



**HAL**  
open science

# Combustion de métaux dans un brûleur turbulent : étude de la stabilisation de la flamme et réduction des polluants

Adeline Andrieu

► **To cite this version:**

Adeline Andrieu. Combustion de métaux dans un brûleur turbulent : étude de la stabilisation de la flamme et réduction des polluants. Génie des procédés. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2022. Français. NNT : 2022MULH5226 . tel-04148057

**HAL Id: tel-04148057**

**<https://theses.hal.science/tel-04148057v1>**

Submitted on 2 Jul 2023

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

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

# Université de Haute Alsace

École doctorale **des sciences chimiques (ED222)**

Unité de recherche **Laboratoire Gestion des Risques et Environnement**

Thèse présentée **par Adeline ANDRIEU**

Soutenue le **16 décembre 2022**

En vue de l'obtention du grade de docteur de l'Université de Haute Alsace

Discipline / Spécialité **Génie des Procédés**

## **Combustion de métaux dans un brûleur turbulent : étude de la stabilisation de la flamme et réduction des polluants**

### **Thèse dirigée par**

---

Jean-François BRILHAC  
Gontrand LEYSSENS

Professeur à l'Université de Haute Alsace  
MCF HDR à l'Université de Haute Alsace

### **Rapporteurs**

---

Eric THERSSEN  
David HONORE

Professeur à l'Université de Lille  
Professeur à l'INSA Rouen Normandie

### **Examineurs**

---

Céline MORIN  
Fabien HALTER

Professeure à l'Université Polytechnique Hauts-de-France  
Professeur à l'Université d'Orléans



# Remerciements

Voilà trois années qui s'achèvent, trois années de rebondissements, d'imprévus, de joies et de peines, et surtout tant de compagnons de voyage sur ce chemin tantôt sinueux, tantôt dégagé qu'a été ma thèse ; j'espère n'oublier aucun d'entre vous.

Que serait une thèse sans directeurs de thèse ? Je tiens donc à remercier Jean-François BRILHAC et Gontrand LEYSSENS, qui malgré toutes leurs autres obligations ont trouvé du temps à me consacrer et ont su fournir des explications lorsque j'étais prise de court dans mes travaux.

Ma thèse s'inscrit dans un projet bien plus globale et ambitieux et je remercie l'ANR STELLAR d'avoir financé et porté ce projet ainsi que tous les membres du projet de m'avoir permis de faire partie de quelque chose d'aussi grand.

Je tiens à remercier les membres du jury pour avoir consacré de leur temps à l'évaluation de mon travail de thèse, Éric THERSSEN et David HONORE pour avoir accepté d'en être les rapporteurs et Céline MORIN et Fabien HALTER pour avoir accepté d'en être les examinateurs.

Merci à Evelyne qui a redirigé mon dossier de candidature en master, sans quoi je n'aurais pas pu effectuer cette thèse.

Je remercie grandement tous les membres du laboratoire Gestion des Risques et Environnement, votre aide m'a été précieuse. En particulier Valérie, Gwénaëlle, Cornélius et Alain dont l'expérience et les connaissances ont permis l'aboutissement de cette thèse. Merci Sophie de m'avoir permis de découvrir les travaux pratiques d'analytique sous un autre jour. Ainsi que Loïc VIDAL, bien qu'il ne fasse pas partie du laboratoire, pour le travail qu'il a fourni sur les clichés MET de mes échantillons.

Merci également à mes camarades thésards et les autres jeunes du GRE : Axel pour son innocence et son émerveillement devant toutes les choses de la vie, Orlane pour avoir maintenu le moral des troupes avec ces blagues (souvent pas drôles), Greg pour avoir été mon compagnon de bureau, samouraï toute épreuve, Mirna pour les papotages dans mon bureau et au dehors, Julie et Guillaume pour leur aide dans mes travaux et Tomek aussi, même s'il n'est plus invité à la maison.

Un très gros merci à Olivier qui a été mon appui technique pour toutes mes manipulations, un soutien moral et une aide volontaire dans mes projets personnels.

Les stagiaires sont souvent les grands oubliés malgré le travail qu'ils fournissent ; je tiens à remercier Alice pour tout le travail et l'aide qu'elle m'a apportée dans mes expériences, pour son entrain, pour avoir égayer les séances d'expérimentation et pour m'avoir fait découvrir un nouveau passe-temps.

Merci également à mon papa pour son aide dans l'élaboration du code VBA qui m'a grandement facilité le traitement des résultats et à ma maman pour son soutien, non pas scientifique, mais moral. Merci aussi à Carole, pour son œil de lynx. Et merci à toute ma famille et mes amies de toujours, qui m'aiment, parce que c'est ce qui importe le plus!

Pour finir, merci Thomas pour... absolument tout. Je t'aime.

# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>iii</b>
<b>Table des matières</b>	<b>v</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>1 Etude bibliographique</b>	<b>5</b>
1.1 Le contexte actuel . . . . .	7
1.1.1 Problème énergétique actuel . . . . .	7
1.1.2 Moteurs utilisés . . . . .	9
1.1.3 Solutions envisagées . . . . .	10
1.2 La combustion des métaux : nouvelle production d'énergie . . . . .	13
1.2.1 Les métaux comme source énergétique . . . . .	13
1.2.2 Les différents modes de combustion des métaux . . . . .	14
1.2.3 Le cycle de combustion des métaux . . . . .	17
1.2.4 Les utilisations possibles de l'oxydation métallique . . . . .	18
1.2.5 Les prototypes développés . . . . .	21
1.3 Les oxydes d'azote et leur élimination . . . . .	22
1.3.1 Les oxydes d'azote : généralités . . . . .	22
1.3.2 La formation des oxydes d'azote . . . . .	23
1.3.3 La réduction des oxydes d'azote : techniques primaires . . . . .	25
1.3.4 L'élimination des oxydes d'azote résiduels : techniques secondaires . . . . .	27
1.3.5 Orientations à suivre pour l'étude de la formation et la réduction des NOx dans le cadre de cette thèse . . . . .	29
1.4 Les particules et leur rétention . . . . .	29
1.4.1 Particules fines : généralités . . . . .	29
1.4.2 Les problèmes posés par les particules . . . . .	30
1.4.3 Caractérisation des particules d'oxyde de magnésium . . . . .	32
1.4.4 Agglomération des particules . . . . .	35
1.4.5 Piégeage des particules . . . . .	39
1.4.6 Orientation à suivre pour l'étude du piégeage des particules de magnésie dans le cadre de cette thèse . . . . .	46
<b>2 Matériels et méthodes</b>	<b>47</b>
2.1 Introduction . . . . .	49
2.2 Matériels . . . . .	49
2.2.1 Pilote . . . . .	49

2.2.2	Gestion des gaz . . . . .	50
2.2.3	Génération des particules solides . . . . .	51
2.2.4	Tête d'injection . . . . .	52
2.2.5	Chambre de combustion . . . . .	54
2.2.6	Cyclones . . . . .	55
2.2.7	Injecteur de vapeur d'eau . . . . .	56
2.2.8	Échangeur thermique . . . . .	56
2.2.9	Gestion de la surpression . . . . .	56
2.2.10	Caractérisation de la température de fonctionnement du pilote . . . . .	57
2.2.11	Pression . . . . .	59
2.2.12	Analyseurs gaz . . . . .	59
2.2.13	ELPI . . . . .	60
2.2.14	Granulomètre laser . . . . .	62
2.2.15	Microscope optique . . . . .	63
2.2.16	Microscope électronique à balayage . . . . .	63
2.2.17	Microscope électronique à transmission . . . . .	64
2.2.18	EDX . . . . .	64
2.3	Méthodes . . . . .	65
2.3.1	Procédure expérimentale . . . . .	65
2.3.2	Gestion des gaz . . . . .	65
2.3.3	Gestion du combustible . . . . .	67
2.3.4	Détermination du nombre de swirl . . . . .	68
2.3.5	Détermination de la puissance . . . . .	68
2.3.6	Richesse . . . . .	69
2.3.7	Exploitation des analyses NOx . . . . .	72
2.3.8	Récolte des particules . . . . .	72
2.3.9	Rendement de conversion . . . . .	73
2.3.10	Utilisation de l'ELPI . . . . .	73
2.3.11	Modification du pilote selon les besoins des expériences . . . . .	74
<b>3</b>	<b>Caractérisation de la flamme : position et bilan thermique</b>	<b>75</b>
3.1	Introduction : les conditions de mise en œuvre de la flamme . . . . .	76
3.2	Position de la flamme . . . . .	78
3.3	Bilan énergie . . . . .	84
3.3.1	Bilan énergie en échappement libre . . . . .	85
3.3.2	Bilan énergie en circuit complet . . . . .	91
3.3.3	Bilan énergie sur une expérience de longue durée . . . . .	94
3.3.4	Les limites de stabilisation . . . . .	97
3.4	Conclusion . . . . .	98
<b>4</b>	<b>Analyse et réduction des oxydes d'azote</b>	<b>101</b>
4.1	Formation des NOx thermiques lors de la combustion de magnésium . . . . .	102
4.1.1	Caractérisation expérimentale des émissions de NOx . . . . .	102
4.1.2	Caractérisation expérimentale des températures de particules, de gaz et du taux d'oxygène . . . . .	105
4.1.3	Établissement d'un mécanisme de formation des NOx . . . . .	109
4.2	Réduction des émissions de NOx par dilution à l'azote . . . . .	114

4.2.1	Influence de la dilution sur la formation des NO <sub>x</sub> . . . . .	115
4.2.2	Influence de la dilution sur la température des particules . . . . .	117
4.2.3	Influence de la dilution sur la température des gaz . . . . .	117
4.2.4	Influence de la dilution sur le taux d'oxygène en sortie du système . . . . .	119
4.2.5	Influence de la dilution sur le rendement d'oxydation . . . . .	120
4.3	Influence de la puissance dissipée sur les émissions de NO <sub>x</sub> . . . . .	121
4.4	Influence de la granulométrie des particules de magnésium injectées sur les émissions de NO <sub>x</sub> . . . . .	125
4.5	Conclusion . . . . .	128
<b>5</b>	<b>Analyse et piégeage des particules d'oxyde de magnésium</b>	<b>129</b>
5.1	Introduction . . . . .	131
5.2	Analyse macroscopique du piégeage des particules de magnésie dans le pilote . . . . .	131
5.2.1	Étude de la répétabilité des résultats . . . . .	132
5.2.2	Efficacité du piégeage des cyclones . . . . .	137
5.2.3	Influence de la taille granulométrique du magnésium injecté . . . . .	138
5.2.4	Influence de la richesse du mélange . . . . .	139
5.2.5	Influence du nombre de swirl . . . . .	140
5.2.6	Influence d'un ajout de vapeur d'eau . . . . .	142
5.3	Caractérisation de l'aérosol émis . . . . .	144
5.3.1	Méthodologie . . . . .	144
5.3.2	Analyse en masse . . . . .	146
5.3.3	Analyse en nombre . . . . .	148
5.4	Analyse morphologique de la magnésie collectée . . . . .	156
5.4.1	Analyse par granulométrie laser . . . . .	156
5.4.2	Analyse par microscopie optique . . . . .	160
5.4.3	Analyse par microscopie électronique à balayage . . . . .	162
5.4.4	Analyse par microscopie électronique à transmission . . . . .	170
5.5	Discussion des résultats . . . . .	179
5.5.1	La magnésie dans tous ses états . . . . .	179
5.5.2	Niveau d'émission de magnésie en g kWh <sup>-1</sup> comparé à des procédés de combustion classique . . . . .	181
5.5.3	Perspectives envisagées pour la réduction des émissions particulaires encore présentes . . . . .	182
5.6	Conclusion . . . . .	183
	<b>Conclusions et perspectives</b>	<b>185</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>189</b>
<b>A</b>	<b>Techniques de caractérisation d'une flamme</b>	<b>203</b>
A.1	La vélocimétrie par imagerie de particules (PIV) . . . . .	204
A.2	Tomographie de flamme . . . . .	204
A.3	L'Ombroscopie . . . . .	204
A.4	L'imagerie de fluorescence planaire induite par laser (PLIF) . . . . .	205
A.5	L'holographie numérique . . . . .	205
A.6	Spectroscopie d'émission . . . . .	205



<b>B</b>	<b>Techniques de piégeage des particules</b>	<b>207</b>
B.1	Séparateur à effet mécanique . . . . .	208
B.1.1	Les électro-cyclones . . . . .	208
B.1.2	Les systèmes de post-cyclone . . . . .	208
B.1.3	Le cyclone horizontal . . . . .	208
B.1.4	Séparateur centrifuge à rotor (RPS) . . . . .	209
B.1.5	Boundary Layer Momentum Transfer (BLMT) . . . . .	209
B.2	Séparateur à effet électrique . . . . .	210
B.2.1	Les électrofiltres humides . . . . .	210
B.2.2	Le venturi-électrodynamique . . . . .	210
B.2.3	L'électrode Ion Blast . . . . .	211
B.2.4	Electrofiltre à électrode amovible (Moving Electrodes Electrostatic Precipitator (MEEP)) . . . . .	211
B.2.5	Mitsubishi Dielectric Droplet Scrubber (MDDS) . . . . .	211
B.3	Les filtres hybrides . . . . .	211
B.3.1	Advanced Hybrid Particle Collector (AHPC) . . . . .	211
B.3.2	Compact Hybrid Particulate Collector (COHPAC) . . . . .	212
B.3.3	Multi Stage Collector . . . . .	212
B.4	Autre séparateur : la colonne à bulles . . . . .	213
<b>C</b>	<b>Analyse du magnésium régénéré par réaction de carbo-réduction solaire à partir de la magnésie produite par le pilote</b>	<b>215</b>
C.1	Introduction . . . . .	216
C.2	Analyse macroscopique . . . . .	216
C.3	Analyse par microscopie optique . . . . .	217
C.4	Analyse par microscopie électronique à balayage . . . . .	218
C.5	Analyse par granulométrie laser . . . . .	219
C.6	Analyse par microscopie électronique à transmission . . . . .	220
C.7	Analyse par thermogravimétrie . . . . .	221
	<b>Résumé</b>	<b>227</b>

# Introduction générale

Le rapport 2021 de l'UNEP (United Nations Environment Programme) prédit une augmentation de la température mondiale de 2,7 °C d'ici à 2100, au vu des engagements nationaux et mesures d'atténuation mis en place [1]. Actuellement la température moyenne à la surface de la Terre a augmenté de 0,95 à 1,20 °C en comparaison avec la fin du 19<sup>ème</sup> siècle [2] et les conséquences liées à ce réchauffement climatique frappent d'ores et déjà l'environnement et notre société. Les états se doivent de réagir. La principale cause de cette crise climatique est l'augmentation continue de la teneur en CO<sub>2</sub> atmosphérique. L'évolution des émissions de CO<sub>2</sub> est passée de 20 625 000 kT en 1990 à un maximum de 34 344 006 kT atteint en 2019, d'après la Banque mondiale des données [3].

L'objectif de la neutralité carbone s'avère être un axe d'étude à prioriser pour ralentir ce processus. L'Europe s'engage, à travers le Pacte vert, à atteindre la neutralité carbone d'ici 2050; avec un objectif intermédiaire pour 2030 de 55% de réduction des émissions par rapport à 1990 [4]. L'une des cibles pour atteindre cet objectif est le transport, qui selon l'article du journal Le Monde du 19 juillet 2022, est « la première source de gaz à effet de serre » en France [5].

Les véhicules terrestres sont une nécessité dans notre société actuelle. Du fait de l'urgence environnementale, l'investissement industriel dans le domaine de recherche de la mobilité décarbonée s'est accentuée ces dernières années. Pour tendre vers une motricité propre, il faudrait, dans l'idéal, trouver un carburant qui réponde aux critères suivants :

- identifiable par une densité énergétique comparable ou meilleure que les carburants fossiles,
- caractérisable par une absence de production de CO<sub>2</sub>,
- transportable sur de longues distances en toute sécurité,
- stockable durablement en sécurité avec le minimum de pertes,
- exploitable en grandes quantités,
- recyclable.

Une idée innovante consiste à utiliser les éléments métalliques comme source d'énergie [6]. Avec une densité énergétique similaire à celle des énergies fossiles, divers métaux, comme l'aluminium, le magnésium ou le fer, apparaissent prometteurs. Bien

que n'étant pas l'élément le plus disponible en quantité sur la surface terrestre, le magnésium (Mg) présente d'autres avantages qui font de lui, un des meilleurs candidats pour évoluer vers les carburants propres. La combustion du magnésium est particulièrement efficace, grâce à sa haute volatilité [7]. En outre, la réduction de son oxyde unique (MgO) est simple et directe.

Stellantis et l'ANR (Agence Nationale de Recherche) ont ainsi développé des partenariats de recherche avec le laboratoire ICARE, Institut de Combustion, Aérothermique, Réactivité et Environnement, (Université d'Orléans), PROMES, PROCédés Matériaux et Énergie Solaire, (Université de Perpignan Via Domania) et GRE, Laboratoire Gestion des Risques et Environnement (Université de Haute-Alsace), sur la production directe d'énergie dans un moteur métal/air, utilisant des métaux (aluminium et magnésium) comme combustibles. Le schéma en Figure 1 illustre le cycle des métaux (Al et Mg) dans le système et résume également parfaitement le projet ANR Stellar (ANR-18-CE05-0040) qui implique tous les partenaires mentionnés précédemment.

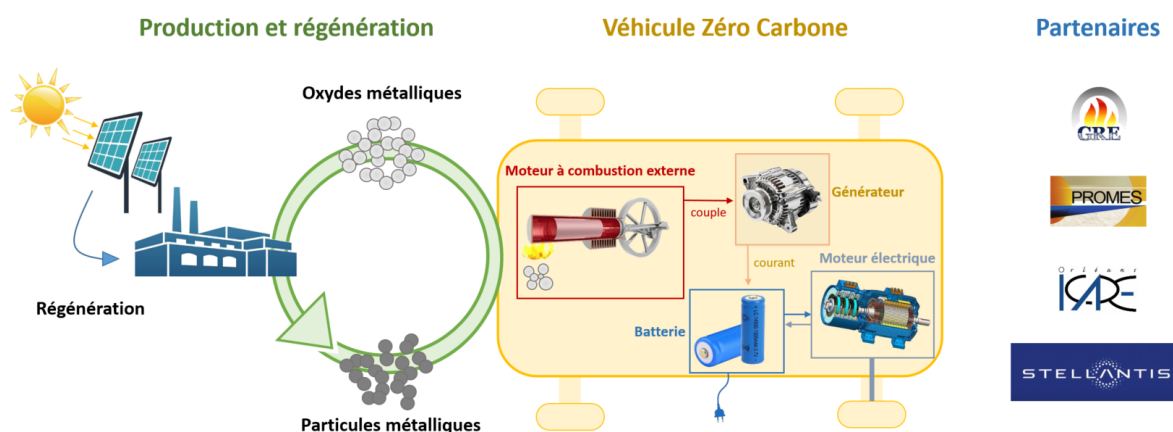


FIGURE 1 – Cycle vertueux de la combustion des métaux

Les particules métalliques sont brûlées en phase gaz à haute température. La réaction exothermique d'oxydation du magnésium avec l'oxygène de l'air a pour produit solide l'oxyde de magnésium, appelée aussi magnésie. La régénération du magnésium à partir de l'oxyde métallique est une étape qui nécessite moins d'énergie que ce que l'oxydation produit. C'est pour cette raison que le laboratoire PROMES travaille sur la régénération du magnésium à partir de l'énergie solaire. Au-delà d'être écologique, le procédé décrit ci-dessus présente l'avantage d'être viable économiquement.

Bien que le procédé possède de nombreux avantages, la faisabilité technique du cycle vertueux de la combustion reste à prouver.

Dans ce cycle vertueux, le laboratoire GRE s'intéresse à l'étape de combustion du magnésium dans une chambre turbulente où la flamme est stabilisée par swirl et où l'énergie formée lors de la combustion peut être récupérée [8]. La première étape de

cette thèse a été d'étudier la stabilité de cette flamme et les bilans énergétiques pour estimer la quantité de puissance valorisable.

La combustion du magnésium présente comme principal intérêt, comparée à la combustion de sources carbonées, de ne pas produire de dioxyde de carbone, gaz à effet de serre le plus commun. Toutefois, elle génère des sous-produits polluants. En effet, les températures très élevées atteintes lors de la combustion entraînent la formation d'oxydes d'azote ( $\text{NO}_x$ ) thermiques par réaction de l'azote et de l'oxygène de l'air. La formation et la récupération des particules d'oxydes de magnésium générées est un autre aspect qu'il convient d'étudier en détail. Le produit de combustion ( $\text{MgO}$ ) est sous forme solide. Il est donc nécessaire d'étudier en détail la capture et la récupération de ces particules afin, d'une part, d'être en mesure de régénérer le combustible a posteriori et ainsi accéder à une énergie recyclable mais surtout d'éviter une pollution aux particules.

L'objectif de cette thèse est donc de développer une source d'énergie thermique décarbonée à la fois propre et durable. Cette thèse se compose de cinq chapitres, présentant les différentes étapes pour atteindre cet objectif.

Le premier chapitre présente une étude bibliographique. Il permet tout d'abord de dresser un état de l'art sur les recherches effectuées sur la combustion métallique et plus précisément celle du magnésium. Il permet ensuite d'introduire la production des oxydes d'azote et appréhender les techniques existantes afin de la diminuer. Finalement, il permet d'étudier les risques associés aux émissions de particules fines et les procédés permettant leur piégeage.

Le deuxième chapitre introduit les matériels et méthodes utilisés lors de ces travaux. Un descriptif du pilote utilisé pour cette thèse est effectué ainsi qu'une explication de son utilisation.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude des mécanismes de stabilisation des flammes de magnésium dans le brûleur turbulent swirlé avec l'établissement des limites de stabilité de la flamme. Il décrit également les bilans énergétiques obtenus.

L'objet du quatrième chapitre est tout d'abord l'établissement d'un mécanisme de formation des oxydes d'azote dans le cas de la combustion de magnésium. La réduction de ces oxydes d'azote y est également explorée.

Dans le cinquième chapitre, l'analyse et la caractérisation des particules d'oxyde de magnésium sont présentées et leur piégeage étudié.

Enfin, une conclusion générale clôt ce manuscrit, ainsi que des perspectives en vue de la poursuite des recherches sur la faisabilité de la combustion de magnésium comme nouveau vecteur énergétique.



# Etude bibliographique

## Sommaire du présent chapitre

---

<b>1.1 Le contexte actuel</b>	<b>7</b>
1.1.1 Problème énergétique actuel . . . . .	7
1.1.2 Moteurs utilisés . . . . .	9
1.1.3 Solutions envisagées . . . . .	10
<b>1.2 La combustion des métaux : nouvelle production d'énergie</b>	<b>13</b>
1.2.1 Les métaux comme source énergétique . . . . .	13
1.2.2 Les différents modes de combustion des métaux . . . . .	14
1.2.3 Le cycle de combustion des métaux . . . . .	17
1.2.4 Les utilisations possibles de l'oxydation métallique . . . . .	18
1.2.5 Les prototypes développés . . . . .	21
<b>1.3 Les oxydes d'azote et leur élimination</b>	<b>22</b>
1.3.1 Les oxydes d'azote : généralités . . . . .	22
1.3.2 La formation des oxydes d'azote . . . . .	23
1.3.3 La réduction des oxydes d'azote : techniques primaires . . . . .	25
1.3.4 L'élimination des oxydes d'azote résiduels : techniques secondaires . . . . .	27
1.3.5 Orientations à suivre pour l'étude de la formation et la réduction des NOx dans le cadre de cette thèse . . . . .	29
<b>1.4 Les particules et leur rétention</b>	<b>29</b>
1.4.1 Particules fines : généralités . . . . .	29
1.4.2 Les problèmes posés par les particules . . . . .	30
1.4.3 Caractérisation des particules d'oxyde de magnésium . . . . .	32
1.4.4 Agglomération des particules . . . . .	35

---

1.4.5 Piégeage des particules . . . . .	39
1.4.6 Orientation à suivre pour l'étude du piégeage des particules de magnésie dans le cadre de cette thèse . . . . .	46

---

## 1.1 Le contexte actuel

### 1.1.1 Problème énergétique actuel

Le mode de vie des Hommes implique une consommation d'énergie très importante pour avoir tout le confort nécessaire à son bien-être. L'Homme a notamment besoin d'énergie pour produire et transporter tous les biens, des matières premières aux biens finaux, ainsi que pour se procurer tous les services dont il a besoin. Ceci implique une économie globale basée sur la consommation d'énergie à partir de ressources fossiles qui représentent 81% de la consommation totale d'énergie [9]. Ce combustible de type fossile est peu cher, il possède une densité énergétique très importante et peut générer par combustion une grande quantité d'énergie. De plus, il est facilement transportable et stockable en toute sécurité.

Cependant, la température moyenne globale à la surface de la Terre a augmenté de 0,9°C de 1880 à 2020, comme le montre la figure 1.1.

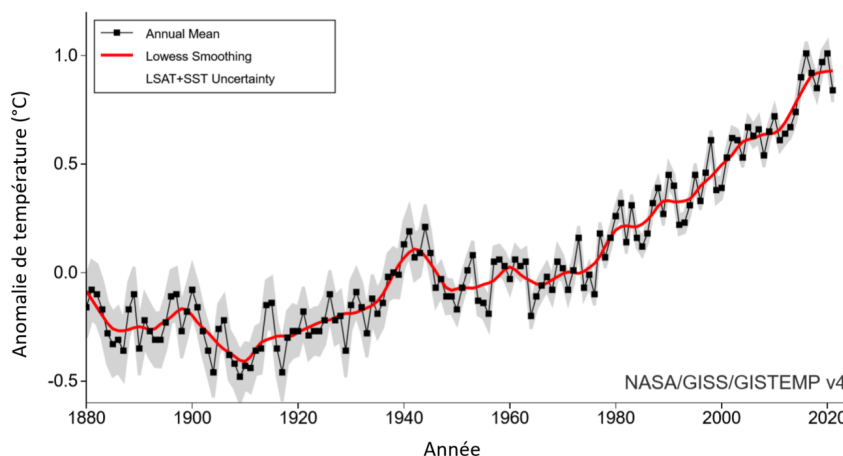


FIGURE 1.1 – Variation annuelle moyenne globale de la température de l'air à la surface de la Terre [10]

Cela peut paraître anodin, mais un tel changement climatique a causé des modifications catastrophiques à la surface de notre planète, telles que la fonte des glaciers ou l'assèchement de ressources d'eau douce... La NASA, par une série de photos intitulée « images of change » a montré l'impact de cette augmentation de la température sur la Terre.

Ainsi, la figure 1.2 montre la région de l'océan Arctique : celle-ci est recouverte de glace, avec un minimum de surface glacée en septembre. La photo de gauche montre



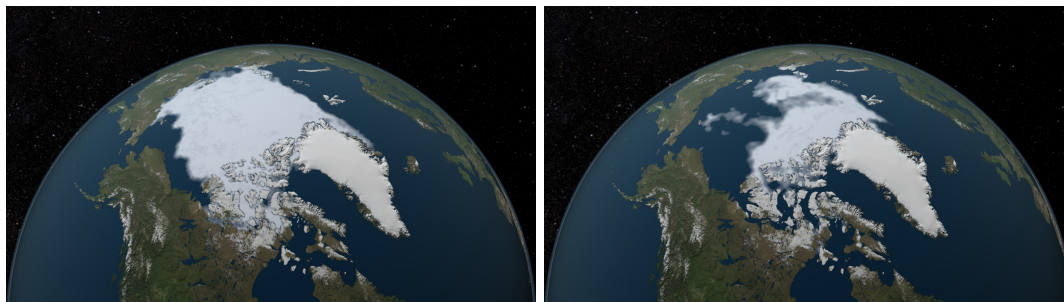


FIGURE 1.2 – Comparaison de l'étendue du glacier Arctique en 1984 (à droite) et 2012 (à gauche) [11]

la situation en 1984 (dont l'étendue de glace équivaut à la moyenne entre les années 1979 et 2000) et la compare avec la photo de droite prise en 2012. La surface est réduite de moitié. La tendance observée à long terme est de 12% de perte de la surface de la glace par décennie depuis 1970 avec une accélération depuis 2007, ce qui présage une disparition de la banquise estivale de l'Arctique d'ici la fin du siècle.

Ce changement climatique est en partie dû à la production de dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) que l'activité anthropique a alimentée avec notamment la production d'énergie à partir de la combustion d'hydrocarbures [12].

La concentration moyenne en  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère a augmenté de 385 ppm à 407 ppm de 2008 à 2018 [13] et a atteint un pic d'émission ces dernières années (figure 1.3).

Cette augmentation des émissions de  $\text{CO}_2$  contribue à une accumulation des gaz à effet de serre qui est l'une des causes du réchauffement climatique [12].

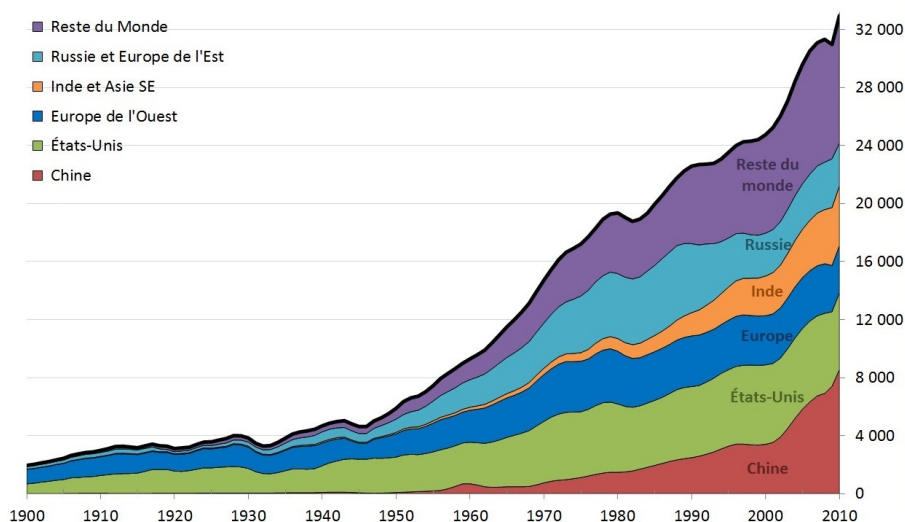


FIGURE 1.3 – Émissions mondiales totales de  $\text{CO}_2$  (en million de tonnes) par combustion d'hydrocarbures entre 1900 et 2010 [14]

La figure 1.4, tirée d'une étude réalisée par le ministère de la transition énergétique [15], montre les différents secteurs émetteur de gaz à effet de serre en France entre 1990

et 2018. L'utilisation d'énergie est bien la source la plus importante d'émissions de gaz à effet de serre. De plus, le secteur du transport est le premier secteur émetteur avec 30% du total national d'émission de gaz à effet de serre.

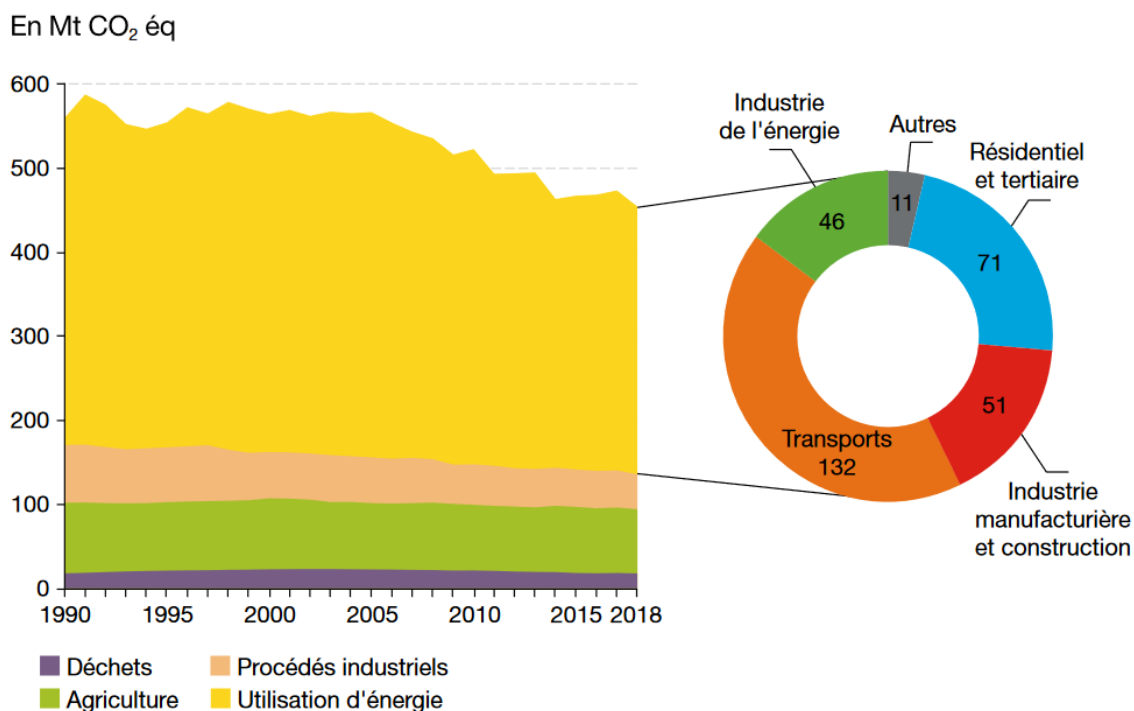


FIGURE 1.4 – Répartition par source des émissions de gaz à effet de serre en France entre 1990 et 2018 [15]

### 1.1.2 Moteurs utilisés

Les transports ne sont pas uniquement source de gaz à effet de serre mais également source de polluants atmosphériques néfastes pour la santé. En 2020, l'IFPEN a établi une étude montrant les émissions de polluants pour différents véhicules à moteurs Diesel et essence [16]. La figure 1.5 présente sous forme de graphique et de tableau les différentes émissions des moteurs essence et Diesel générées par des véhicules d'occasion arrivés sur le parc automobile en 2019.

