après les résultats expérimentaux, les gaz de pyrolyse semblent majoritairement sortir sous le sac. Dans le modèle l'introduction d'octane est donc placée sous l'échantillon. La Figure 188 compare les DTG expérimentale et calculée avec le modèle couplé PE « OD » et la Figure 189 les profils de températures dans le réacteur. Les résultats présentés ont été obtenus avec une température de four de 640°C et une masse de 25g de PE contenue dans la grosse armature. La fibre de verre n'est pas modélisée.

Le modèle sous-estime la vitesse de perte de masse. Cela montre que le flux reçu par l'échantillon calculé par le modèle est plus faible que celui qui est reçu expérimentalement. Comme la zone de production de gaz de pyrolyse est localisée dans le modèle entièrement sous le sac, la zone de combustion est elle aussi localisée exclusivement sous l'échantillon

(Figure 189). Cela apporte peu de chaleur au polyéthylène. Il est donc possible de supposer que dans DANTE, une part non négligeable de gaz de pyrolyse sort par la surface latérale du sac.

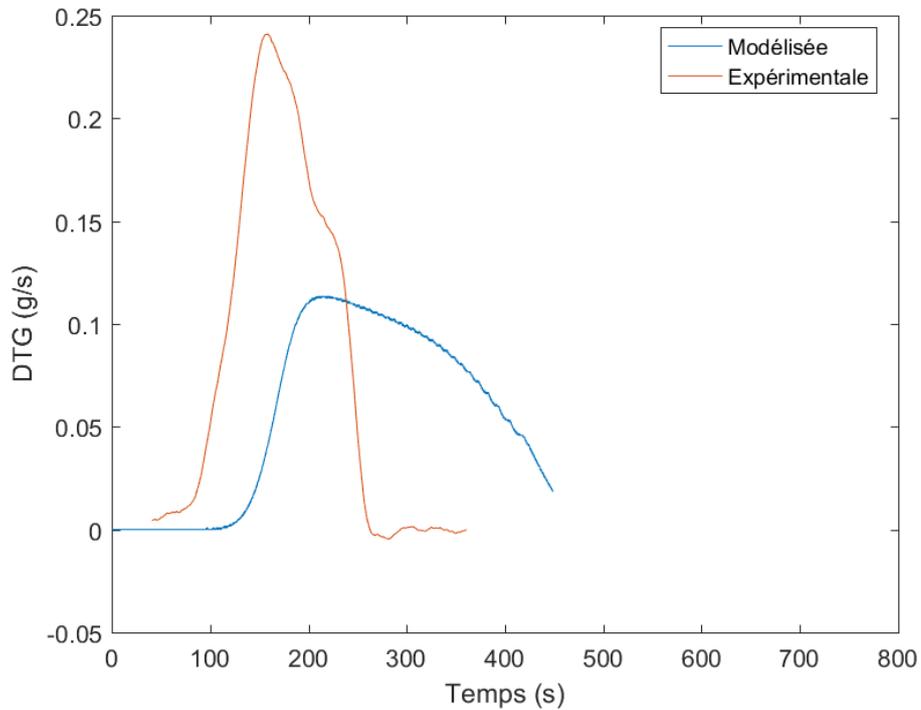


Figure 188 : Comparaison des DTG expérimentale et modélisée pour 25g de PE. t0 : introduction de l'échantillon dans le four

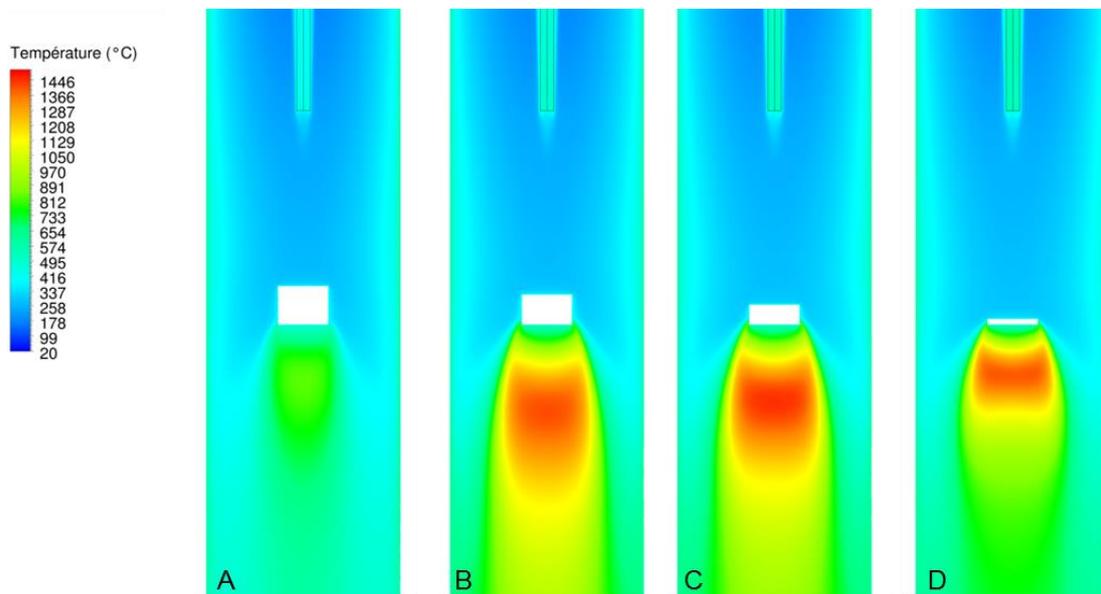


Figure 189 : Profil de températures A : 156s – B : 256s – C : 276s – C : 376 s. t0 : introduction de l'échantillon dans le four

Afin de pouvoir déterminer précisément la vitesse de dégradation du PE, il semble donc important de travailler sur la détermination de la localisation précise de la sortie des gaz de pyrolyse du sac.

- *Ajout de tissus en fibre de verre au-dessus du creuset*

Afin de conserver l'effet de rétention des poudres du sac en travaillant avec un creuset, deux épaisseurs de tissus sont ajoutées au-dessus du gros creuset (Figure 190). Avec une température de four fixée à 460°C, aucune inflammation n'est constatée visuellement grâce à la caméra à l'extérieur du creuset. La Figure 191 présente l'évolution de la masse de l'échantillon au cours du temps et les températures mesurées dans le PE. Il y a une première phase d'échauffement, puis la température de l'échantillon se stabilise et une perte de masse constante est observée. Il y a donc des réactions de pyrolyse qui ont lieu dans le PE. Les températures mesurées augmentent au bout d'un certain temps. Cela provient du fait que les thermocouples sortent de l'échantillon, car le volume de polyéthylène diminue avec la perte de masse. Une fois que le thermocouple est dans le gaz la température mesurée présente des variations importantes. Nous supposons que cela est provoqué par une inflammation à l'intérieur du creuset. Durant toute la perte de masse le mécanisme serait le suivant : production de gaz de pyrolyse inflammable et introduction d'oxygène à l'intérieur du creuset, puis inflammation du mélange, lorsqu'il n'y a plus de combustible ou de comburant dans le creuset, les gaz de combustion (CO_2 et H_2O principalement) sont chassés du creuset par un nouveau cycle de production de gaz de pyrolyse et l'introduction d' O_2 . Par ailleurs la durée de la dégradation est environ quinze fois plus longue que sans tissu (Figure 137). De plus, le modèle a montré que dans le cas d'un creuset non fermé, pour un échantillon de 20g, l'apport thermique par le four est du même ordre de grandeur que celui apporté par la flamme (Figure 149). On peut donc conclure que dans le cas d'un creuset fermé par un tissu l'apport d'énergie par la combustion du polyéthylène est très faible par rapport à l'apport thermique du four, la vitesse de dégradation est donc très lente et la flamme ne parvient jamais à sortir du creuset.



Figure 190 : Creuset fermé par un tissu en fibre de verre

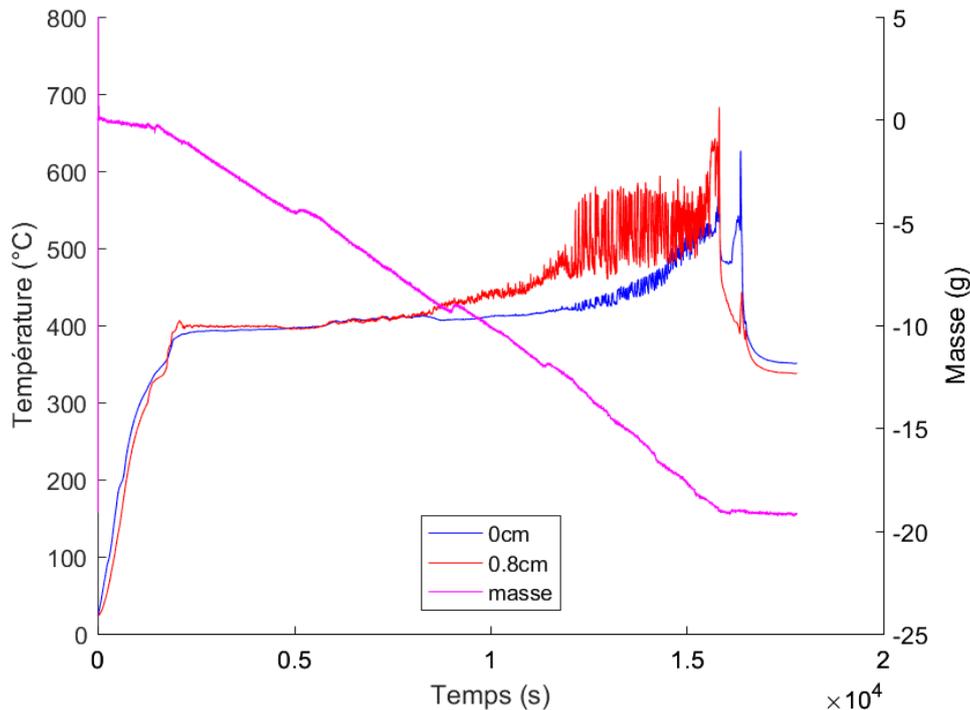


Figure 191 : Combustion de 20g de polyéthylène contenu dans un creuset fermé par un tissu en fibre de verre. Courbe bleue : TC placé au fond du creuset, courbe rouge : TC placé 0.8cm au-dessus

Les températures mesurées à 0 cm et 0.8cm au-dessus du fond du creuset sont identiques. La puissance apportée par le four est faible et les durées longues, il est donc possible de supposer que la température est homogène dans tout l'échantillon et donc que la pyrolyse a lieu dans tout le volume sans limitation de transferts thermiques ou matière. La vitesse de dégradation est donc, dans ces conditions, guidée par la cinétique chimique de pyrolyse. La Figure 192 compare la conversion obtenue expérimentalement sur DANTE (courbe violette) et celle calculée avec la loi cinétique déterminée dans le paragraphe 2.2.2.3 (courbe verte). La température utilisée dans la loi d'Arrhenius est mesurée au fond du creuset (courbe bleue) et gardée constante lorsque le thermocouple sort de l'échantillon (courbe rouge). Les deux courbes sont proches, il semble donc que dans ces conditions la température de l'échantillon soit bien homogène et que la vitesse de dégradation soit limitée par la cinétique chimique.

Afin d'obtenir une combustion à l'extérieur du creuset, de nouveaux essais ont été réalisés avec une température de four fixée à 800°C. Les courbes de DTG montrent que le seul effet de l'ajout de tissus au-dessus du creuset est d'augmenter le délai d'inflammation. (Figure 193). A partir de l'ignition le tissu n'a plus d'effet sur la combustion.

L'utilisation d'un tissu positionné sur le creuset peut donc avoir deux effets bénéfiques :

- Ajouter un effet retard, permettant d'éviter que l'inflammation n'ait lieu lors de l'introduction du colis,

- Permettre de filtrer les grosses particules d'uranium et de plutonium susceptibles d'être entraînées lors de la combustion.