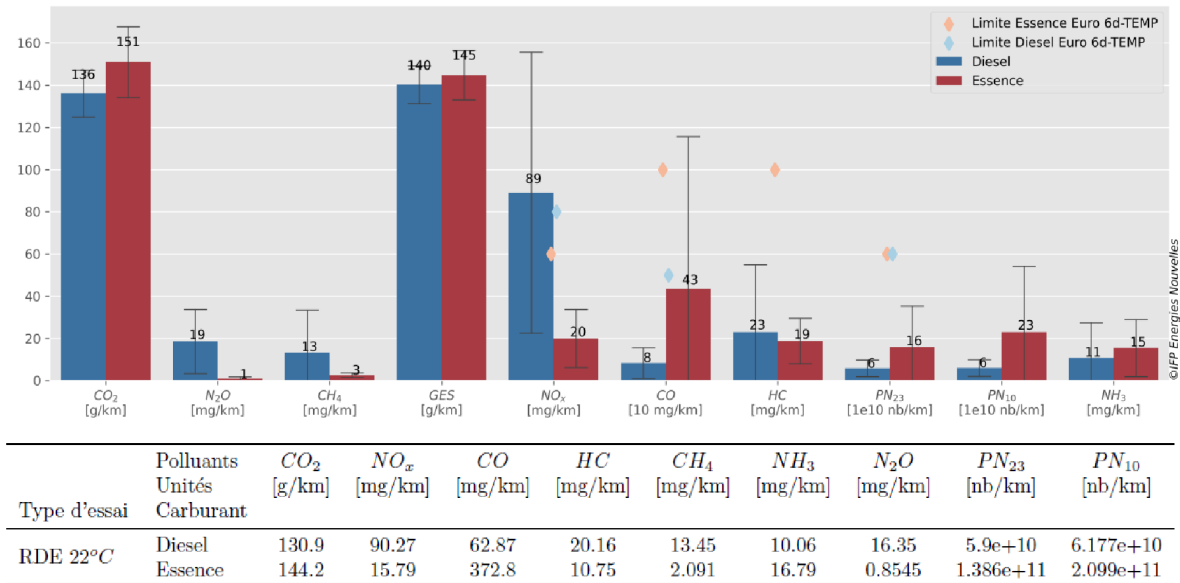


FIGURE 1.5 – Comparaison des émissions moyennes des véhicules thermiques essence et Diesel [16]

### 1.1.3 Solutions envisagées

Pour limiter l'augmentation de la température et renverser la tendance actuelle du changement climatique, il faudrait donc, entre autres, limiter considérablement notre consommation d'énergie fossile et aller vers une société zéro-carbone émis pour la production d'énergie et les transports [17].

A ce jour, de nombreuses possibilités de transition énergétique ont été étudiées.

Le bio fuel et la biomasse sont considérés comme des carburants bas-carbones car le CO<sub>2</sub> émis lors de leur combustion est un CO<sub>2</sub> atmosphérique absorbé par la plante qui a grandi avant de créer le carburant [18, 19]. Le problème de ces solutions est leur faible densité énergétique et leur faible productivité qui font que seule une fraction de l'énergie utilisée actuellement peut être remplacée par les bio-dérivés.

Il y a ensuite les énergies renouvelables telles que l'énergie solaire ou éolienne [20, 21]. Le soleil procure une énergie abondante encore insuffisamment exploitée. Cependant, plusieurs problèmes se posent avec ces énergies. Un premier problème vient du fait que cette énergie est variable au cours du temps et dépend également des régions du monde. Ainsi, cette énergie nécessite d'être stockée et transportée. L'électricité, ainsi produite à partir des énergies renouvelables, nécessite des infrastructures coûteuses et le transport sur les longues distances engendre des pertes importantes. De plus, le stockage engendre l'utilisation de batteries qui n'ont pas une grande autonomie et ont un long temps de recharge [22]. Ces batteries ne tiennent qu'une centaine de cycles et elles créent ensuite des déchets finaux non valorisables [23]. De plus, elles contiennent

des métaux lourds qui peuvent polluer les sols [24].

Une autre solution zéro-carbone est l'utilisation d'énergie nucléaire. Contrairement au solaire ou à l'éolien, cette énergie est disponible en continu indépendamment des régions mais le stockage de l'électricité produite pose également le même problème.

Une dernière solution disponible est l'électro-fuel. Le principe de l'électro-fuel est fondé sur la combustion d'un élément pour l'amener dans une phase oxydée, ce qui produit de l'énergie. Une fois cet élément dans sa phase oxydée, il faut le réduire par un procédé propre et fondé sur l'utilisation d'énergies primaires afin d'arriver à un cycle fermé (figure 1.6).

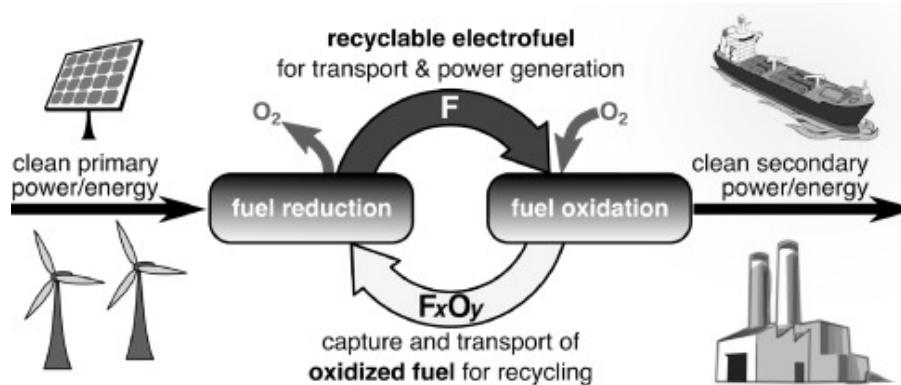


FIGURE 1.6 – Schéma du cycle de réduction/oxydation des électro-fuels recyclables [6]

Pour que cette source d'énergie soit la plus rentable et propre possible, il faut que la combustion se fasse avec le moins de perte possible de l'électro-fuel et en utilisant l'oxygène de l'air.

Pour le recyclage ultérieur (la réduction), il est possible d'utiliser de l'énergie primaire telle que l'énergie solaire par exemple. L'électro-fuel est, pour sa part, facilement transportable.

Jusqu'à présent, le plus prometteur de ces électro-fuels était le dihydrogène ( $H_2$ ) [25]. Le principe est d'électrolyser de l'eau en dihydrogène et dioxygène.  $H_2$  est ensuite transporté et stocké jusqu'au moment où il sera brûlé avec l'air. Cependant, pour transporter et stocker  $H_2$ , il faut le comprimer et le liquéfier. Cela demande beaucoup d'énergie donc une grande partie de l'énergie produite lors de la combustion est nécessaire pour le stockage. De plus, il y a de nombreuses pertes dues à l'évaporation du dihydrogène lors du stockage. Tout cela réduit l'efficacité du cycle énergétique.  $H_2$  présente également des problèmes de sécurité. En effet, il est très réactif, inflammable et explosif [26].

Un autre moyen de produire des hydrocarbures ( $C_xH_y$ ) est de les synthétiser à partir du  $CO_2$  de l'atmosphère avec  $H_2O$  ou  $H_2$  en utilisant une source primaire propre [27]. L'hydrogène bas-carbone, issu de l'électrolyse de l'eau, est combiné au  $CO_2$  dans un réacteur thermocatalytique de réduction. Mais la collecte et la conservation de  $CO_2$  atmosphérique sont peu intéressantes à cause d'une concentration dans l'atmosphère

trop faible.

Ainsi, plusieurs solutions sont envisageables pour atteindre une consommation zéro-carbone, cependant toutes ces solutions présentent différents problèmes. Il faudrait, dans l'idéal, trouver un carburant qui réponde aux critères suivants :

- capable de posséder une haute densité énergétique au même titre que les carburants fossiles,
- productible sans émission de  $\text{CO}_2$ ,
- transportable sur de longues distances en toute sécurité,
- stockable longtemps, en sécurité et avec un minimum de pertes,
- utilisable dans les transports et en fournissant une intensité énergétique variable,
- exploitable en grande quantité,
- recyclable. [28]

Cependant, en restant sur l'idée de l'électro-fuel, il est possible d'appliquer le même principe qu'avec le dihydrogène en changeant d'élément, des densités énergétiques bien plus intéressantes peuvent alors être obtenues. La figure 1.7, montre en effet que les métaux ont une densité énergétique par unité de volume supérieure à celles des carburants fossiles.

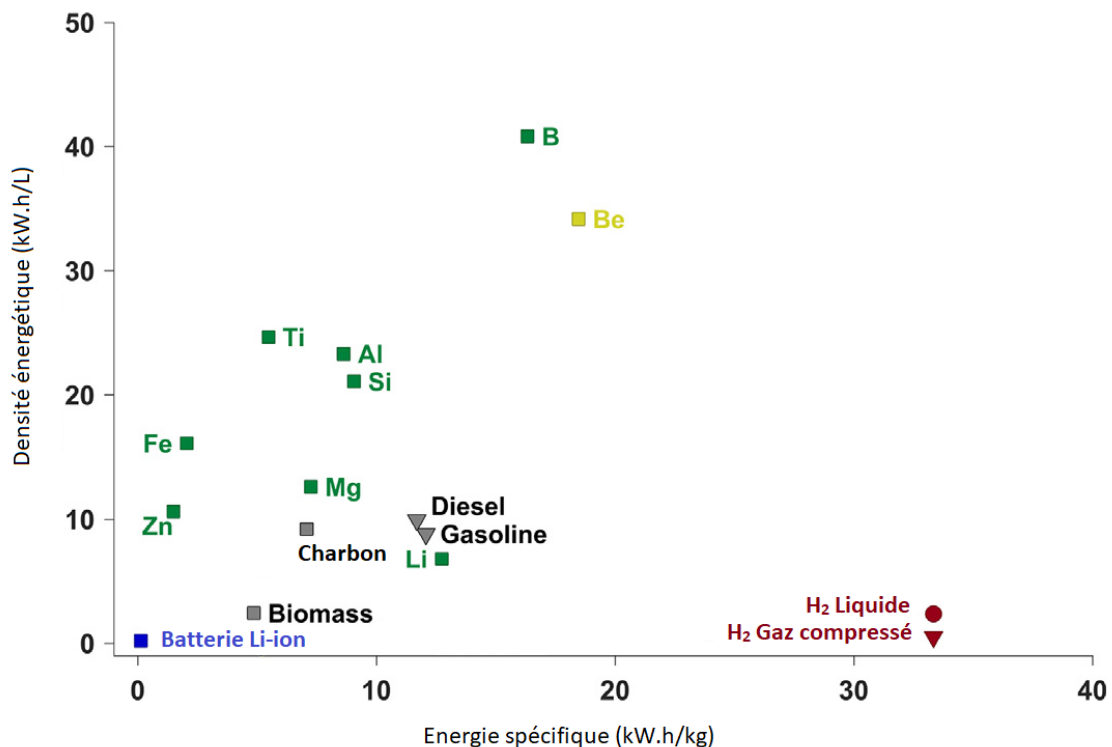


FIGURE 1.7 – Densités énergétiques de certains métaux [29] comparées aux hydrocarbures, hydrogène et batterie [30]

## 1.2 La combustion des métaux : nouvelle production d'énergie

### 1.2.1 Les métaux comme source énergétique

Les métaux sous forme de poudre ont, en règle générale, une très bonne aptitude à brûler en libérant énormément d'énergie. Il est donc intéressant de se pencher sur la question : peut-on utiliser les métaux comme nouvelle source d'énergie propre ?

La figure 1.7 montre que nombre de métaux ont une densité énergétique supérieure à celle des carburants fossiles et sont donc bien placés pour les remplacer.

En effet, la réaction d'oxydation de ces poudres métalliques avec l'air produit des oxydes métalliques, selon une réaction très exothermique. Quelques réactions d'oxydation de métaux avec l'oxygène et l'enthalpie standard de formation des oxydes produits sont représentées table 1.1

Réaction d'oxydation	$\Delta_f H^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
$Mg_{(s)} + 1/2O_{2(g)} = MgO_{(s)}$	-601,6
$2Al_{(s)} + 3/2O_{2(g)} = Al_2O_{3(s)}$	-1675,7
$Si_{(s)} + O_{2(g)} = SiO_{2(s)}$	-905,5

TABLEAU 1.1 – Enthalpie standard de formation de certains oxydes métalliques (produits de réactions d'oxydation) [31, 32]

Ainsi, grâce à cette propriété, les métaux ont depuis longtemps été utilisés à des fins énergétiques. En effet, la combustion des métaux a été utilisée dès le 7<sup>ème</sup> siècle en Chine avec l'invention des feux d'artifice où de la poudre métallique est mélangée à la poudre noire afin de produire une explosion colorée [33]. Plus tard, à partir de la fin des années 1950, la combustion des poudres métalliques va être utilisée dans la composition du propergol pour augmenter l'impulsion spécifique fournie dans les propulseurs de fusées [34, 35].

La poudre métallique est donc depuis longtemps brûlée pour fournir de l'énergie mais n'avait encore jamais été considérée comme carburant propre.

Par ailleurs, certains métaux, considérés pour la production d'énergie, sont très abondants à la surface de la Terre et peuvent être facilement extraits pour être utilisés. En effet, le silicium, l'aluminium, le fer et le magnésium sont présents à 28,2%, 8,23%, 5,63% et 2,33% [36] respectivement dans la croûte terrestre, ce qui fait d'eux les 2<sup>ème</sup>, 3<sup>ème</sup>, 4<sup>ème</sup> [37] et 8<sup>ème</sup> [38] éléments les plus abondants sur notre planète ; l'élément le plus abondant étant l'oxygène, très souvent trouvé sous forme d'oxyde des métaux précédemment cités. La figure 1.7 montre également que les métaux tels que le bore, le

titane et le béryllium ont une énergie spécifique très importante. Cependant ces derniers ne sont pas aussi abondant sur Terre. De plus, ils ont des temps de combustion plus longs et peuvent présenter des difficultés lors de l'allumage ce qui limite leur potentiel en tant que carburant. En outre, l'oxyde de béryllium est toxique [39]. D'autre part, le lithium, dont la densité énergétique est également intéressante, réagit violemment avec l'air et l'eau et pose donc des problèmes de sécurité [40].

Les métaux qui peuvent être utilisés comme carburants sont dès lors le silicium, le fer, l'aluminium et le magnésium [41]. Ils produisent des oxydes métalliques stables et non toxiques et peuvent fournir une quantité très importante de l'énergie demandée tant en énergie thermique, électrique que mécanique, utilisables dans les mêmes applications que les carburants fossiles.

Parmi ces quatre métaux qui sont envisageables comme carburant à destination des transports routiers, seul le magnésium sera étudié dans la suite de ces travaux. En effet, le fer, bien que deux fois plus présent que le magnésium dans la lithosphère, est cent fois plus utilisé que ce dernier [42]. Il y aurait donc une concurrence importante dans l'utilisation de ce métal. L'oxyde d'aluminium présente une étape de réduction plus complexe lors de son recyclage. La réduction de  $Al_2O_3$  produit également du  $Al_2O$  et d'autres dérivés. Alors que le magnésium ne donne qu'un seul oxyde, MgO, et sa réduction est directe. De plus, il a un rendement de combustion plus élevé que la plupart des autres métaux dû à sa haute volatilité [7].

## 1.2.2 Les différents modes de combustion des métaux

Pour comprendre le processus de combustion des métaux, il faut regarder à l'échelle de la particule élémentaire de métal. Harrison et al. [43] et Bergthorson et al. [30] expliquent que les métaux vont brûler selon différents modes et plusieurs paramètres, comme la nature du métal, mais aussi la température initiale, la concentration en métal, etc.

Lors d'une combustion à haute température, les métaux peuvent brûler selon trois modes selon leur nature, comme le montre la figure 1.8.

Le premier mode, appelé combustion homogène (noté mode A sur la figure 1.8), est couramment observée pour les métaux volatiles possédant une cinétique de réaction rapide. Ce processus est contrôlé par la diffusion de l'oxydant vers une micro-flamme enveloppant la particule. Il apparaît lorsque la température de la flamme est supérieure à la température d'ébullition du métal. Les particules vont brûler de manière homogène. Le métal forme donc une gouttelette portée à ébullition, la vapeur de métal s'éloigne de la gouttelette et réagit avec l'oxygène. L'oxyde de métal se forme loin de la gouttelette sous forme de nuage de particules d'oxydes nanométriques.

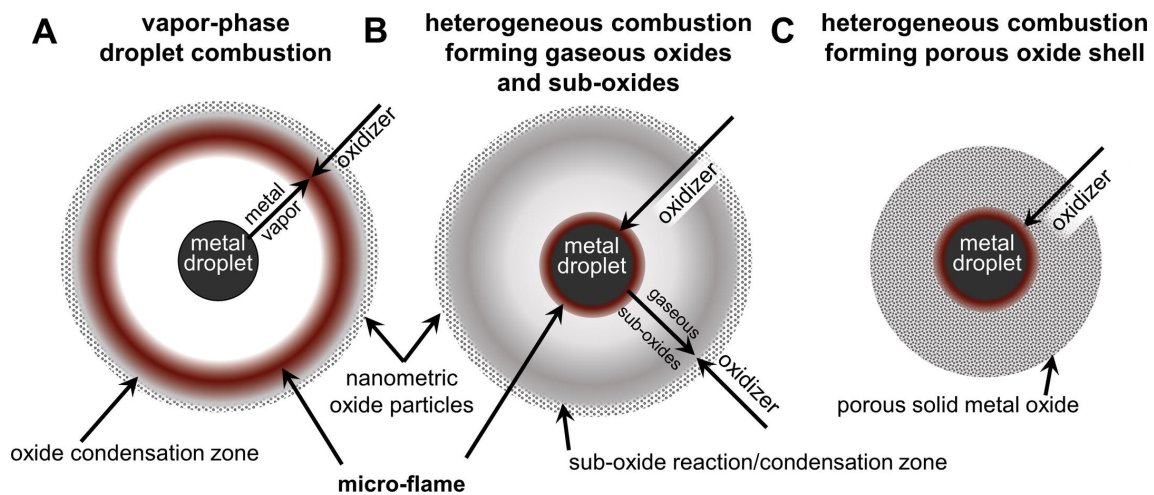


FIGURE 1.8 – Les trois modes de combustion des particules métalliques proposés par Bergthorson et al. [30]

Le deuxième mode, appelé combustion hétérogène (mode C), se produit en absence de vaporisation du métal. La combustion a lieu à la surface de la particule et est limitée par la cinétique de réaction. La température de la flamme est proche de celle de la particule et inférieure à la température de vaporisation du métal. L'oxyde se forme de manière condensée autour de la particule métallique, à la surface de celle-ci, ce qui produit une particule d'oxyde plus grosse que la particule initiale de métal.

Le dernier mode, appelé mode de transition (mode B), se produit si la température de la flamme est supérieure au point d'ébullition du métal. Cependant, la température de flamme est plus basse que la température adiabatique de flamme. Cette diminution de température est liée au rapprochement de la flamme vers la particule. Ce rapprochement entraîne l'apparition de réactions hétérogènes en plus des réactions homogènes. Ceci induit alors des particules de taille nanométrique due aux réactions homogènes et des particules plus grosses originaires des réactions hétérogènes.

La température de la flamme est bornée dans tous les cas par la température de vaporisation de l'oxyde métallique. Elle est généralement supérieure à la température de flamme des hydrocarbures.

Ces différents modes de combustion peuvent être prédits en fonction de la nature des métaux. Le critère de Glassman permet d'estimer si un métal peut brûler en phase vapeur de façon homogène [44]. Le critère de Glassman exprime le fait que si la température de vaporisation de l'oxyde métallique est supérieure à la température de la flamme et bien supérieure à la température d'ébullition du métal, alors une combustion homogène a lieu. La température de la flamme est dans tous les cas inférieure à la température de vaporisation de l'oxyde métallique qui se recondense après la combustion.

Bergthorson et al. [30] propose alors un graphique (figure 1.9) pour prédire le mode



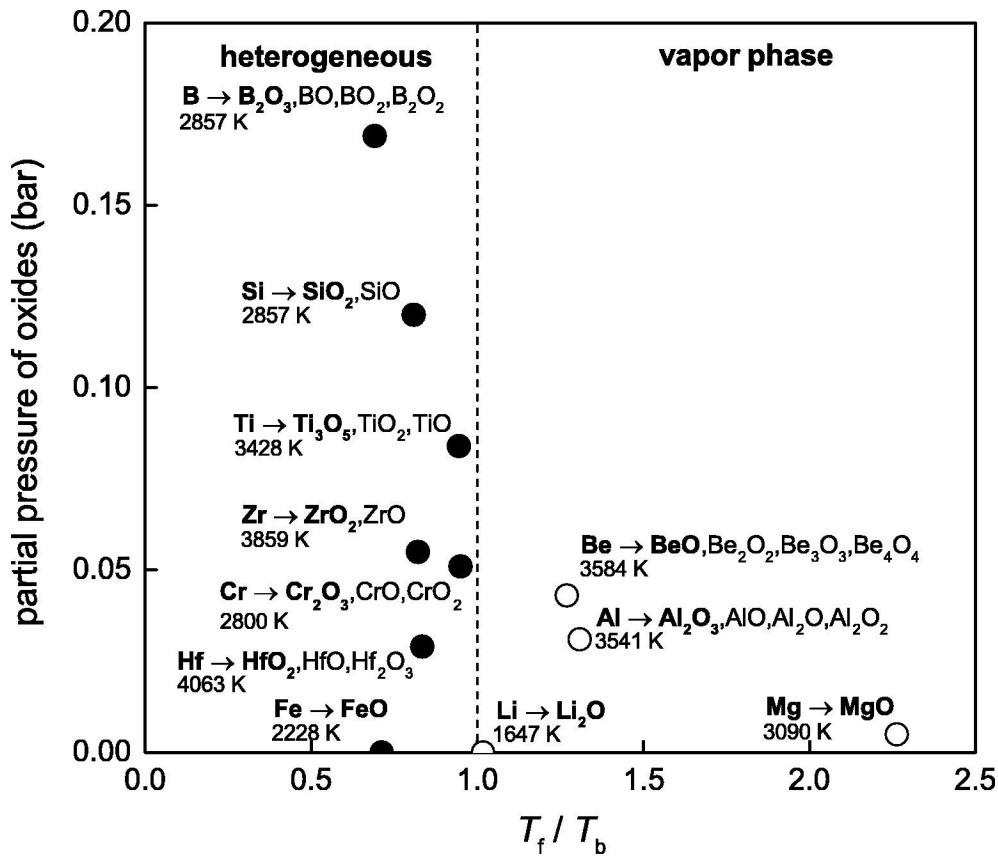


FIGURE 1.9 – Classification de différents métaux selon leur mode de combustion [30]

de combustion selon les métaux.

La figure 1.9 indique que le fer brûle sous le mode C. L'oxyde de fer a une densité plus basse que celle du métal réduit, ce qui engendre un oxyde poreux qui permet ainsi à l'air de diffuser jusqu'à l'intérieur et d'oxyder l'intégralité de la particule.

Le magnésium, quant à lui, satisfait le critère de Glassman et est donc soumis à un mode de combustion en phase vapeur dû à la température de la flamme qui dépasse le point d'ébullition du métal d'environ 1427 °C. En effet, la température d'ébullition du magnésium est de 1090 °C tandis que la température de vaporisation de l'oxyde de magnésium est de 3157 °C. La température de fusion de l'oxyde de magnésium est de 2819 °C. La température adiabatique de flamme est de 2857 °C [45]. La température de fusion de la magnésie étant proche de la température adiabatique de flamme, la magnésie passe donc à l'état solide dès que la réaction de combustion est complète.

Cependant, les modes de combustion semblent ne pas être uniquement liés aux propriétés physico-chimiques des métaux, bien que celles-ci soient fondamentales. Ils sont également dus aux paramètres même de la combustion, tels que la température initiale de la flamme dans laquelle les métaux brûlent, la pression et la concentration locale en métal et en oxygène dans la zone de combustion.

Cela suggère alors qu'il serait possible de contrôler, pour certains métaux, le mode

de combustion des particules et donc la taille des particules d'oxyde formées.

### 1.2.3 Le cycle de combustion des métaux

Faire brûler des métaux pour fournir de l'énergie utilisable dans les applications comme celles des transports semblent parfaitement appropriées. Il faut s'intéresser aux principes à mettre en œuvre pour réaliser ce cycle.

L'aspect le plus intéressant de cette démarche de production d'énergie est de pouvoir mettre en place un cycle fermé qui ne produit pas de  $\text{CO}_2$ . Ce cycle se compose de plusieurs étapes :

- La première étape est l'extraction de métal à utiliser. Le propos sera focalisé ici sur le magnésium qui fait l'objet de cette étude. Le magnésium se trouve dans l'écorce terrestre. Il est présent dans différentes roches telles que la magnésite ( $\text{MgCO}_3$ ), la dolomite ( $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3$ ), la carnallite ( $\text{KCl}, \text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ ) présente dans les gisements de potasse, ainsi que dans d'autres roches et est également présent dans l'eau de mer (à hauteur de  $1,3 \text{ kg m}^{-3}$ ) et les saumures [46].

Pour pouvoir récupérer le magnésium, il est possible de procéder par réduction thermique de l'oxyde de magnésium issu de la calcination de la dolomite ou de la magnésite en présence de calcaire, par électrolyse de  $\text{MgCl}_2$  extrait de l'eau de mer et des saumures ou à partir de la carnallite dans une solution électrolyte alcalin.

A l'heure actuelle, les plus grandes productions de magnésium sont réalisées en Chine, en Russie, aux États-Unis et en Israël. Mais le magnésium est présent sur bien plus de territoires.

- Le magnésium produit peut être alors utilisé dans le cycle de production d'énergie avec l'oxydation du métal pour produire de l'énergie. Celui-ci va être brûlé à haute température afin de réagir avec l'oxygène de l'air pour produire un oxyde métallique lors d'une réaction très exothermique. L'énergie produite est récupérée selon plusieurs méthodes qui seront abordées ultérieurement.

- Dès la réaction accomplie, l'oxyde métallique, produit solide de la réaction, est récupéré par un système de piégeage de particules afin de le recycler [41]. En effet, l'oxyde métallique récolté peut être réduit en utilisant des sources d'énergie renouvelable [47]. La réduction des particules d'oxyde métallique peut être réalisée grâce à l'énergie solaire concentrée dans un four solaire [48].

La demande en énergie pour la réduction de l'oxyde métallique est bien moins importante que l'énergie fournie lors de la réaction d'oxydation du métal. Ainsi, le métal réduit récupéré peut être réutilisé lors d'une nouvelle étape d'oxydation. La combustion du métal comme carburant est donc un procédé en cycle fermé comme le

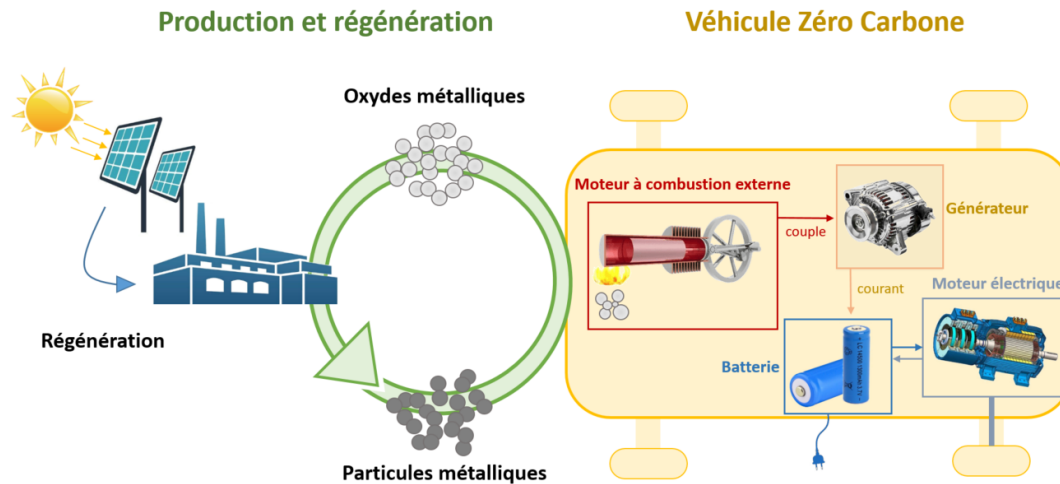


FIGURE 1.10 – Le cycle de vie fermé des particules de métal lors de leur combustion [41]

décrit la figure 1.10.

Les réactions d'oxydation et de réduction n'ont pas d'impacts négatifs sur la matière première utilisée. Il s'agit donc d'un cycle fermé à longue durée de vie, utilisant une ressource suffisamment abondante pour alimenter le capital initial.

La poudre métallique issue de la réduction pourrait être produite dans les régions du monde où il y a profusion de sources d'énergie primaire (solaire, éolien, ...). La poudre métallique et l'oxyde métallique peuvent être transportés et stockés de façon aussi sécurisée que les hydrocarbures [49]. Ce cycle énergétique est aussi efficace que celui de l'hydrogène mais bien plus sécurisé que celui-ci.

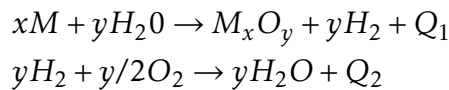
#### 1.2.4 Les utilisations possibles de l'oxydation métallique

L'oxydation des métaux peut se faire via l'utilisation de batterie métal/air [50, 51], où la densité énergétique peut être améliorée en utilisant l'oxygène de l'air. Si ce n'est pas le cas, la densité énergétique est abaissée à cause du transport de tous les réactants à bord comme dans les batteries au lithium [52], ce qui implique une impossibilité d'utilisation dans des applications à haute énergie et longue durée.

Les batteries métalliques sont rechargeables mécaniquement [51] : l'anode, une fois déchargée, est remplacée par une nouvelle anode et l'ancienne est régénérée lors d'un recyclage centralisé via une source d'énergie propre.

Cependant, l'énergie spécifique des batteries est bien moins importante que celle des poudres métalliques pures (voir figure 1.7) et l'énergie fournie ne serait pas suffisante pour le transport routier [52]. De plus, une réaction parasite avec l'eau peut avoir lieu dans les batteries.

L'oxydation des métaux peut se faire également lors d'une réaction lente avec l'eau [6] qui produit de la chaleur et de l'hydrogène. Les réactions pour cette oxydation sont les suivantes :



Pour la plupart des métaux, il est observé l'égalité suivante entre les quantités de chaleur libérées pour les réactions :  $Q_1=Q_2$  [53]. Cette réaction d'oxydation a lieu dans un moteur thermique pour produire de l'énergie mécanique convertible en électricité. Ce cycle par voie humide peut être réalisé à basse température, cependant il entraîne une perte d'efficacité.  $Q_1$  est dans ce cas amoindrie et doit être complétée par un réservoir de carburant pour convertir tout l'hydrogène. A haute température, la chaleur produite est directement utilisable pour la production de vapeur d'eau qui entraîne une turbine.

A haute température, la poudre métallique brûle dans une flamme à 2730 °C environ avec l'eau pour produire de la vapeur, de l'hydrogène extrêmement chaud et de l'oxyde métallique qui peut être récupéré. L'augmentation de la température de la flamme augmente l'efficacité du cycle.

Ce cycle par voie humide est tout à fait adapté pour la propulsion de véhicules sous-marins par exemple, afin de fonctionner directement avec l'eau salée de la mer ou de l'océan et éviter d'avoir un réservoir embarqué, qui serait lourd et encombrant et réduirait la quantité de poudre métallique transportable et donc l'autonomie du moteur. Cette technique n'est donc pas adaptée pour le transport terrestre.

Finalement, la poudre métallique peut brûler en combustion directe avec l'air dans un cycle sec. La combustion directe est la méthode qui maximise l'efficacité de l'oxydation des métaux [6].

L'énergie produite peut être récupérée de deux manières : grâce à un moteur à combustion interne [54] ou grâce à un moteur à combustion externe.

Les moteurs à combustion interne, c'est-à-dire les moteurs actuellement en place dans le domaine du transport automobile, engendrent une combustion incomplète du fait d'un temps de séjour dans la chambre de combustion trop court pour les particules métalliques [37]. Pour augmenter la surface spécifique des particules et pour avoir une meilleure combustion, il faudrait alors utiliser des nanoparticules [55], mais cela n'augmenterait que peu l'efficacité car les nanoparticules ont tendance à s'agglomérer [56]. Le coût de production serait alors bien plus élevé et cela poserait des problèmes de sécurité [57]. De plus, le fait que le produit de la combustion soit un oxyde métallique solide pose également problème. Les particules solides sont abrasives pour le système et une accumulation de particules aurait lieu dans le moteur. Cela détériorerait le moteur

très rapidement, comme cela a pu être constaté dans le cas de la combustion de la biomasse [58].