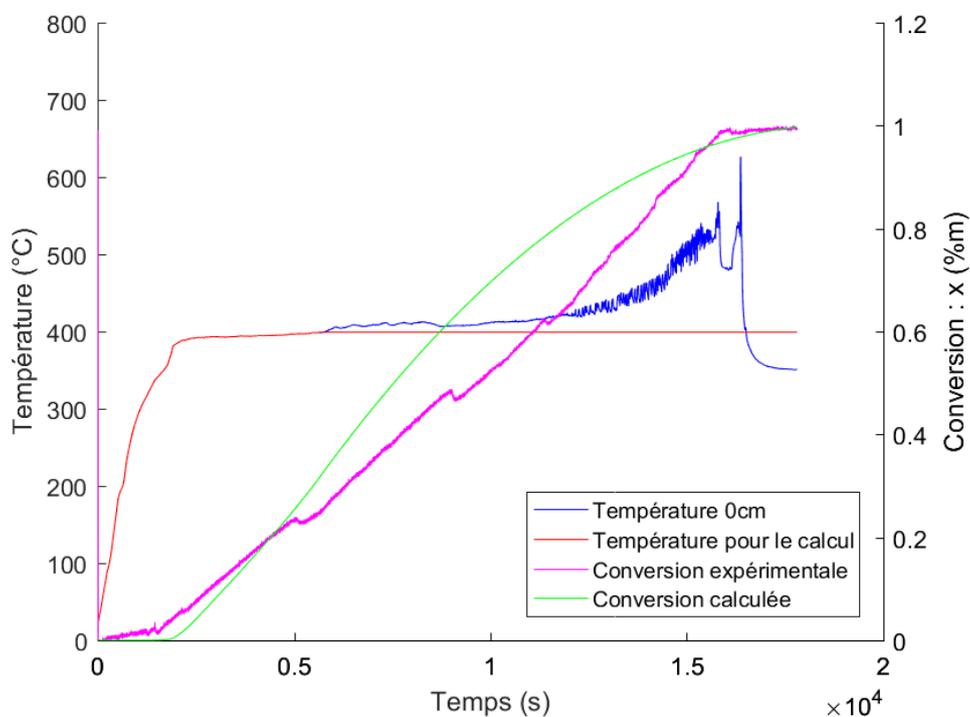


Figure 192 : Conversion expérimentale et calculée en fonction du temps

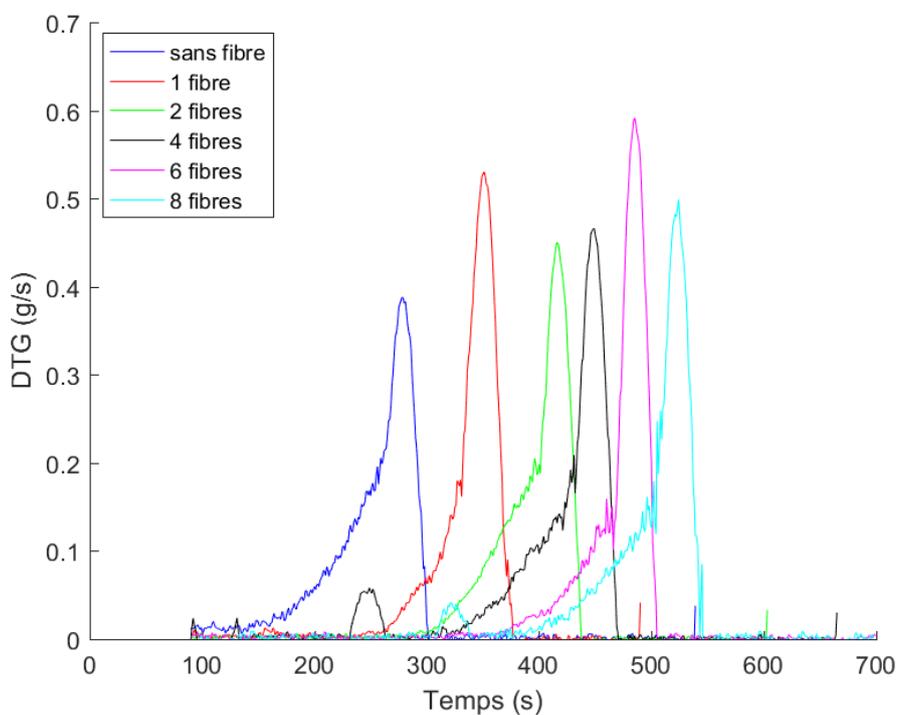


Figure 193 : DTG en fonction du temps pour la combustion de 20g de PE à 800°C. t₀ : introduction du PE dans le four

Conclusion sur la dégradation thermique du PE dans DANTE

Pour conclure, l'étude couplée modélisation – mesure expérimentale réalisée avec des modèles CFD et CFD-couplé à un modèle PE « OD » et le dispositif DANTE a permis d'arriver à plusieurs conclusions intéressantes dans la compréhension des mécanismes régissant la dégradation thermique du PE dans DANTE. Notamment, il a été montré que la position de la flamme par rapport à l'échantillon et les transferts thermiques dans l'échantillon ont un effet prépondérant sur la vitesse de combustion du PE.

La position de la flamme dépend de paramètres procédés et des propriétés de l'échantillon. En effet, différents types de contenants (sac ou creuset) conduisent à localiser la flamme plus ou moins loin du polyéthylène. De la même manière, l'écoulement et notamment la turbulence, joue un rôle important sur la position de la flamme. Les résultats, tant expérimentaux que de modélisation, présentés dans cette étude sont extrêmement dépendants de la géométrie de l'écoulement. Notamment, un changement de sens de l'écoulement (arrivée des gaz frais par le bas et évacuation des gaz brûlés par le haut) mènerait vraisemblablement à des positions différentes de flammes et donc à des vitesses de dégradation elles aussi différentes. Enfin le taux de remplissage du creuset qui dans le cas industriel est une caractéristique propre au colis et ne peut pas être modifiée participe aussi à localiser la flamme.

Le gradient thermique est lui aussi fonction de propriétés propres au procédé et à l'échantillon. La température du four et la pression partielle en oxygène participent à l'homogénéisation plus ou moins importante du PE lors de la combustion. Les propriétés du PE (viscosité et conductivité thermique) déterminent aussi le gradient thermique dans le PE.

Enfin, lorsque la flamme entoure le polyéthylène, l'homogénéisation thermique se fait plus facilement. De plus, lorsque les gradients thermiques dans le PE sont plus faibles la puissance reçue par le PE devient plus importante induisant une accélération de la vitesse de production de gaz de pyrolyse ce qui permet une augmentation de la chaleur fournie par la combustion. Il y a donc un effet de la position de la flamme sur les gradients thermiques dans le PE. Et ces gradients ont aussi un effet sur la position de la flamme.

La Figure 194 propose une représentation graphique de cette interprétation. Les flèches symbolisent l'effet d'un paramètre sur un autre. Les propriétés du procédé ou de l'échantillon étudié dans ce document sont inscrites dans des cercles. Dans les rectangles, il s'agit des caractéristiques de la combustion qui dépendent des propriétés de l'échantillon ou du procédé.

Il semble difficile de pouvoir réguler la vitesse de dégradation tant que la position de la flamme et le gradient thermique dans l'échantillon jouent tous deux un rôle important. Il paraît donc nécessaire de diminuer l'effet de l'un de ces deux paramètres. Pour ce faire il peut être proposé d'éloigner suffisamment la flamme pour que la puissance thermique soit majoritairement apportée par le four et non par la flamme afin de diminuer l'effet de la position de la flamme. Cela peut se faire notamment grâce à un écoulement de gaz judicieusement choisi.

Par ailleurs, à l'issue de cette étude et de celle menée avec l'octane, il est possible de classer qualitativement l'importance de plusieurs phénomènes et/ou paramètres sur la

représentativité de la vitesse de perte de masse calculée par le modèle. Le Tableau 28 présente leurs effets relatifs. Afin d'obtenir un modèle plus représentatif, il serait donc nécessaire de définir avec précision les paramètres les plus importants.

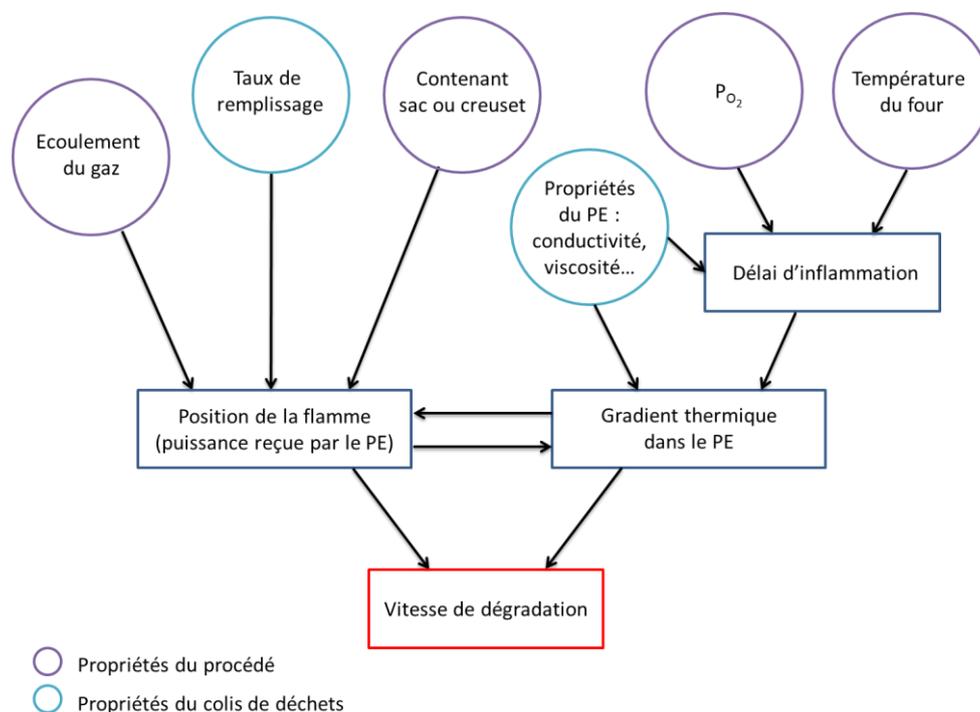


Figure 194 : Effets de différents paramètres sur la vitesse de dégradation du PE

Production des suies	Non étudié
Rayonnement des suies	Non étudié
Axi-symétrie du réacteur	-
gaz de pyrolyse	+
Modèle d'inflammation	++
Modèle de turbulence et de combustion	++
Propriétés thermiques du PE (viscosité et conductivité thermique)	+++
Densité du PE (taux de remplissage)	+++
Transfert de matière dans le PE (sortie du gaz de pyrolyse dans le cas d'un contenant en tissu)	+++

Tableau 28 : Importance relative de différents paramètres sur le calcul de la vitesse de dégradation du PE (- effet faible, +++ effet important)

5.3 ETUDE DE LA DEGRADATION THERMIQUE DU NEOPRENE DANS DANTE

Les déchets que doit traiter PIVIC ne contiennent pas uniquement du PE. Ils sont constitués d'un mélange de composés organiques et chacun des polymères présents dans le colis a un comportement différent des autres. Le néoprène est un des constituants majoritaires des colis PIVIC (Figure 1) ; il a été choisi pour cette étude, car il présente des caractéristiques différentes de celles du polyéthylène :

- Contrairement au PE, le néoprène se dégrade avant de fondre. Il conserve donc sa forme initiale lors de sa dégradation,
- Le néoprène est composé pour une part importante de chlore, susceptible d'inhiber les réactions de combustion,
- La dégradation thermique du néoprène forme un composé intumescent constitué de cendres et de composés carbonneux (char) non susceptibles de se volatiliser. Leur oxydation se fait donc suivant une réaction gaz solide,
- Les analyses chimiques des échantillons ont montré que le néoprène contient du zinc. Or en présence de chlore, le zinc forme du chlorure de zinc ($ZnCl_2$), un composé très hygroscopique et hautement corrosif une fois réhydraté totalement ou partiellement. PIVIC fonctionnant avec des parois refroidies, la gestion des chlorures de zinc est un point important pour le bon fonctionnement et la durabilité du procédé.

L'étude de la dégradation thermique du néoprène dans DANTE a pour objectif de mettre en lumière les phénomènes physico-chimiques les plus importants intervenants dans la combustion du néoprène. Elle ne présentera pas un caractère aussi exhaustif que l'étude ayant été réalisée pour le polyéthylène et ne sera pas associée à un travail de modélisation dans cette phase de l'étude.

5.3.1 Etapes de dégradation

La Figure 195 montre l'évolution de la masse en fonction du temps d'un échantillon de 40g de néoprène contenu dans le gros creuset en céramique lors de sa dégradation thermique dans DANTE. La température consigne du four a été fixée à 640°C. Les débits de gaz sont de 50NL.min⁻¹ d'air comprimé par le sas et de 150NL.min⁻¹ d'oxygène. La pression dans le four est fixée à -80mmCE.

Il y a trois pentes de perte de masse différentes (Figure 195 B). Afin d'interpréter ce comportement, des analyses élémentaires ont été réalisées aux différentes étapes de la dégradation. Les résultats de ces analyses sont présentés sur la Figure 195 A. Pour produire les échantillons analysés, plusieurs essais ont été menés. L'échantillon est remonté dans le sas au moment de chaque rupture de pente de perte de masse. Pour la première, la combustion étant vive, le néoprène est éteint par un jet d'azote à température ambiante. Cependant, la dégradation thermique du composé n'est pas stoppée instantanément. C'est pourquoi, sur la Figure 195 A, le premier échantillon est positionné après la première rupture de pente. Les valeurs présentées sur la Figure 195 correspondent au pourcentage massique résiduel c'est-à-dire à $\frac{m_i(t)}{m_i(t=0)}$. $m_i(t=0)$ est la masse de l'élément i déterminée

par l'analyse élémentaire du néoprène avant sa dégradation (cf. paragraphe 2.3.1.1) et $m_i(t)$ la masse restante de l'élément i au moment de l'analyse.

80% du chlore est perdu lors de la première analyse, alors qu'il reste encore environ 50% du carbone. Au vu de ces résultats, et de ceux présentés dans le paragraphe 2.3.2, il est possible de conclure que la première pente de perte de masse correspond à une importante production de HCl. Durant cette étape seule une faible quantité de gaz combustible est produite. La puissance apportée par la flamme au néoprène reste faible. La perte de masse est donc lente.

La deuxième pente correspond à une production plus intense de gaz carboné, ce qui permet une intensification des réactions de combustion. L'échantillon ayant un volume important, il y a un gradient thermique à l'intérieur du néoprène. Certaines parties de l'échantillon sont plus chaudes que d'autres. Dans ces zones chaudes, des gaz combustibles sont produits alors que, dans le reste de l'échantillon plus froid seul du HCl est libéré. C'est pourquoi la combustion commence dès le début de la perte de masse et que du chlore est encore libéré après la première étape. Les deux étapes sont concomitantes.

La dernière pente correspond à l'oxydation des chars contenus dans le résidu solide de pyrolyse. La fin de l'oxydation est visible sur la courbe de perte de masse et sur celle de la température de l'échantillon (Figure 195 A). L'oxydation étant exothermique, la température diminue brutalement lorsqu'il n'y a plus de réaction. Dans ces conditions, l'oxydation des chars représente plus de 95% de la durée de la dégradation thermique de l'échantillon. Des solutions devront être trouvées afin de réduire cette durée pour être compatibles avec une exploitation industrielle du processus.