Il faut donc utiliser un moteur à combustion externe [59, 60]. Ce type de moteur fonctionne avec un fluide caloporteur chauffé par la chaleur émise lors de la combustion des particules dans un échangeur thermique. Le fluide caloporteur suit un cycle thermodynamique fermé permettant la conversion de l'énergie thermique en énergie mécanique ou en électricité.

Pour mieux envisager ce moteur, il est possible d'expliquer le fonctionnement du cycle de Stirling qui est un très bon exemple de moteur à combustion externe.

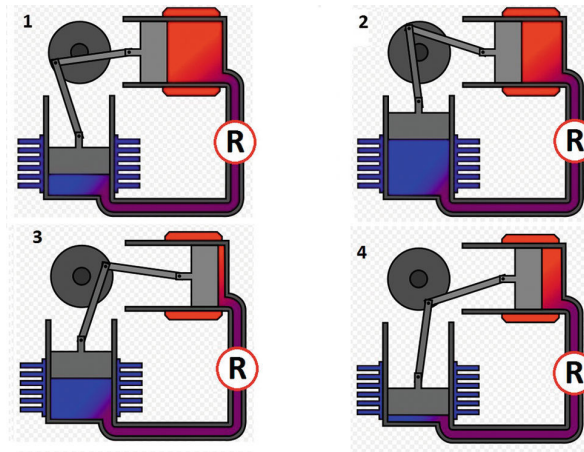


FIGURE 1.11 – Schéma du fonctionnement du moteur de Stirling [61]

La figure 1.11 montre un processus cyclique réversible constitué de quatre étapes avec deux isothermes et deux isochores.

- Tout d'abord, le fluide caloporteur, chauffé au contact des parois du cylindre chaud (rouge), se dilate en repoussant le premier piston (bleu). Lorsque le premier piston est repoussé au maximum (1), l'expansion du fluide se poursuit en direction du cylindre froid, ce qui repousse le second piston.
- Le fluide est à son volume maximal, le premier piston, dans son mouvement, repousse alors le fluide entièrement vers le cylindre froid (2).
- Le fluide est alors refroidi au contact de la paroi du cylindre froid (3), ce qui a pour effet de le contracter. Le second piston se rabat alors.
- Le fluide est maintenant à son volume minimal (4), le premier piston, dans son mouvement, aspire le fluide dans le cylindre chaud. Le fluide se réchauffe et son volume augmente fermant ainsi le cycle.

Bergthorson et al. [30] ont imaginé, comme le montre la figure 1.12, un moteur pour brûler les particules métalliques et les applications qui en découlent. Ainsi, la

poudre métallique est envoyée, de manière dispersée dans un mélange métal/air, vers la chambre à combustion où elle brûle dans une flamme auto-entretenue. L'oxyde métallique formé est ensuite récupéré dans un cyclone accolé à la chambre de combustion puis récolté dans un réservoir afin d'être recyclé ultérieurement. L'énergie thermique produite par la combustion est alors convertie en énergie mécanique ou électrique par un moteur à combustion externe puis utilisée dans l'application souhaitée, comme le transport automobile par exemple.

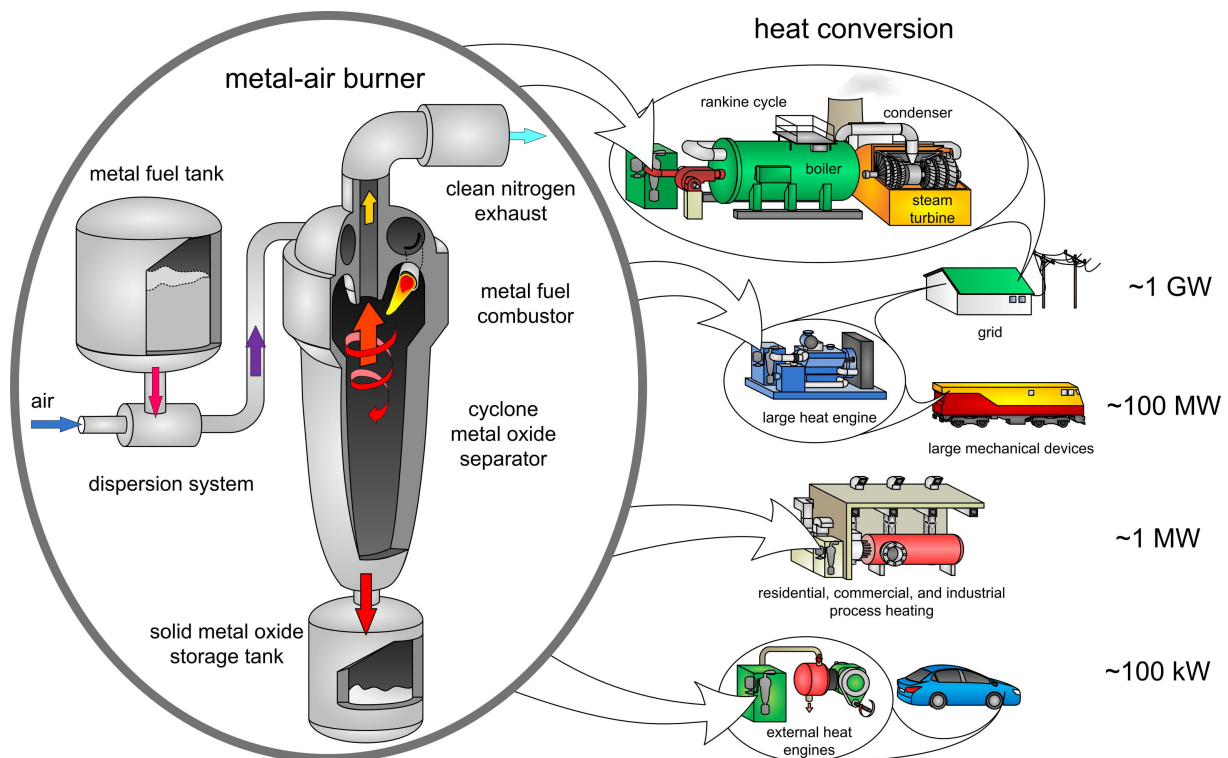


FIGURE 1.12 – Schéma du brûleur de particules métalliques imaginé par Bergthorson et al. [30]

### 1.2.5 Les prototypes développés

A partir de ces connaissances, plusieurs pilotes ont été développés dans l'optique de réaliser une combustion métallique à destination de l'industrie.

L'équipe SOLID de l'université de technologie de Eindhoven [62] aux Pays-Bas a développé en 2017 un brûleur permettant d'obtenir une flamme laminaire de fer. Puis, à partir de cette preuve de concept, elle a développé un système de combustion de fer fournissant 100 kW.

L'Institut de Combustion, Aérodynamique, Réactivité et Environnement (ICARE) de l'université d'Orléans et le laboratoire Gestion des Risques et Environnement (GRE) de l'Université de Haute Alsace en France, se sont intéressés, en partenariat avec le

groupe PSA, à la combustion d'aluminium et de magnésium. En 2016, Lomba et al. [45] ont développé un brûleur d'aluminium où se tient une flamme laminaire non confinée. En parallèle, Garra et al. [38] ont développé en 2015 un pilote permettant la combustion du magnésium, avec une flamme turbulente confinée. Ce pilote était constitué d'un générateur d'aérosol, d'une entrée d'air entraînant l'aérosol, d'une chambre de combustion et d'un cyclone en sortie de chambre.

A la suite de ces travaux, Laraqui et al. [63] ont optimisé ce pilote en y ajoutant notamment un stabilisateur de flamme, sous forme d'accroche flamme puis de swirl, et un échangeur de chaleur à la suite du cyclone.

Le développement de ces différents pilotes a permis de prouver que la combustion métallique peut-être réellement envisagée comme vecteur d'énergie propre à destination de l'industrie et de l'automobile, notamment la combustion du magnésium, qui fera l'objet de cette thèse.

Ces études ont cependant mis en évidence certains verrous restant encore à lever. D'une part, la combustion de la poudre de magnésium, ayant lieu à une température très élevée, produit une quantité importante d'oxydes d'azote formés par voie thermique. D'autre part, les particules d'oxyde de magnésium, de dimension nanométrique qui sont produites par la combustion en phase vapeur du magnésium, sont difficiles à collecter et peuvent alors former des particules fines émises dans l'atmosphère.

La recherche de la résolution de ces deux problèmes a été l'objet de l'étude approfondie menée dans le cadre de la présente thèse.

## 1.3 Les oxydes d'azote et leur élimination

### 1.3.1 Les oxydes d'azote : généralités

Les  $\text{NO}_x$  correspondent à tous les oxydes d'azote. Plusieurs composés font partie de ce groupe. Le principal est le monoxyde d'azote ( $\text{NO}$ ) qui est le plus présent et le dioxyde d'azote ( $\text{NO}_2$ ). A eux deux ils résument souvent l'appellation  $\text{NO}_x$  [64]. Cependant, d'autres espèces entrent également dans cette catégorie : le protoxyde d'azote ( $\text{N}_2\text{O}$ ), le tétraoxyde d'azote ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ), le trioxyde d'azote ( $\text{N}_2\text{O}_3$ ), l'acide nitreux ( $\text{HNO}_2$ ) et l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) [65, 66].

Les oxydes d'azote posent, à l'heure actuelle, beaucoup de problèmes environnementaux. En effet, ils sont à l'origine de pluies acides au même titre que les oxydes de soufre. Ils ont un effet corrosif sur les matériaux ainsi que sur l'écosystème forestier [67, 68]. Les pluies acides ont également un impact sur les eaux douces [67, 69]. Les sols et l'eau absorbent également un surplus d'azote, ce qui perturbe leur équilibre

biologique [67, 69]. De plus, le protoxyde d'azote est à l'origine d'un accroissement des gaz à effet de serre. Les  $\text{NO}_x$  migrent dans la troposphère et réagissent sous l'action des UV, contribuant à la formation d'ozone troposphérique [66, 70].

Les oxydes d'azote ont un effet négatif sur la santé humaine en altérant les fonctions respiratoires. Le monoxyde d'azote s'introduit dans les alvéoles pulmonaires et se dissout dans le sang, ce qui entraîne une diminution de la quantité d'oxygène transporté par l'hémoglobine. Les organes souffrent alors d'un manque d'oxygénation [64, 65].

Le secteur du transport routier est le premier secteur émetteur de  $\text{NO}_x$  avec 56% des émissions nationales en 2015 [71].

Du fait de tous les problèmes qu'il pose, des normes ont été instaurées pour limiter au minimum la production de  $\text{NO}_x$  par l'industrie. Il a été relevé qu'en 1993 un taux de 4,6 millions de tonnes/an de  $\text{NO}_x$  a été émis dans le monde avec 1,4 million de tonnes pour la France [72].

Pour réduire ce taux d'émissions, de nombreuses normes pour les différentes entreprises émettrices de  $\text{NO}_x$  ont été instaurées. Une norme instaurée pour les véhicules Diesel limite la production de  $\text{NO}_x$  à  $80 \text{ mg km}^{-1}$  parcourus [71]. La réglementation nationale a établi une valeur limite de  $40 \mu\text{g m}^{-3}$  en moyenne annuelle à ne pas dépasser, avec un objectif de diminution au niveau européen de 63% des émissions de  $\text{NO}_x$  d'ici 2030 par rapport à l'année 2005 [73, 74].

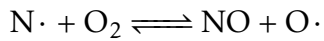
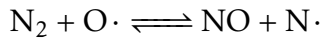
### 1.3.2 La formation des oxydes d'azote

La production de  $\text{NO}_x$  a lieu lors de toute combustion. Il y a trois voies de formations possibles pour les  $\text{NO}_x$  [65, 72].

Les  $\text{NO}_x$  peuvent être formés de façon rapide dans le front de la flamme, cette production s'appelle "mode NO précoce" (ou *Prompt NO*). L'azote de l'air sous forme moléculaire est attaqué par des radicaux hydrocarbonés au début de la flamme. Cette réaction se fait très rapidement et est peu sensible à la température. Ce mode de formation ne représente qu'une très faible partie des  $\text{NO}_x$  produits lors d'une combustion. De plus, lors de la combustion du magnésium, ce mode de formation de  $\text{NO}_x$  n'entre pas en jeu sachant qu'il n'y a pas de présence d'hydrocarbure.

Le deuxième mode de formation de  $\text{NO}_x$  est appelé "NO thermique" (ou *Thermal NO*). Il résulte de la combinaison de l'azote de l'air avec l'oxygène de l'air à haute température. En effet, à haute température, il y a dissociation du dioxygène de l'air et l'oxygène atomique réagit ensuite avec le diazote, ou inversement, l'azote atomique formé par rupture de la liaison du diazote réagit avec le dioxygène de l'air selon le mécanisme de Zeldovich [75] :





Cette réaction a lieu à l'arrière du front de la flamme et est plutôt lente. Elle dépend donc fortement de la température. Plus cette dernière est élevée et plus le taux de  $\text{NO}_x$  formé est important. Elle dépend également de la teneur en oxygène et du temps de séjour du combustible. Pour une augmentation de la température de la flamme de  $50^\circ\text{C}$ , à temps de séjour et teneur en dioxygène égale, la quantité de  $\text{NO}_x$  produite double.

Le dernier mode de formation des  $\text{NO}_x$  est lié à la constitution du combustible. Il s'agit des "NO combustibles" (ou *Fuel NO*). L'azote contenu dans le combustible réagit avec l'oxygène de l'air. Ce dernier mode n'est pas à considérer pour la formation des  $\text{NO}_x$  lors de la combustion du magnésium.

Ainsi, lors de la combustion du magnésium, la température de la flamme, qui est très élevée, engendre une formation très importante de  $\text{NO}_x$  thermiques.

Dans la chambre de combustion élaborée au sein du laboratoire Gestion des Risques et Environnement, Laraqui et al. [63] ont montré que la fraction de  $\text{NO}_x$  produits augmente progressivement jusqu'à atteindre une fraction molaire de 6500 ppm environ.

Cette production de  $\text{NO}_x$  n'est due qu'à la formation de  $\text{NO}_x$  thermiques lors de la combustion de magnésium réalisée sous haute température. Il est donc utile de pouvoir caractériser avec précision la flamme dans le brûleur.

Pour caractériser une flamme, il existe plusieurs méthodes utilisées fréquemment dans le domaine de la combustion. La méthode la plus utilisée est la vélocimétrie par imagerie de particules qui permet de visualiser la vitesse de l'écoulement des gaz avec des particules "traceurs" éclairées par un laser et visualisées à l'aide d'une caméra. Une autre méthode est la tomographie de flamme, dont le principe est similaire à la vélocimétrie par imagerie. L'ombroscopie permet de visualiser l'ombre projetée de la flamme sur un écran. L'imagerie de fluorescence planaire induite par laser permet d'observer la fluorescence qui résulte de la désexcitation de molécules réactives présentes dans la flamme et éclairées par laser. L'holographie numérique permet de visualiser l'écoulement de façon tridimensionnelle avec une source de lumière cohérente. La spectroscopie d'émission visualise la lumière émise avec un spectromètre via une fibre optique. Toutes ces méthodes sont présentées de façon plus exhaustive dans l'annexe A.

Cependant, au vu des conditions de turbulence de la combustion du magnésium dans une chambre fermée ainsi que la densité particulaire engendrée, les techniques de caractérisation décrites précédemment sont très compliquées à mettre en œuvre voire impossibles. C'est pour cela que dans l'étude qui suit, la flamme sera caractérisée uniquement à l'aide de thermocouples et de pyrométrie.

### 1.3.3 La réduction des oxydes d'azote : techniques primaires

Comme expliqué précédemment, l'émission de  $\text{NO}_x$  lors de la combustion de magnésium est de l'ordre de 10 fois supérieure à la quantité émise dans un moteur Diesel [38].

Cette production de  $\text{NO}_x$  lors de la combustion du magnésium doit donc être limitée et les  $\text{NO}_x$  produits réduits.

Il existe différentes méthodes qui permettent de limiter la formation de  $\text{NO}_x$  lors d'une combustion. Ces méthodes sont appelées techniques primaires. Elles vont permettre de jouer sur les paramètres favorisant la production de  $\text{NO}_x$  comme abaisser la température de combustion ou diminuer la quantité d'oxygène injecté [65, 72, 76].

Une première méthode correspond à la combustion étagée par le combustible. Cette méthode a pour principe de retarder l'injection d'une partie du combustible. Ainsi, au début de la flamme, seule une petite quantité de combustible est injectée, cela crée une zone de la flamme pauvre en combustible où la température est donc plus basse. La quantité de combustible restante est injectée plus en aval, ce qui crée une seconde zone, riche en combustible, mais pauvre en oxygène et où la température est élevée.

Une deuxième méthode consiste encore en une combustion étagée mais par le comburant. De l'air, en quantité insuffisante pour engendrer une combustion complète, est injectée dans la zone du brûleur, puis l'air restant est introduit en aval de la flamme afin de compléter la combustion. Cela entraîne un recyclage des fumées par le brûleur et un transfert de chaleur vers les parois. La température est donc plus basse au niveau de la zone où l'oxygène est excédentaire. Ainsi, dans la zone à forte température, l'oxygène n'est pas suffisamment présent pour réagir avec l'azote de l'air et lorsque l'oxygène est excédentaire, la température basse limite la formation de  $\text{NO}_x$ .

Le recyclage des fumées permet également d'abaisser la température de la flamme par dilution avec des gaz brûlés ou des fumées. Il peut être sous forme de recyclage externe ou interne.

Le recyclage externe ou recirculation des gaz sortants (EGR) consiste à renvoyer, via un ventilateur, les fumées en sortie de moteur dans le brûleur ou en amont où elles seront mélangées à l'air de combustion comme le montre la figure 1.13 [77]. Pour les moteurs utilisant des hydrocarbures, le débit de recyclage ne doit pas excéder 15% du débit d'air de combustion. Cette technique permet d'abaisser jusqu'à 60% la formation des  $\text{NO}_x$  [78-80].

Lors de la combustion du magnésium, Laraqui et al [63] ont montré, via une dilution de l'air entrant dans le système par de l'azote, qu'il est possible de monter à des

taux de dilution bien supérieurs, de l'ordre de 50% de dilution. En effet, dans le cas des hydrocarbures, abaisser la température de la flamme par une dilution de l'air entrant engendre une quantité d'hydrocarbures imbrûlés plus importante, ce qui n'est évidemment pas le cas avec la combustion du magnésium. Ils ont alors obtenu une production de  $\text{NO}_x$  divisée par deux pour des taux de dilution de 50%.

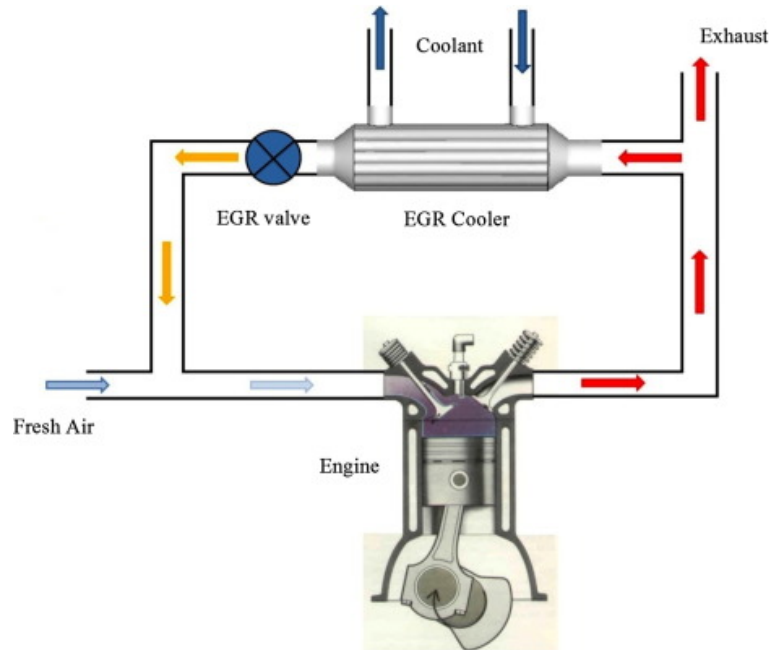


FIGURE 1.13 – Principe de la recirculation des gaz sortants [77]

Le recyclage interne [72] consiste à faire circuler les gaz brûlés se trouvant dans la chambre de combustion à proximité du brûleur. L'air de combustion est divisé afin d'envoyer un jet d'air dans la chambre, ce qui permet la circulation des gaz brûlés. Comme le montre la figure 1.14, la flamme est alors divisée.

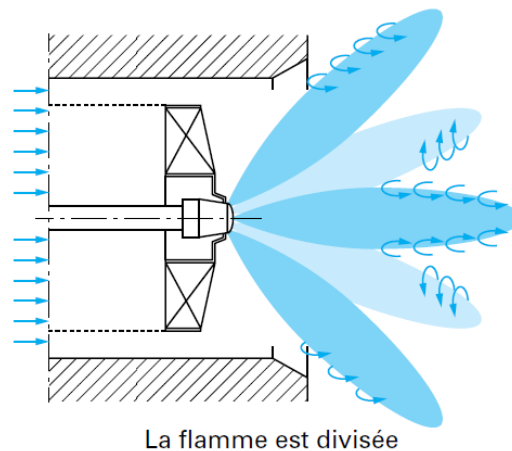


FIGURE 1.14 – Flamme lors d'un recyclage interne de fumées [72]

Il est également possible de séparer l'azote de l'oxygène avant d'injecter le gaz

de combustion pour éviter les réactions entre les deux composés et de n'injecter que l'oxygène dans le brûleur. Cependant, cette technique d'oxycombustion est très coûteuse et très peu utilisée.

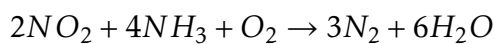
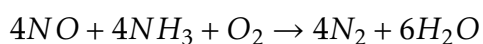
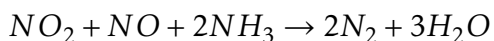
Les techniques primaires suffisent rarement pour arrêter totalement la production de  $\text{NO}_x$ . Il est donc essentiel d'utiliser des techniques dites secondaires en aval du moteur afin de réduire les oxydes d'azote restants.

### 1.3.4 L'élimination des oxydes d'azote résiduels : techniques secondaires

Pour ce faire, il existe également plusieurs méthodes.

Certaines des méthodes sont basées sur la réduction des  $\text{NO}_x$  par des radicaux  $\text{NH}_2$ , en utilisant de l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ), de l'urée ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) ou de l'acide cyanurique ( $(\text{HOCN})_3$ ) [81].

Cette réduction va produire du diazote gazeux et de la vapeur d'eau selon les équations suivantes [82, 83] :



La réduction sélective non catalytique (SNCR) [83] consiste à injecter de l'ammoniac ou de l'urée directement dans le foyer, le plus près possible de la région où la réduction est maximale. L'ammoniac est stocké dans un réservoir puis après avoir été évaporé il est injecté au niveau d'une arrivée de gaz qui entraîne l'ammoniac vers des buses situées dans la chaudière (comme le montre la figure 1.15). Cette réaction doit se faire dans une plage de températures comprises entre 850 et 1100 °C, ce qui est assez restreint. Le ratio d'ammoniac à injecter par rapport à la quantité de  $\text{NO}_x$  à réduire doit être supérieur à l'unité pour une meilleure efficacité. Cependant, le rendement reste limité (entre 50 et 70%) car le mélange ammoniac- $\text{NO}_x$  n'est pas parfait et la température aux parois est souvent basse. Donc la réaction n'a pas lieu dans cette zone.

Une seconde méthode basée sur le principe de l'injection d'ammoniac est la réduction sélective catalytique (SCR) [82, 84, 85]. Cette technique est la plus répandue et celle qui montre la meilleure efficacité pour l'instant. Elle se fait à basse température, entre 250 et 450 °C (la réaction de dénitrification est exothermique, la température augmente donc légèrement), dans un catalyseur en aval de la chambre de combustion.

Le catalyseur est constitué soit de métaux précieux tels que le platine ou rhodium (la température dans ce cas doit rester entre 240 et 280 °C), soit d'oxydes métalliques tels

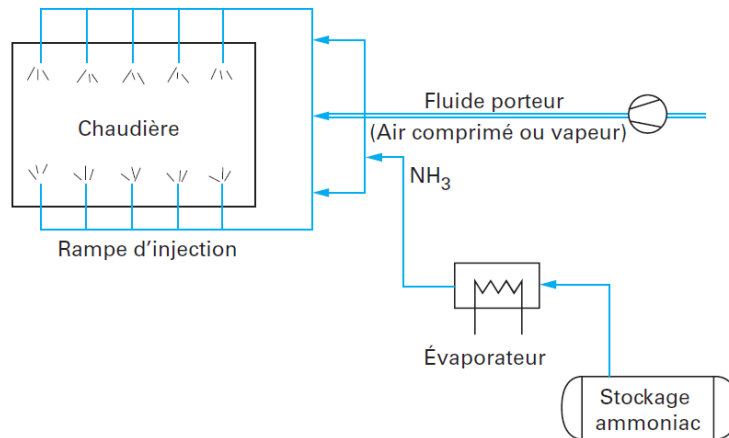


FIGURE 1.15 – Principe de la réduction sélective non catalytique [65]

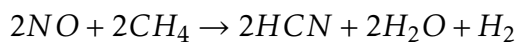
que  $V_2O_5$ ,  $WO_3$  ou  $TiO_2$  (avec une température entre 300 et 450 °C), soit de zéolithes (où la température peut être plus élevée). Le catalyseur est déposé sur un support métallique ou en céramique sous forme de nids d'abeilles, de plaques pour une perte de charge minimale, ou de granulés, qui engendrent une perte de charge plus importante [72].

La quantité d'ammoniac par rapport à la quantité de  $NO_x$  à traiter doit être proche de l'unité pour une efficacité maximale, mais rester inférieure à celle-ci pour éviter de rejeter de l'ammoniac en sortie, qui poserait des problèmes de sécurité et de corrosion.

Le rendement de cette méthode peut atteindre 90%. Cependant, le catalyseur est un élément coûteux et les supports peuvent facilement se boucher si une trop grande quantité de poussière le traverse. C'est pourquoi ce système est toujours utilisé en aval d'un filtre à particules. De plus, l'activité catalytique diminue avec le temps. De fait, le convertisseur catalytique doit être remplacé au bout de quelques années et l'élimination de celui-ci est délicate, due à la présence de métaux lourds.

Ce procédé n'est pas envisageable en aval d'un système de combustion métallique, étant donné que le produit de la combustion est constitué exclusivement de particules qui boucheraient alors le catalyseur. De plus, ces deux systèmes engendrent un encombrement dans le véhicule qui doit transporter un réservoir d'urée ou d'ammoniac.

Une autre méthode de réduction des  $NO_x$  est la recombustion (ou *reburning*). Elle consiste à réduire les oxydes d'azote avec des hydrocarbures, en milieu légèrement réducteur [86]. Les  $NO_x$  qui se forment dans une première zone riche en air réagissent dans une deuxième zone avec des hydrocarbures dans une atmosphère pauvre en oxygène. L'air est injecté en quantité insuffisante pour brûler tous les hydrocarbures injectés. Les imbrûlés réagissent alors avec les  $NO_x$  pour former HCN et  $N_2$  selon les équations :



Le carburant imbrûlé termine sa combustion dans une troisième zone où de l'air est ajouté en excès.

Ce procédé a un rendement qui peut atteindre 50%. Cependant, cette réaction produit du dioxyde de carbone.

### 1.3.5 Orientations à suivre pour l'étude de la formation et la réduction des NO<sub>x</sub> dans le cadre de cette thèse

La combustion de magnésium produit une quantité importante de NO<sub>x</sub> thermiques [38, 63] qui se doit d'être réduite drastiquement, voire complètement éliminée. Pour ce faire, il faut d'abord comprendre les mécanismes de formation de ces NO<sub>x</sub> dans le cas de la combustion métallique. Il s'agira ensuite de déterminer les paramètres qui peuvent être modifiés pour limiter au maximum la formation des NO<sub>x</sub>.

Finalement, l'étude de l'efficacité de l'utilisation d'un EGR (simulé avec une injection de diazote pour diluer le gaz entrant) sera poursuivie.

## 1.4 Les particules et leur rétention

L'un des principes fondamentaux de la combustion des métaux vient du fait qu'elle peut fonctionner en cycle fermé. Les particules de magnésium oxydées sont récupérées pour être réduites puis à nouveau réutilisées.

Ce principe ne fonctionne donc que si toutes les particules d'oxyde de magnésium sont récoltées dans le système de combustion. Cependant, les particules d'oxyde de magnésium se retrouvent à l'état de particules fines voire ultra-fines et sont donc difficiles à récupérer. Pourtant, cette étape est essentielle tant pour assurer la pérennité du cycle oxydation/réduction des métaux que pour limiter les impacts sanitaires et environnementaux liés à l'émission des particules fines et ultrafines.

### 1.4.1 Particules fines : généralités

Les particules fines peuvent être d'origine naturelle, dues à l'érosion des sols, aux pollens, aux feux de biomasse ou d'origine anthropique, notamment par la combustion incomplète des combustibles fossiles [74, 87].

Les particules sont classées selon leur taille. Les  $PM_{10}$  (PM : *particles matter*) sont des particules de taille inférieure à 10  $\mu\text{m}$ . Les  $PM_{2,5}$  sont des particules de taille inférieure à 2,5  $\mu\text{m}$  et les  $PM_{0,1}$  sont des particules ultra-fines, ou nanométriques, de taille inférieure à 0,1  $\mu\text{m}$  [74, 88].

Elles sont incluses dans la catégorie des particules totales en suspension (TSP) qui correspond à toutes les particules en suspension dans l'air de taille inférieure à 100  $\mu\text{m}$ . Les  $PM_{10}$  représentent 40 à 70% en masse des TSP [89].

Les particules sont également classées en différentes catégories.

Il est possible de différencier les particules primaires des particules secondaires. Les particules primaires sont les particules créées par la combustion liée aux activités industrielles, domestiques, le transport ou l'agriculture (en particulier l'épandage), directement émises dans l'atmosphère. Tandis que les particules secondaires sont formées dans l'atmosphère suite à des réactions physico-chimiques avec des polluants tels que l'ammoniac, les oxydes d'azotes, les oxydes de soufre ou les composés organiques volatils (COV) pour former, entre autres, des nitrates d'ammonium particulaires ou des aérosols organiques secondaires [67, 71, 74].

Les particules peuvent également être classées selon leur origine thermique, issues de la combustion, constituées d'imbrulés carbonés ou de cendres minérales ; ou leur origine mécanique, issue de la manutention et des transports de matériaux pulvérulents ou de l'extraction de minéraux [87].

En milieu urbain, la majorité des  $PM_{2,5}$  créées sont dues au trafic routier, notamment aux moteurs Diesel. En effet, 30% des  $PM_{2,5}$  sont émises par le trafic automobile en Île-de-France [71].

### 1.4.2 Les problèmes posés par les particules

Ces particules vont poser différents problèmes sur la santé humaine et l'environnement.

Tandis que les  $PM_{10}$  sont retenues au niveau du nez et des voies aériennes supérieures et donc rapidement rejetées, les  $PM_{2,5}$  pénètrent profondément dans l'appareil respiratoire et atteignent les alvéoles pulmonaires. Ainsi, les particules se déposent dans les voies aériennes terminales (voir figure 1.16) et peuvent pénétrer dans le système sanguin [89].

Les particules fines ont tendance à agglomérer des polluants de l'air tels les métaux lourds ou les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et peuvent véhiculer dans le système sanguin des composés toxiques, allergènes, mutagènes ou cancérigènes [87].

De manière générale, les  $PM_{2,5}$  augmentent donc l'asthme et engendrent un raccourcissement de l'espérance de vie. Les risques de décès cardio-vasculaires ou respiratoires augmentent ainsi que le risque de cancer [88].

Les particules fines impactent également fortement l'environnement.

Elles se déplacent de quelques dizaines à quelques centaines de kilomètres et ainsi

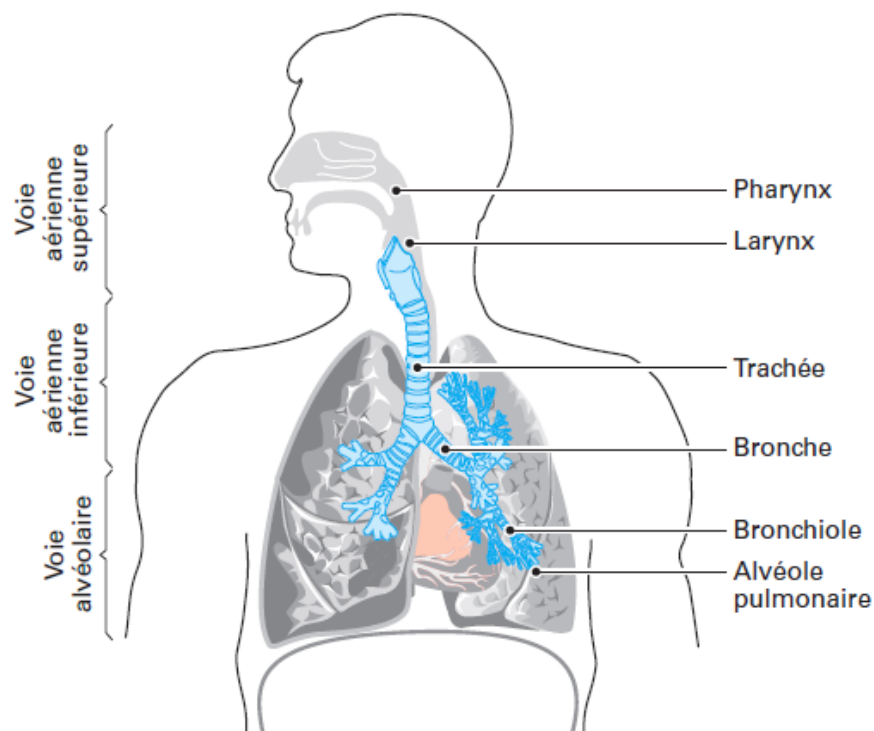


FIGURE 1.16 – Schéma de l'appareil respiratoire [89]

contaminent tout autant les zones rurales et résidentielles que les zones industrielles [89].