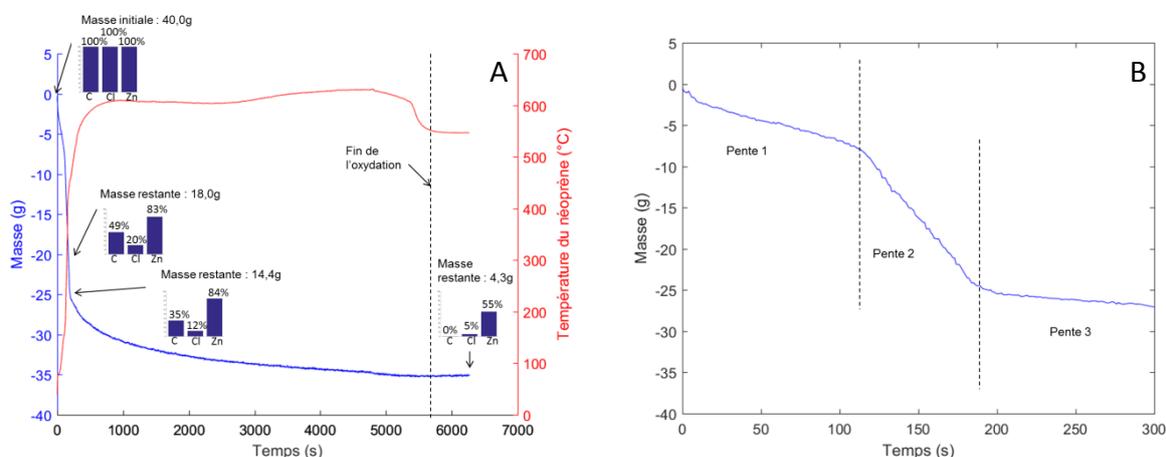


Figure 195 : Etapes de dégradation du néoprène A : totalité de la mesure – B : zoom sur les premières 300s (courbe bleue : masse, courbe rouge : température)

Ces premiers résultats montrent un comportement différent de celui observé avec le PE :

- La présence de chlore dans le néoprène induit une dégradation du néoprène en deux étapes (pentes 1 et 2) avant l'oxydation des chars (pente 3) : une première (pente 1) durant laquelle du HCl est produit majoritairement et une deuxième (pente 2) correspondant principalement à la dégradation de la chaîne carbonée.

- Il n’y a pas de formation de char lors de la dégradation thermique du polyéthylène. Dans le cas du néoprène, l’étape d’oxydation du char est très longue, ce qui allonge considérablement le temps de traitement du néoprène par rapport à celui du PE.

5.3.2 Influence de la mise en forme de l’échantillon

Pour réaliser les essais présentés précédemment, le néoprène est placé dans le creuset sous forme de rouleaux. L’échantillon n’étant pas serré, il y a une zone vide au centre du rouleau. Le volume de cette zone augmente lorsque la masse d’échantillon diminue. Comme le néoprène garde sa forme originale lors de sa dégradation, la mise en forme peut avoir un effet non négligeable sur la vitesse de perte de masse en modifiant les transferts thermiques et de matière. La reproductibilité des résultats est donc étudiée. La Figure 196 compare l’évolution de la perte de masse de l’échantillon pour quatre essais de reproductibilité.

Les courbes de perte de masse et la durée avant oxydation du char sont sensiblement les mêmes pour les quatre essais. La mise en forme de l’échantillon semble jouer un rôle faible, et son effet sera donc négligé dans cette étude.

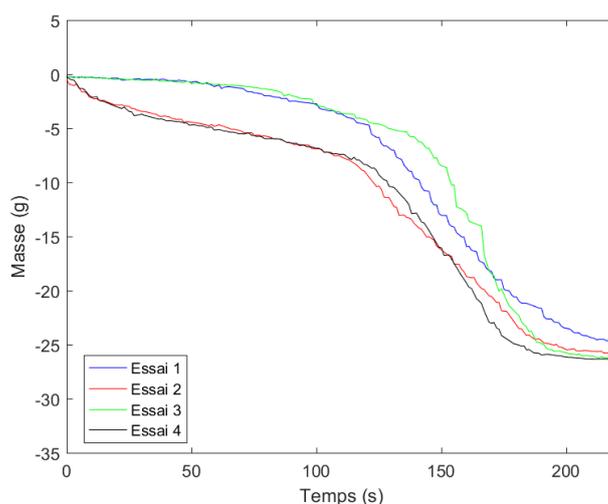


Figure 196 : 40g de néoprène à 640°C

Le Tableau 29 présente pour cinq essais la durée d’oxydation des résidus charbonneux. Si l’effet de la mise en forme peut être négligé sur les deux premières étapes, il devient prépondérant lors de l’oxydation du char. Il apparaît donc nécessaire d’améliorer la répétabilité de la mise en forme des échantillons pour étudier l’étape d’oxydation surfacique des chars.

Essai 0	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4
2h11min	2h01min	1h32min	1h56min	2h19min

Tableau 29 : Durée d’oxydation du char

5.3.3 Influence de la température

- Présentation des essais

Les essais sont menés sur DANTE avec un débit de $150\text{NL}\cdot\text{min}^{-1}$ d' O_2 et de $50\text{NL}\cdot\text{min}^{-1}$ d'air comprimé. La pression dans le four est fixée à -80mmCE . Les échantillons sont placés dans le gros creuset en céramique.

- Etape de montée en température

La Figure 197 montre le délai d'inflammation du néoprène pour différentes températures de consigne du four et pour différentes masses d'échantillon. Plus la température du four est élevée, plus la puissance reçue par le néoprène est importante et donc plus le délai d'inflammation est faible. Il n'est pas possible d'observer d'effet sensible du taux de remplissage sur le délai d'inflammation. Les différences observées entre les échantillons de différentes masses soumis à une même température sont supposées être dues à la mise en forme de l'échantillon.

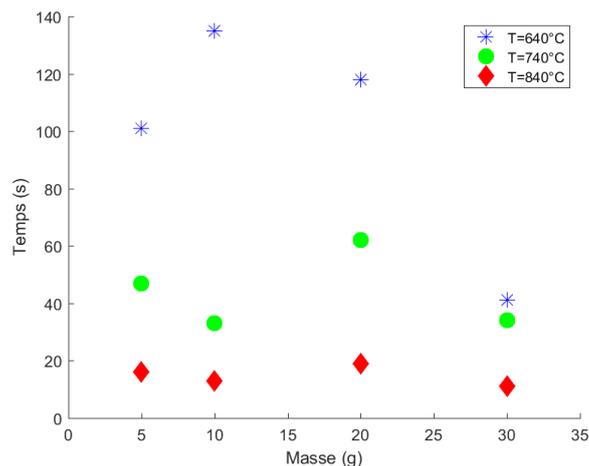


Figure 197 : Délai d'inflammation à différentes températures

- Etape de combustion

La Figure 198 présente les DTG et la température mesurée 2cm sous le creuset pour différentes températures de four et masses d'échantillon. Il est intéressant de noter que l'augmentation de la température du four au-delà de 740°C induit une diminution de la vitesse maximale de dégradation du néoprène et une diminution de la variation de la température mesurée sous le creuset (ΔT). Cet effet est d'autant plus important que la masse de néoprène est importante. Cela pourrait provenir de la diminution du délai d'inflammation. Comme le délai d'inflammation est plus court lorsque la température du four est plus élevée, le gradient thermique dans l'échantillon est plus important. De plus le gradient thermique augmente aussi avec la masse de l'échantillon. La première étape produisant majoritairement du HCl est alors plus courte pour des températures de four plus importantes (Figure 199). Il y a simultanément dans l'échantillon des zones plus froides qui

produisent du HCl (phase 1) et des zones plus chaudes qui produisent des gaz combustibles (phase 2). Ainsi durant l'ensemble de la dégradation thermique, du HCl est produit en même temps que les molécules combustibles volatiles. Cela contribue à ralentir la vitesse de dégradation du néoprène par plusieurs mécanismes :

- Inhibition de sites actifs de la combustion par le chlore,
- Consommation d'énergie pour produire du HCl qui n'apporte pas en retour de l'énergie par combustion dans la phase gazeuse,
- Echauffement dans la phase gazeuse de molécules de HCl spectatrices.

Ainsi l'augmentation du gradient thermique à l'intérieur de l'échantillon semble permettre la diminution de la vitesse maximale de dégradation du néoprène et ainsi lisser la vitesse de production de gaz.

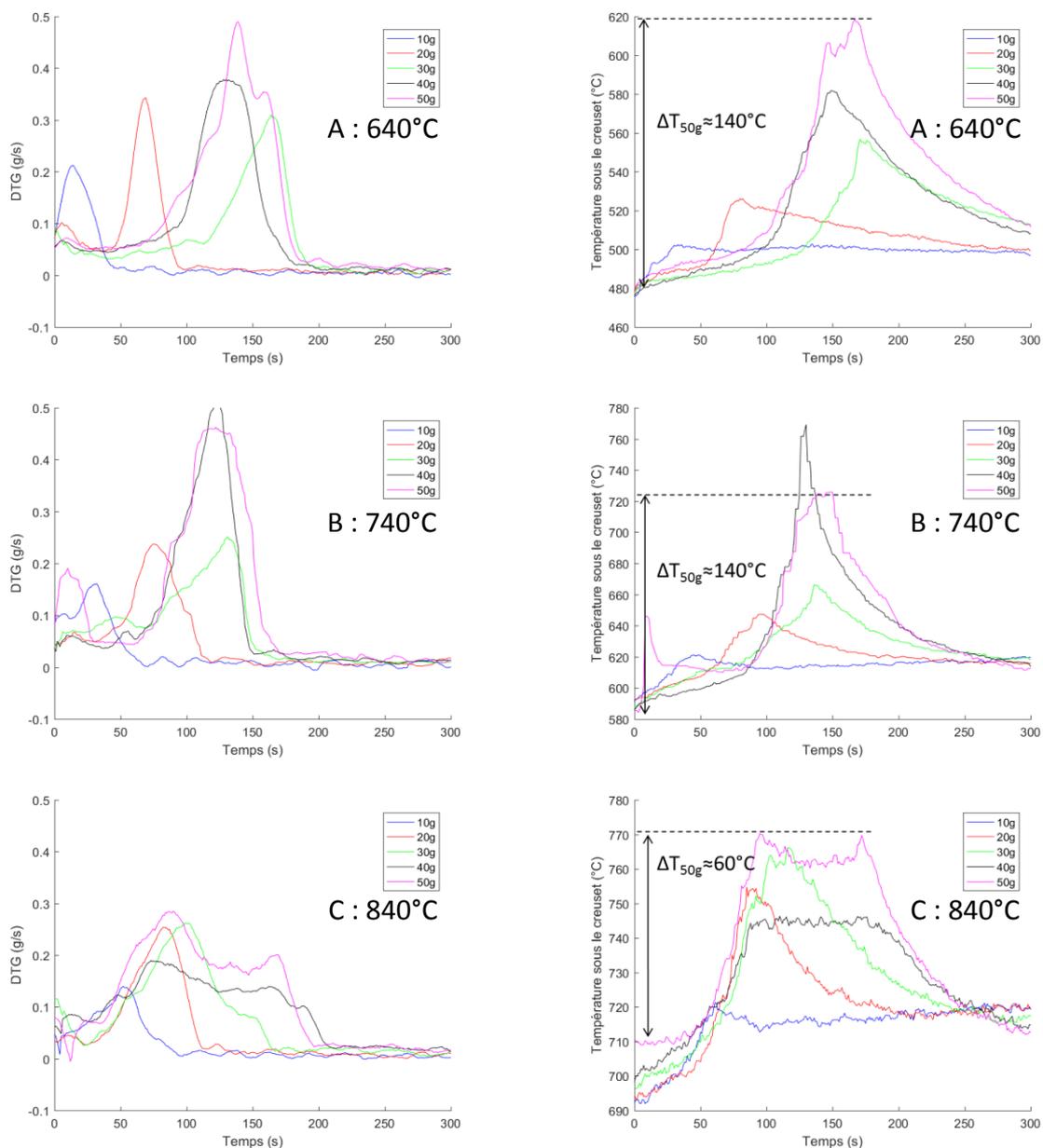


Figure 198 : DTG et température moyenne mesurée 2cm sous le creuset pour une température de four de A : 640°C – B : 740°C – C : 840°C

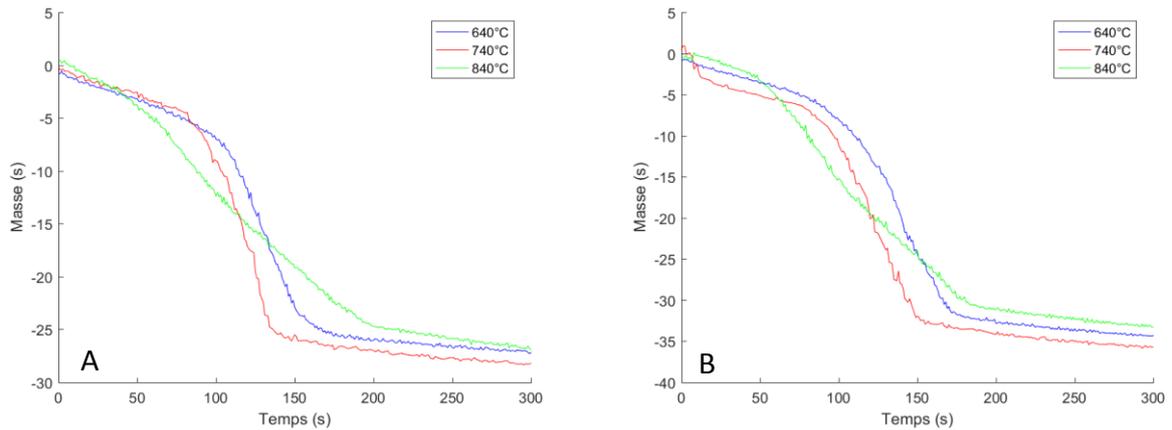


Figure 199 : Evolution de la masse de néoprène en fonction du temps pour un échantillon de A : 40g – B : 50g

5.3.4 Oxydation du char

La durée d'oxydation du char est trop importante pour être industriellement envisageable. L'étape d'oxydation du char est donc étudiée avec une attention particulière.

- Présentation des essais

Comme, cela a été décrit plus haut, la mise en forme de l'échantillon a un effet important sur cette étape. Afin de minimiser cet effet, contrairement aux essais précédents en rouleaux, le néoprène est coupé en petits morceaux (Figure 200). Cela permet d'améliorer la reproductibilité des durées d'oxydation.

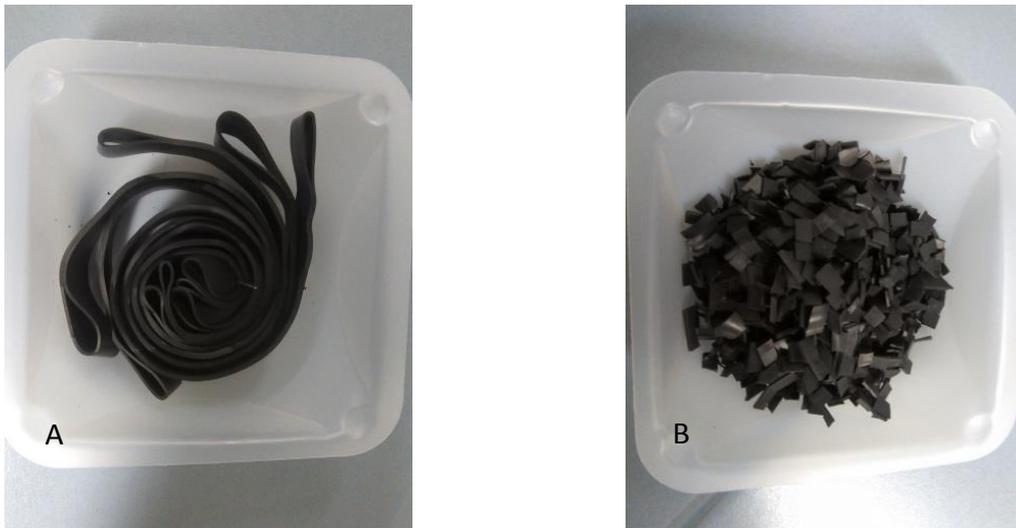


Figure 200 : Photo de l'échantillon A : gros rouleaux- B : petits morceaux

Les conditions opératoires sont les mêmes que celles présentées précédemment. Deux températures de consigne de four sont étudiées : 640°C et 840°C

- Durée d'oxydation du char

La Figure 201 montre la durée de l'oxydation du char en fonction de la masse initiale d'échantillon à deux températures différentes. La température n'a pas d'effet significatif sur la durée d'oxydation. La masse initiale de néoprène, a quant à elle un effet prépondérant. La durée d'oxydation est, en première approche, de 200s.g^{-1} d'échantillon initial.

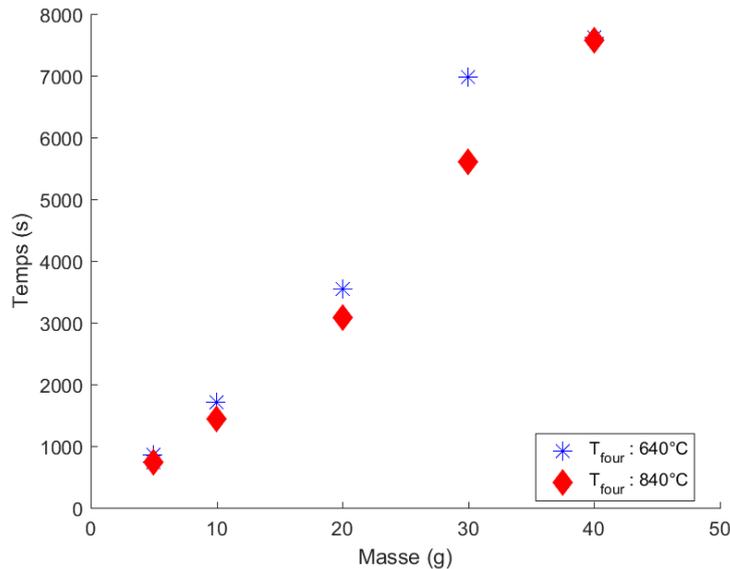


Figure 201 : Durée d'oxydation du char pour des échantillons de néoprène coupés en petits morceaux

Ces résultats laissent penser que l'oxydation des chars n'est, à ces températures, pas limitée par l'apport thermique, c'est-à-dire par la cinétique d'oxydation. La limitation proviendrait donc de l'apport d'oxygène à l'intérieur du résidu solide. En l'absence de convection, le transfert d'oxygène dans les résidus se fait par diffusion et est donc décrit par la loi de Fick (118).

$$N_{\text{DO}_2} = C_t D_{\text{mO}_2} \nabla x_{\text{O}_2} \quad (118)$$

Lorsque la concentration en oxygène dans le réacteur (C_t) est multipliée par 2, le débit d'oxygène pénétrant dans le résidu N_{DO_2} est aussi multiplié par 2, ce qui, si la limitation est diffusionnelle, permettrait de diviser par 2 la durée d'oxydation du char. Afin de confirmer l'hypothèse d'une limitation diffusionnelle, des essais ont été menés à différentes compositions de gaz de balayage à 840°C pour un échantillon de 40g. Ces essais montrent que lorsque la concentration en oxygène est divisée par deux, la durée d'oxydation du char est multipliée par deux (Tableau 30). La vitesse d'oxydation du char est donc bien limitée par la diffusion de l'oxygène dans le résidu.

fraction massique en O ₂	Durée d'oxydation des chars
80%	2h06min
40%	3h54min

Tableau 30 : Durée de l'oxydation des chars dans une atmosphère à 40% et à 80% d'oxygène lors de la dégradation thermique d'un échantillon de 40g de néoprène avec une température consigne de 840°C.

L'oxydation des chars est donc gouvernée par le transfert d'oxygène à l'intérieur des cendres. Afin de minimiser cette durée, il apparaît nécessaire, d'une part de travailler en air enrichi en oxygène ou en oxygène pur et d'autre part d'améliorer le transfert d'oxygène à l'intérieur des cendres.

5.3.5 Essai en tissu en fibres de verre

Afin d'optimiser le transfert de matière dans l'échantillon lors de l'oxydation des chars, le contenant en céramique est remplacé par un tissu en fibre de verre.

La Figure 202 présente la durée d'oxydation des chars pour des essais menés à 840°C dans un sac en fibre de verre. La comparaison de la Figure 201 avec la Figure 202 montre bien l'accélération de l'oxydation des chars lorsque le néoprène est contenu dans un tissu en fibre de verre. La durée d'oxydation est environ dix fois plus rapide avec le sac qu'avec le creuset.

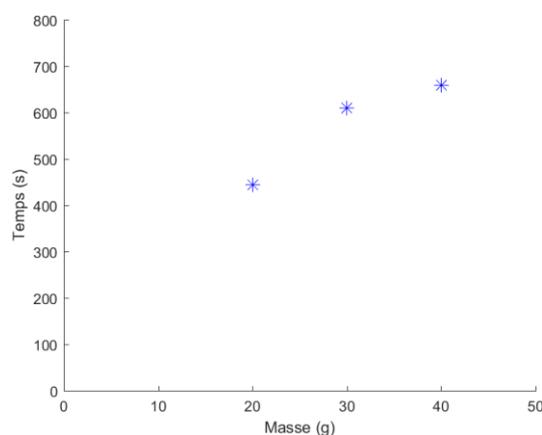


Figure 202 : Durée d'oxydation des chars contenus dans un tissu en fibre de verre à 840°C

Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer l'amélioration de l'apport d'oxygène aux composés carbonneux :

- L'augmentation de la surface d'échange entre le gaz et le résidu de pyrolyse,
- La possibilité pour le gaz de traverser le lit de particules par convection.

L'utilisation d'un tissu permet donc d'améliorer la vitesse de transfert de l'oxygène dans le char et donc l'étape d'oxydation.

5.3.6 Evolution au cours de la dégradation thermique du néoprène de la quantité de zinc présent dans l'échantillon

Le chlorure de zinc formé lors de la dégradation thermique du néoprène peut induire une corrosion importante de l'installation. Il est donc nécessaire de s'intéresser à la volatilisation de ce composé. La Figure 203 reprend pour le zinc les résultats des analyses présentés sur la Figure 195 A. Ces analyses ne permettent bien évidemment pas de déterminer sous quelle forme est le zinc. Cependant, il est possible de supposer qu'il est majoritairement sous forme de chlorure de zinc. En effet l'analyse élémentaire sur les cendres montre qu'il y a environ deux fois plus de chlore que de zinc (Tableau 31) dans les cendres.

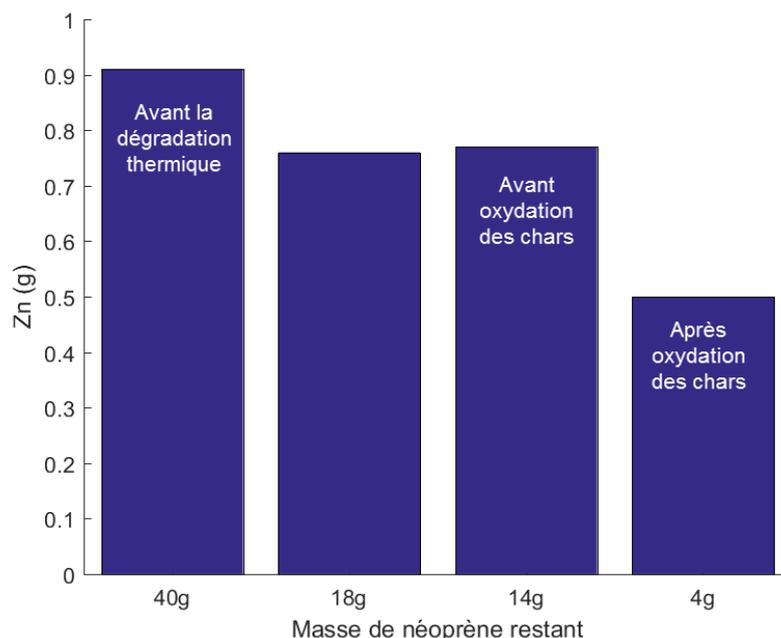


Figure 203 : Masse de zinc contenue dans l'échantillon en fonction de la masse résiduelle de néoprène lors de la combustion d'un échantillon de 40g de néoprène avec une température consigne de 640°C

Masse de néoprène	40g	18g	14g	4g
Ratio molaire Cl/Zn	21.1	5.1	3.0	1.8

Tableau 31 : Evolution du ratio molaire Cl/Zn au cours de la dégradation du néoprène

Plus de la moitié du zinc est encore présent dans l'échantillon à la fin de la dégradation thermique du PE. La volatilisation du chlorure de zinc a majoritairement lieu durant l'étape d'oxydation des chars. Cela s'explique par le fait que la température de l'échantillon est en dessous de la température de vaporisation du $ZnCl_2$ (Figure 205). La vitesse de volatilisation du $ZnCl_2$ est donc déterminée par la pression de vapeur saturante et la diffusion du chlorure de zinc gazeux en dehors des cendres. Pour les essais à plus haute température de four, la température de l'échantillon est supérieure à la température de vaporisation. Il est donc possible de supposer que le chlorure de zinc est volatilisé beaucoup plus rapidement et n'est

plus présent dans les cendres en fin d'essai. L'analyse élémentaire n'a pas été effectuée pour l'essai à 840°C. Cependant, il est possible de comparer les masses de résidus obtenues à 640°C et à 840°C (Figure 204).

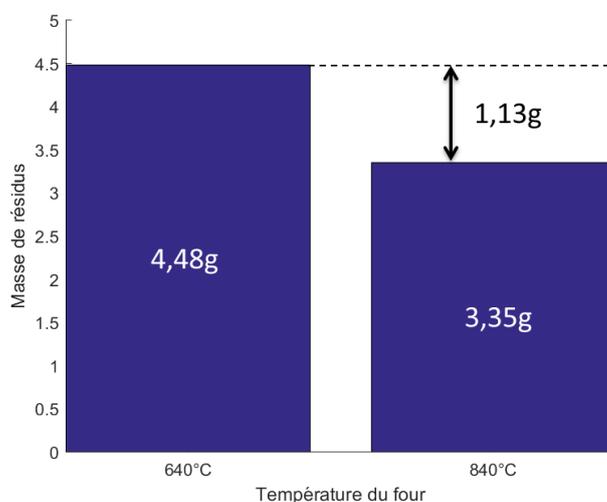


Figure 204 : Masse de résidus en fonction de la température du four

Il reste donc 1.13g de résidus en plus à 640°C qu'à 840°C. Or, les 0.50g de zinc résiduel obtenus à 640°C (Figure 204) correspondent à une masse de 1.04g de $ZnCl_2$. On peut supposer que l'écart entre les masses des résidus obtenus à 640°C et 840°C correspond à la volatilisation du $ZnCl_2$.