Elles engendrent une réduction de la visibilité et influencent le climat en absorbant ou diffusant la lumière du soleil et en modifiant les propriétés des nuages. De plus, elles se déposent sur les feuilles en créant un écran de surface qui bloque les rayonnements solaires et limite donc la photosynthèse [74].

Selon la composition des particules, le dépôt peut également être un dépôt acide qui engendre une nécrose des plantes. Les particules acides entraînent également une acidification des milieux. Les particules riches en nitrate ou en sulfate provoquent quant à elles une eutrophisation : c'est-à-dire l'accumulation des algues due à un surplus de nutriments qui détériore la qualité de l'eau et l'oxygénation des milieux [87].

Les métaux lourds ou autres polluants toxiques tels que les HAP se concentrent dans les sols et les eaux et entrent dans la chaîne alimentaire [89].

Pour tendre à réduire le nombre de particules fines, émises de façon anthropique, des normes ont été instaurées à l'image de celles mises en place pour limiter les émissions des  $\text{NO}_x$ . Ainsi, la valeur limite des émissions de  $\text{PM}_{10}$  est fixée à  $40 \mu\text{g m}^{-3}$  en moyenne annuelle tandis que celle des  $\text{PM}_{2,5}$  est fixée à  $25 \mu\text{g m}^{-3}$  en moyenne annuelle [74]. De ce fait, l'Europe espère atteindre une réduction de 49% pour les émissions de  $\text{PM}_{2,5}$  d'ici à 2030 par rapport aux relevés de 2005 [73].



Pour faire en sorte de piéger toutes les particules d'oxyde de magnésium générées pour le bon fonctionnement du système et le respect des réglementations, différentes techniques de post-traitements peuvent être envisagées.

L'état de l'art dans le domaine des traitements de particules est développé dans la section suivante pour trouver les solutions adéquates au système conçu.

### 1.4.3 Caractérisation des particules d'oxyde de magnésium

#### Caractérisation des particules d'oxyde de magnésium générée par un pilote de combustion

Afin d'évaluer l'efficacité que pourraient avoir les différents séparateurs existants, il est important de se concentrer sur les propriétés physico-chimiques et structurales des particules à piéger.

Laraqui et al [63] ont étudié les particules d'oxyde de magnésium générées à partir de la combustion de magnésium dans une chambre fermée.

La poudre d'oxyde de magnésium qui en ressort se révèle être une poudre très fine possédant une distribution en masse centrée à  $13\ \mu\text{m}$  et en nombre à  $0,5\ \mu\text{m}$  (comme le montre les courbes 1.17 et 1.18).

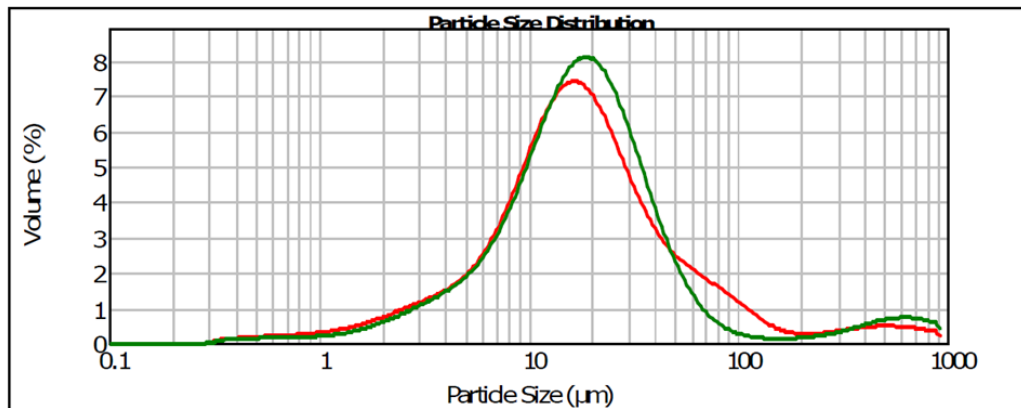


FIGURE 1.17 – Distributions en taille (en masse) des particules d'oxydes récupérés dans la chambre pour deux tailles initiales de magnésium de  $64\ \mu\text{m}$  (rouge) et  $38\ \mu\text{m}$  (vert) [63]

Laraqui et al. [63] ont observé que cette taille de particules n'est pas influencée par le diamètre des particules de magnésium de départ, ni du mode de stabilisation de la flamme et que cette distribution en masse et en nombre est identique dans tout le système, de la chambre à la sortie, ce qui révèle une agglomération des particules dans l'écoulement et le long des parois. Cette poudre très fine est cohésive et s'agglomère facilement.

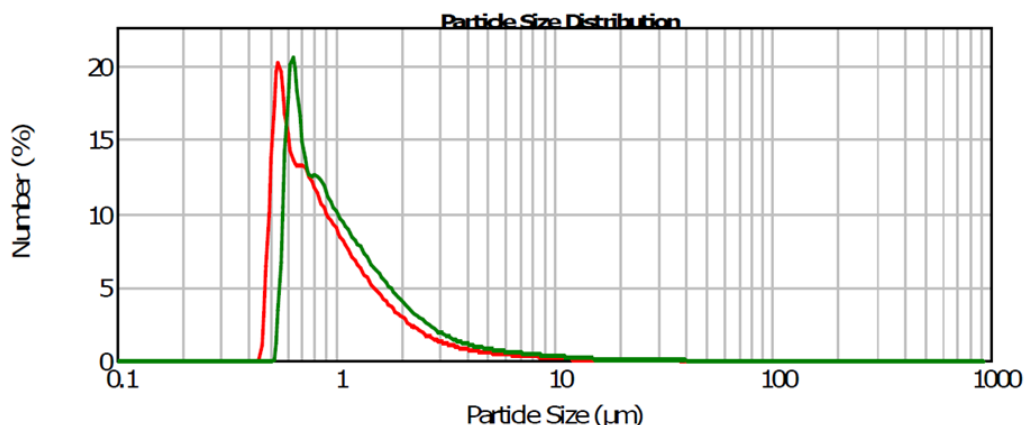


FIGURE 1.18 – Distributions en taille (en nombre) des particules d’oxydes récupérés dans la chambre pour deux tailles initiales de magnésium de 64  $\mu\text{m}$  (rouge) et 38  $\mu\text{m}$  (vert) [63]

A la suite de ces analyses, Laraqui et al. [63] ont observé la poudre d’oxyde de magnésium en microscopie numérique, en microscopie électronique à balayage (MEB) et en microscopie électronique à transmission (MET). Les différents clichés sont donnés en figure 1.19.

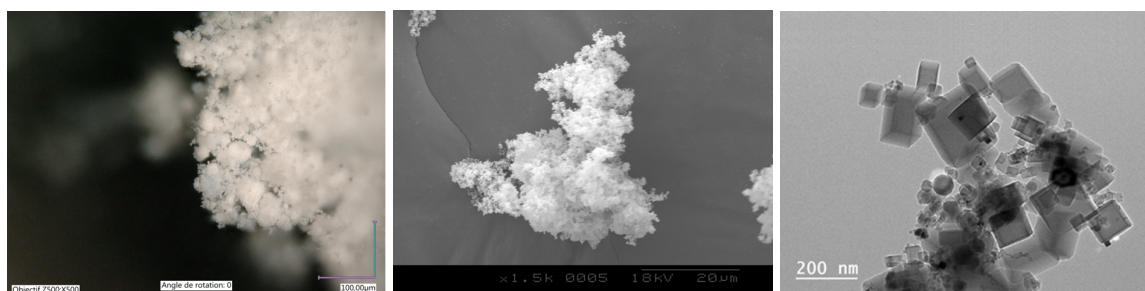


FIGURE 1.19 – Clichés de la poudre de MgO obtenus au microscope numérique, MEB et MET [63]

Le microscope numérique a révélé un regroupement des particules de façon aérée mais non structurée. Par MEB, une structure composée de branches fines accolées à un corps central plus imposant, est observée. Enfin, le MET a montré la structure à l’échelle nanoscopique d’une particule élémentaire se révélant être de forme cubique, de taille d’arête allant de 10 nm à 1  $\mu\text{m}$ . Ces particules élémentaires sont agglomérées mais non fusionnées. Lomba et al. [45] ont également observé au MEB (figure 1.20), avec un grossissement de 20 000, de la magnésie formée à partir d’une explosion de magnésium dans une bombe sphérique. Ils ont également observé des cubes d’arêtes d’environ 200 nm, ainsi que des cubes plus larges (d’environ 1  $\mu\text{m}$ ) et des bâtonnets, composés d’agglomérats de cubes plus fins. Garra et al. [38] ont observé que cette agglomération de magnésie ne semble pas se rompre au bain à ultrasons.

Ces observations sont en accord avec la structure cristallographique de la magnésie. L’aérosol de magnésie, produit à partir d’une inflammation de magnésium dans

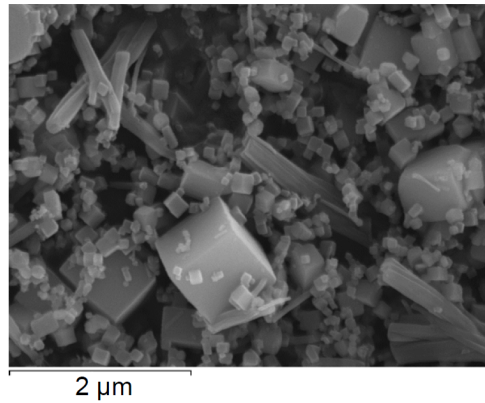


FIGURE 1.20 – Cliché de la poudre de MgO, suite à la combustion d'un aérosol de magnésium dans une bombe sphérique, obtenu au MEB (grossissement X20 000)

l'air, conduit à la formation de cristallites cubiques bordées de faces (100) stable en atmosphère neutre, similaire au cristal de type NaCl [90-92].

Au niveau macroscopique, cette poudre possède une masse volumique apparente d'environ  $100 \text{ kg m}^{-3}$ , ce qui correspond bien à une poudre cohésive.

D'un point de vue chimique, la poudre formée après combustion du magnésium dans une chambre fermée est bien composée uniquement d'oxyde de magnésium, avec 50% d'atomes de magnésium et 50% d'atomes d'oxygène (ces observations ont été faites à partir de mesures EDS et DRX) (voir figure 1.21).

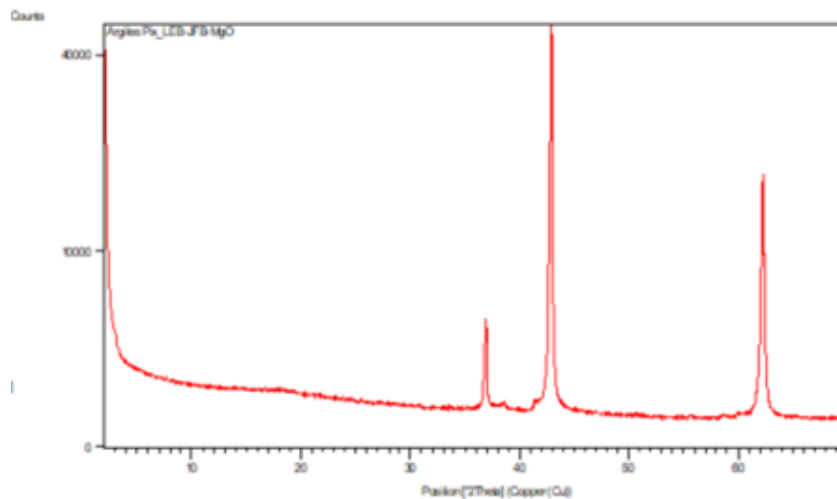


FIGURE 1.21 – DRX obtenu sur un échantillon d'oxyde de magnésium [63]

En outre, Garra et al. [38] ont réalisé quelques caractérisations de l'aérosol produit par la combustion de magnésium à l'aide d'un ELPI (figure 1.22) qui montre une densité de magnésie en sortie du cyclone, qui était placé en sortie de chambre de combustion, de  $35 \text{ g m}^{-3}$  avec un diamètre moyen en nombre de  $0,3 \mu\text{m}$ . Le gaz vecteur quant à lui a une température dans la plage  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  à  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ .

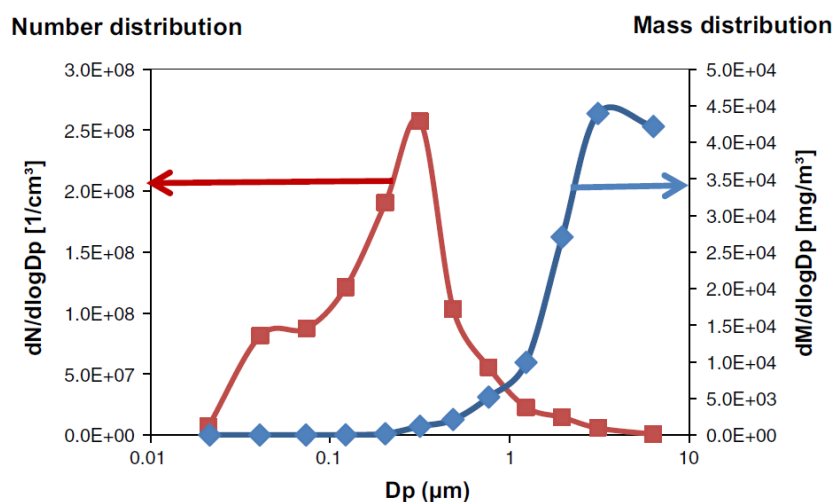


FIGURE 1.22 – Distribution de particules de magnésie en nombre et en masse mesurée par ELPI

Laraqui et al. [63] ont également remarqué que le dispositif en amont est très sensible aux pertes de charge élevées, il faut donc privilégier des post-traitements créant le moins de pertes de charge possibles.

#### 1.4.4 Agglomération des particules

L'état de l'art nous renseigne sur différents systèmes permettant de faire s'agglomérer davantage les particules avant d'envoyer le flux vers un séparateur, afin d'augmenter l'efficacité de ce dernier.

Différents types de techniques d'agglomération y sont présentés.

##### Méthode chimique

Cette méthode consiste à ajouter, dans une chambre d'agglomération chimique, un agent agglomérant qui permet aux particules se rencontrant de s'agglomérer plus facilement en se collant les unes aux autres [93-97]. Le principe est schématisé sur la figure 1.23.

Les agents agglomérants peuvent être : de la pectine, du polyacrylamide, de l'alginate de sodium, du sel de sodium dodecyl sulfoné, du carboxyméthylcellulose sodium, du polyaluminium ferric silicate... La concentration de cet agent agglomérant est de  $0,1 \text{ g L}^{-1}$ .

Cette méthode favorise l'agglomération des particules mais n'augmente pas la probabilité de collision. De plus, il faut évaporer l'agent agglomérant ultérieurement et des molécules liant les particules à agglomérer sont ajoutées. La poudre récupérée n'est alors plus pure.

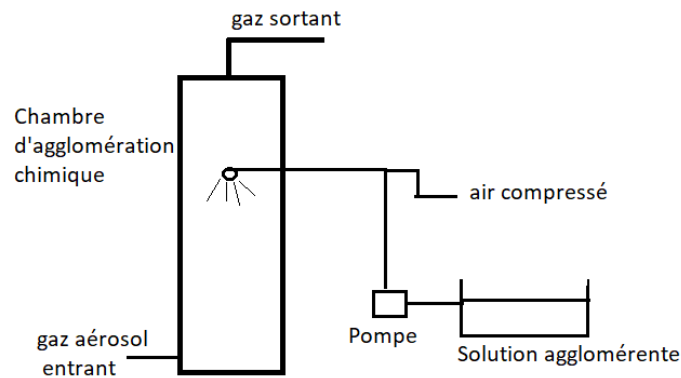


FIGURE 1.23 – Principe de fonctionnement de l'agglomération chimique [94]

### Méthode turbulente

Cette méthode consiste à ajouter, à la sortie de la chambre de combustion, une chambre d'agglomération turbulente se présentant sous forme d'un élargissement du conduit, où sont interposées des plaques de métal afin de créer des zones de turbulence [93-95]. La figure 1.24 montre le principe de la chambre d'agglomération turbulente. Cette méthode augmente la probabilité de collision des particules mais n'augmente pas la force d'agglomération. Plus la concentration en particules est élevée, plus la distance entre deux particules s'amointrit et plus la probabilité de collision augmente.

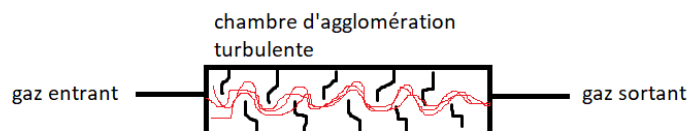


FIGURE 1.24 – Principe de fonctionnement de l'agglomération turbulente [93]

Cette méthode est simple, économique et peu encombrante et ne modifie pas la nature chimique des particules récupérées. Cependant, la chambre de turbulence engendre inévitablement une perte de charge non négligeable dans le système en amont.

### Couplage des méthodes chimique et turbulente

Les deux méthodes précédentes sont couramment utilisées en série afin d'augmenter l'efficacité de l'agglomération. En effet, le flux de particules entre d'abord dans une chambre chimique afin d'augmenter son pouvoir d'agglomération, puis passe dans une chambre turbulente afin d'augmenter la probabilité de collision des particules [93-95]. La figure 1.25 schématise le résultat d'un tel couplage de méthodes.

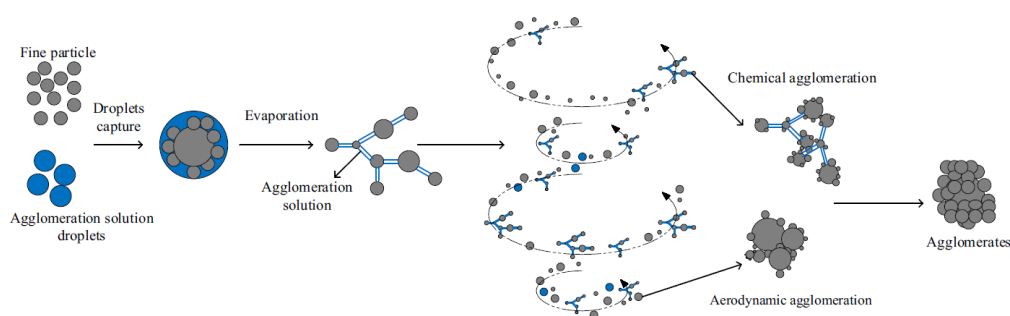


FIGURE 1.25 – Principe de fonctionnement du couplage des méthodes chimique et turbulente [93]

Sun et al. [94, 95] indiquent alors une diminution de la concentration en nombre de particules de 49,4% après passage par ces deux chambres successives.

### Méthode acoustique

Avec cette méthode, les particules entrent dans une chambre acoustique, une fréquence sonore est envoyée par deux amplificateurs entraînés par un générateur acoustique. La propagation des ondes sonores entraîne le mouvement des particules et augmente la probabilité de collision entre particules. Sous l'effet de ces ondes, les particules, selon leur taille, ont une trajectoire différente due à la force d'inertie différente dont elles disposent. Ainsi, les particules de différentes tailles, avec un mouvement différent, croisent leurs trajectoires et entrent en collision. Les particules les plus grosses jouent le rôle de « collecteur ». Les plus petites particules viennent s'agglomérer sur les plus grandes [98, 99].

Zu et al [99] indiquent que cette technique est efficace pour agglomérer les  $PM_{10}$ . L'efficacité de cette méthode dépend de l'intensité acoustique (le nombre de collisions augmente non linéairement avec l'intensité avec un maximum pour 170 dB), la fréquence (un maximum d'efficacité est atteint à 1000 Hz pour les particules de 3,5  $\mu\text{m}$  et à 3000 Hz pour les particules de 0,5  $\mu\text{m}$ ) et le temps de séjour (plus celui-ci est long

et plus l'efficacité augmente, ainsi, il faut minimiser la vitesse d'écoulement le plus possible dans la chambre d'agglomération).

Cette méthode ne modifie pas la nature des particules mais engendre une perte de charge importante en amont. De plus, la génération d'ondes acoustiques nécessite davantage d'énergie qu'une simple chambre turbulente.

### Méthode électrique

Cette méthode charge les particules négativement à l'aide d'une décharge corona au préalable et charge positivement une bille de verre à 5 kV pour augmenter la probabilité de collision en déviant la trajectoire des particules au niveau de la bille [100].

### Méthode par condensation

De la vapeur d'eau est injectée dans la chambre d'agglomération pour permettre la croissance des particules par condensation [98]. Cette méthode permet l'élimination des particules submicroniques mais la consommation en vapeur d'eau doit être très importante pour une bonne efficacité et pose donc problème dans le cadre d'un système mobile.

### Méthode à amortisseur

Cette méthode consiste en l'installation d'un amortisseur oscillant permettant de réguler le flux d'air par un mouvement d'ouverture et de fermeture [101]. Ainsi, la concentration en entrée augmente et permet une augmentation de la probabilité de collision. Il est facilement installable dans un conduit, donc non encombrant, mais augmente la perte de charge du système en amont de façon importante.

### Méthode des noyaux solides

Des noyaux solides de diamètre supérieur à 100  $\mu\text{m}$  sont injectés par un jet gaz-solide dans la chambre d'agglomération afin de créer une agglomération turbulente [102].

Ces noyaux sont des composés organiques (amidon, polyglycol, polyacrylamide...) ou inorganiques (sulfate de calcium, charbon actif...). Ils sont injectés avec une vitesse de 16  $\text{m s}^{-1}$  à 35  $\text{m s}^{-1}$  avec une concentration de 0,2  $\text{g m}^{-3}$  à 1  $\text{g m}^{-3}$  dans la chambre.

Les noyaux solides entrent donc en collision à grande vitesse dans un environnement turbulent pour augmenter le nombre de collisions entre les particules. On récupère finalement les noyaux solides avec les particules piégées, facilement séparables et réutilisables. Cependant, comme pour l'eau, un réservoir de noyaux solides reste encombrant dans un système mobile.

### Impact du pH

Les forces attractives sont influencées par le pH; les particules s'agglomèrent davantage au point isoélectrique des particules, c'est-à-dire au pH où les molécules sont sous forme d'ion mixte avec un potentiel électrique neutre [103].

Le point isoélectrique de l'oxyde de magnésium est à  $\text{pH}=11$  [104].

### Synthèse sur ces techniques et leur projection pour le piégeage de la magnésie

- La méthode chimique permet une bonne agglomération des particules. Cependant, il est essentiel de ne pas modifier la structure chimique de l'oxyde de magnésium récupéré afin de pouvoir le recycler et assurer un cycle fermé d'utilisation. La méthode chimique ne peut donc pas être utilisée.
- L'ajout de vapeur d'eau ou de noyaux solides semble très intéressant. La structure chimique de la magnésie n'en serait pas modifiée et les particules seraient facilement récupérables pour la régénération. Cependant, étant donné la volonté de développer un système de production d'énergie pour les transports, l'ajout de réservoirs trop encombrants tels que les réservoirs d'eau ou de noyaux solides serait compliqué mais tout de même envisageable.
- Enfin, l'utilisation des méthodes turbulente, acoustique ou à amortisseur permet une meilleure rencontre des particules pour augmenter leur chance d'agglomération. Cependant elles génèrent des pertes de charges importantes qu'il faudrait réussir à palier avec une aspiration à l'échappement.

### 1.4.5 Piégeage des particules

A l'aval de ces systèmes d'agglomération de particules, il est nécessaire de mettre en place des systèmes de récupération de particules.

Il existe trois catégories de séparateurs : les séparateurs à effet mécanique, les séparateurs à effet électrique et les médiateurs filtrants.

#### Séparateur à effet mécanique

##### Le cyclone [89, 105]

Le système le plus couramment utilisé est le cyclone. Un cyclone se compose d'une chambre de sédimentation en forme d'entonnoir où les particules subissent, en plus de la force de gravité, une force centrifuge qui les entraîne sur les parois. Les particules sont alors récoltées dans une chambre de collecte et le gaz vecteur se dirige vers l'axe et s'échappe par la cheminée. Un schéma d'un cyclone est représenté figure 1.26.



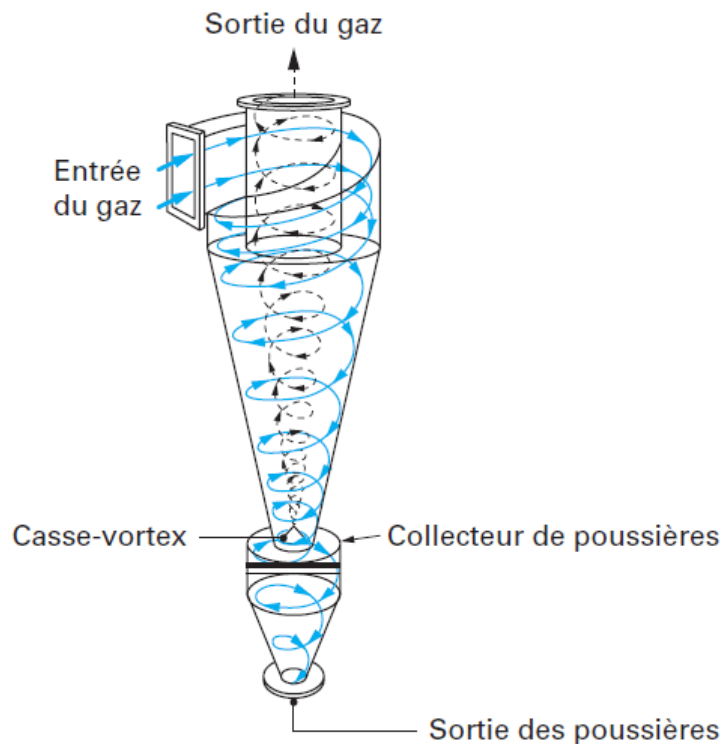


FIGURE 1.26 – Schéma d'un cyclone [105]

Il existe deux types de cyclones traditionnels, le cyclone à entrée latérale, où un mouvement hélicoïdal se crée et le cyclone à entrée axiale, qui présente une aube de mise en rotation de l'air en entrée. Ce dernier engendre davantage de perte de charge.

Plus la vitesse du fluide en entrée du cyclone augmente et plus l'efficacité augmente. Cependant, l'érosion du cyclone est plus importante également. De façon générale, un cyclone classique piège les particules de taille moyenne supérieure à  $15\ \mu\text{m}$ .

### Multi-cyclone

Le principe d'un multi-cyclone est de placer plusieurs cyclones en série. Le premier cyclone arrête les plus grosses particules. Il possède un diamètre de coupure de grande dimension, permettant ainsi un premier abattement sans engendrer une perte de charge trop importante. Puis le suivant possède un diamètre de coupure plus petit. Les particules les plus grosses étant déjà arrêtées par le premier cyclone, le deuxième arrête des particules de taille plus petite. Il est possible de mettre de nombreux cyclones en série pour optimiser le piégeage.

### Autres séparateurs à effet mécanique

Il existe également d'autres séparateurs à effet mécanique. Basé sur le principe du cyclone, il existe notamment l'électro-cyclone, où une électrode est ajoutée, le système de post-cyclone, réinjectant une partie du flux sortant en entrée du cyclone et le cyclone

horizontal, qui engendre une perte de charge moins importante. Il existe également d'autres méthodes, comme le séparateur centrifuge à rotor, qui est composé de canaux orientés axialement et tournant autour d'un même axe. Le Boundary Layer Momentum Transfer est quant à lui composé d'une pile de disques espacés de quelques millimètres en rotation rapide. Ces différentes techniques qui sont plus complexe à mettre en œuvre pour piéger les oxydes métalliques sont décrites plus en détail en annexe B.

## Séparateur à effet électrique

### Les électrofiltres secs

L'usage des électrofiltres est très répandu dans les industries pour abattre les particules.

A l'entrée de l'électrofiltre, les particules sont chargées négativement par l'électrode de décharge. Celle-ci est constituée d'un fil à potentiel élevé dans un cylindre produisant un effet corona négatif qui génère en son sein des espèces radicalaires et ionise l'effluent gazeux. Les particules se chargent alors par chocs avec les électrons.

Ensuite, un champ électrique est créé entre l'électrode émissive, sous forme de fils, et l'électrode collectrice, sous forme de plaque. L'électrode collectrice, chargée positivement, attire toutes les particules qui ont été chargées négativement et les capture ainsi. La tension peut aller de 40 V à 100 V. La figure 1.27 schématise ce procédé. La plaque collectrice doit alors être décolmatée régulièrement, soit par vibration soit par frappe.

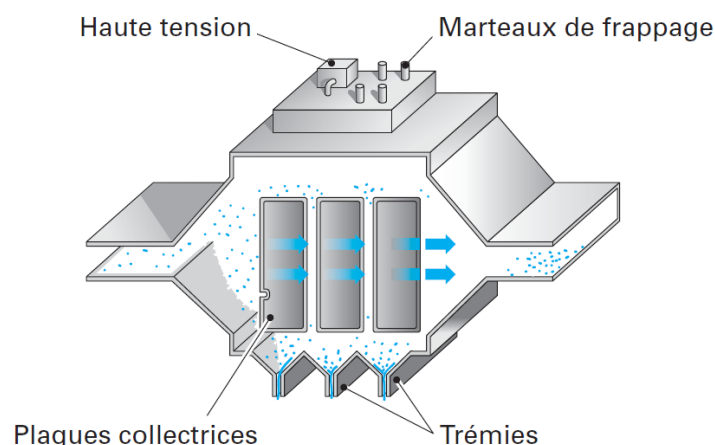


FIGURE 1.27 – Schéma d'un électrofiltre [105]

Les électrofiltres piègent les particules de tailles entre  $0,1 \mu\text{m}$  et  $100 \mu\text{m}$ , avec une efficacité de 96% pour les  $PM_{2,5}$  et de 99% pour les  $PM_{10}$ . La température dans un électrofiltre peut aller de l'ambiante à  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  et il fonctionne à la pression atmosphérique. La perte de charge générée par cette technique est donc très faible.

La résistivité électrique des particules est un paramètre important car des particules avec une résistivité trop importante entraînent une chute de potentiel tandis que celles avec une résistivité trop faible entraînent des problèmes de conversion de charge. Ainsi, une plage de résistivité de  $10^9$  à  $10^{11}$   $\Omega$  cm est optimale.

### Autres séparateurs à effet électrique

A partir de cette technologie, d'autres systèmes ont été développés sur le principe de l'effet électrique. Les électrofiltres humides fonctionnent sur le même principe que l'électrofiltre sec avec un décolmatage par rinçage à l'eau. Le venturi-électrodynamique charge les particules qui sont collectées par un rideau d'eau chargé positivement. L'électrode Ion Blast utilise un vent ionique poussant les particules vers les parois. L'électrofiltre à électrode amovible permet un décolmatage en continu n'engendrant aucune remise en suspension des particules. Le Mitsubishi Dielectric Droplet Scrubber charge les particules avant de pulvériser de l'eau pour les récupérer. Ces différentes techniques sont expliquées plus en détail en annexe B.

### Les médias filtrants

Les médias filtrants sont à l'heure actuelle les plus efficaces pour le piégeage des particules ultrafines. Les médias filtrants sont des filtres qui peuvent être des milieux poreux granulaires non-consolidés ou consolidés, ou des milieux fibreux disposés sur des filtres à manches comme c'est généralement le cas, ou des filtres à cartouche.

Les filtres à manches sont constitués de médias filtrants sous forme de chaussettes de 3 cm à 6 cm de long et d'une centaine de millimètres de diamètre comme présenté sur la figure 1.28. L'effluent gazeux entre dans le système et passe par le média filtrant pour sortir aspiré par un ventilateur. Les particules restent bloquées par le filtre. Le dépoussiérage se fait soit de manière hors ligne, en compartimentant les manches et en faisant passer un gaz en contre-flux en isolant les compartiments, ou en ligne, avec une impulsion de gaz.

Les filtres à cartouches fonctionnent sur le même principe mais sont constitués de médias filtrants plissés pour une plus grande surface de filtration et donc de plus faibles volumes d'encombrement et de plus faibles pertes de charge.

Les médias filtrants utilisés dépendent de leurs différentes résistances à la température, l'acidité du milieu, le pouvoir oxydant du milieu.