Comme, la réaction de pyrolyse du néoprène prend place à des températures très inférieures à la température de vaporisation du $ZnCl_2$, il est envisageable de conserver une part importante du chlorure de zinc en phase condensée. Cela peut permettre d'imaginer un traitement du chlorure de zinc après la combustion par exemple.

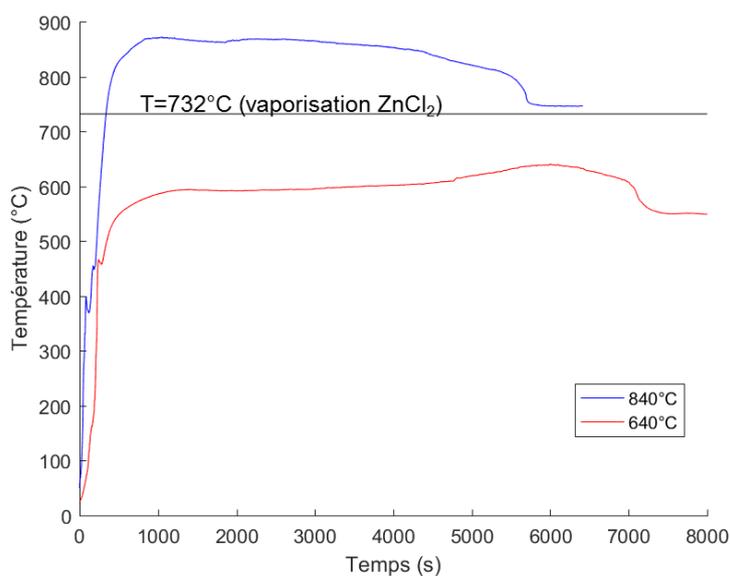


Figure 205 : Température de l'échantillon en fonction du temps lors de la dégradation thermique de 40g de néoprène à une température de four de 640°C et de 840°C

Conclusion sur la dégradation thermique du néoprène dans DANTE

Pour conclure, l'étude de la dégradation thermique du néoprène après celle du polyéthylène montre bien la différence de comportement que peuvent avoir les différents composés lors de leur dégradation thermique.

Les principales étapes de dégradation thermique du néoprène ont été déterminées :

- Production majoritaire de chlorure d'hydrogène,
- Production majoritaire de composés combustibles,
- Oxydation des chars.

Lors des deux premières étapes, l'importance de l'effet du transfert thermique à l'intérieur du néoprène sur sa vitesse de dégradation a été mise en évidence. Lors de l'oxydation des chars il a été montré que le transfert de matière et notamment celui de l'oxygène joue un rôle prépondérant.

Ainsi il est possible de citer plusieurs paramètres physico-chimiques qui devront être pris en compte lors du développement d'un modèle de dégradation thermique du néoprène :

- Le transfert thermique dans l'échantillon doit être considéré. Il est donc nécessaire de modéliser en 2D axi symétrique (ou en 3D) la phase condensée,
- Au minimum deux gaz de pyrolyse devront être utilisés : un composé chloré (HCl) et un composé combustible. L'inhibition du chlore sur les réactions de combustion pourrait être étudiée,
- Les transferts de matière dans les résidus devront être modélisés pour permettre l'étude de l'étape d'oxydation des chars.

Conclusion

Trois études distinctes ont été menées dans le chapitre 5.

Dans une première partie, le sous modèle CFD décrivant l'incinération de composé organique dans DANTE a été validé avec de l'octane. Il a été montré l'importance et la difficulté du choix de modèle de turbulence, tant dans la description de l'étape de montée en température que dans celle de la combustion. Par ailleurs, les résultats du modèle montrent que durant l'étape d'échauffement de l'octane, l'apport thermique au creuset se fait majoritairement par rayonnement, alors que lors de la combustion, la convection est plus importante.

Par ailleurs, il a été montré expérimentalement, qu'il n'y a pas de différence significative entre l'utilisation d'un contenant en céramique et d'un creuset en inox de même dimension lors de l'incinération de l'octane. Les creusets en céramique, non oxydable, seront donc utilisés dans l'étude pour simuler les fûts métalliques.

Une étude paramétrique sur la vitesse de dégradation thermique du polyéthylène a été menée. Les paramètres étudiés sont : la masse initiale d'échantillon, la température du four, la concentration en oxygène, la masse molaire du PE et le type de contenant (creuset ou sac poreux en fibre de verre). Cette étude a montré l'importance de la position de la flamme et des transferts thermiques dans l'échantillon sur la vitesse de dégradation. Le modèle globale CFD prenant en considération les transferts thermiques dans le PE permet de représenter qualitativement les profils de perte de masses en fonction du temps.

La dégradation est guidée par trois mécanismes différents. Dans un premier temps, elle est limitée par les transferts thermiques dans le PE, puis dans un second temps par la cinétique chimique de pyrolyse et enfin par la puissance reçue par l'échantillon.

L'étude menée expérimentalement sur DANTE avec du néoprène a permis de montrer la différence de comportement entre le polychloroprène et le polyéthylène lors de leur dégradation thermique. Le néoprène se décompose en trois étapes successives. La première étape correspond majoritairement à la deshydrochlorination, la deuxième à la dégradation de la chaîne carbonée et la troisième à l'oxydation du char contenu dans les résidus. L'étape d'oxydation du char est longue et peut être industriellement pénalisante. Aux températures d'études ($600^{\circ}\text{C} < T < 850^{\circ}\text{C}$), l'étape d'oxydation des chars est limitée par l'apport d'oxygène dans les résidus. Afin d'accélérer cette étape il convient donc d'améliorer le transfert d'oxygène dans les résidus solides. L'utilisation d'un contenant poreux peut être une solution intéressante.

CONCLUSION

L'étude présentée dans ce document, s'inscrit dans le cadre du projet PIVIC : un procédé d'incinération vitrification de déchets contenant des métaux et des composés organiques contaminés par de l'uranium et du plutonium. La première étape de ce procédé consiste en l'élimination par incinération de la part organique constituée d'un mélange de polymères. Le procédé d'incinération étant de type batch, la vitesse de dégradation des organiques est susceptible de varier dans le temps. L'objectif du travail présenté dans ce document est de comprendre les mécanismes qui influent sur la vitesse de dégradation afin de pouvoir contrôler la vitesse de production de gaz brûlé et ainsi de limiter la taille des installations responsables du traitement des gaz.

Dans l'étape d'incinération du procédé PIVIC, le déchet est suspendu dans un four chauffé par une torche à plasma. Afin d'être maintenu mécaniquement il doit être placé dans un contenant qui peut être par exemple le fût primaire. Dans une étude précédant le travail présenté dans ce document, il a été montré qualitativement que le choix du type de contenant maintenant le déchet lors de son incinération a un effet significatif sur la vitesse de dégradation des polymères. Le contenant choisi de manière appropriée peut donc permettre de limiter le débit de gaz produit lors de l'incinération et donc de diminuer la taille des équipements.

La composition en polymère des déchets que devra traiter PIVIC est variée. Afin de mener à bien l'étude de leur dégradation thermique il convient de sélectionner des composés représentatifs. Le polyéthylène et le néoprène ont été choisis car ils sont présents en quantité importante dans les colis de déchet et présentent des comportements très différents et représentatifs des autres matériaux. Le polyéthylène qui devient un liquide visqueux durant sa dégradation thermique n'est composé que de carbone et d'hydrogène et a une chaleur de combustion élevée. De plus, il est généralement mis en forme avec une faible quantité d'additifs ce qui explique pourquoi il ne produit pas ou peu de résidus solides. Le néoprène (nom commercial du polychloroprène) est quant à lui composé d'une part importante de chlore, ce qui limite sa chaleur de combustion. Par ailleurs le polychloroprène qui garde sa forme durant sa dégradation, se décompose en formant une quantité importante de résidus carbonés appelés chars. Enfin, il est le plus souvent mis en forme avec une importante quantité d'additifs ce qui peut jouer un rôle non négligeable sur l'étape de combustion comme sur celle d'oxydation du char.

Afin de mener à bien cette étude une macro-thermobalance permettant de travailler avec des échantillons de plusieurs dizaines de gramme a été développée en respectant la géométrie globale de PIVIC où le déchet est suspendu dans un flux gazeux descendant. La mesure de masse en fonction du temps permet une détermination simple de la vitesse de dégradation du polymère. L'utilisation d'échantillons de masse importante permet la prise en compte des phénomènes de transferts de matière et thermiques qui apparaîtront dans le procédé.

La mise au point de cet équipement qui a nécessité de corriger des erreurs liées aux variations de température dans l'environnement proche du peson et aux forces visqueuses s'exerçant sur la canne de maintien permet aujourd'hui de disposer d'un équipement d'une bonne précision pour l'étude de la dégradation thermique des polymères.

La dégradation thermique du polyéthylène est le principal sujet d'étude présenté dans ce document puisqu'il a permis dans un premier temps la mise au point de l'outil expérimental (la macro-thermobalance), dans un second temps, d'acquérir des premières données relatives à sa dégradation dans un creuset pouvant être représentatif d'un fût et dans un troisième temps l'initiation d'un processus de modélisation ayant conduit à proposer deux modèles permettant de calculer la vitesse de perte de masse du polyéthylène dans un mode transitoire. Ils ont permis d'initier un programme de simulation des couplages existant entre phase condensée et gazeuse. La pyrolyse endothermique produit le gaz combustible et la combustion apporte l'énergie nécessaire aux réactions de pyrolyse. La vitesse de dégradation ne peut donc pas être calculée simplement et dépend de la géométrie du réacteur, des conditions opératoires et du polymère étudié. L'utilisation d'un modèle CFD (computational Fluid Dynamic) pour le gaz et la phase condensée semble indispensable à la prédiction de la vitesse de dégradation.

Le premier modèle est composé de deux sous-modèles décrivant la phase gazeuse par CFD et la phase condensée par un modèle « OD » considérant la température du polyéthylène homogène. Le deuxième, qui modélise la phase gazeuse et condensée par CFD, tient compte des transferts thermiques dans le polyéthylène. Ce deuxième modèle permet de mieux décrire les profils de vitesse de pertes de masses obtenus expérimentalement. Dans un premier temps, ces modèles permettent d'apporter une aide à l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus avec la macro-thermobalance. Ils pourront, suite au travail présenté dans ce document, être adaptés à la géométrie de PIVIC fort de leur validation réalisée grâce aux mesures expérimentales.

Il ressort, à travers ces résultats expérimentaux et de modélisation obtenus pour le polyéthylène, que le taux de remplissage du creuset représentatif d'un fût a une influence majeure sur le processus de dégradation puisqu'il conditionne directement le positionnement de la flamme au-dessus et/ou autour de la masse à traiter ce qui a une incidence sensible sur la vitesse de dégradation du polymère. Les transferts thermiques à l'intérieur du PE sont aussi susceptibles d'avoir un effet significatif sur sa vitesse de dégradation thermique. A faible température et lorsque la masse molaire du PE est élevée sa viscosité est très importante. Les transferts thermiques se font alors uniquement par conduction. Avec l'augmentation de la température et la diminution de la masse molaire moyenne, la viscosité diminue et le polyéthylène devient plus fluide. La convection naturelle permet alors une meilleure homogénéisation thermique de la masse organique et ainsi une accélération de sa vitesse de dégradation.

Cet ensemble réalisé sur le polyéthylène a mené naturellement à poursuivre des études comparatives avec le néoprène dont le comportement en température est sensiblement différent du comportement du premier. Sa dégradation prend place en trois étapes successives : la deshydrochlorination, la dégradation de la chaîne carbonée et l'oxydation des chars. En fonction des conditions opératoires et du gradient thermique dans l'échantillon, les

deux premières étapes peuvent être plus ou moins simultanées alors que l'étape d'oxydation des chars, très lente, peut représenter une contrainte industrielle et a donc été étudiée avec une attention particulière. Il est apparu qu'au-dessus de 600°C la température n'a pas d'effet significatif sur la vitesse d'oxydation du résidu carboné indiquant qu'elle n'est pas limitée par la cinétique chimique d'oxydation mais par l'apport d'oxygène. Rien ne sert alors d'augmenter la température de traitement quand l'effort à apporter se situe sur la manière d'optimiser la quantité de gaz comburant à apporter au cœur de la masse à traiter. L'augmentation du pourcentage d'oxygène dans le gaz permet une accélération notable du processus mais ne pourra être augmentée, à pression atmosphérique, à une pression partielle supérieure à la pression de traitement.

Si les expérimentations ont été essentiellement menées dans un creuset représentatif d'un fût primaire, le procédé PIVIC envisage la possibilité d'utiliser d'autres contenants dans lequel les déchets seront à reconditionner. C'est ainsi que la fibre de verre ayant une porosité permettant une meilleure diffusion des gaz a été envisagée. Les études menées sur ces deux contenants ont confirmé qu'ils conditionnent la localisation de la flamme plus ou moins loin du déchet en modifiant ainsi la fraction de puissance reçue par l'échantillon et donc le débit de production de gaz de pyrolyse. Dans le cas du creuset et comme cela a déjà été vu, c'est le taux de remplissage qui détermine la localisation de la flamme. Lorsque le creuset est peu rempli, le mélange entre le gaz combustible et l'oxygène se fait plus loin de l'échantillon au niveau du haut du creuset, le flux thermique reçu par le polymère est alors faible. Lorsque le creuset est plus rempli, la puissance apportée par la combustion au déchet est plus importante car la flamme est plus proche de l'échantillon en « léchant » les parois latérales du creuset. L'effet est d'autant plus sensible que le déchet est majoritairement chauffé par la chaleur issue de la combustion et non par une source externe. Dans le cas où le polymère est contenu dans un sac en fibre de verre, le gaz de pyrolyse peut sortir par toutes les faces du sac au même titre que les gaz comburant peuvent pénétrer dans la masse à traiter par la totalité de sa surface. Il n'y a donc peu d'effet du taux de remplissage sur la vitesse de dégradation. Il apparaît donc que la nature du contenant aura un effet décisif sur les modes et les temps de traitement et qu'il devra être adapté afin de satisfaire au mieux les besoins en terme de capacité industrielle.