Cette méthode de filtration permet d'arrêter des particules de taille pouvant aller jusqu'à près de  $0,01 \mu\text{m}$ . Dans tous les cas, la perte de charge varie selon l'accumulation des particules sur le filtre pour former un gâteau. De plus, la vitesse de filtration de l'aérosol traversant le filtre doit être faible, entre  $0,02 \text{ m s}^{-1}$  et  $0,04 \text{ m s}^{-1}$ .

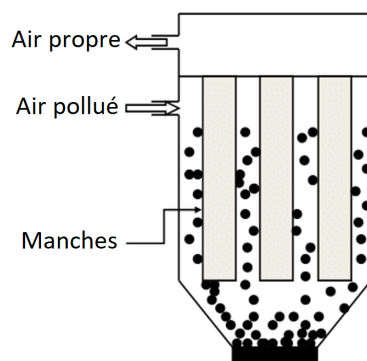


FIGURE 1.28 – Schéma d'un filtre à manche

### Les filtres hybrides

Les filtres électrostatiques hybrides combinent les électrofiltres et les filtres à manches [106]. Typiquement, le dernier étage de l'électrofiltre est remplacé par des filtres à manches. Ainsi l'efficacité du filtre à manches augmente du fait que les particules sont chargées en arrivant sur le média filtrant. Il est également possible d'appliquer une charge sur le média filtrant pour une meilleure efficacité. Lorsqu'un champ électrique est appliqué sur le média filtrant, par exemple avec un fil-électrode coaxial placé dans le filtre à manches, l'efficacité augmente et la pénétration des particules est réduite. La pénétration des particules dans le filtre diminue avec l'augmentation de la charge des particules.

De plus, la perte de charge habituellement importante avec l'utilisation de filtre à manches est réduite par l'utilisation des filtres hybrides. La différence de perte de charge résulte du fait que le gâteau obtenu a une structure poreuse. Les particules vont former des chaînes en se captant sur le filtre et ces chaînes fléchissent en l'absence de champ électrique. En présence de celui-ci, les chaînes restent droites et induisent une structure poreuse.

Les particules sont chargées par un courant ionique généré par une décharge électrique.

Cependant, l'un des inconvénients de l'électrofiltre hybride est que les plus petites particules quittant l'étage de l'électrofiltre peuvent former sur le filtre à manches un gâteau plus compact que les particules grossières. Un tel gâteau est plus difficile à déloger du filtre à manches.

### Les différents filtres hybrides existants

L'Advances Hybrid Particle Collector ajoute un électrofiltre classique à un filtre à manche en Gore-Tex. Le Compact Hybrid Particulate Collector est un électrofiltre où les particules sortantes voient leur charge ajustée avant d'entrer dans un filtre à manche. Le multi Stage Collector mêle des électrofiltres et des filtres à manches sur plusieurs

étages. Ces différentes techniques sont décrites plus en détail en annexe B.

### Synthèse sur ces techniques

Méthode	Avantage	Inconvénient	Perte de charge
<b>Cyclone</b>	Système simple Température de gaz élevée	Seules les grosses particules sont arrêtées (<15 µm)	50 mbar
<b>Multi cyclone</b>	Plus efficace Température de gaz élevée	Perte de charge plus importante	> à celle du cyclone
<b>Electro cyclone</b>	Plus efficace Température de gaz élevée	Moins facile à mettre en œuvre	Proche de celle du cyclone
<b>Post cyclone</b>	Augmente l'efficacité Température de gaz élevée	Complexifie le système pour une taille de particules arrêtée non suffisante	Proche de celle du cyclone
<b>Cyclone horizontal</b>	Système tout aussi simple que le cyclone Réduit la perte de charge Système compact Température de gaz élevée	Seules les grosses particules sont arrêtées (<15 µm)	15 mbar Nécessite des débits gazeux importants
<b>Séparateur centrifuge à rotor</b>	Arrête les particules fines (Part > 0,1 µm) Temps de résidence et perte de charge amoindris Température de gaz élevée	Système de décolmatage des canaux par air pulsé	< 4 mbar

<b>BLMT</b>	Diamètre de coupure des particules faible et réglable grâce au pilotage de la vitesse de rotation du rotor	La perte de charge est élevée Bruyant	environ 35 mbar
<b>Electrofiltre sec</b>	$PM_{2,5}$ arrêtées à 96% Faible perte de charge Température de gaz élevée	Décolmatage des filtres Risque électrique	faible
<b>Electrofiltre humide</b>	Rendement supérieur Absorption simultanée des gaz acides [107]	Eau à transporter Décolmatage par rinçage Risque électrique	faible
<b>Venturi électrodynamique</b>	Venturi à faible perte de charge Bonne efficacité	Stockage d'eau à pulvériser	faible
<b>Ion blast</b>	Plus efficace que l'électrofiltre sec	Tension énorme Décolmatage	faible
<b>MEEP</b>	Pas de problème de décolmatage Perte de charge reste constante et faible Pas de réentrainement des particules	Risque électrique	faible
<b>MDDS</b>	Augmente l'efficacité	Stockage d'eau à pulvériser	
<b>Filtre à manches</b>	Grande efficacité	Ne résiste pas aux températures élevées Décolmatage	relativement élevée et varie en fonction du gâteau

<b>Hybride</b>	Très grande efficacité	Le filtre à manches ne résiste pas aux températures trop élevées Décolmatage	faible
<b>Colonne à bulles</b>	Efficace pour des particules nanométriques	Stockage d'eau	élevé

TABLEAU 1.2 – Avantages et inconvénients des différents séparateurs

#### 1.4.6 Orientation à suivre pour l'étude du piégeage des particules de magnésie dans le cadre de cette thèse

Afin de piéger l'intégralité des particules de magnésie produites par la combustion, les cyclones en série peuvent être mis en place, avec un système d'aspiration en aval afin de s'affranchir le plus possible des problèmes de surpression engendrés sur ce système multi-cyclone. Une autre piste envisageable serait un système d'agglomération des particules par ajout de vapeur d'eau.

En outre, pour mieux connaître la structure de ces particules, leurs formations et leurs propriétés, des caractérisations plus poussées doivent être réalisées afin d'envisager quelles méthodes de piégeage pourraient être les plus efficaces dans ce cas.

# Matériels et méthodes

## Sommaire du présent chapitre

---

<b>2.1 Introduction</b>	<b>49</b>
<b>2.2 Matériels</b>	<b>49</b>
2.2.1 Pilote . . . . .	49
2.2.2 Gestion des gaz . . . . .	50
2.2.3 Génération des particules solides . . . . .	51
2.2.4 Tête d'injection . . . . .	52
2.2.5 Chambre de combustion . . . . .	54
2.2.6 Cyclones . . . . .	55
2.2.7 Injecteur de vapeur d'eau . . . . .	56
2.2.8 Échangeur thermique . . . . .	56
2.2.9 Gestion de la surpression . . . . .	56
2.2.10 Caractérisation de la température de fonctionnement du pilote . . . . .	57
2.2.11 Pression . . . . .	59
2.2.12 Analyseurs gaz . . . . .	59
2.2.13 ELPI . . . . .	60
2.2.14 Granulomètre laser . . . . .	62
2.2.15 Microscope optique . . . . .	63
2.2.16 Microscope électronique à balayage . . . . .	63
2.2.17 Microscope électronique à transmission . . . . .	64
2.2.18 EDX . . . . .	64
<b>2.3 Méthodes</b>	<b>65</b>
2.3.1 Procédure expérimentale . . . . .	65
2.3.2 Gestion des gaz . . . . .	65



---

2.3.3	Gestion du combustible . . . . .	67
2.3.4	Détermination du nombre de swirl . . . . .	68
2.3.5	Détermination de la puissance . . . . .	68
2.3.6	Richesse . . . . .	69
2.3.7	Exploitation des analyses NOx . . . . .	72
2.3.8	Récolte des particules . . . . .	72
2.3.9	Rendement de conversion . . . . .	73
2.3.10	Utilisation de l'ELPI . . . . .	73
2.3.11	Modification du pilote selon les besoins des expériences . . . . .	74

---

## 2.1 Introduction

Le banc d'essai mis en œuvre lors de cette thèse permet la combustion de poudres métalliques dans une chambre fermée servant de moteur externe (concept proposé dans les travaux de Bergthorson et al.[30]). Conçu et réalisé au sein du laboratoire Gestion des Risques et Environnement par Garra et al.[38], le banc a été amélioré ultérieurement par Laraqui et al.[108]. Ce banc d'essai a été modifié à plusieurs reprises lors de cette thèse pour une utilisation dans différentes configurations.

## 2.2 Matériels

Dans ce paragraphe, l'ensemble des éléments constitutifs du pilote sont présentés.

### 2.2.1 Pilote

Le banc d'essai dans sa configuration finale est schématisé par la figure 2.1.

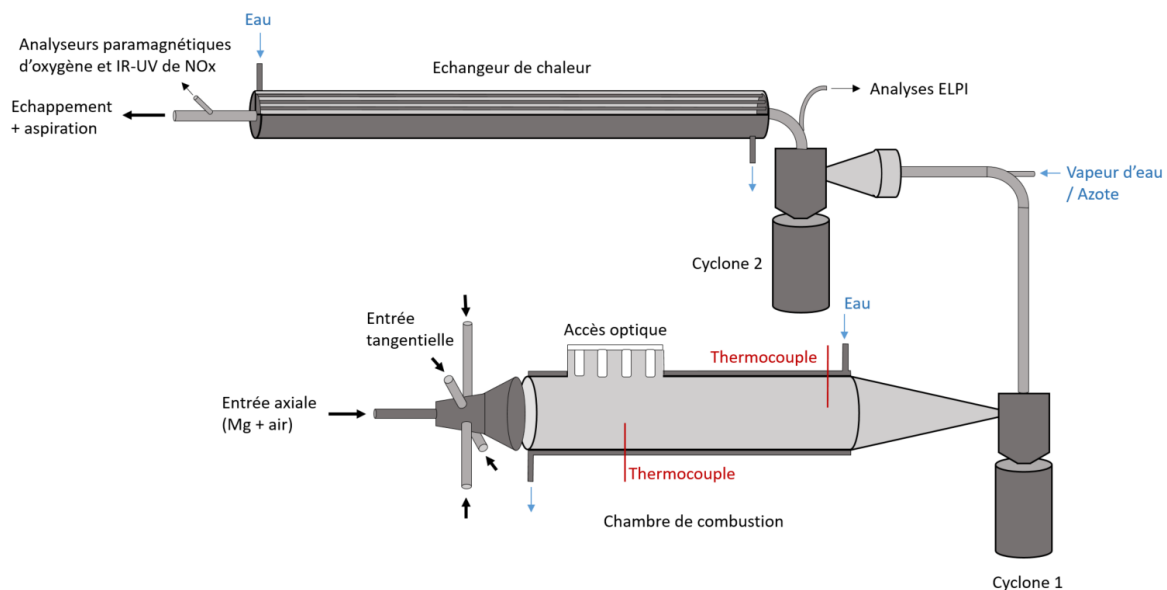


FIGURE 2.1 – Schéma du banc expérimental

Il peut se décomposer en plusieurs sous-parties afin d'être mieux appréhendé : le système d'injection des gaz et des particules, la chambre de combustion, les systèmes d'échangeurs de chaleur et les post-traitements des effluents. Ces différents sous-systèmes sont décrits individuellement dans la suite de ce chapitre.

### 2.2.2 Gestion des gaz

Le pilote doit être alimenté en comburant pour que la combustion ait lieu, mais il doit également garantir la sécurité du process. Pour ce faire, le pilote est relié au réseau d'azote et d'air comprimé du laboratoire. Ces circuits ont une capacité unitaire de  $60 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$ . Le circuit gaz est schématisé en figure 2.2.

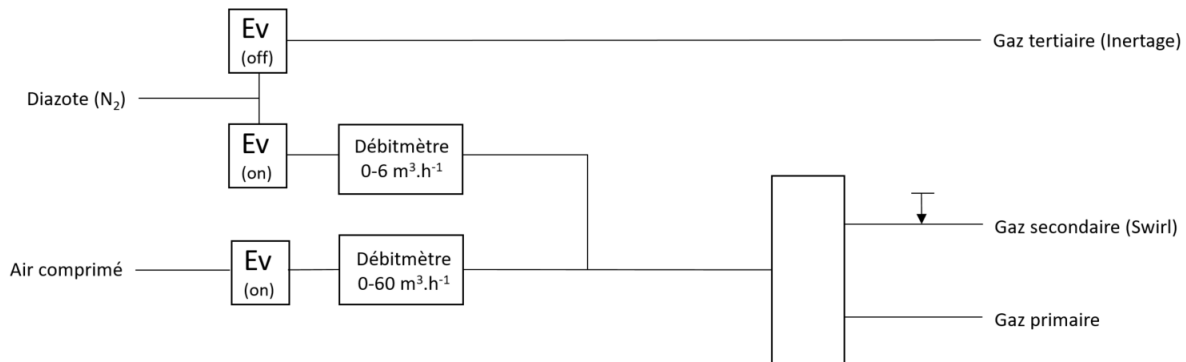


FIGURE 2.2 – Schéma du circuit de gaz lors des essais

La circulation des gaz est gérée par des électrovannes (SMC solenoid valve). Ces électrovannes (Ev) se divisent en deux types, celles qui sont normalement ouvertes et celles qui sont normalement fermées. L'électrovanne gérant le flux d'air est sous position normalement ouverte pour permettre à l'air de circuler pendant l'expérience et elle est automatiquement coupée lors de l'arrêt d'urgence. Les électrovannes gérant le flux d'azote sont sous position normalement fermée pour permettre à l'azote de circuler lors de l'enclenchement de l'arrêt d'urgence afin d'inertier le système. Cela permet une mise en sécurité lors de l'arrêt des expériences.

Les gaz alimentent des débitmètres massiques thermiques Brooks delta de référence SLA5853S de  $60 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$  pour celui régulant le débit d'air et de référence SLA5851S de  $6 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$  pour celui gérant le débit d'azote. Ces débitmètres sont pilotés par un logiciel d'acquisition (Superviseur V6 développé par Brooks) afin de réguler leurs débits. Ces débitmètres permettent de générer une atmosphère gazeuse dans la chambre de combustion constituée d'un mélange  $\text{N}_2/\text{O}_2$  contenant une concentration maximale en  $\text{O}_2$  de 21%. L'injection des gaz dans la chambre de combustion peut se faire de façon étagée via 3 voies (primaire, secondaire et tertiaire). La voie principale permet l'injection du mélange air/combustible. La voie secondaire, injecte le gaz de façon tangentielle ce qui permet de générer le swirl. La voie tertiaire assure l'inertage de la chambre, en fin d'essai ou en cas de nécessité d'arrêt d'urgence au cours de l'essai.

### 2.2.3 Génération des particules solides

Le système se compose d'un générateur d'aérosol et d'une balance pour assurer le suivi en temps réel de l'injection de particules et sa stabilité.

#### Générateur de particules solides

Afin d'injecter les particules métalliques dans la chambre pour la combustion, un générateur commercial d'aérosol Palas Beg 1000 de type B a été utilisé. La figure 2.3 schématise le fonctionnement de ce générateur de particules.

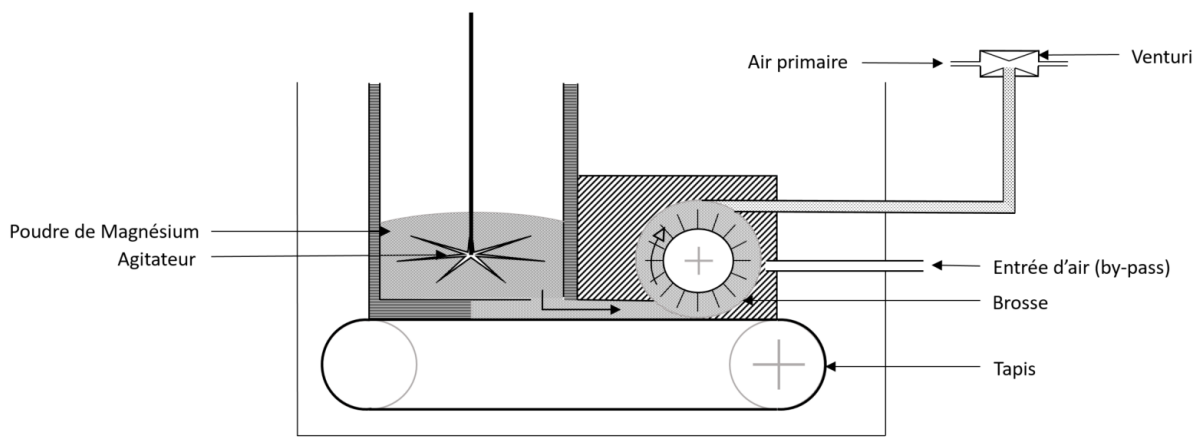


FIGURE 2.3 – Schéma du dispositif de génération d'aérosol Palas Beg 1000

La poudre métallique est placée dans un réservoir où elle se dirige par gravité vers un tapis roulant. La vitesse de ce tapis est variable et réglable par l'opérateur grâce à un potentiomètre gradué de 1 à 10. La vitesse du tapis roulant varie ainsi de  $1 \text{ mm s}^{-1}$  à  $10 \text{ mm s}^{-1}$ . Le tapis roulant convoie la poudre vers une brosse tournant à  $2000 \text{ tr min}^{-1}$  qui met en suspension les particules métalliques. Le débit théorique injecté dépend directement de la vitesse du tapis roulant renseignée au préalable, selon l'équation :

$$\dot{m} = A \cdot v \cdot \rho_{Mg}$$

Avec  $A$  l'ouverture de la fenêtre de trémies qui est égale ici à  $170 \text{ mm}^2$ ,  $v$  la vitesse du tapis (en  $\text{mm s}^{-1}$ ) et  $\rho_{Mg}$  la masse volumique apparente de la poudre à injecter (en  $\text{kg m}^{-3}$ ).

Ainsi, pour une vitesse de tapis fixe, un même débit métallique est injecté.

Un flux d'air traversant la zone de la brosse emporte alors les particules. Le flux d'air est généré par un Venturi situé au niveau de l'injection d'air principal. Cela permet d'aspirer la poudre mettant alors en suspension les particules métalliques dans le gaz

vecteur. Le flux d'aérosol est alors transporté et injecté dans la chambre avec un débit contrôlé via le circuit primaire.

Ce générateur de particules a été sélectionné pour cette étude du fait de sa grande stabilité dans la génération d'un aérosol pour un débit de gaz donné.

En revanche, ce système possède un inconvénient : il n'arrive pas à injecter d'aérosols lorsque la chambre de combustion est en surpression. La surpression tolérée est très faible. Elle ne doit pas excéder une dizaine de mbar.

## Balances

### Balance pour une pesée continue

Pour maîtriser les conditions expérimentales, il est nécessaire de connaître précisément le débit massique de particules métalliques. Pour cela, le générateur de particules est placée sur une balance Kern DS20K0,1. Les caractéristiques de cette dernière sont : une masse maximale admissible de 20 000 g avec une précision de 0,1 g. Cependant, cette balance n'est pas conçue pour fonctionner en dynamique et cela limite donc sa précision pour cette utilisation. Cette balance est disposée sous le générateur de particules afin de caractériser au cours du temps la variation de la masse afin d'évaluer la stabilité d'injection des particules au cours du temps dans le système.

### Balance pour une pesée ponctuelle

Pour connaître avec précision la masse exacte de particules métalliques envoyées dans le système au cours de l'expérience, une balance Kern 572-37, d'une portée de 3010 g et d'une précision égale à 0,01 g a été utilisée. Cette balance, plus précise, mais d'une portée moins importante, est utilisée pour des pesées ponctuelles. La masse de particules métalliques, avant et après expérience, est pesée avec cette balance pour connaître la masse totale injectée.

## 2.2.4 Tête d'injection

La tête d'injection comporte 3 voies d'admission des gaz et particules possibles comme schématisé sur la figure 2.4.a.

Le flux de gaz vecteur, où les particules métalliques se trouvent en suspension, arrive au niveau de la tête d'injection via la voie primaire pour se diriger vers la chambre de combustion où la flamme est stabilisée. Ce gaz vecteur pénètre dans la tête d'injection de façon axiale.

La voie secondaire, divisée en 4 entrées tangentielles, permet au gaz secondaire de pénétrer dans la chambre perpendiculairement au flux d'air primaire, créant un tourbillon qui confine la flamme. Cette flamme est alors stabilisée à l'aide d'un écoulement swirlé. Ici, le nombre de swirl géométriques ( $S_g$ ) est utilisé pour représenter le vortex :

$$S_g = \frac{r_0 \cdot \pi \cdot r_e}{A_t} \cdot \left( \frac{\dot{m}_{air,tan}}{\dot{m}_{air}} \right)^2 \quad (2.1)$$

Avec  $r_0$  le rayon du cylindre tourbillonnant,  $r_e$  le rayon du flux tangentiel à partir du barycentre de celui-ci,  $A_t$  la section totale des entrées tangentielles,  $\dot{m}_{air,tan}$  le débit d'air tangentiel et  $\dot{m}_{air}$  le débit d'air total injecté. La figure 2.4.b représente la tête d'injection génératrice du swirl avec les différentes grandeurs exprimées précédemment. Le système de génération de swirl pour stabiliser la flamme a été étudié dans la thèse de Laraqui [63] et repris sans modification.

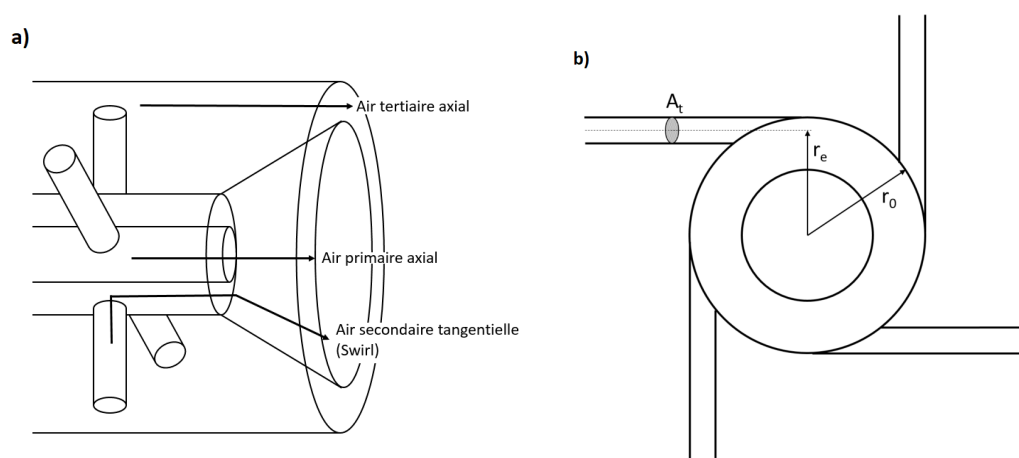


FIGURE 2.4 – Schéma de la tête d'injection muni d'un système de swirl a) en coupe verticale et b) en coupe transversale

Le nombre de swirl réel  $S$  peut être calculé en tenant compte du moment axial, du moment cinétique ainsi que des composantes moyennes de vitesses tangentielle et axiale. Le calcul de  $S$  n'est pas aisé. Le calcul du nombre de swirl géométriques  $S_g$ , tel que présenté dans l'équation 2.1, est bien plus évident à obtenir. C'est pourquoi le nombre de swirl géométriques est souvent utilisé. D. Feikema et al.[109] ont démontré que le facteur reliant les deux nombres du vortex est de 0,25 en mesurant le swirl réel à l'aide de la vélocimétrie laser. De plus, comme la géométrie de l'entrée des gaz ne varie pas, seul le rapport entre le débit de gaz axial et le débit de gaz tangentiel affecte le nombre de swirl.

Finalement, la voie tertiaire d'injection des gaz permet l'inertage de la chambre de combustion avec un flux d'azote injecté lors de l'arrêt de l'expérience.

### 2.2.5 Chambre de combustion

La chambre de combustion est le lieu où se déroule l'oxydation du métal injecté, elle est de ce fait soumise à une forte contrainte thermique. Elle est représentée sur la figure 2.5.



FIGURE 2.5 – Photo de la chambre de combustion

La chambre de combustion est un cylindre de 60 cm de long et 10,5 cm de diamètre intérieur. Elle est réalisée en acier inoxydable réfractaire de nuance 310, avec un accès optique situé au niveau de la flamme. L'accès optique de la chambre est assuré via un hublot rectangulaire unique ou une suite de hublot de diamètre de 10 mm. De plus, la chambre est équipée d'une double paroi permettant d'extraire la puissance thermique grâce à une circulation d'eau du réseau.

De nombreux accès sont également présents pour permettre la mesure de température des gaz dans la chambre via 6 thermocouples et la mesure de température de l'eau de la double paroi via 2 sondes PT100. Une mesure de pression à l'aide d'un capteur de pression (JUMO TYP 404 304) est également réalisée. La position de ces différents accès est caractérisée par sa position relative :  $x = L/L_{CC}$ , où  $L_{CC}$  représente la longueur totale de la chambre de combustion et  $L$  représente la distance entre l'entrée de la chambre et l'accès étudié.

### 2.2.6 Cyclones

la séparation du gaz et des particules a lieu en sortie de la chambre de combustion. Cette opération est assurée grâce à deux séparateurs mécaniques de type cyclone. Cette technologie a été sélectionnée car elle permet une utilisation à haute température et une flexibilité vis-à-vis des débits utilisés lors de la combustion. Cependant, les cyclones engendrent une perte de charge importante qui crée une surpression en amont dans le système. Cette surpression est alors surveillée par le capteur de pression disposé dans la chambre de combustion. Le principe de fonctionnement d'un cyclone est schématisé en figure 2.6.

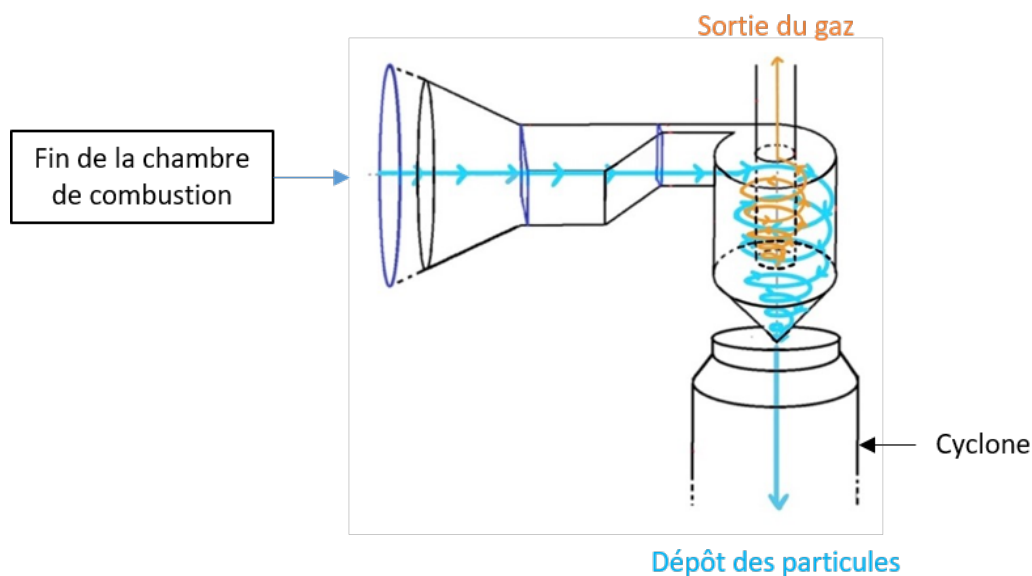


FIGURE 2.6 – Schéma d'un cyclone à entrée tangentielle

Le mélange air-magnésie subit une accélération en entrée du cyclone, qui résulte du rétrécissement de la zone de circulation de l'effluent gazeux entre la sortie de chambre de combustion et l'entrée du cyclone. La courbure de la paroi de l'entrée du cyclone induit une injection tangentielle qui met en rotation le mélange air/particules. Le vortex créé (schématisé en bleu clair) transmet aux particules une énergie cinétique, qui a pour résultat la projection du solide contre les parois. C'est donc la combinaison de plusieurs forces mécaniques agissant sur les particules (pesanteur, inertie et force centrifuge), qui est à l'origine du dépôt de la magnésie dans le pot de collecte. En parallèle, un second vortex (schématisé en orange) de sens contraire se forme au centre du premier. C'est de cette manière que le mélange, dépourvu d'une partie des particules, sort à l'échappement.

Les deux cyclones ont été dimensionnés pour un débit de gaz entrant de  $6 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  et pour garantir un diamètre de coupure moyen  $D_{50}$  aux alentours de  $5 \mu\text{m}$ .



### 2.2.7 Injecteur de vapeur d'eau

Dans le but d'étudier le rôle de l'eau sur la capture des particules de magnésie, lors de certaines expériences, un ajout de vapeur d'eau est réalisé. Pour ce faire, un piquage est placé en amont du second cyclone afin de pouvoir injecter la vapeur d'eau. La vapeur d'eau a été produite grâce à un générateur de vapeur d'eau Kärcher fournissant de la vapeur d'eau avec un débit de  $50 \text{ L min}^{-1}$  ou  $100 \text{ L min}^{-1}$ . Le débit d'eau est ici réglé sur  $50 \text{ L min}^{-1}$ .

### 2.2.8 Échangeur thermique

Afin de récupérer l'énergie thermique créée par la combustion, le pilote est équipé de deux échangeurs. Tout d'abord, il y a la chambre de combustion elle-même où l'eau circule à un débit de  $700 \text{ L h}^{-1}$  entre deux parois concentriques autour de la chambre en sens opposé au flux de gaz pour maximiser la récupération de chaleur. Il y a également l'échangeur tubulaire secondaire qui est constitué de 10 tubes traversés par le gaz et où l'eau circule à un débit de  $90 \text{ L h}^{-1}$  à contre-courant du gaz. Cet échangeur se présente sous forme tubulaire pour maximiser la surface d'échange et donc maximiser la récupération de chaleur. Les deux circuits d'eau sont indépendants pour éviter les montées en température dans les échangeurs au cours du temps. Les débits de chacun des circuits d'eau sont contrôlés par un débitmètre massique de liquide GEMS.

### 2.2.9 Gestion de la surpression

Comme indiqué précédemment, l'inconvénient principal du générateur de particules est son incapacité à fonctionner en surpression. Dans le pilote, une surpression est provoquée par la présence des deux cyclones et de l'échangeur de chaleur engendrant des pertes de charge en amont de la chambre de combustion. Lors de la combustion, le gaz dans la chambre de combustion subit une élévation de température importante entraînant une dilatation des gaz. La présence, en aval de la chambre, d'une restriction en entrée du cyclone produit alors une forte surpression dans la chambre. Lorsque la surpression apparaît, le générateur de particules cesse alors de fonctionner. Le gaz refroidit ensuite et entraîne alors une diminution de la pression. L'appareil se remet donc à fonctionner jusqu'à ce que la surpression réapparaisse. Ce comportement engendre ainsi des pulsations au niveau de la flamme et donc son instabilité [108]. Pour éviter cette surpression, un aspirateur NILFISK GM80 a été mis en place en sortie de système dans le cadre de cette thèse.

### 2.2.10 Caractérisation de la température de fonctionnement du pilote

Différentes températures sont à mesurer dans le pilote pour l'établissement d'un bilan énergie : la température de la flamme, la température des particules solides d'oxyde métallique dans la flamme, ainsi que la température des circuits d'eau de refroidissement.

#### Thermocouples

Pour pouvoir faire des bilans thermiques et caractériser la flamme, des thermocouples ont été placés à plusieurs endroits du pilote via des piquages.

Le principe des thermocouples est basé sur l'effet Seebeck qui explique que dans un circuit fermé, constitué de deux conducteurs de natures différentes, lorsqu'une température différente est appliquée aux deux points de jonctions entre les conducteurs, alors un courant apparaît dû à l'apparition d'une force électromagnétique liée à cette différence de température.

Ainsi, deux métaux sont utilisés et joints en deux points. L'un s'appelle « soudure chaude », c'est le point qui est exposé à la température à mesurer et l'autre s'appelle « soudure froide », c'est le point de jonction qui fait la connexion de la sonde thermocouple avec les modules de traitement. Cette jonction doit garder une température connue et stable. La jonction avec le fil de cuivre amenant aux modules de traitement est à prendre en compte car elle joue un rôle de « thermocouple parasite ». Donc la différence de potentiel qui en résulte doit être soustraite à celle de la soudure chaude.

Il existe plusieurs types de thermocouples selon les métaux utilisés. Ici ont été utilisés des thermocouples de type K, au chromel (alliage de nickel et de chrome) et à l'alumel (alliage de nickel, de 5% d'aluminium et de silicium) qui peuvent mesurer des températures allant jusqu'à 1370 °C et des thermocouples de type N, au Nicrosil (alliage de nickel, de 14% de chrome et de 1,5% de silicium) et au Nisil (alliage de nickel, de 4,5% de silicium et de 0,1% de magnésium). Les températures mesurées par les thermocouples peuvent atteindre une température supérieure aux limites de fonctionnement de ces derniers lors des expériences réalisées dans le cadre de cette thèse, ce qui entraîne une incertitude sur la mesure plus importante lorsque  $T > 1370$  °C.

De plus, le thermocouple est une technologie permettant de mesurer les températures par convection. Cependant, la mesure peut être perturbée par la présence de rayonnement, contribuant à chauffer le thermocouple. La flamme métallique est fortement rayonnante, ce qui va également augmenter l'incertitude sur les mesures obtenues.