Les considérations et conclusions évoquées ci-dessus ne peuvent se restreindre aux études limitées à deux composants essentiels des déchets à traiter et c'est pourquoi le développement du procédé PIVIC et la maîtrise de sa phase d'incinération doivent passer par une extension des expérimentations aux autres composés tels que le polychlorure de vinyle, le polyuréthane, l'hypalon ou le polyester. Il est essentiel, dans les deux contenants envisagés, de pouvoir considérer les effets de couplage entre ces divers polymères pour pouvoir apprécier au mieux la cinétique globale de leur dégradation. Des études sont donc à engager sur des systèmes unitaires, binaires ou plus complexes pour aller peu à peu vers des systèmes aux compositions variables, caractéristiques des déchets PIVIC. L'intégration des données acquises dans le modèle en cours d'élaboration devrait permettre d'enrichir l'outil de simulation qui permettra d'une part d'orienter les choix technologiques à mettre en œuvre pour amener les charges complexes au cœur de la zone de traitement et d'autre part d'optimiser les paramètres de pilotage. Dans le cas du traitement d'une charge riche en carbone et en chlore, il paraît par exemple nécessaire de pouvoir recueillir des données

relatives à l'émission de chlore Cl_2 qui aura une incidence sensible sur les processus de combustion et qui devront être intégrés dans cet outil de modélisation en cours de développement. Dans le cas du traitement de charges intumescents aux comportements similaires à celui du néoprène, peut-être serait-il aussi intéressant d'envisager l'emploi de catalyseurs d'oxydation afin d'accélérer la combustion du char.

Enfin, l'étude sur le contenant devra être poursuivie de manière parallèle à l'étude de la chimie de la combustion des systèmes complexe puisque le premier conditionne directement la seconde. Si le fût métallique est choisi, il sera indispensable de trouver des solutions afin d'apporter l'oxygène nécessaire à l'oxydation. Il peut notamment être imaginé de poinçonner le fût, ou d'introduire de l'oxygène à l'aide du dispositif de soutien de la charge dans le four de traitement. Si le tissu est choisi, il sera nécessaire d'étudier plus en détail sa résistance chimique et mécanique en température afin de s'assurer qu'il soit capable de contenir le déchet durant toute la durée de l'incinération. Dans les deux cas, le choix du matériau sera capital puisque ce dernier ne devra pas interagir de manière négative avec les composés organiques, minéraux ou métalliques constitutifs des charges variables à traiter.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A. Quintas, «Etude de la structure et du comportement en cristallisation d'un verre nucléaire d'aluminoborosilicate de terre rare,» Thèse, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), 2007, pp. 4-27.
- [2] M. Murata, M. Osada, M. Takahashi, S.i Tagashira, «Plasma melting and decomposing technology for traiting PCB-contaminated wastes,» *Nippon steel technical report*, pp. 30-34, 2005.
- [3] M. Takahashi, «Municipal solid waste and persistent organic pollutants treatment systems,» *Kobelco technology review*, pp. 63-67, 2007.
- [4] G. Antonini, «Traitements thermiques des déchets - Procédés et technologies associées,» *Techniques de l'ingénieur*, pp. G 2051-1 G 2051-18, 2005.
- [5] P. Fauchais, «Plasmas thermiques : aspects fondamentaux,» *Technique de l'ingénieur*, pp. D 2810-1 D 2810-18, 2005.
- [6] P. Fauchais, «Plasmas thermiques : production,» *Technique de l'ingénieur*, pp. D 2820v2-1 D 2820-14, 2007.
- [7] C. Girold, «Incinération/vitrification de déchets radioactifs et combustion de gaz de pyrolyse en plasma d'arc,» Thèse, CEA, ISSN 0429-3460, 1997.
- [8] G. Develey, «Chauffage par induction électromagnétique,» *Techniques de l'ingénieur*, 2000.
- [9] G. Develey, «Chauffage par induction électromagnétique: principes,» *Techniques de l'ingénieur*, vol. 5, p. 935, 2000.
- [10] W. R. Niessen, *Combustion and incineration processes* Third edition, Marcel Dekker, Inc, 2002.
- [11] D. Schweich, *Génie de la réaction chimique*, TEC & DOC, 2001.
- [12] M. Mabrouk, «Contribution au développement d'un procédé d'incinération de déchets organiques liquides par plasma d'arc immergé,» Thèse, 2012.
- [13] S. Ramakrishan, R.T. Deam, «PLASCON technology for waste management,» *11th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC)*, 1993.
- [14] L. Lemont, C. Lafon, J.-M. Baronnet et N. Boudesocque, «Method and device for treating wastes by means of injection into an immersed plasma». Brevet 9376334, 2010.
- [15] J.-M. Baronnet, F. Lemont, M. Mabrouk et M. Marchand, «Arrangement for the outlet nozzle of a submerged plasma torch dedicated to waste treatment». Brevet 20170059156, 2015.
- [16] F. Lemont, M. Marchand, M. Mabrouk, D. Milelli, J.-M. Baronnet, «ELIPSE: An Innovative Technology for the Treatment of Radioactive Organic Liquids,» *Nuclear Technology*, vol. 198, n° 1, pp. 53-63, 2017.
- [17] M. P. Schlienger, «Apparatus and method for high temperature disposal of hazardous

- waste materials». Brevet US4770109A, 13 septembre 1988.
- [18] M. P. Schlienger, «Apparatus for high temperature disposal of hazardous waste materials». Brevet US5136137A, 04 aout 1992.
- [19] M.W. Shuey, .P. Ottmer, «LLW Processing and Operational Experience using a Plasma ARC Centrifugal Treatment (PACTTM) System,» *Waste Management 2006 Symposium*, 2006.
- [20] [En ligne]. Available: <https://clu-in.org/products/site/complete/democomp/retech.htm>. [Accès le 01 06 2018].
- [21] P. Tsantrizos, T. Alexakis, M. Drouet, P. Manoliadis, E. Rademacher, J. Timothy et J. Rivers, «Lightweight compact waste treatment furnace». US Brevet 6152050, 28 octobre 2000.
- [22] J. Batdorf, J. Dalton, R. Geimer, R. Gillins, M. Larsen, G. Leatherman, S. Poling et W. Wolfe, «Method and system for high-temperature waste treatment». US Brevet 6355904B1, 12 mars 2002.
- [23] US Department of Energy, «Plasma hearth process,» 1998.
- [24] H.F. McFarlane, K.M. Goff, F.S. Felicione, C.C. Dwight, D.B. Barber, «Hot Demonstrations of Nuclear-Waste Processing Technologies,» *Journal of Minerals, Metals & Materials Society*, vol. 49, n° 7, pp. 14-21, 1997.
- [25] F. Lemont, S. Hugues, E. Meillot, «The plasma technology : one way to improve the nuclear wastes processing,» *High tmperature materials and processes*, vol. 27, n° 5, pp. 375-382, 2008.
- [26] P. Charvin, «Bilan des essais de combustion préalable à un dimensionnement du haut de la maquette PIVIC,» DTCD/SCDV/NT2013.02 Indice A, 2013.
- [27] C. Vovelle, J.-L. Delfau, «Combustion des plastiques,» *Techniques de l'ingénieur*, 1997.
- [28] J-C. Guibet, «Les carburants et la combustion,» *Techniques de l'ingénieur*, 2000.
- [29] R.J.H Klein-Douwel, A.J. Donkerbroek, A.P. van Vliet, M.D.Boot, L.M.T. Somers, R.S.G. Baert, N.J. Dam, J.J. Ter Meulen, «Soot and chemiluminescence in diesel combustion of bio-derived, oxygenated and reference fuels,» *Proceeding of the Combustion Institute*, vol. 32, n° 2, pp. 2817-2825, 2009.
- [30] H-W. Huang, Y. Zhang, «Flame colour characterization in the visible and infrared spectrum using a digital camera and image processing,» *Measurement Science and Technology*, vol. 19, n° 8, 2008.
- [31] H. W. Huang, Y. Zhang, «Dynamic application of digital image and colour processing in charcterizing flame radiation features,» *Measurement Science and technology*, vol. 21, n° 8, 2010.
- [32] M.G. de Giorgi, A. Sciolti, S. Campilongo, A. Ficarella, «Image processing for the characterization of flame stability in a non-premixed liquid fuel burner near lean blowout,» *Aerospace Science and Technology*, vol. 49, pp. 41-51, 2016.
- [33] S. Kondo, K. Takizawa, A. Takahashi, K. Tokuhashi, «On the temperature dependence of flammability limits of gases,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 187, n° 1-3, pp. 585-590, 2011.

- [34] A.Z. Mendiburu, J.A. de Carvalho Jr., C.R Coronado, J.J. Roberts, «Flammability limits temperature dependence of pure compounds in air at atmospheric pressure,» *Energy*, vol. 118, pp. 414-424, 2017.
- [35] A. Lallemand, «Energétique de la combustion-Aspects fondamentaux,» *Technique de l'ingénieur*, 2013.
- [36] E. Esposito, «Combustion-Inflammation spontanée,» *Technique de l'ingénieur*, 1992.
- [37] J-M. Petit, J-L. Poyard, «Les mélanges explosifs Partie 1 : gaz et vapeurs,» INRS.
- [38] A.P Mouritz, A.G Gibson, *Fire properties of polymer composite materials*, Springer.
- [39] H. Carslaw, J. Jaeger, *Conduction of heat in Solids*, 1959.
- [40] V. Dias, J. Vandooren, «Chimie de la combustion-Flammes à bases d'hydrocarbures,» *Techniques de l'ingénieur*, 2004.
- [41] C. Penu, «Polyéthylène haute densité PE-HD,» *Techniques de l'ingénieur*, 2011.
- [42] P.Marechal, «Polyéthylène basse densité PE-BD et PE-BDL,» *Téchnique de l'ingenieur*, 2011.
- [43] B. Le Neindre, P. Cancouet, «Equations d'état des polymères,» *Téchniques de l'ingénieur*, 2009.
- [44] U. Gaur, B. Wunerlich, «Heat capacity and other thermodynamic properties of linear macromolecules. II. Polyethylene,» *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 10, n° 1, pp. 119-152, 1981.
- [45] T.R. Fuller, A.L. Fricke, «Thermal Conductivity of Polymer Melts,» *Journal of applied polymer science*, vol. 17, n° 5, pp. 1597-1605, 1971.
- [46] J.C. Ramsey, A.L. Fricke, J.A. Caskey, «Thermal Conductivity of Polymer Melts,» *Journal of applied polymer science*, vol. 15, n° 7, pp. 1729-1736, 1973.
- [47] T. Osswald, J.P Hernandez-Ortiz, «Chapter 2:Processing Properties,» chez *Polymer Processing Modeling and Simulation*.
- [48] D. Huang, S.L.Simon, G.B. McKenna, «Chain length depednace of the thermodynamic properties of linear and cyclic alkanes and polymers,» *The journal of chemical physics*, vol. 122, n° 8, 2005.
- [49] D.W. Van Krevelen, chez *Properties of polymers*, 1990.
- [50] J.H. Dymond, H.A. Oye, «Viscosity of selected liquid n-alkanes,» *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 23, n° 1, pp. 41-53, 1994.
- [51] R.A. Mendelson, «Polyethylene melt viscosity: shear rate-Temperature superposition,» *Transactions of the society of rheology*, vol. 9, n° 1, pp. 53-63, 1965.
- [52] P. M. Wood-Adams, J.M. Dealy, A. Willem deGroot, O. D. Redwine, «Effect of molecular structure on the linear viscoelastic behavior of polyethylene,» *American chemical society*, vol. 33, n° 20, pp. 7489-7499, 2000.
- [53] H.M. Laun, «Description of the non-linear shear behaviour of a low density polyethylene melt by means of an experimentally determined strain dependent memory function,»