Cependant, les températures mesurées permettront une inter-comparaison des ré-

sultats et l'établissement d'un bilan énergie approché.

Les thermocouples de type N ont été utilisés pour caractériser la flamme dans la chambre de combustion. Quatre thermocouples ont été placés dans la flamme au début de la chambre, au niveau de la fenêtre d'observation, pour des positions relatives de  $x = L/L_{CC} = 0,08; 0,11; 0,15; 0,21$ , où  $L_{CC}$  représente la longueur totale de la chambre de combustion et  $L$  représente la distance entre l'entrée de la chambre et le thermocouple. Ces thermocouples se trouvent donc au cœur de la flamme de magnésium. Un thermocouple de type K est placé en position  $x = 0,36$ , toujours au niveau de la flamme et un dernier thermocouple, de type K également, est placé en fin de chambre de combustion, en position  $x = 0,93$ . Ce thermocouple ne voit jamais la flamme mais indique la température du gaz en sortie de chambre. Ces deux thermocouples permettent également la caractérisation de la flamme ainsi que l'établissement d'un bilan thermique. La figure 2.7 indique le positionnement des différents thermocouples dans la chambre de combustion.

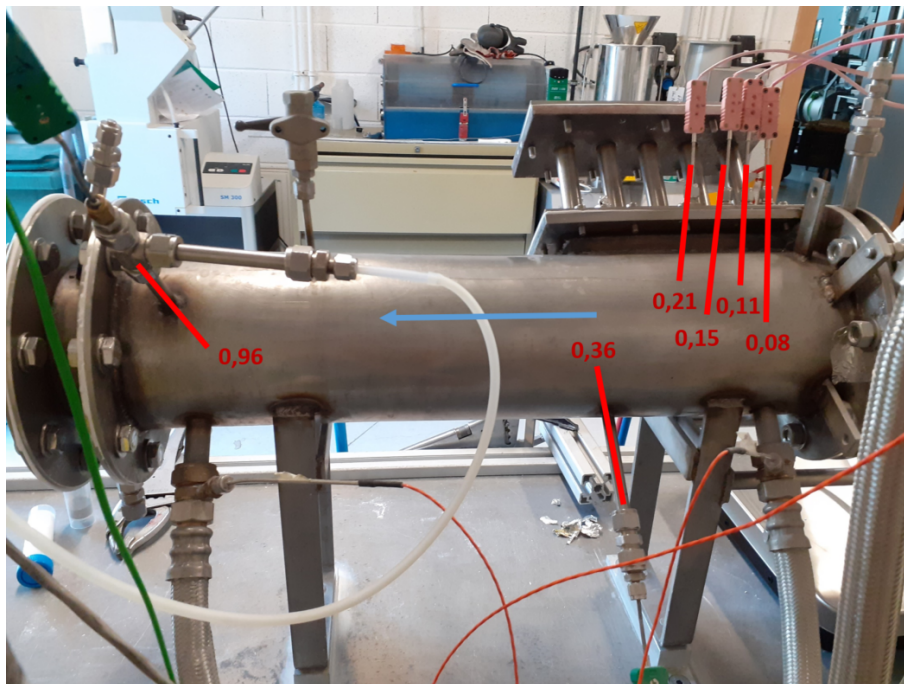


FIGURE 2.7 – Photo de la chambre de combustion avec les positions des différents thermocouples (vue arrière de la chambre présentée en figure 2.5)

De plus, des sondes PT100 ont été disposées en entrée et en sortie de chaque circuit de refroidissement pour mesurer la température de l'eau, servant également à établir le bilan thermique du système. La sonde PT100 permet une mesure de température plus précise mais ne permet pas la mesure de températures très élevées.

## Pyromètre

Un pyromètre bichromatique IMPAC infrarouge ISR 12-40 ( $\lambda_1 = 800 \text{ nm}$ ,  $\lambda_2 = 1050 \text{ nm}$ ) a également été utilisé pour déterminer la température des particules d'oxyde formé dans la zone de la flamme et ainsi remonter à la température de la flamme. Le principe du pyromètre infrarouge est de mesurer l'énergie émise dans l'infrarouge de la source de chaleur. Une lentille focalise l'énergie radiative infrarouge sur un détecteur qui convertit la mesure reçue en signal électrique puis en température. La fréquence d'échantillonnage est de 100 Hz.

Cette technologie permet une mesure de température de particule de façon non intrusive et est moins influencée par les phénomènes parasites tels que le rayonnement. En revanche, étant donné que c'est une technologie optique, elle nécessite de viser une particule et est sensible à l'encrassement de l'accès optique.

### 2.2.11 Pression

Afin de connaître la pression dans la chambre de combustion et caractériser une éventuelle surpression, un convertisseur de pression et un capteur JUMO TYP 404 304 avec une précision de 1 mbar dans une plage de 0 à 100 mbar ont été installés sur un piquage positionné en  $x = 0,93$ .

### 2.2.12 Analyseurs gaz

Pour suivre la réaction, il est nécessaire de connaître la composition des gaz en sortie du pilote. Sachant que la combustion métallique n'engendre pas de polluant gazeux autre que les oxydes d'azote, le pilote est équipé de deux analyseurs en ligne pour mesurer le taux d'oxygène d'une part et les taux de NO et de NO<sub>2</sub> d'autre part. Une pompe est placée en sortie des analyseurs pour assurer un débit de prélèvement 90 L h<sup>-1</sup>. La mise en place de ces analyseurs est schématisée en figure 2.8.

#### Analyseur O<sub>2</sub>

Le taux d'oxygène dans les gaz d'échappement est mesuré à l'aide d'un analyseur en ligne paramagnétique d'oxygène *Rosemount*<sup>TM</sup> X-STREAM de gamme 0-25% et d'une précision de 1% pleine échelle. Pour cette technologie, le gaz à analyser passe dans un champ magnétique. Les molécules de dioxygène, ayant des propriétés paramagnétiques, sont attirées par le champ créant un flux magnétique qui est détecté. Les données calculées par l'analyseur sont ensuite collectées via un système d'acquisition. La fréquence d'échantillonnage de l'analyseur est de 1 Hz. Ainsi, il est possible d'accéder à la variation de la quantité d'oxygène donnée en pourcentage volumique.

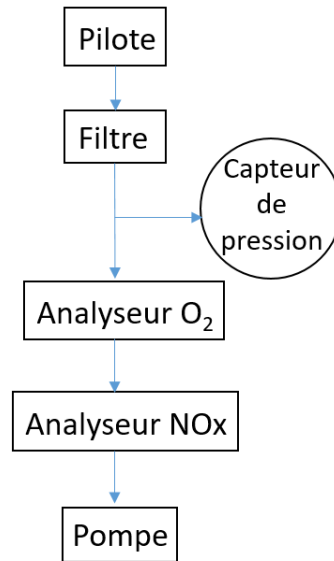


FIGURE 2.8 – Schéma de la mise en place des analyseurs

L'effet de la pression sur l'analyseur d'oxygène a été pris en compte lors de la calibration de l'appareil grâce à un capteur de pression positionné en amont des analyseurs afin de vérifier que le filtre ne s'encrasse pas. La calibration est effectuée avec de l'azote pour faire le zéro et un gaz étalon d'une concentration en oxygène de 24%Vol. Cet étalonnage est effectué une fois par semaine pour corriger la dérive de l'appareil. La calibration a été faite à une pression d'environ 950 Pa, qui correspond à la pression relevée lors des expériences.

### Analyseurs NO<sub>x</sub>

Afin de quantifier la quantité de NO<sub>x</sub> en sortie du système, un analyseur en ligne *Rosemount*<sup>TM</sup> X-STREAM de NO/NO<sub>2</sub> est implémenté. Il est composé de cellules à infrarouge et à ultraviolet permettant de mesurer la concentration de NO<sub>x</sub> en ppm.

La calibration de l'analyseur NO<sub>x</sub> est effectuée avec de l'azote pour faire le zéro et d'un gaz étalon de concentration 2500 ppm en NO et 2500 ppm en NO<sub>2</sub>. Cet étalonnage est effectué une fois par semaine pour corriger la dérive de l'appareil.

De plus, un analyseur Cascade (analyseur de gaz continu Emerson Rosemount ct5400) a permis la mesure de N<sub>2</sub>O.

### 2.2.13 ELPI

Un impacteur électrique à basse pression (Electrical Low Pressure Impactor, ELPI) de la marque DEKATI, est utilisé pour cette étude afin de suivre en temps réel la distribution en taille des particules d'aérosol générées par la combustion et non retenues dans le système.

L'ELPI permet d'analyser la distribution en taille et en masse des particules contenues dans un aérosol allant de 0,03 à 10  $\mu\text{m}$ . Les principaux composants de l'instrument, présentés sur le schéma en figure 2.9, sont les suivants : un chargeur corona (a), un impacteur basse pression constitué de 12 plateaux (b) et un électromètre multicanaux (c).

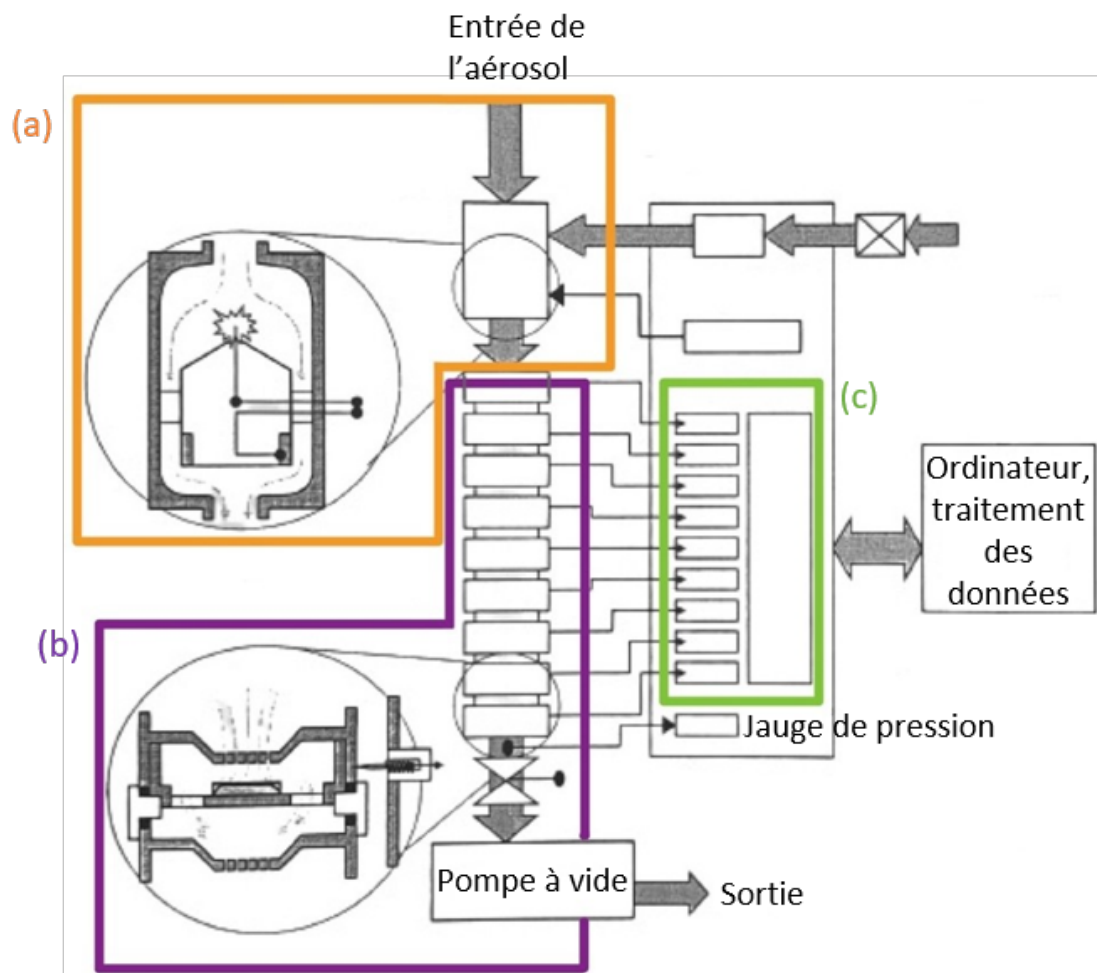


FIGURE 2.9 – Schéma de l'ELPI - (a) chargeur corona, (b) impacteur à basse pression, (c) électromètre multicanaux

Le principe de fonctionnement repose sur le phénomène de décharge corona. Le chargeur corona produit des ions gazeux qui vont transmettre leur charge aux particules. À la suite de ce processus, les particules sont chargées positivement de manière stable.

L'aérosol poursuit ensuite sa course dans l'impacteur à basse pression en cascade. Ce dernier est composé de plusieurs étages avec des impacteurs successifs de diamètres de coupure décroissants et a pour but la classification inertielle des particules en fonction de leur diamètre aérodynamique (et non de leur charge). Le diamètre aérodynamique est défini comme le diamètre d'une particule sphérique de densité unitaire ayant la même vitesse de sédimentation que la particule réelle.

La partie notée (b) sur la figure 2.9 permet de décrire comment sont collectées les particules. Une particule est détournée du flux gazeux quand les forces d'inertie sont

supérieures aux forces de frottement. Si cette déviation est suffisamment importante, la particule heurte la plaque de collecte et s'y dépose.

Enfin, les particules chargées, collectées sur chaque plateau de l'impacteur, produisent un courant électrique (en pA), qui est enregistré par le canal de l'électromètre correspondant. La valeur du courant de chaque canal est proportionnelle au nombre de particules collectées. Les valeurs de courant permettent différentes exploitations des résultats. Dans le cadre de cette thèse, c'est la distribution en nombre et en masse qui ont fait l'objet de l'étude.

En fonction de la concentration en particules de l'aérosol à analyser, il est possible de choisir entre plusieurs gammes de sensibilité (entre 40 et 400 pA). Selon le choix du domaine de sensibilité, les calculs liés à la détection des particules sur les plateaux sont plus ou moins sensibles. Un domaine de sensibilité de 40 pA permet d'observer une quantité minimale de particules impactées avec une grande précision alors que le domaine de sensibilité de 400 pA permet une plus grande concentration en particules en entrée mais avec un bruit plus important du signal.

De plus, il existe plusieurs sortes de plateaux différents, les plateaux lisses et les plateaux frités. L'avantage des plateaux frités est qu'ils permettent d'éviter les rebonds des particules qui faussent les mesures en allant s'impacter sur le plateau  $n+1$ . Cependant, les plateaux lisses permettent quant à eux une récupération des particules plus aisée pour faire des analyses complémentaires. C'est pourquoi dans cette étude, le choix s'est porté sur des plateaux lisses en aluminium dans le but de pouvoir collecter les particules en vue de leur analyse MET-EDX. Étant donné que l'aérosol est trop concentré, une dilution est appliquée. Cette dilution est effectuée à l'aide de deux diluteurs appropriés engendrant une dilution d'un facteur 80. La bonne répétabilité obtenue après plusieurs essais et la dilution pour éviter la surcharge de l'impacteur écartent les problèmes liés aux rebonds des particules, ce qui renforce ce choix.

#### 2.2.14 Granulomètre laser

Afin de connaître la répartition granulométrique d'échantillons prélevés dans différents points du pilote (chambre, cyclones...), un granulomètre laser en voie sèche Malvern Mastersizer 2000 accompagné d'une unité de dispersion d'échantillon Malvern Sirocco 2000M est utilisé. Le principe de la granulométrie laser en voie sèche est de disperser un échantillon de façon homogène dans un gaz qui est transporté, par aspiration, vers un banc optique. Dans ce banc optique, un faisceau laser incident est envoyé vers l'échantillon dispersé, créant ainsi de la diffraction. Pour ce faire, deux sources de lumière sont utilisées, une rouge à 633 nm et une bleue à 466 nm. Un réseau de détecteur est alors placé en aval où il reçoit la lumière diffractée selon des angles

particuliers. Un logiciel peut alors traduire les motifs de diffraction que les capteurs reçoivent en distribution granulométrique.

Le logiciel utilise deux méthodes de calcul, la méthode de Fraunhofer et la méthode de Mie. La première, applicable pour des particules de taille supérieure à 50  $\mu\text{m}$ , considère la dimension de la particule comme étant grande devant la longueur d'onde d'incidence, l'effet de bord contribue donc de façon prépondérante à l'intensité totale diffusée. Il n'est donc pas nécessaire de connaître les propriétés optiques du matériau. La deuxième quant à elle, applicable pour les particules plus petites, doit prendre en compte l'indice de réfraction de l'échantillon puisque les phénomènes de réflexion et réfraction jouent une plus grande part dans l'intensité diffusée.

Pour ces travaux, la théorie de Mie a été adoptée puisque les particules à observer sont de tailles inférieures à 50  $\mu\text{m}$ .

### 2.2.15 Microscope optique

Un microscope optique numérique est utilisé pour l'observation des particules de magnésium et de magnésie. Il s'agit du modèle VHX 6000 de la marque Keyence, équipé d'un double objectif VH-ZST autorisant un grossissement allant de x20 jusqu'à x2000. Ce microscope permet l'observation en relief de particules placées dans le champ de vision de l'objectif. Une reconstruction 3D est réalisée numériquement à partir de plusieurs clichés de focales différentes où le plan net de chaque cliché est pris et superposé afin d'obtenir une image nette sur tous les plans rendant un aspect 3D. De plus, ce microscope restitue fidèlement les couleurs de l'échantillon.

L'avantage de ce microscope est donc de pouvoir observer l'échantillon tel qu'il est avec ses couleurs et ses reliefs pour se rendre compte de sa structure et de son aspect global. En revanche, le grossissement possible est limité. Cette technique ne permet donc pas l'observation à très petite échelle. Il est donc nécessaire d'utiliser d'autres technologies de microscopie pour compléter ces observations.

### 2.2.16 Microscope électronique à balayage

Le Microscope Électronique à Balayage, MEB, utilisé pour cette étude est le modèle S-2360N de la marque Hitachi.

Le principe de fonctionnement repose sur les interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons est projeté sur la surface de l'échantillon à analyser. Trois principaux phénomènes peuvent alors se produire : la rétrodiffusion (interaction électron/atome ayant pour conséquence la dispersion d'électrons dans toutes les directions de l'espace), l'arrachement (interaction électron/électron à l'origine de l'ionisation par éjection d'électrons secondaires) ou l'émission (photons X). Ce sont tous ces rayonnements simultanés qui rendent possibles l'observation et l'analyse de l'échantillon.



L'image obtenue est en noir et blanc et présente des contrastes permettant une analyse détaillée de la surface en relief.

Pour cela, il est nécessaire d'effectuer, en amont de la prise de cliché, une préparation de l'échantillon. Le solide à analyser est saupoudré soigneusement en fine couche sur le porte-échantillon cylindrique, préalablement recouvert de ruban adhésif double face aux endroits de dépôt. L'échantillon est ensuite recouvert d'une fine couche d'or de quelques nanomètres d'épaisseur. Cette étape de métallisation rend l'échantillon conducteur, résistant au faisceau d'électron et au vide.

Le MEB permet ainsi une observation à l'échelle micrométrique conduisant à visualiser les agglomérats des poudres métalliques et d'oxydes métalliques sans casser ces derniers. La morphologie de l'échantillon à petite échelle est donc possible.

### 2.2.17 Microscope électronique à transmission

De manière complémentaire, l'étude de certains échantillons a été approfondie avec un Microscope Électronique à Transmission, MET de modèle JEM-ARM200F de la marque Jeol. Le MEB rend compte des caractéristiques des agglomérats alors que le MET permet d'obtenir, avec une grande résolution, des détails sur la structure ultrafine de l'échantillon. Les agglomérats sont cassés lors du processus de préparation et la structure cristalline de l'échantillon apparaît. Le MET permet d'obtenir des clichés à une échelle nanométrique.

Comme pour le MEB, un faisceau d'électrons est émis et envoyé sur l'échantillon. La différence capitale du fonctionnement du MET repose sur la trajectoire du faisceau d'électrons, qui ne s'arrête pas à la surface, mais traverse l'échantillon. Ce dernier doit donc être préalablement aminci, afin d'être transparent aux électrons. Pour ce faire, l'échantillon est placé en solution, où les agglomérats sont cassés par bain à ultrason, puis une fine couche d'échantillon est placée sur un film transparent, permettant l'analyse.

### 2.2.18 EDX

Le MET associé à la microanalyse par Énergie Dispersive de rayons X, EDX, permet une analyse quantitative de la composition élémentaire des échantillons.

Suite à l'excitation électronique, l'échantillon émet des photons. Le détecteur EDX classe les signaux reçus en fonction de leur énergie. Chaque valeur d'énergie étant caractéristique d'un niveau d'énergie d'un élément chimique, il est possible de déterminer la composition élémentaire de l'échantillon. L'analyse donne un spectre, mais il faut faire attention à ne pas se fier à la hauteur des pics, car plus un élément est léger, moins il émet de photons.

Cette technique est limitée par la superposition de certains pics pour des éléments

émettant des photons de même énergie. De plus, cette technique permet une analyse de l'échantillon sur un volume de  $1 \mu\text{m}$  de profondeur.

## 2.3 Méthodes

Dans cette section, une description de la mise en œuvre du pilote et de son instrumentation est effectuée.

### 2.3.1 Procédure expérimentale

La réalisation d'un essai s'effectue en trois étapes. La première étape est l'allumage par une flamme pilote d'oxyacétylène, placée perpendiculairement au flux principal, à la jonction entre la sortie de la tête d'injection et la chambre. La chambre est ensuite fermée et la poudre métallique injectée graduellement jusqu'à atteindre la valeur de débit de solide fixée. Puis, lorsque la flamme de magnésium semble stable (après 20 secondes), la flamme pilote est arrêtée dès lors que la flamme de magnésium s'auto-entretient. Suit alors l'étape de combustion stable, où la flamme de magnésium est auto-entretenu. Durant cette phase de combustion, les données des paramètres telles que les températures de flamme et d'eau de refroidissement, les concentrations d'oxygène et de  $\text{NO}_x$  se stabilisent progressivement. Cette étape dure en moyenne de 60 secondes à 300 secondes selon les données à recueillir, sachant que la concentration en  $\text{NO}_x$  produite se stabilise aux environs de 60 secondes (étude des émissions) tandis que la température de l'eau dans les échangeurs ne se stabilise qu'au bout de 300 secondes environ (étude du bilan énergie). La dernière étape du processus expérimental est l'extinction. De façon simultanée, la chambre est inertée au diazote et l'injection de combustible est stoppée afin d'éteindre la flamme sans provoquer de retour de flamme vers l'injecteur de poudre.

La durée moyenne des expériences est d'environ 3 minutes. L'expérience menée la plus longue est une expérience de 20 minutes réalisée pour confirmer la stabilité de la flamme sur une longue durée.

### 2.3.2 Gestion des gaz

#### Gestion du débit des gaz via le système d'injection

Le débit de gaz total injecté, géré par les débitmètres massiques, varie entre  $4,6$  et  $8,6 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$  selon les expériences. Le débit de gaz entrant par la voie primaire est fixé à  $3,6 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$  pour toutes les expériences. Le débit de gaz entrant par la voie secondaire formant le swirl peut être de  $1$  ou  $5 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$  selon les expériences.

Pour simuler l'effet d'un EGR (en estimant une richesse de combustion de 1), l'air injecté est dilué par un flux d'azote. Pour ce faire, l'électrovanne gérant le passage de l'azote a pu être réglée en position ouverte lors des expériences. Le débit d'azote injecté varie entre 1,3 et 4,3 Nm<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>. Cette dilution à l'azote s'effectue sans modification du débit total du gaz. Ainsi, l'air et l'azote mélangés en amont sont injectés par les voies primaire et secondaire selon les débits indiqués ci-dessus. Des dilutions de 0%, 30% et 50% ont alors été obtenues, la dilution étant exprimée en pourcentage volumique.

### Calcul du débit d'air aspiré via le générateur d'aérosol Palas

De plus, une correction sur la composition du gaz en entrée de chambre doit être apportée car le Palas n'étant pas étanche, une quantité d'air y est aspirée de l'extérieur. La quantité d'air aspirée dépend du débit de solide injecté.

Afin de mesurer la quantité d'air aspirée par le Palas, du diazote pur a été injecté dans le circuit avec les particules de magnésium. La fraction volumique d'oxygène (O<sub>2</sub>) a été mesurée en sortie du système.

A partir du débit injecté  $D$  composé uniquement de diazote et du débit aspiré  $D_{aspi}$  contenant 20% de dioxygène, il est possible d'établir la relation suivante :

$$0,2 \cdot D_{aspi} = [O_2] \cdot (D + D_{aspi})$$

Il est ainsi possible de remonter à la quantité d'air aspiré par le Palas avec la formule :

$$D_{aspi} = \frac{[O_2] \cdot D}{0,2 - [O_2]}$$

Avec  $D$  le débit total de diazote injecté. La figure 2.10 schématise les débits connus ( $D$ ) et à déterminer ( $D_{aspi}$ ).

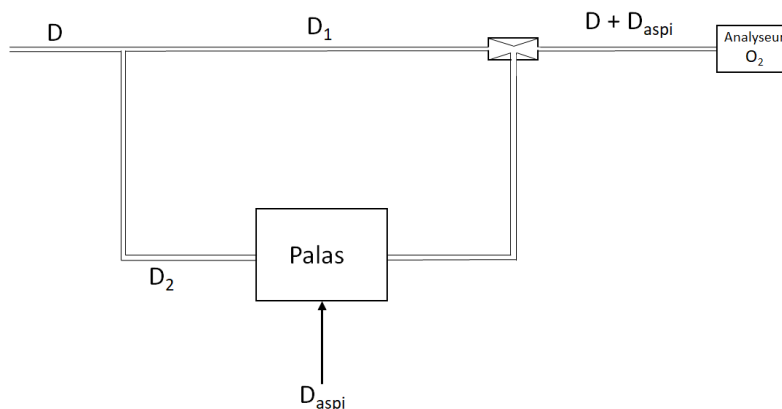


FIGURE 2.10 – Schéma du circuit de gaz permettant de remonter au débit d'air aspiré par le générateur d'aérosol

Le débit aspiré par le Palas a donc été mesuré de cette façon pour une large gamme de débit de solide injecté afin d'obtenir une droite affine qui indique le débit aspiré en fonction du débit de solide injecté. Le débit aspiré peut alors être pris en compte dans la suite de l'étude pour chaque expérience. Cependant, ce débit a été déterminé lors de mesures de l'écoulement à froid mais n'a jamais pu être mesuré en présence de la flamme. Ces valeurs peuvent donc être légèrement erronées.

### 2.3.3 Gestion du combustible

La stabilité de la flamme est directement liée à la régularité d'injection du combustible solide. Cette régularité dépend des propriétés du combustible.

#### Caractéristique du combustible utilisé

Le combustible utilisé est une poudre de magnésium en flocon fournie par Carl Roth (sous la référence CP 20.2) d'une pureté supérieure à 99,8%. Les impuretés sont considérées comme négligeables.

Commercialement, ce magnésium possède une granulométrie inférieure à 100  $\mu\text{m}$ . Pour les essais, le magnésium est séparé en plusieurs fractions de granulométries différentes : 20-50  $\mu\text{m}$ , 50-70  $\mu\text{m}$  et 70-100  $\mu\text{m}$  par tamisage mécanique. La granulométrie la plus utilisée lors des expériences présentées dans ces travaux est la granulométrie 50-70  $\mu\text{m}$ .

#### Mesure du débit de solide

Le suivi en temps réel de l'évolution de la masse de magnésium est assuré grâce à une balance placée sous le Palas. En théorie, il est ainsi possible de calculer la masse injectée. Cependant, cette méthode s'est avérée imprécise, car la balance n'est pas supposée fonctionner en dynamique, ce qui fausse la valeur de débit de solides. Les résultats qui sont exposés dans la suite de cette thèse ont donc été également déterminés par une autre méthode pour le calcul de la masse totale de magnésium injecté dans le brûleur pour chaque expérience. Cette dernière consiste à calculer la masse exacte de magnésium injecté, par soustraction de la masse restante dans le Palas à la fin de l'expérience à la masse initialement introduite. À cette fin, la quantité de magnésium introduite dans le Palas est connue par une pesée unique à l'aide de la balance utilisée en pesée ponctuelle. Afin de connaître la masse restante, il est nécessaire de vider la trémi du Palas. Une fois le pilote nettoyé, un tamis de 20  $\mu\text{m}$  est placé entre la tête d'injection et la chambre, le tout est hermétiquement scellé, comme illustré sur la photographie en figure 2.11. Un débit d'air est ensuite envoyé dans le Palas pour purger les circuits du

combustible résiduel. Le magnésium est alors récolté et pesé. Le débit de magnésium réel est déterminé en rapportant la masse totale de magnésium injectée au cours de l'expérience à la durée de l'expérience, enregistrée à l'aide du logiciel d'acquisition. La balance sous le Palas, quant à elle, bien que donnant une valeur imprécise, valide la régularité d'injection.



FIGURE 2.11 – Configuration du pilote pour effectuer la vidange de l'injecteur de solide

### 2.3.4 Détermination du nombre de swirl

Au cours de ces travaux, deux nombres de swirl ont été considérés : un faible swirl avec un nombre de swirl géométrique de  $S_g=0,7$  et un fort swirl avec un nombre de swirl géométrique de  $S_g=7,3$ . Ces valeurs de swirl ont été sélectionnées car un swirl géométrique de 0,7 est bien inférieur à la limite haute pour les faibles swirl qui est de 2,4 et le swirl géométrique de 7,3 est supérieur à la limite basse d'un fort swirl qui est de 5,6.

Pour générer un faible swirl, le débit d'air secondaire est fixé à  $1 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$ , ainsi un swirl géométrique de 0,7 est atteint. Tandis que pour un fort swirl, le débit d'air secondaire est de  $5 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$ , pour générer un swirl géométrique de 7,3.

### 2.3.5 Détermination de la puissance

À partir des températures de gaz et d'eau relevées sur le pilote lors d'un essai de combustion, il est possible de dresser le bilan thermique et d'obtenir les puissances libérées dans chaque composant du système. Dans un premier temps, la puissance totale théorique fournie est calculée à partir de la masse de magnésium consommée selon l'équation :

$$P_{Mg} = \dot{m}_{Mg} \cdot p_{Mg} \quad (2.2)$$

Avec  $\dot{m}_{mg}$  le débit massique de magnésium (en  $\text{kg s}^{-1}$ ) et  $p_{mg}$  la énergie spécifique de combustion du magnésium égale à  $p_{mg} = 24,8 \text{ kJ kg}^{-1}$ . Les puissances fournies lors des différentes expériences varient entre 6 et 23 kW. Il est alors possible de comparer la puissance totale fournie à la somme des différentes puissances collectées aux différents endroits du banc d'essai. Certaines puissances sont extraites via les circuits d'eau de refroidissement et sont exprimées par les expressions :

$$P_{chambre} = \dot{m}_{eau,chambre} \cdot C_{p,eau} \cdot (T_{eau,sortie,chambre} - T_{eau,entrée,chambre}) \quad (2.3)$$

$$P_{échangeur} = \dot{m}_{eau,échangeur} \cdot C_{p,eau} \cdot (T_{eau,sortie,échangeur} - T_{eau,entrée,échangeur}) \quad (2.4)$$

Avec  $\dot{m}_{eau,chambre}$  et  $\dot{m}_{eau,échangeur}$  les débits massique d'eau respectivement dans le circuit de refroidissement de la chambre et de l'échangeur (en  $\text{kg s}^{-1}$ ),  $C_{p,eau}$  la capacité thermique de l'eau (en  $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) et  $(T_{eau,sortie,chambre} - T_{eau,entrée,chambre})$  et  $(T_{eau,sortie,échangeur} - T_{eau,entrée,échangeur})$  la différence de température de l'eau entre l'entrée et la sortie des circuits de refroidissement.

Certaines puissances sont, quant à elles, identifiées mais non captées dans le système. Il est cependant possible de les quantifier. Elles s'expriment selon les expressions suivantes :

$$P_{coude} = \dot{m}_{gaz,après-chambre} \cdot C_{p,air} \cdot (T_{gaz,sortie,chambre} - T_{gaz,entrée,échangeur}) \quad (2.5)$$

$$P_{particules} = \dot{m}_{MgO} \cdot C_{p,MgO} \cdot (T_{gaz,sortie,chambre} - T_{gaz,ambient}) \quad (2.6)$$

Avec  $\dot{m}_{gaz,après-chambre}$  le débit massique de gaz en sortie de chambre (en  $\text{kg s}^{-1}$ ),  $\dot{m}_{MgO}$  le débit massique des particules de magnésie qui est assimilé au débit de gaz en sortie de chambre (en  $\text{kg s}^{-1}$ ),  $C_{p,air}$  la capacité thermique de l'air (en  $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ ),  $C_{p,MgO}$  la capacité thermique de la magnésie (en  $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) et  $(T_{gaz,sortie,chambre} - T_{gaz,entrée,échangeur})$  et  $(T_{gaz,sortie,chambre} - T_{gaz,ambient})$  les différences de température du gaz entre la fin de la chambre et l'entrée de l'échangeur et entre la fin de la chambre et la sortie du système respectivement.

### 2.3.6 Richesse

Il existe deux façons d'accéder à la richesse du mélange. A partir du débit de magnésium injecté et du débit d'air total entrant dans la chambre de combustion, la richesse du mélange est calculée par l'expression :

$$\phi = \frac{D_{Mg}}{D_{air}} \cdot \frac{V m_{O_2}}{2 \cdot 0,21 \cdot 1000 \cdot M_{Mg}} \quad (2.7)$$

Avec  $D_{Mg}$  le débit solide de magnésium injecté en  $g\ h^{-1}$ ,  $D_{air}$  le débit volumique de gaz injecté en  $Nm^3\ h^{-1}$ ,  $V_{mO_2}$  le volume molaire de l'air pris ici égal à  $23,9\ L\ mol^{-1}$  et  $M_{Mg}$  la masse molaire du magnésium égale à  $24,305\ g\ mol^{-1}$

Lors de ce calcul, le débit d'air aspiré par le Palas est pris en compte.

Une autre méthode permet d'accéder à la richesse du mélange à partir de la quantité d'oxygène, non consommée par la réaction de combustion, mesurée par l'analyseur d' $O_2$  situé à l'échappement. La richesse est alors calculée à partir de l'expression :

$$\phi = \frac{\%O_{2,i} - \%O_{2,f} \cdot \frac{100 - \%O_{2,i}}{100 - \%O_{2,f}}}{\%O_{2,i}} \quad (2.8)$$

Où le  $\%O_{2,i}$  représente la fraction molaire d'oxygène initiale et  $\%O_{2,f}$  représente la fraction molaire d'oxygène finale. Le terme  $\frac{100 - \%O_{2,i}}{100 - \%O_{2,f}}$  représente le rapport de consommation d'oxygène. Cette correction permet de calculer une fraction volumique finale d'oxygène basée sur le même volume de gaz que celui prévalant avant la combustion.

Pour effectuer ce calcul, les valeurs de  $\%O_{2,i}$  et  $\%O_{2,f}$ , sont déduites de la figure 2.12 qui représente l'évolution du  $\%O_2$  dans le gaz en sortie de la chambre de combustion, tracée pour chaque expérience.

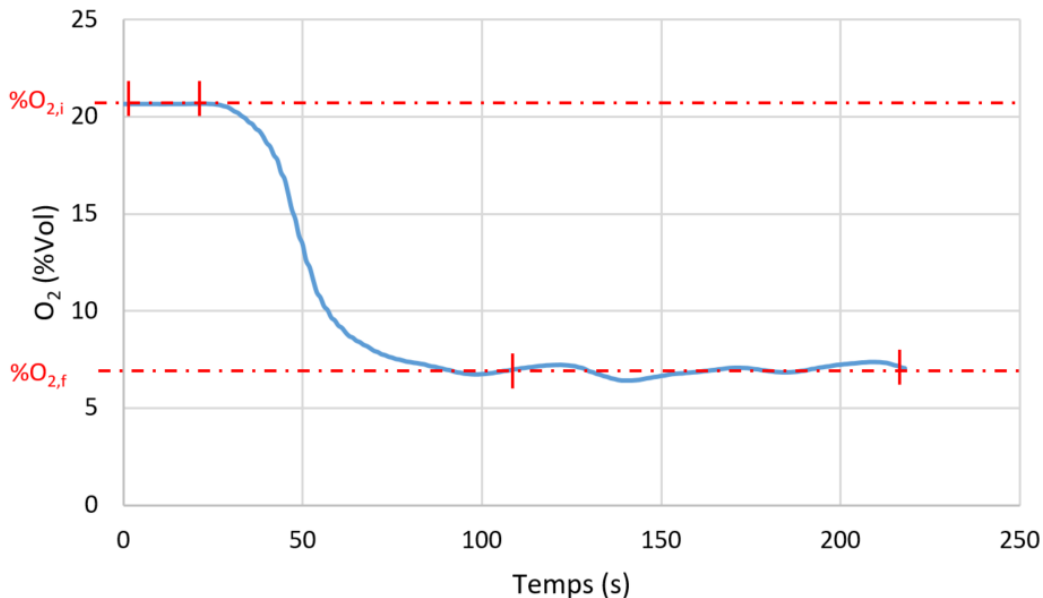


FIGURE 2.12 – Concentration d'oxygène en fonction de temps durant une expérience

Ces deux valeurs sont des moyennes sur environ 10 secondes pour  $\%O_{2,i}$  et 100 secondes pour  $\%O_{2,f}$  en régime stabilisé.

De la sorte, deux approches donnent accès à la richesse. En vérifiant que les deux valeurs ainsi calculées sont identiques, cela permet de valider les essais. Dans la suite du manuscrit, la richesse théorique est calculée à partir de la masse de magnésium et la richesse pratique à partir de la concentration en oxygène. La figure 2.13 montre donc en a) les valeurs obtenues à faible swirl et en b) celles à fort swirl.

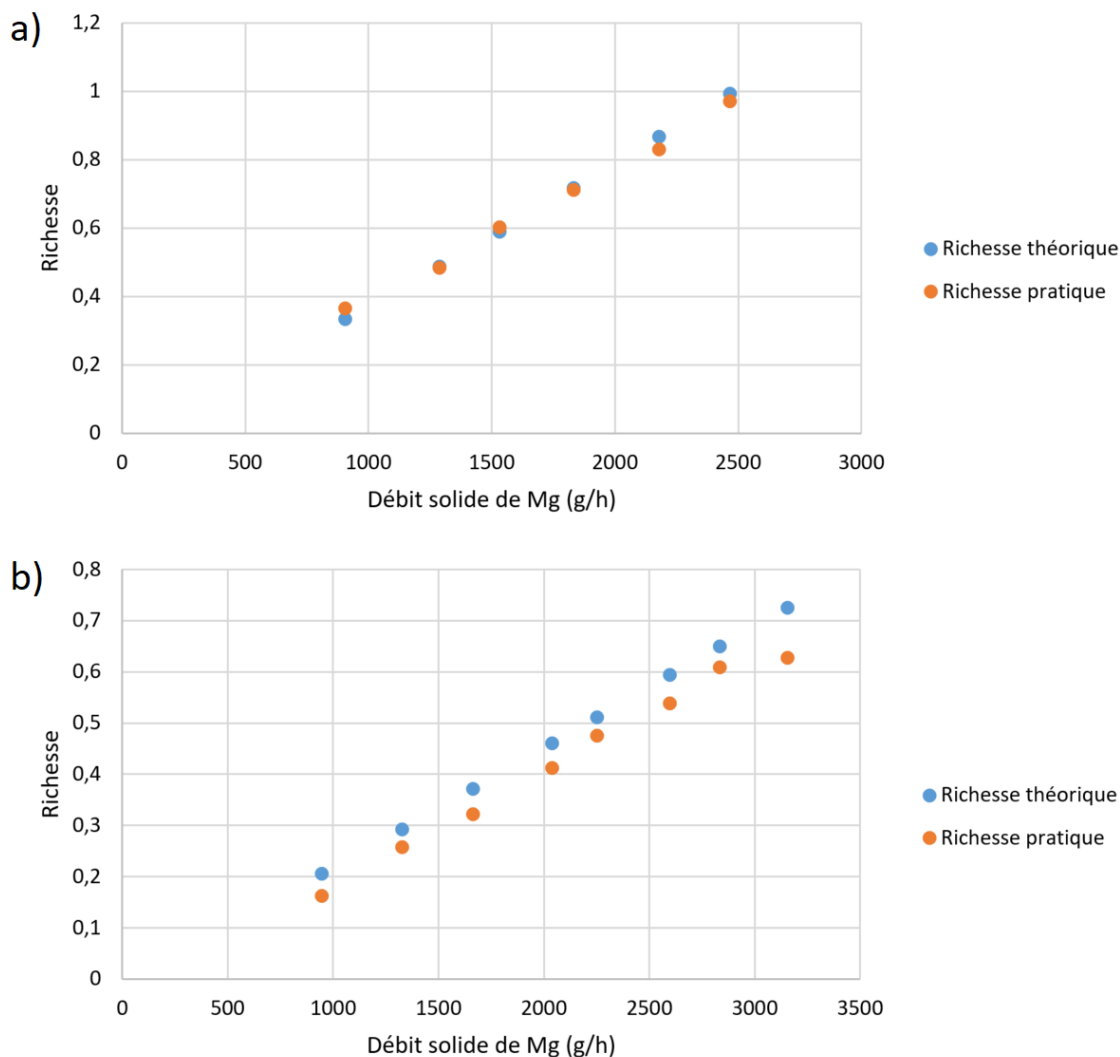


FIGURE 2.13 – Comparaison de la richesse pratique et de la richesse théorique en fonction du débit solide de magnésium à a) faible swirl et b) fort swirl

Les valeurs obtenues à faible swirl sont identiques pour les deux méthodes de calcul. Cependant, à fort swirl, un léger décalage entre les deux méthodes apparaît. Cela provient de la valeur du débit d'air entrant, qui est difficile à obtenir précisément du fait d'un débit d'air non canalisé aspiré au niveau du Palas.

La richesse qui sera utilisée dans la suite de cette thèse sera la richesse pratique.

Le débit solide de magnésium varie lors des expériences entre  $800 \text{ g h}^{-1}$  et  $3300 \text{ g h}^{-1}$  environ. Puisque le débit de gaz est fixé ( $4,6 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$  ou  $8,6 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$  selon le niveau de



swirl), la variation de ce débit de solide induit une variation de richesse de combustion lors des différentes expériences. La richesse de combustion varie donc de 0,17 à 1,2 selon les expériences. Ainsi, il est possible d'exprimer chaque paramètre étudié en fonction de la richesse.

### 2.3.7 Exploitation des analyses NO<sub>x</sub>

Les analyseurs en ligne mesurent la quantité de NO<sub>x</sub> sortant de l'échappement exprimée en ppm au cours du temps. Cependant, afin de comparer les résultats obtenus à ceux publiés dans la littérature, ces résultats sont convertis en g kWh<sup>-1</sup>. Ainsi, la quantité de NO<sub>x</sub> émise en sortie de pilote est comparée aux émissions en sortie de différentes installations (qu'elles soient des sources fixes ou mobiles). Les données en ppm ont d'abord été converties en g h<sup>-1</sup>, puis ces valeurs ont été divisées par la puissance dissipée par la combustion lors de l'expérience afin de les convertir en g kWh<sup>-1</sup>.

### 2.3.8 Récolte des particules

Les oxydes de magnésium MgO, produits lors de la réaction de combustion, entraînent des dépôts dans les différentes parties du pilote. C'est pourquoi, à la suite de chaque essai, la magnésie déposée sur la tête d'injection, la chambre, le cône 1, le cyclone 1, le cône 2 et le cyclone 2 est récoltée scrupuleusement. Un échantillon du début de chambre est également prélevé en vue de la détermination du taux de conversion du magnésium. Les pots contenant la magnésie récoltée sont pesés avec la balance KERN 572-37, d'une portée de 3010 g et d'une précision à 0,01 g. Les masses sont renseignées dans une fiche de suivi complétée pour chaque essai.

Connaissant la masse initiale de magnésium injecté, il est possible d'en déduire la masse de magnésie totale théoriquement produite en faisant l'hypothèse que le taux de conversion du magnésium en magnésie est de 100%.

La différence entre la masse de magnésie collectée et celle théoriquement produite permet de déterminer le pourcentage de particules de magnésie non récoltées. Chaque sous-système (tête, chambre, cônes, cyclones) peut être caractérisé par un pourcentage de collecte en effectuant le rapport entre la masse de magnésie collectée dans chacun d'entre eux et la masse de magnésie totale produite. Il est ainsi possible de faire varier différents paramètres et d'observer l'influence sur le piégeage des particules.

Il est important de noter que la récolte dans le pilote s'arrête avant le deuxième échangeur de chaleur. Celui-ci s'encrasse également mais ne permet pas une collecte scrupuleuse. De plus, l'objectif est de piéger la totalité des particules de magnésie formées avant l'échangeur pour permettre la récupération totale de la magnésie. La magnésie doit être entièrement récoltée pour pouvoir être régénérée afin d'obtenir un

cycle totalement fermé.

### 2.3.9 Rendement de conversion

Le rendement de la combustion a été vérifié à l'aide d'un four à moufle Naberterm LT5 / P330 qui oxyde les particules de magnésium restantes en suivant une montée en température linéaire à  $4,4\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  jusqu'à  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Pour ce faire, lors des expériences, un échantillon de magnésie est prélevé à l'entrée de la chambre de combustion. Environ 3 mg de l'échantillon sont placés dans un creuset en céramique. 12 creusets peuvent alors être placés dans le four à moufle en même temps. Avec le gain de masse de l'échantillon, mesuré avec une balance Precisa d'une précision de 1 mg, le rendement est calculé par l'équation :

$$\eta = 1 - \frac{\%gain_{\text{échantillon}}}{\%gain_{\text{max}}} \quad \text{où} \quad \%gain_{\text{échantillon}} = \frac{m_{\text{éch,ox}} - m_{\text{éch}}}{m_{\text{éch}} - m_{\text{cr}}}$$

Où le  $\%gain_{\text{échantillon}}$  représente le gain en masse de l'échantillon collecté, avec  $m_{\text{éch,ox}}$  la masse de l'échantillon après oxydation,  $m_{\text{éch}}$  la masse de l'échantillon avant oxydation et  $m_{\text{cr}}$  la masse du creuset vide et  $\%gain_{\text{max}}$  est le gain théorique maximal afin d'atteindre une oxydation complète du magnésium (qui est de 65,8%).

### 2.3.10 Utilisation de l'ELPI

L'ELPI a été placé en aval du second cyclone. La concentration élevée en particules ne permet pas un usage direct de l'ELPI. Deux diluteurs en série, spécifiques aux particules, de la marque Dekati et Palas, ont été installés en amont pour diluer, par un facteur d'environ 80, l'aérosol entrant. La dilution est faite par de l'air propre reconstitué du réseau et injecté dans chaque diluteur avec une pression de 2 bar.

Par ailleurs, le domaine de sensibilité 400 pA a été appliqué, malgré le bruit plus important. Ce choix permet une analyse sans saturation des plateaux pendant les trois minutes d'expérience majoritairement pratiquées dans le cadre de ces travaux.

Enfin, l'exploitation des résultats a été faite avec le logiciel ELPI 4.10, en implémentant dans ce logiciel la valeur de densité de la poudre de magnésie de 1,2. De plus, par souci de comparaison des résultats obtenus avec ceux exposés dans la littérature pour les émissions d'aérosol à partir des combustibles fossiles ou biomasses, c'est la distribution selon le diamètre géométrique qui a été retenue.

### 2.3.11 Modification du pilote selon les besoins des expériences

Les chapitres suivants portent sur différentes problématiques d'étude. Dans un premier chapitre, il s'agira d'étudier la stabilisation de la flamme de magnésium et d'établir des bilans thermiques. Dans un deuxième chapitre, l'analyse et la réduction des  $\text{NO}_x$  seront étudiées. Finalement, dans un troisième chapitre, une caractérisation et un piégeage des particules de magnésie formées seront réalisés. Pour ce faire, la configuration du pilote présentée dans ces chapitres évolue.

Lors des expériences réalisées dans le cadre de l'analyse et réduction de la production de  $\text{NO}_x$ , la chambre de combustion est directement suivie par une sortie dénommée « échappement libre ». Celle-ci correspond à un long tuyau ouvert vers l'extérieur. Elle permet une mise en œuvre plus simple de l'expérience en s'affranchissant de toute variation de pression dans le système pouvant compliquer l'expérience. Les systèmes de piégeage et l'échangeur de chaleur ne sont donc pas présents. Le piquage destiné à acheminer les gaz sortants vers les analyseurs d' $\text{O}_2$  et de  $\text{NO}_x$  est donc directement placé dans l'échappement libre. Il se présente sous forme d'un tube, constitué de trois trous, placés perpendiculairement au flux. Les trous sont placés dos au flux de gaz afin d'éviter qu'ils ne se bouchent avec les particules de magnésie.

Lors des expériences réalisées dans le cadre du piégeage des particules et de la compréhension de leur formation, le prototype est mis en œuvre dans sa configuration complète. Cependant, certaines expériences ont été réalisées uniquement avec un seul cyclone.

En ce qui concerne les expériences présentées dans le chapitre 3 portant sur la stabilisation de la flamme et l'établissement de bilans thermiques, elles ont été réalisées dans les deux configurations citées précédemment.

# Caractérisation de la flamme : position et bilan thermique

## Sommaire du présent chapitre

---

<b>3.1 Introduction : les conditions de mise en œuvre de la flamme</b>	<b>76</b>
<b>3.2 Position de la flamme</b>	<b>78</b>
<b>3.3 Bilan énergie</b>	<b>84</b>
3.3.1 Bilan énergie en échappement libre . . . . .	85
3.3.2 Bilan énergie en circuit complet . . . . .	91
3.3.3 Bilan énergie sur une expérience de longue durée . . . . .	94
3.3.4 Les limites de stabilisation . . . . .	97
<b>3.4 Conclusion</b>	<b>98</b>

---

### 3.1 Introduction : les conditions de mise en œuvre de la flamme

Comme décrit dans le chapitre 2, plusieurs paramètres influencent le comportement de la flamme au sein de l'enceinte de combustion. Parmi ces paramètres, en dehors du débit d'air primaire laissé constant à une valeur de  $3,6 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  pour la totalité de l'étude, la variation du débit d'air secondaire permet de jouer sur la turbulence induite dans la chambre. Ce débit varie entre  $1 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  et  $5 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  qui représentent les valeurs permettant de générer respectivement un faible swirl ( $S_g=0,7$ ) et un fort swirl ( $S_g=7,3$ ).

Un paramètre influençant la flamme est le débit solide de magnésium injecté.

Un autre paramètre susceptible d'influencer la flamme est la granulométrie de la poudre de magnésium. Deux tranches granulométriques sont sélectionnées pour cette étude, la fraction  $50\text{-}70 \mu\text{m}$  et la fraction  $70\text{-}100 \mu\text{m}$ .

Le débit d'air et le débit de magnésium sont liés à partir de la définition de la richesse vue dans le chapitre 2. La figure 3.1 indique le débit massique de magnésium en fonction de la richesse "pratique" pour les deux niveaux de swirl. Dans la réalité, c'est bien le débit massique de magnésium qui conditionne la richesse car il s'agit du paramètre de fonctionnement fixé par le réglage du Palas. Cette relation entre richesse et débit de solide a été obtenue lors d'essais en combustion en échappement libre. A la lecture de cette figure, il apparaît que le domaine de richesse possible pour la combustion est très large, allant de 0,15 à 0,63 pour le fort swirl et de 0,36 à 1 pour le faible swirl.

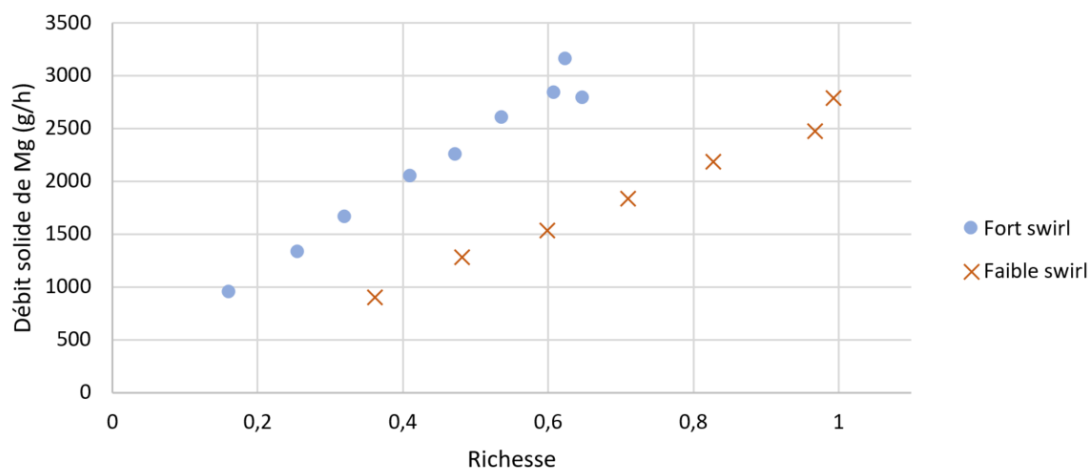


FIGURE 3.1 – Débit massique de magnésium en fonction de la richesse pour les deux conditions de swirl avec une granulométrie de  $50\text{-}70 \mu\text{m}$

Pour la suite de l'étude, il est important de comprendre et de garder à l'esprit que pour un même débit de magnésium injecté, donc une même position de Palas, la richesse est décalée vers les faibles valeurs pour un fort swirl comme le montre la figure 3.1. En effet, bien que le débit d'air primaire reste constant, le débit d'air secondaire formant le swirl varie de  $1 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  à  $5 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  entre faible et fort swirl. Ainsi, le débit d'air total injecté dans le système varie de  $4,6 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  à  $8,6 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ . L'apport en oxygène dans le système augmente donc en conséquence, ce qui fait diminuer la richesse de la combustion en accord avec l'équation (2.7). C'est pourquoi le point de vue n'est pas identique si les paramètres à étudier sont rapportés à la richesse ou au débit solide de magnésium (induisant également la puissance injectée). Ainsi la différence entre fort swirl et faible swirl ne transparaîtra pas de la même manière. Ce détail est important à retenir pour la suite, car les paramètres étudiés se rapporteront, selon les besoins de l'étude, soit à la richesse soit au débit de solide.

Par ailleurs, la figure 3.1 montre, qu'à fort swirl, il n'y a pas de valeur étudiée au-delà d'une richesse de 0,63. Cela s'explique par le fait qu'il n'est pas possible d'aller au-delà d'un débit de solide de  $3400 \text{ g h}^{-1}$  environ, correspondant à la position 10 du Palas qui est sa capacité maximale.

La figure 3.2 montre le débit de magnésium injecté en fonction de la richesse pour les deux tranches granulométriques de la poudre de magnésium et pour le fort swirl. Il n'y a pas de changement significatif induit par ce paramètre sur l'évolution de la masse de magnésium injecté en fonction de la richesse du mélange combustible/comburant.

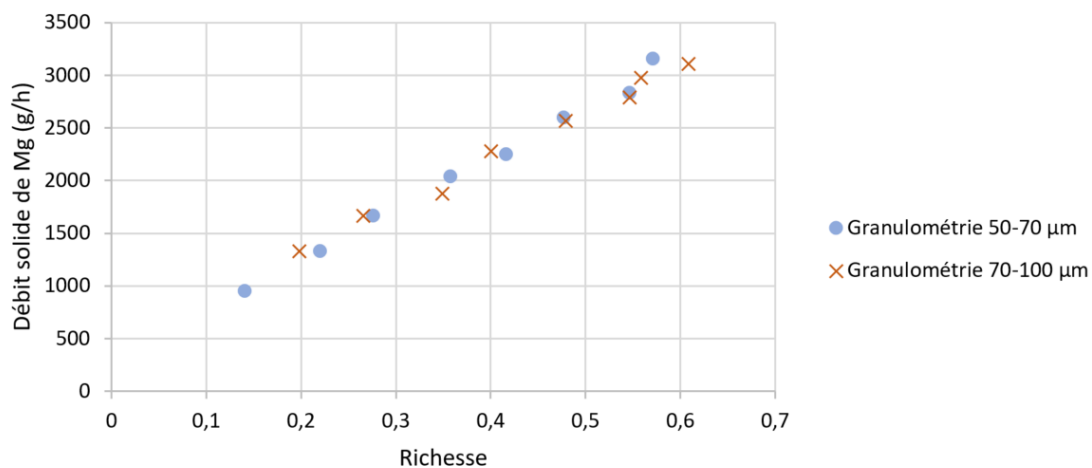


FIGURE 3.2 – Débit massique de magnésium en fonction de la richesse pour les deux conditions de granulométrie de magnésium

Ces paramètres modifiables, plus particulièrement le débit solide de magnésium, induisent donc des modifications dans le comportement de la flamme. Afin d'étudier ces modifications, les températures de gaz et de la paroi de refroidissement sont considérées. Elles permettent de décrire la répartition de transfert de chaleur dans le système. Ces

comportements sont présentés et discutés dans la suite de ce chapitre.

## 3.2 Position de la flamme

Le positionnement de la flamme dans la chambre de combustion en échappement libre peut être relevé à l'aide des températures données par les 6 thermocouples implantés dans la chambre de combustion comme indiqué dans le chapitre 2. Les évolutions des températures en fonction du temps pour les 6 thermocouples sont tracées pour chaque expérience. Les figures 3.3 et 3.4 décrivent des exemples de profils de températures obtenus respectivement pour un fort swirl et un faible swirl. Sur chacune de ces figures, une rampe de montée en température est observée dans un premier temps (entre 0 et 40 s environ). Cette rampe traduit l'échauffement du gaz dans la chambre par la flamme oxyacétylène puis par le couplage flamme oxyacétylène/magnésium puis la flamme de magnésium seule après l'arrêt de l'injection de l'oxyacétylène. Il est difficile de préciser exactement l'instant où est arrêtée de la flamme d'oxyacétylène car il dépend de chaque expérience. En effet, ce n'est que lorsque la flamme de magnésium paraît stable, que l'oxyacétylène est coupé, et cela dépend des conditions expérimentales pratiquées, mais de manière générale, il se situe au cours de la rampe de montée en température.

La figure 3.3.a présente les résultats d'une expérience à fort swirl et faible richesse, la figure 3.3.b à fort swirl et forte richesse, la figure 3.4.c à faible swirl et faible richesse et enfin la figure 3.4.d représente une expérience à faible swirl et forte richesse.

Ces quatre réseaux de courbes montrent que, quelles que soient les conditions expérimentales, la température atteint très rapidement une valeur palier. La température en sortie de chambre de combustion ( $x=0,93$ ), quant à elle, atteint un équilibre moins rapidement. Il est également observable, comme sur la figure 3.3.b vers 70 s, que dans certains cas, pour certains thermocouples, la température diminue à nouveau après avoir atteint ce palier de température. Ce comportement est dû à l'encrassement des thermocouples qui, au cours de l'expérience, se couvrent d'une couche de magnésie. Cette couche de magnésie compacte forme une couche « isolante » autour des thermocouples. Cet encrassement des thermocouples n'est pas reproductible d'une position à une autre. En effet, la position du thermocouple joue sur son encrassement. De plus, sur un même thermocouple, l'encrassement est également modifié selon le nombre de swirl utilisé et la richesse du mélange. Un fort swirl conduit à un encrassement moins important pour les thermocouples situés en début de chambre et une forte richesse augmente la densité de particules dans le système, donc l'encrassement. C'est pourquoi, pour prendre en compte ce phénomène, la valeur maximale de température relevée est retenue pour la comparaison entre toutes les expériences qui sera présentée ci-après.

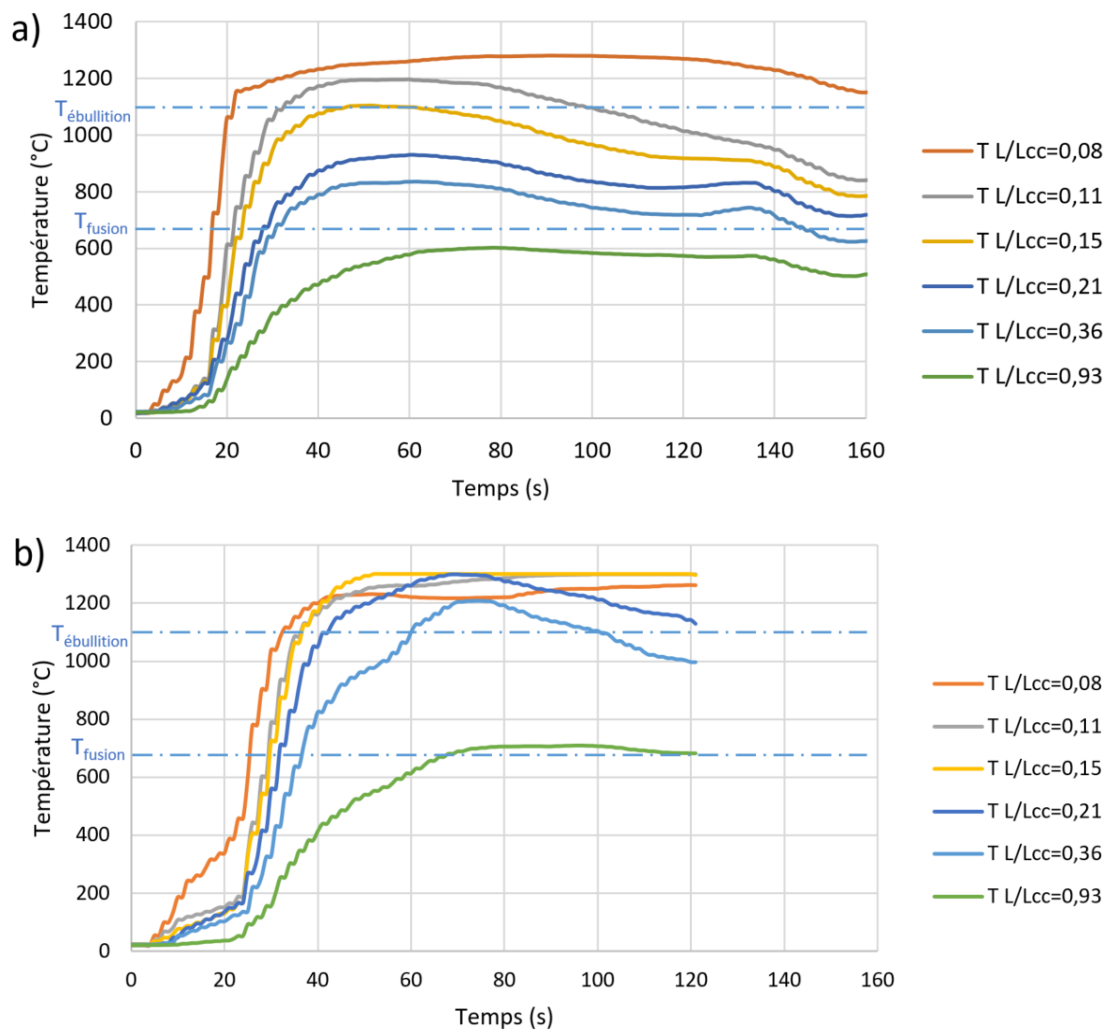


FIGURE 3.3 – Températures dans la chambre en fonction du temps pour des expériences à a) Fort swirl, faible richesse b) Fort swirl, forte richesse



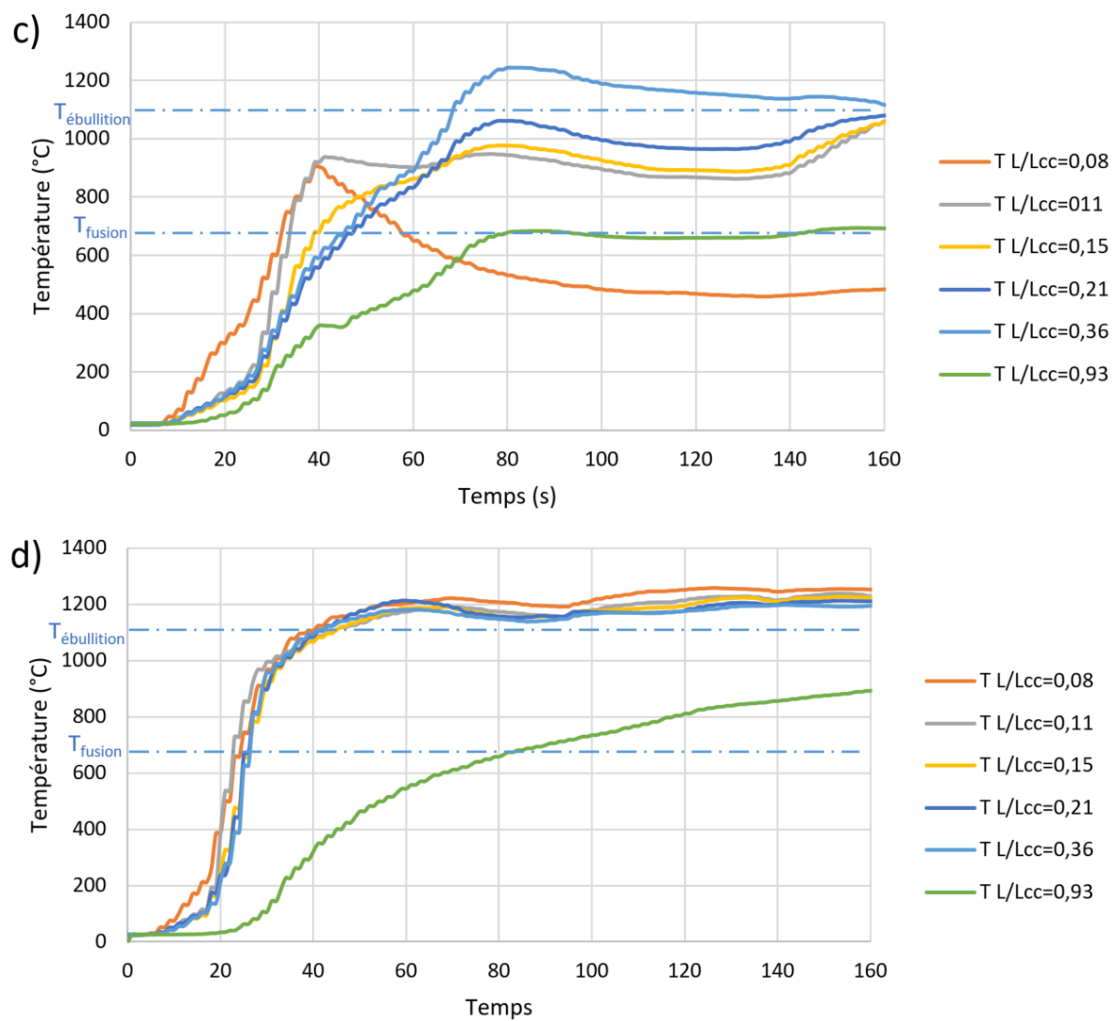


FIGURE 3.4 – Températures dans la chambre en fonction du temps pour des expériences à c) Faible swirl, faible richesse d) Faible swirl, forte richesse

Sur ces figures, les températures d'ébullition du magnésium ( $T_{\text{ébullition}}=1090\text{ °C}$ ) et de fusion du magnésium ( $T_{\text{fusion}}=650\text{ °C}$ ) sont indiquées. Pour atteindre le palier de température, il faut qu'au moins un des thermocouples ait une température supérieure à  $T_{\text{ébullition}}$ . Pour l'expérience à faible swirl et faible richesse (figure 3.4.c) c'est le cas pour le thermocouple situé en  $x=0,36$ , donc pour une position décalée par rapport au début de la chambre. Pour les trois autres conditions, cette température est atteinte dès le début de la chambre en  $x=0,08$ . Ces profils sont bien cohérents avec l'hypothèse de la combustion homogène de magnésium.