- Rheologica acta*, vol. 17, n° 1, pp. 1-15, 1978.
- [54] M.del Remedio Hernández, A.N. Garcia, A. Marcilla, «Catalytic flash pyrolysis of HDPE in a fluidized bed reactor for recovery of fuel-like hydrocarbons,» *Journal of analytical and applied pyrolysis*, vol. 78, n° 2, pp. 272-281, 2007.
- [55] F.J Mastral, E. Esperanza, C. Berrueco, M. Juste, J. Ceamanos, «Fluidized bed thermal degradation products of HDPE in an inert atmosphere and in air-nitrogen mixture,» *Journal of analytical and applied pyrolysis*, vol. 70, n° 1, pp. 1-17, 2003.
- [56] A. Mangeot, «Etude expérimentale et développement numérique d'une modélisation des phénomènes physicochimiques dans un propulseur hybride spatiale,» Thèse, 2012.
- [57] J.A . Onwudili, N. Insura, P.T. William, «Composition of products from the pyrolysis of polyethylene and polystyrene in a closed batch reactor: Effects of temperature and residence time,» *Journal of analytical and applied pyrolysis*, vol. 86, n° 2, pp. 293-303, 2009.
- [58] M.del Remedio Hernández, A.N. Garcia, A. Marcilla, «Study of the gases obtained in thermal and catalytic flash pyrolysis of HDPE in a fluidized bed reactor,» *Journal of analytical and applied pyrolysis*, vol. 73, n° 2, pp. 314-322, 2005.
- [59] T. Faravelli, G. Bozzano, C.Scassa, M. Perego, S. Fabini, E. Ranzi, M. Dente, «Gas product distribution from polyethylene pyrolysis,» *journal of analytical and applied pyrolysis*, vol. 52, n° 1, pp. 87-103, 1999.
- [60] H. Bockhorn, A. Hornung, U. Hornung, D. Schawaller, «Kinetic study on the thermal degradation of polypropylene and polyethylene,» *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 48, n° 2, pp. 93-109, 1999.
- [61] R.W.J. Westerhout, J. Waanders, J.A.m. Kuipers, W.P.M. van Swaaij, «Kinetics of the Low-Temperature Pyrolysis of Polyethene, Polypropene and Polystyrene Modeling, Experimental Determination, and Comparison with Literature Models and Data,» *Ind. Eng. Res*, vol. 36, n° 6, pp. 1955-1964, 1997.
- [62] J.W. Park, S.C. Oh, H.P. Lee, H.T. Kim, K.O. Yoo, «A kinetic analysis of thermal degradation of polymers using a dynamic method,» *Polymer degradation and stability*, vol. 67, n° 3, pp. 535-540, 2000.
- [63] J. Ceamanos, J.F. Mastral, A. Millera, M.R. Aldea, «Kinetics of pyrolysis of high density polyethylene. Comparison of isothermal and dynamic experiments,» *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 65, n° 2, pp. 93-110, 2002.
- [64] G. Elordi, G. Lopez, M. Olazar, R. Aguado, J. Bilbao, «Product distribution modelling in the thermal pyrolysis of high density polyethylene,» *journal of hazardous materials*, vol. 144, n° 3, pp. 708-714, 2007.
- [65] E. Ranzi, M. Dente, T. Faravelli, G. Bozzano, S.Fabini, R.Nava, V. Cozzani, L. Tagnotti, «Kinetic modeling of polyethylene and polypropylene thermal degradation,» *journal of analytical and applied pyrolysis*, vol. 40, pp. 305-319, 1997.
- [66] S.I. Stoliarov, R.N. Walters, «Determination of the heats of gasification of polymers using differential scanning calorimetry,» *polymer degradation and stability*, vol. 93, n° 2, pp. 422-427, 2008.

- [67] P.L. Spitstone, W.H. Johnson, «The enthalpies of combustion and formation of linear polyethylene,» *Journal of research of the national bureau of standards*, 1974.
- [68] J-L. Locatelli, «Polychloroprène,» *Technique de l'ingénieur*, 2018.
- [69] J.M. Brignon, E. Martinez, «Chloroprene,» *INERIS*, 2006.
- [70] J. Brossas, «Retardateurs de flammes,» *Technique de l'ingénieur*, 1999.
- [71] C.A. Naudin, C. Clozza, «Charges,» *Techniques de l'ingénieur*, 1987.
- [72] B. Likozar, M. Krajnc, «A study of heat transfer during molding of elastomers,» *chemical engineering science*, vol. 63, n° 12, pp. 3181-3192, 2008.
- [73] T. Bhowmick, S. Pattanayak, «Thermal conductivity, heat capacity and diffusivity of rubbers from 60 to 300K,» *Cryogenics*, vol. 30, n° 2, pp. 116-121, 1990.
- [74] D.L. Gardner, I.C. McNeill, «The thermal degradation of polychloroprene - II Study of the products of degradation,» *European Polymer Journal*, vol. 7, n° 6, pp. 593-602, 1971.
- [75] W. Kaminsky, C. Mennerich, J.T. Andersson, S. Götting, «pyrolysis of polychloroprene rubber in a fluidised-bed reactor product composition with focus on chlorinated aromatic compounds,» *Polymer degradation and stability*, vol. 71, n° 1, pp. 39-51, 2000.
- [76] C.M. Dick, J.J. Liggat, C.E. Snape, «Solid state ¹³C NMR study of the char forming process in polychloroprene,» *polymer degradation and stability*, vol. 74, n° 3, pp. 397-405, 2001.
- [77] D.L. Gardner, I.C. McNeill, «The thermal degradation of polychloroprene-III Degradation of polychloroprene/Poly(methyl metacrylate) mixtures,» *European polymer journal*, vol. 7, n° 6, pp. 603-612, 1971.
- [78] T. Kameda, Y. Watanabe, G. Grause, T. Yoshioka, «Dehydrochlorination behavior of polychloroprene during thermal degradation,» *Thermochimica Acta*, vol. 476, n° 1-2, pp. 28-32, 2008.
- [79] J.A. Caballero, J.A. Conesa, I. Martin-Gullon, R. Font, «Kinetic study of the pyrolysis of neoprene,» *Journal of analytical and applied pyrolysis*, vol. 74, n° 1-2, pp. 231-237, 2005.
- [80] Y. Soudais, C. Serbanescu, F. Lemont, J-C. Poussin, G. Soare, G. Bozga, «Kinetic Modeling of the Polychloroprene Pyrolysis Under Nitrogen Atmosphere,» *Waste Biomass Valor*, vol. 2, n° 1, pp. 65-76, 2011.
- [81] I. Aracil, R. Font, J.A. Conesa, A. Fullana, «TG-MS analysis of the thermo-oxidative decomposition of polychloroprene,» *Journal of Analytical and applied pyrolysis*, vol. 79, n° 1-2, pp. 327-336, 2007.
- [82] T. Kleps, D. Jaroszynska, M. Piaskiewicz, «Investigation of the influence of zinc oxide on thermal degradation of polychloroprene,» *Journal of thermal analysis*, vol. 63, n° 3, pp. 1213-1221, 1990.
- [83] T. Kleps, M. Piaskiewicz, «Investigation of the influence of metal oxides on the thermal degradation of chlorine-containing polymers by thermogravimetry,» *Journal of thermal analysis*, vol. 32, n° 6, pp. 1785-1789, 1987.
- [84] A. Berthereau, E. Dallies, «Fibres de verre de renforcement,» *Techniques de l'ingénieur*, 2008.

- [85] E. Wirth, F. Guitteny, C. Mathonat, «Thermogravimétrie,» *Techniques de l'ingénieur*, 2014.
- [86] R. Bilbao, M.L. Salvador, J.F. Mastral, J. Arauzo, «Thermal decomposition of powdery lignocellulosic Biomass. solid weight loss and thermerature profiles,» *Advances in Thermochemical Biomass Conversion*, pp. 874-886, 1993.
- [87] A. Kettrup, G. Matuschek, H. Utschick, C. Namendorf, G. Bräeu, «A macro STA-system for environmental samples,» *Thermochimica Acta*, vol. 295, n° 1-2, pp. 119-131, 1997.
- [88] F. Marias, S. Delage Santacreu, «Modelling of pyrolysis in high capacity thermo balance,» *The canadian journal of chemical engineering*, vol. 93, n° 2, pp. 261-275, 2014.
- [89] A. Meng, S. Chen, Y. Long, H. Zhou, Y. Zhang, Q. Li, «Pyrolysis and gasification of typical components in watses with macro-TGA,» *Watse Management*, vol. 46, pp. 247-256, 2015.
- [90] R.A. Khalil, E. Mézaros, M.G. Gronli, G. Varhegyi, I. Mohai, B. Marosvölgyi, J.E. Hustad, «Thermal analysis of energy crops Part I: The applicability of a macro-thermobalance for biomass studies,» *Journal of analytical and applied pyrolysis*, vol. 81, n° 1, pp. 52-59, 2008.
- [91] M. Becidan, Ø. Skreiberg, J.E. Hustad, «Products distribution and gas release in pyrolysis of thermally thick biomass residues samples,» *Journal of analytical and applied pyrolysis*, vol. 78, n° 1, pp. 207-213, 2007.
- [92] G. Matuschek, H. Utschick, Ch. Namendorf, G. Bräuer, A. Kettrup, «Simultane thermische analyse an grossen proben,» *Journal of thermal Analysis*, vol. 47, n° 2, pp. 623-632, 1996.
- [93] H. Zhou, Y. Long, A. Meng, S. Chen, Q. Li, Y. Zhang, «A novel method for kinetics analysis of pyrolysis of hemicellulose, cellulose, and lignin in TGA and macro-TGA,» *Royal Society of Chemistry Advances*, vol. 34, n° 5, pp. 26509-26516, 2015.
- [94] B. Acharya, R.R. Pradhan, A. Dutta, «Qualitative and kinetic analysis of torrefaction of lignocellulosic biomass using DSC-TGA-FTIR,» *Energy*, vol. 3, n° 4, pp. 760-773, 2015.
- [95] F. Mermoud, S. Salvador, L. Van de Steene, F. Golfier, «Influence of the pyrolysis heating rate on the stream gasification rate of large wood char particles,» *Fuel*, vol. 85, n° 10-11, pp. 1473-1482, 2006.
- [96] K. Kwiatkowski, K. Bajer, A. Celinska, M. Dudynski, J. Korotko, M. Sosnowka, «Pyrolysis and gasification of a thermally thick wood particle - Effect of fragmentation,» *Fuel*, vol. 132, pp. 125-134, 2014.
- [97] R. Bilbao, M. Benita Murillo, A. Millera, «Thermal decomposition of lignocellulosic materials: comparison of the results obtaines in different experimental systems,» *Thermochimica Acta*, vol. 190, n° 2, pp. 163-173, 1991.
- [98] F. Mermoud, F. Golfier, S. Salvador, L. Van de Steene, J.L. Dirion, «Experimental and numerical study of stream gasification of a single charcoal particle,» *Combustion and flame*, vol. 145, n° 1-2, pp. 59-79, 2006.
- [99] C. Di Blasi, G. Signorelli, C. Di Russo, G. Rea, «Product Distribution from pyrolysis of wood and agricultural residues,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 38, n° 6, pp. 2216-2224, 1999.
- [100] A. Skreiberg, Ø. Skreiberg, J. Sandquist, L. Sorum, «TGA and macro-TGA characterisation of biomass fuels and fuel mixtures,» *Fuel*, vol. 90, n° 6, pp. 2182-2197, 2011.

- [101] D. Tapasvi, R. Khalil, Ø. Skreiberg, K-Q. Tran, M. Gronli, «Torrefaction of Norwegian Birch and spruce: an experimental study using macro-TGA,» *energy&fuel*, vol. 26, n° 8, pp. 5232-5240, 2012.
- [102] M. Becidan, Ø. Skreiberg, J.E. Hustad, «Experimental study on pyrolysis of thermally thick biomass residues samples: Intra-sample temperature distribution and effect of sample weight ("scaling effect"),» *Fuel*, vol. 86, n° 17-18, pp. 2754-2760, 2007.
- [103] A. Kettrup, G. Matuschek, H. Utschick, C. Namendorf, G. Bräeur, «A macro STA-system for environmental samples,» *Thermochimica Acta*, vol. 295, n° 1-2, pp. 119-131, 1997.
- [104] Q. Balme, F. Lemont, F. Rousset, J. Sedan, P. Charvin, J. Bondroit, F. Marias, «Design, calibration and testing of a new macro-thermogravimetric analyzer,» *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 132, n° 3, pp. 1439-1447, 2018.
- [105] S. El-Houte, M. El-Sayed Ali, O. Toft Sorensen, «dehydration of CuSO₄.5H₂O studied by conventional and advanced thermal analysis techniques,» *Thermochimica Acta*, vol. 138, n° 1, pp. 107-114, 1989.
- [106] K. Nagase, H. Yokobayashi, M. Kikuchi, K. Sone, «Effects of heating rate (1-300° h⁻¹) on the non-isothermal thermogravimetry of CuSO₄.5H₂O,» *Thermochimica Acta*, vol. 35, n° 1, pp. 99-104, 1980.
- [107] Y. Bin Yang, R. Newman, V. Sharifi, J. Swithenbank, J. Ariss, «Mathematical modelling of straw combustion in a 38MWe power plant furnace and effect of operating conditions,» *Fuel*, vol. 86, n° 1-2, pp. 129-142, 2007.
- [108] C. Yin, L. Rosendahl, S. K. Kaer, S. Clausen, S. L. Hvid, T. Hille, «Mathematical modeling and experimental study of biomass combustion in a thermal 108MW grate-fired boiler,» *Energy & Fuels*, vol. 22, n° 2, pp. 1380-1390, 2008.
- [109] F. Marias, «A model of a rotary kiln incinerator including processes occurring within the solid and the gaseous phases,» *Computers & chemical engineering*, vol. 27, n° 6, pp. 813-825, 2003.
- [110] F. Marias, H. Roustan, A. Pichat, «Coupling between CFD and a bed model in a rotary kiln : application to the processing of aluminium waste,» *Progress in computational fluid dynamics*, vol. 7, n° 1, pp. 40-50, 2007.
- [111] F. Marias, H. Roustan, A. Pichat, «Modelling of a rotary kiln for the pyrolysis of aluminium waste,» *chemical engineering science*, vol. 60, n° 16, pp. 4609-4622, 2005.
- [112] J. Callazo, J. Porteiro, D. Patino, E. Granada, «Numerical modeling of the combustion of densified wood under fixed-bed conditions,» *Fuel*, vol. 93, pp. 149-159, 2012.
- [113] ANSYS Fluent Theory Guide, 2013.
- [114] D. Veynante, «Flamme de diffusion,» *Téchnique de l'ingénieur*, 1999.
- [115] B.F. Magnussen, B.H. Hjertager, «On mathematical modeling of turbulent combustion with special emphasis on soot formation and combustion,» *Symposium (international) on combustion*, vol. 16, n° 1, pp. 719-729, 1977.
- [116] L-Y. Jiang, I. Campbell, «Prandtl/Schmidt number effect on temperature distribution in a generic combustor,» *international journal of thermal sciences*, vol. 48, n° 2, pp. 322-330,

2009.

- [117] Y. Menard, Modélisation de l'incinération sur grille d'ordures ménagères et approche thermodynamique du comportement des métaux lourds, Thèse, 2008.
- [118] P. Bernada, F. Marias, A. Deydier, F. Couture, A. Fourcault, «Modelling of a traveling bed waste gasifier,» *Waste and biomass valorisation*, vol. 3, n° 3, pp. 333-353, 2012.
- [119] Y. Yang, M. A. Markus, A. Reuter, D. T.M .Hartman, «CFD modelling for control of hazardous waste incinerator,» *Control engineering practice*, vol. 11, n° 1, pp. 93-101, 2003.
- [120] B. Le Neindre, «Conductivité thermique des liquides et des gaz,» *Téchniques de l'ingénieur*, 1998.
- [121] B. Le Neindre , «Viscosité - Gaz à la pression atmosphérique,» *Techniques de l'ingénieur*, 2005.
- [122] T. S. Banipal, S. K. Garg, and J. C.Ahluwalia, «Heat capacities and densities of liquid n-octane, n-nonane, n-decane, and n-hexadecane at temperatures from 318.15 K to 373.15 K and at pressures up to 10 MPa,» *Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 23, n° 10, pp. 923-931, 1991.
- [123] «NIST,» [En ligne]. Available: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C111659&Mask=4#Thermo-Phase>.
- [124] R.M. Stephenson, S. Malanowski, Handbook of the Thermodynamics of Organic Compounds, 1987.
- [125] E.W.Lemmon, R.T. Jacobsen, «Viscosity and Thermal Conductivity Equations for Nitrogen, Oxygen, Argon, and Air,» *International Journal of Thermophysics*, vol. 25, n° 1, pp. 21-69, 2004.

ANNEXE

Caractéristiques des creusets en céramiques

Les creusets sont des creusets composés à 99.8% d'Al₂O₃ (référence fournisseur : AF 997 CeraQuest).

- Densité : 3.85g.cm⁻³
- Conductivité thermique

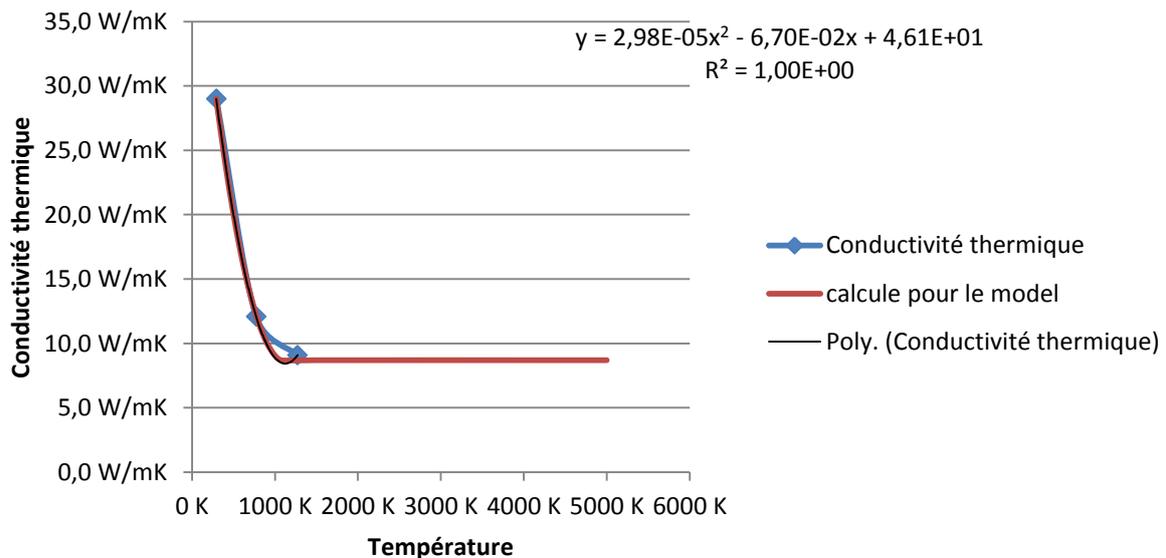


Figure 206 : Conductivité thermique de la céramique

- Capacité calorifique

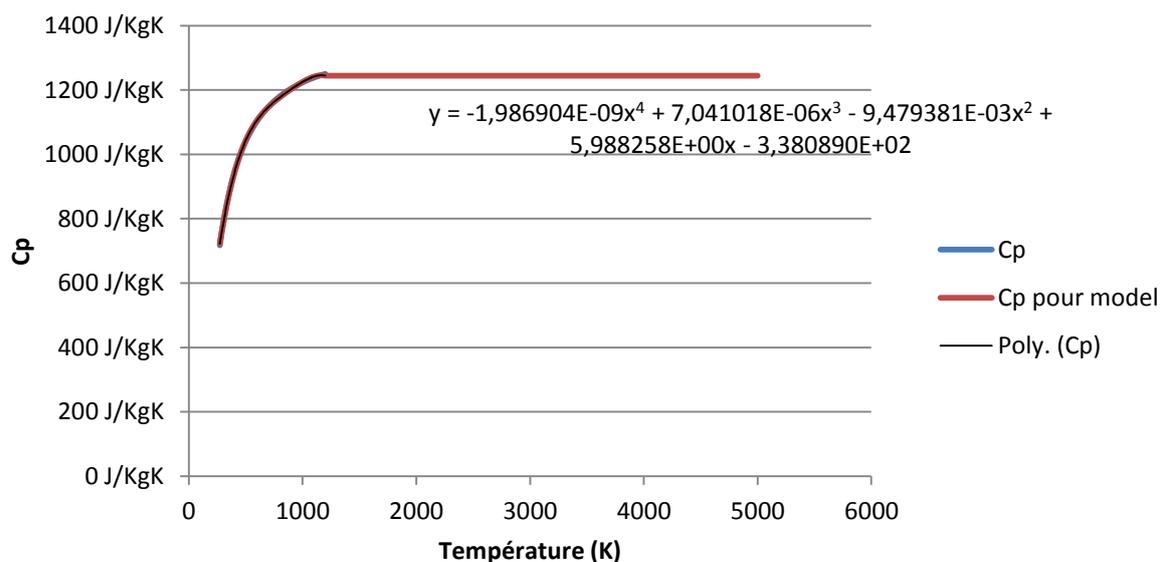


Figure 207 : Capacité calorifique de la céramique

Instrumentation de DANTE

- Peson

Le peson est une jauge de contrainte fixée sur une platine mobile permettant de monter et de descendre l'échantillon dans le four. Il permet de travailler sur une gamme de mesure de 0-5kg. La mesure du poids résulte de la mesure de la tension aux bornes d'un corps déformable.

Référence du peson : SP4M 5kg HBM

- Endoscope

L'endoscope est positionné de manière coaxiale à la canne sur le bloc isolant coulissant séparant le sas du réacteur (Figure 208). Les propriétés de l'enregistrement sont fixes, il n'y a notamment pas de modification automatique de la saturation ou de la focalisation. Cela rend possible le post traitement des images. Afin de diminuer la luminosité reçue par l'endoscope des filtres optiques sont placés devant l'objectif

Référence de l'endoscope :

Référence des filtres optiques :

- Filtre neutre : transmission 6.25 % MIDOPT FIL ND120/17.5 GLASS STEMMER IMAGING
- Filtre neutre : transmission 12.5 % MIDOPT FIL ND090/17.5 GLASS STEMMER IMAGING



Figure 208 : Endoscope A : bloc coulissant ouvert, B : Bloc coulissant fermé lors d'une mesure

- Mesure température

- Echantillon

Des thermocouples de type K ou S peuvent être utilisés pour mesurer la température dans l'échantillon. Afin de ne pas perturber la mesure de masse, les thermocouples sont reliés à des transpondeurs fixés sur le peson. Ainsi le poids des thermocouples s'appliquant au peson ne varie pas lors de la descente ou de la montée de l'échantillon.



Figure 209 : Transpondeurs fixés sur le peson

- Température gaz

Afin de mesurer la température proche du creuset, des thermocouples de type K sont placés dans le four (Figure 210).



Figure 210 : Dispositif de mesure de température du gaz (photo prise depuis le sas)

Le dispositif qui maintient les thermocouples doit répondre à trois contraintes principales : assurer l'étanchéité de l'installation, permettre une position précise des points de mesures et pouvoir être monté et démonté sans la dépose du tube réacteur.

L'étanchéité du montage est assurée par des presses étoupes (Figure 211).



Figure 211 : Etanchéité du montage

Des guides en inox de 30cm (Figure 212) permettent de maintenir les tubes en cramique (Figure 213) de 1m qui peuvent être mis en place par le haut du four



Figure 212 : Tubes guides en inox



Figure 213 : Montage hors du four

L'écartement des cannes en céramique a été mesuré lors du montage hors du four. L'erreur maximale est inférieure à 1cm (Figure 214).

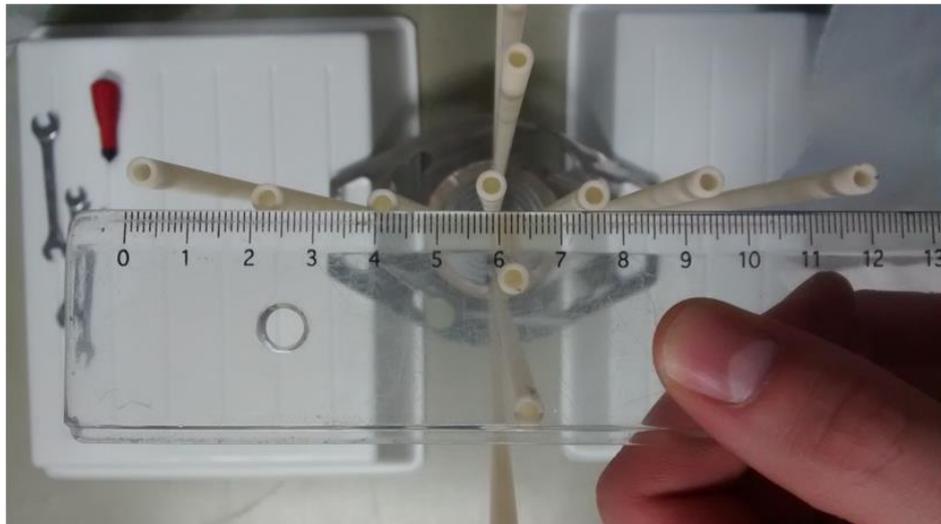


Figure 214 : Ecartement des cannes en céramiques

Résumé

Le LPTI / CEA (Laboratoire des Procédés Thermiques Innovants) développe un procédé d'incinération-vitrification de déchets radioactifs. La première étape du dispositif consiste en l'élimination de la charge organique (polymère) par incinération du déchet suspendu dans un four. L'objectif du travail présenté dans ce document est d'étudier les paramètres opératoires susceptibles de modifier la vitesse de dégradation des polymères, pour pouvoir optimiser l'étape d'incinération.

Dans cette étude, le taux de dégradation est mesuré par la perte de masse des composés. Une macrothermobalance permettant de travailler avec des masses de polymère (polyéthylène et néoprène) allant de 5g à 65g a été développée et mise au point afin de mener les études paramétriques (masse d'échantillon, température du four, pourcentage d'oxygène dans le gaz, type de contenant) nécessaires à l'évaluation des vitesses de dégradation du polyéthylène et du néoprène. Ces études seront par la suite étendues à l'évaluation des cinétiques de combustion de systèmes organiques complexes confinés dans différents vecteurs.

Parallèlement, deux modèles, l'un décrivant la phase gazeuse par CFD et le polymère par un modèle « OD » considérant la température homogène dans l'échantillon, et l'autre décrivant les deux phases par CFD (Computational Fluid Dynamic) ont été développés. L'objectif de ces modèles, résolu en mode transitoire, est de calculer la vitesse de dégradation du polyéthylène lors de sa combustion dans la macrothermobalance afin de décrire le comportement observé expérimentalement.

Les résultats expérimentaux et de modélisation montrent l'importance de la position de la flamme et des transferts thermique dans le polymère sur sa vitesse de dégradation. Pour le néoprène dont la dégradation produit du char, il est montré expérimentalement que l'étape d'oxydation du char est, aux températures de l'étude (>600°C), limitée par le transfert d'oxygène dans les résidus solides.

Abstract

The LPTI / CEA (Innovative Thermal Processes Laboratory) is developing a process for the incineration-vitrification of radioactive waste. The first step consists in the elimination of the organic charge (polymer) by incineration of the waste suspended in an oven. The objective of the work presented in this document is to study the operating parameters likely to modify the rate of degradation of the polymers, in order to optimize the incineration step.

In this study, the degradation rate is measured by the mass loss of the compounds. A macrothermobalance allowing to work with masses of polymer (polyethylene and neoprene) going from 5g to 65g was developed in order to carry out the parametric studies (mass of sample, temperature of the furnace, percentage of oxygen in gas, type of container) needed to evaluate the degradation rates of polyethylene and neoprene. These studies will then be extended to evaluate the kinetics of combustion of complex organic systems confined in different vectors.

In parallel, two models were developed. The first describes the gas phase by CFD and the polymer by a "OD" model considering the homogeneous temperature in the sample, and the second is describing the two phases by CFD (Computational Fluid Dynamic). The objective of these models, solved in transient mode, is to calculate the rate of degradation of the polyethylene during its combustion in the macrothermobalance to describe the behavior observed experimentally.

Experimental and modeling results show the importance of flame position and heat transfer in the polymer on its rate of degradation. For the neoprene whose degradation produces carbonaceous residues (char), it is shown experimentally that the stage of oxidation of the char is, at the study temperatures (> 600 ° C), limited by the transfer of oxygen in the solid residues.