Les figures 3.5 et 3.6 indiquent les températures maximales des gaz dans la chambre de combustion en fonction des deux niveaux de swirl et de la richesse.

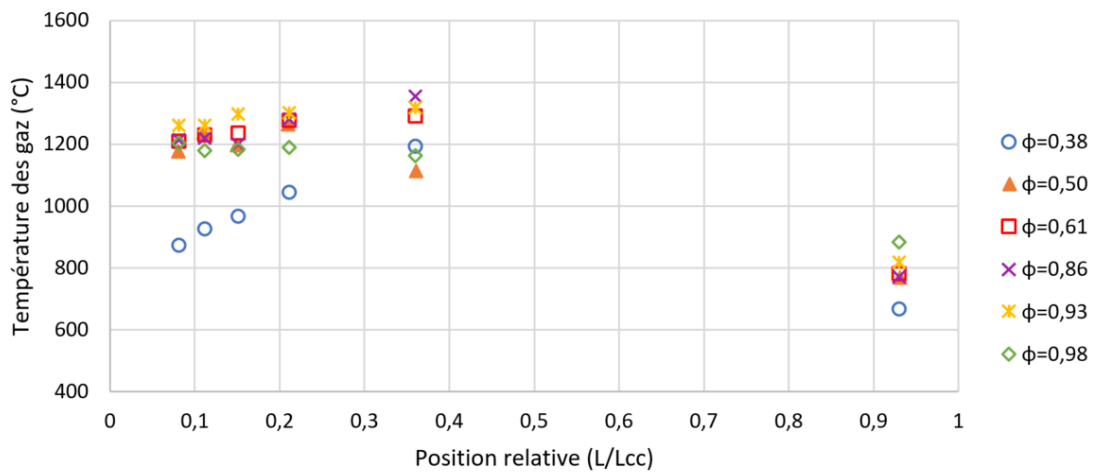


FIGURE 3.5 – Températures maximales de gaz atteintes dans la chambre de combustion à faible swirl pour différentes richesses

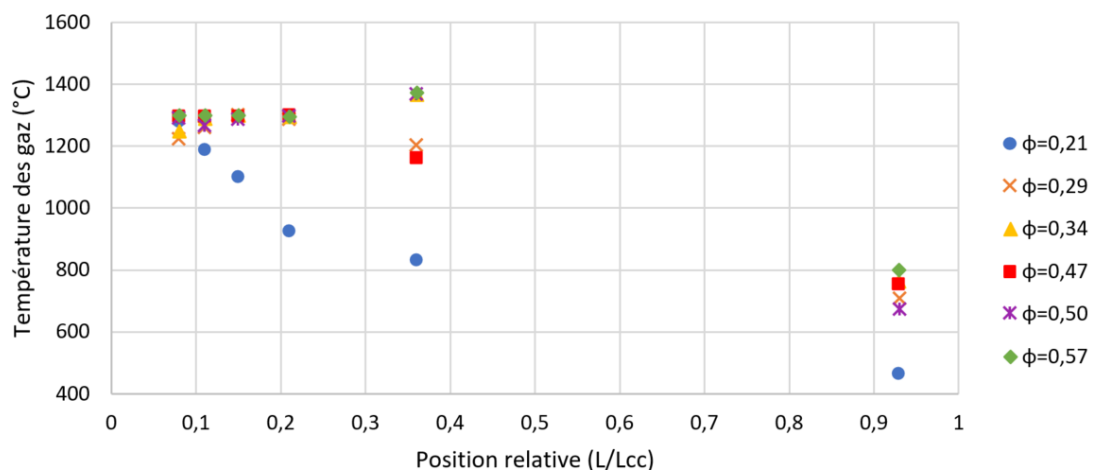


FIGURE 3.6 – Températures de gaz maximales atteintes dans la chambre de combustion à fort swirl pour différentes richesses

La figure 3.5 montre très clairement qu'à faible swirl et faible richesse ( $\Phi=0,38$ ),

lorsque la flamme est peu puissante, celle-ci est localisée vers le centre de la chambre, loin de la tête d'injection, vers la position  $x = 0,36$ , où la température maximale atteinte est de  $1320\text{ °C}$ . Puis, lorsque la richesse augmente, la température de tous les thermocouples situés au début de la chambre tend à s'homogénéiser autour de cette valeur de  $1320\text{ °C}$ . En effet, à plus forte richesse, le magnésium, brûle de façon homogène dans le début de la chambre et les micro-flammes de diffusion que crée chaque particule de magnésium, se propagent ainsi de proche en proche bien plus facilement d'une particule à l'autre. Ainsi, la flamme de magnésium s'étend sur toute la première moitié de la chambre de combustion. Lorsque le débit de magnésium augmente, le rayonnement thermique intense augmente également. La flamme de magnésium est très brillante. Ce rayonnement thermique chauffe fortement les particules de magnésium injectées dans la chambre qui, par conséquent, s'enflamment très rapidement. La température d'ébullition du magnésium est faible ( $1090\text{ °C}$ ) ce qui facilite la combustion en phase vapeur. Ce rayonnement thermique permettrait ainsi d'homogénéiser la flamme en début de chambre comme les mesures de températures de gaz semblent l'indiquer.

A fort swirl, l'effet inverse est observé à basse richesse. En effet, les températures les plus élevées sont observées au plus proche de la tête d'injection puis la température du gaz diminue le long de la chambre de combustion. Comme observé par Laraqui [63], la flamme est plus proche de la tête d'injection pour un fort swirl. Le flux d'air tangentiel tourbillonnant plus important entoure la flamme et la confine au plus proche de l'injection.

Cependant, lorsque la richesse augmente, les températures des thermocouples tendent également à s'homogénéiser. Pour le cas du fort swirl, le comportement de la flamme déjà suggéré pour le faible swirl pourrait s'appliquer. Le rayonnement de la flamme est ici aussi un facteur d'homogénéisation de la température des particules de magnésium.

En représentant des expériences à faible et fort swirl sur la même figure (figure 3.7), il est alors possible de visualiser le déplacement de la flamme du centre de la chambre vers la tête d'injection lorsque le swirl augmente à faible richesse.

Pour les fortes richesses, le swirl ne semble alors ne plus avoir d'impact sur la position de la flamme qui s'étend de façon homogène dans toute la première moitié de la chambre. C'est la forte densité de particules qui l'emporte. De plus, que ce soit à fort ou faible swirl, les températures atteintes sont du même ordre de grandeur.

Pour résumer, la figure 3.8 schématise la position de la flamme pour les quatre conditions : en a) fort swirl, faible richesse, en b) fort swirl, forte richesse, en c) faible swirl, faible richesse, en d) faible swirl, forte richesse.

Ces profils de températures servent également à établir le bilan thermique du brûleur. Ce point est abordé dans la partie suivante.

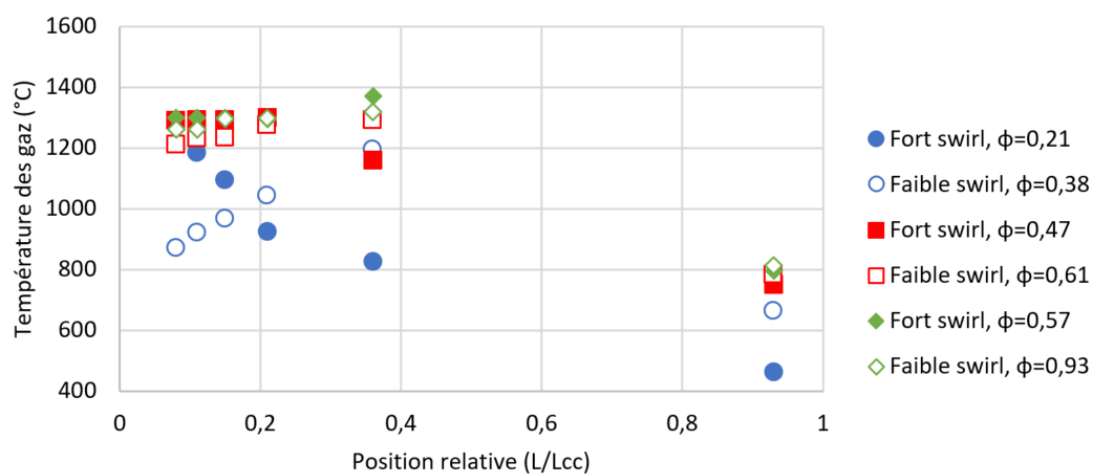


FIGURE 3.7 – Températures des gaz en fonction de la position relative des thermocouples dans la chambre de combustion selon les deux conditions de swirl

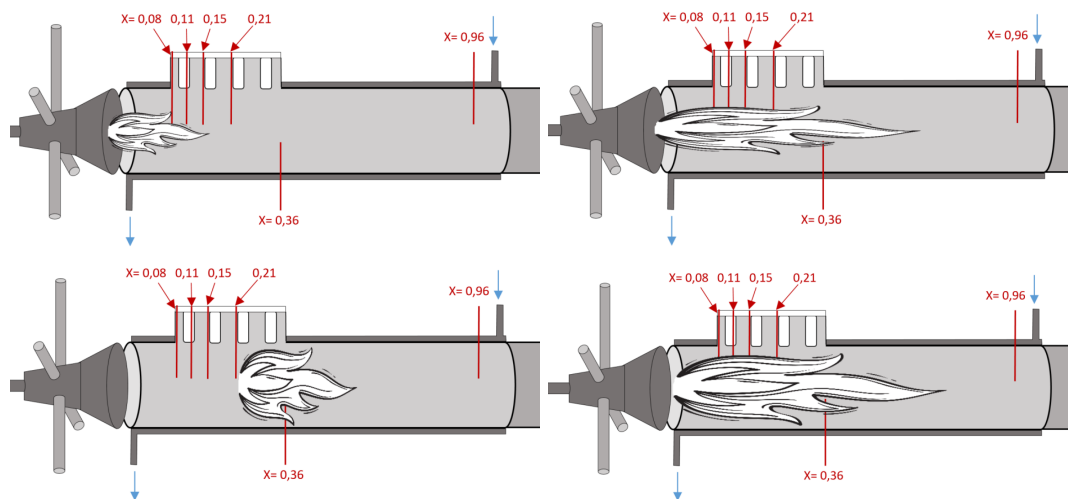


FIGURE 3.8 – Schéma de la position de la flamme dans la chambre de combustion pour des expériences à a) fort swirl, faible richesse, b) fort swirl, forte richesse, c) faible swirl, faible richesse et d) faible swirl, forte richesse

### 3.3 Bilan énergie

Afin d'établir un bilan des énergies collectées et collectables dans le pilote, les divers relevés de température des gaz et d'eau des circuits de refroidissement sont utilisés. Ces bilans énergies sont effectués pour les expériences à échappement libre, à faible et fort swirl et pour des expériences avec le système complet (dénommé "circuit complet") à faible swirl. Sur l'ensemble de ces expériences, les températures des gaz sont relevées par les thermocouples de type K et les températures d'eau par les sondes PT100 comme expliqué dans le chapitre 2.

Pour faciliter la compréhension des mesures, le tableau 3.1 récapitule les données collectées dans les deux configurations :

Températures relevées	Échappement libre	Circuit complet
$T_{\text{gaz,entrée,chambre}}$	X	X
$T_{\text{gaz,sortie,chambre}}$	X	X
$T_{\text{gaz,entrée,échangeur}}$		X
$T_{\text{gaz,sortie,échangeur}}$		X
$T_{\text{eau,entrée,chambre}}$	X	X
$T_{\text{eau,sortie,chambre}}$	X	X
$T_{\text{eau,entrée,échangeur}}$		X
$T_{\text{eau,sortie,échangeur}}$		X

TABLEAU 3.1 – Températures relevées afin d'établir le bilan thermique du système

### 3.3.1 Bilan énergie en échappement libre

Trois relevés de températures effectués avec la configuration en échappement libre en fonction du temps sont présentés sur les figures 3.9, 3.10 et 3.11. La durée moyenne d'une expérience est de l'ordre de 220 s.

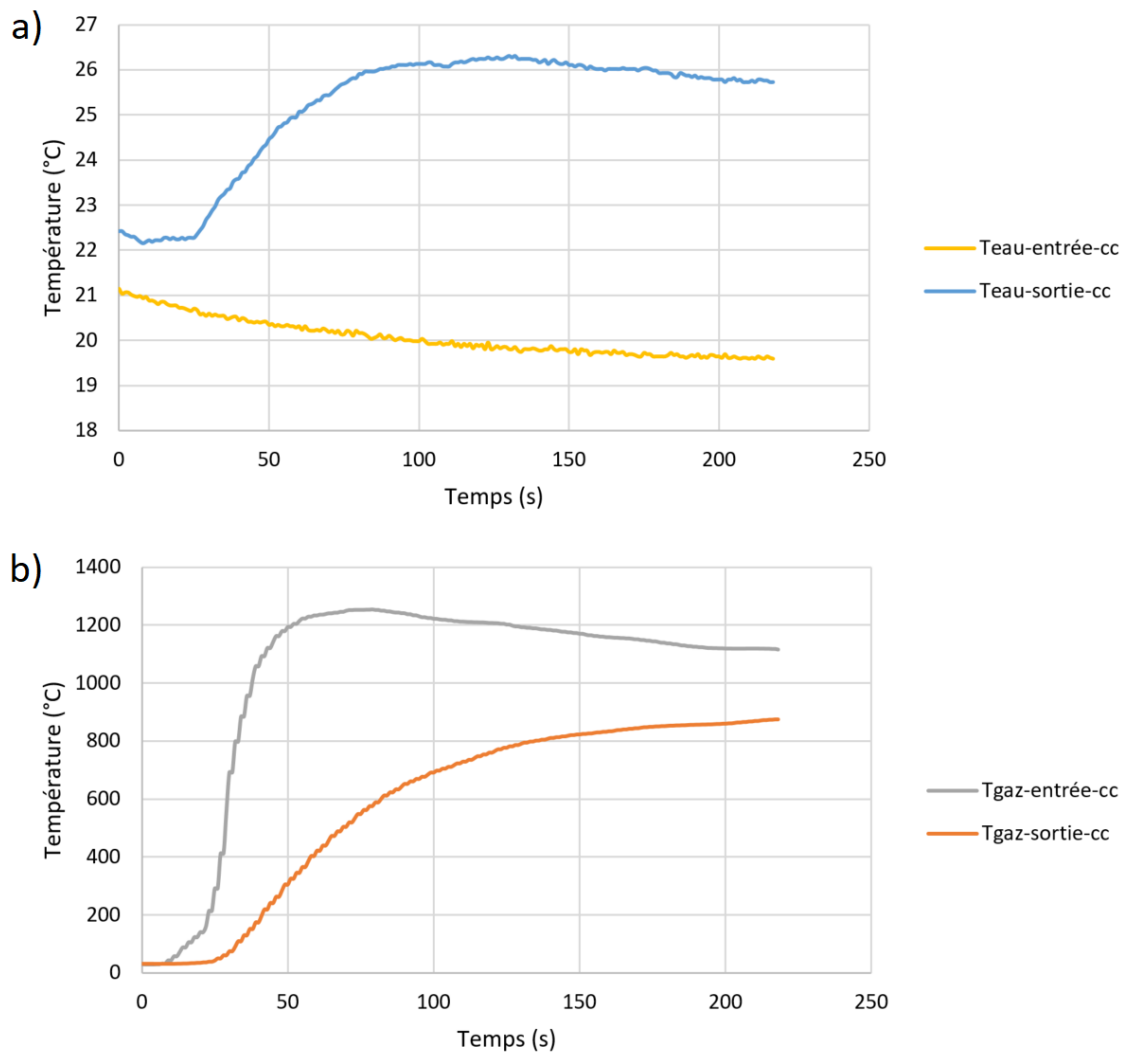


FIGURE 3.9 – a) Température de l'eau en entrée et sortie du circuit de refroidissement b) Température des gaz en entrée et sortie de chambre de combustion lors d'une expérience en échappement libre à faible swirl et richesse de 0,7

La figure 3.9 correspond à une expérience à faible swirl et richesse de 0,7, la figure 3.10 correspond à une expérience à faible swirl et richesse très proche de 1 et la figure 3.11 correspond à une expérience à fort swirl avec une richesse de 0,4, c'est-à-dire avec un débit de solide tel que celui des expériences présentées en figure 3.9.

Des figures 3.9, 3.10 et 3.11 peuvent découler plusieurs observations. Tout d'abord, il est possible de remarquer avec les deux premières figures, que lorsque la richesse

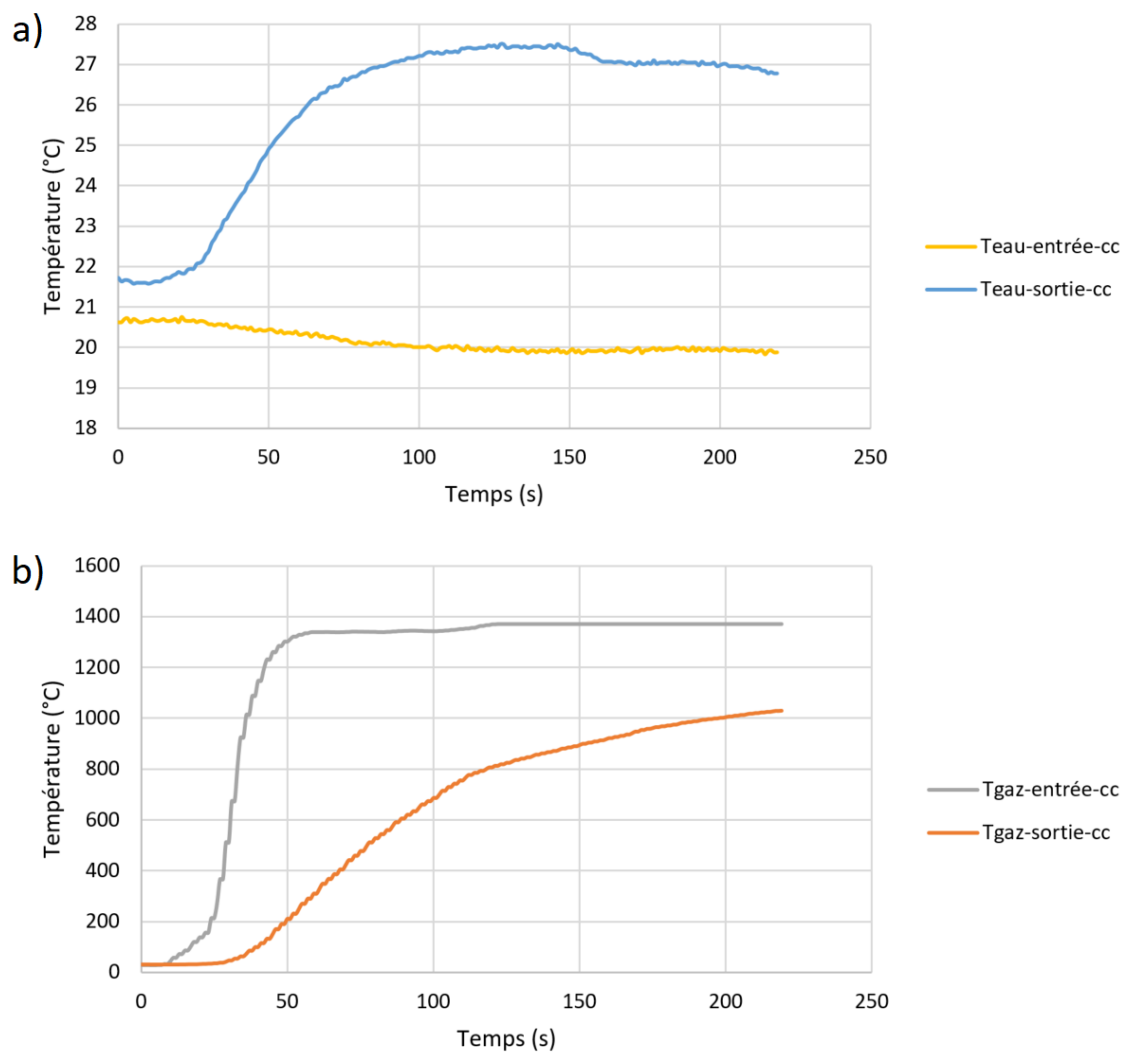


FIGURE 3.10 – a) Température de l'eau en entrée et sortie du circuit de refroidissement b) Température des gaz en entrée et sortie de chambre de combustion lors d'une expérience en échappement libre à faible swirl et richesse de 1

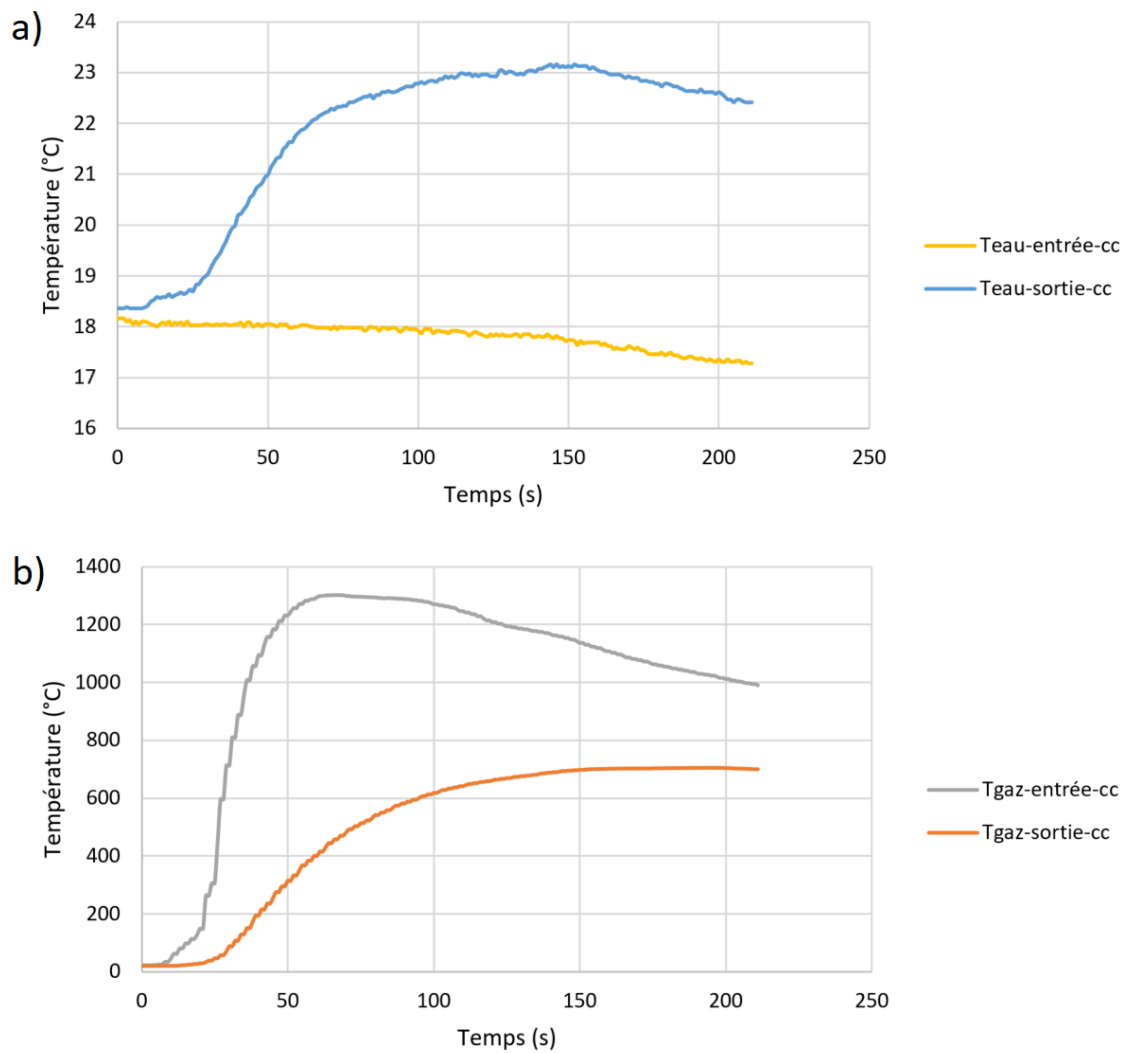


FIGURE 3.11 – a) Température de l'eau en entrée et sortie du circuit de refroidissement b) Température des gaz en entrée et sortie de chambre de combustion lors d'une expérience en échappement libre à fort swirl et richesse de 0,4



augmente, les températures des gaz dans la chambre de combustion, en entrée comme en sortie, augmentent. En effet, lorsque le débit de magnésium injecté augmente, alors la puissance dissipée par la combustion augmente également. La figure 3.9 et la figure 3.11 montrent que pour un même débit solide de magnésium, donc une même puissance apportée, une différence est observée dans les profils de températures entre fort swirl et faible swirl. La température des gaz en sortie de la chambre est plus basse pour le fort swirl comparativement au faible swirl alors que la température en entrée de la chambre est similaire voire légèrement plus élevée pour le fort swirl comparé au faible swirl. Quel que soit le niveau de swirl, la température de l'eau dans la double paroi de refroidissement gagne environ 5 °C.

La température en début de chambre pour le fort swirl est plus importante que pour le faible swirl car pour un débit de solide identique dans les deux cas, la flamme est davantage confinée suivant l'axe de la chambre dans les conditions de fort swirl. Il y a donc une densité d'énergie dissipée par la combustion plus importante au point de mesure.

La température en sortie de chambre est plus basse pour le fort swirl, car les gaz chauds produits sont dilués avec l'air provenant de l'injection tangentielle des gaz.

Il n'y a pas de différence notable dans les profils de températures d'eau à faible et fort swirl. Les conditions de swirl ne semblent pas influencer notablement les transferts de chaleur de la chambre vers les parois de l'échangeur.

A partir de ces relevés de températures, il est possible de déterminer les différentes puissances qui sont dissipées et récupérées dans le système. La puissance fournie par la combustion est donnée par l'équation (2.2) établie au chapitre 2

En échappement libre, deux autres puissances sont calculables. D'une part la puissance récupérée dans le circuit d'eau de refroidissement de la chambre de combustion est donnée par l'expression (2.3). D'autre part, la puissance dissipée à l'échappement par le gaz et par les particules de magnésie qu'il transporte correspond à la somme des deux équations (2.5) et (2.6) et où la température de l'entrée de l'échangeur devient la température ambiante. L'équation obtenue est donc :

$$P_{\text{échap}} = (\dot{m}_{\text{gaz,après-chambre}} \cdot C_{p,\text{air}} \cdot (T_{\text{gaz,sortie,chambre}} - T_{\text{gaz,ambient}})) + (\dot{m}_{\text{MgO}} \cdot C_{p,\text{MgO}} \cdot (T_{\text{gaz,sortie,chambre}} - T_{\text{gaz,ambient}})) \quad (3.1)$$

A partir des évolutions des températures en fonction du temps pour toutes les expériences, il est possible d'établir un bilan énergie du système. La figure 3.12 représente les différentes puissances calculées en fonction des richesses. Elle est présentée pour chacun des deux niveaux de swirl : figure 3.12.a pour le faible swirl et figure 3.12.b pour le fort swirl.

Sur ces deux courbes, il apparaît que lorsque la richesse augmente, l'écart observé

entre la somme des puissances récupérées dans le circuit d'eau de refroidissement de la chambre et celles dissipées en sortie de chambre par le gaz et les particules grandit. Ainsi, la fraction de l'énergie récupérée et localisable dans le système est moins importante à forte richesse. Pour préciser ces écarts, le pourcentage des puissances mesurées par rapport à la puissance injectée a été tracé. La figure 3.13 représente alors ces pourcentages pour les deux niveaux de swirl : a) pour faible swirl et b) pour fort swirl.

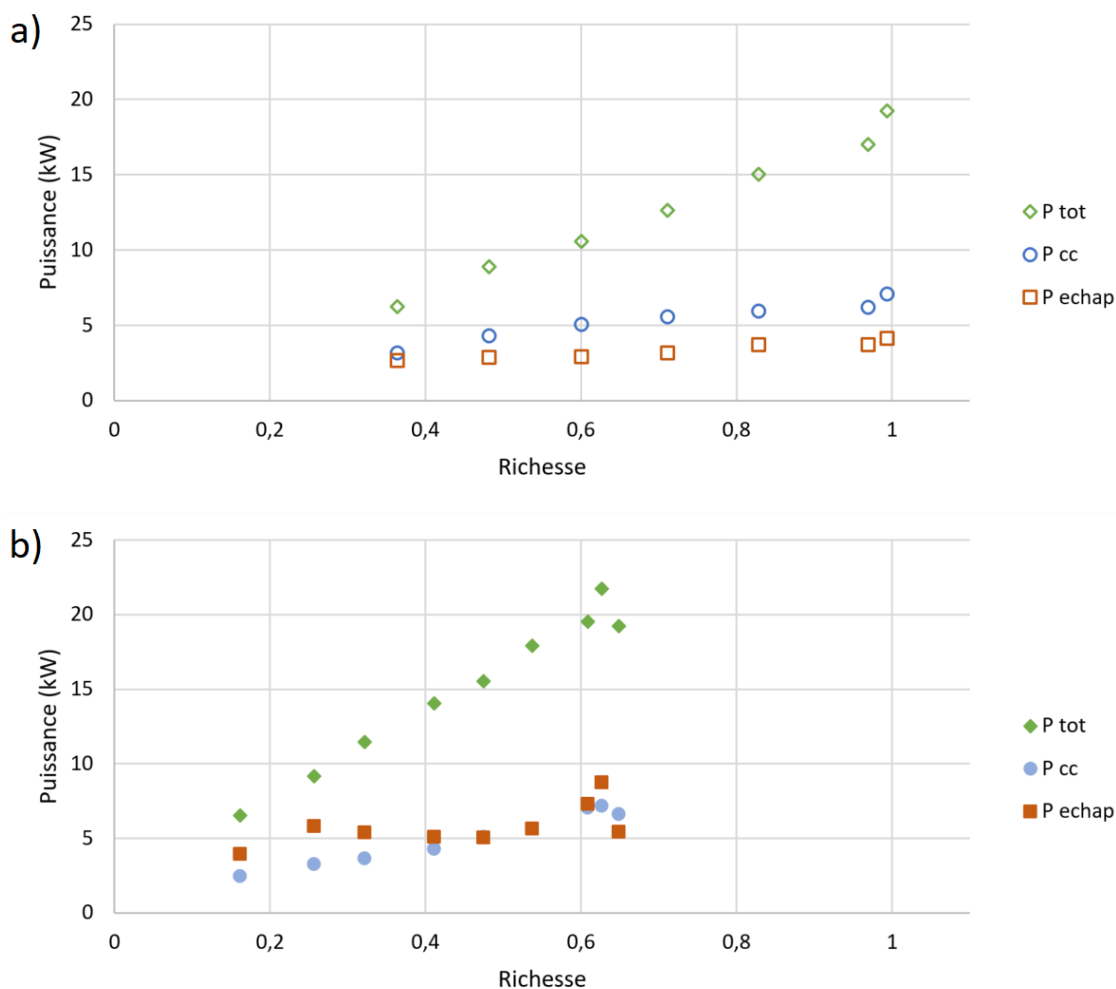


FIGURE 3.12 – Puissance en fonction de la richesse lors d'une expérience à échappement libre à a) faible swirl et b) fort swirl

Avec l'augmentation de la richesse de 0,35 à 1 pour le faible swirl, la puissance récoltée dans la chambre varie de 51% à 36% tandis que celle dissipée à l'échappement varie de la même façon de 43% à 22%. Ainsi la puissance non mesurée dans le système évolue de façon logique et inversement proportionnelle de 6% à 42%.

Pour ce qui est du fort swirl, la fraction de la puissance dissipée dans l'eau de refroidissement de la chambre est relativement stable, elle fluctue entre 31% et 37%. La puissance dissipée à l'échappement libre passe de 63% à 28%. Ainsi la puissance non

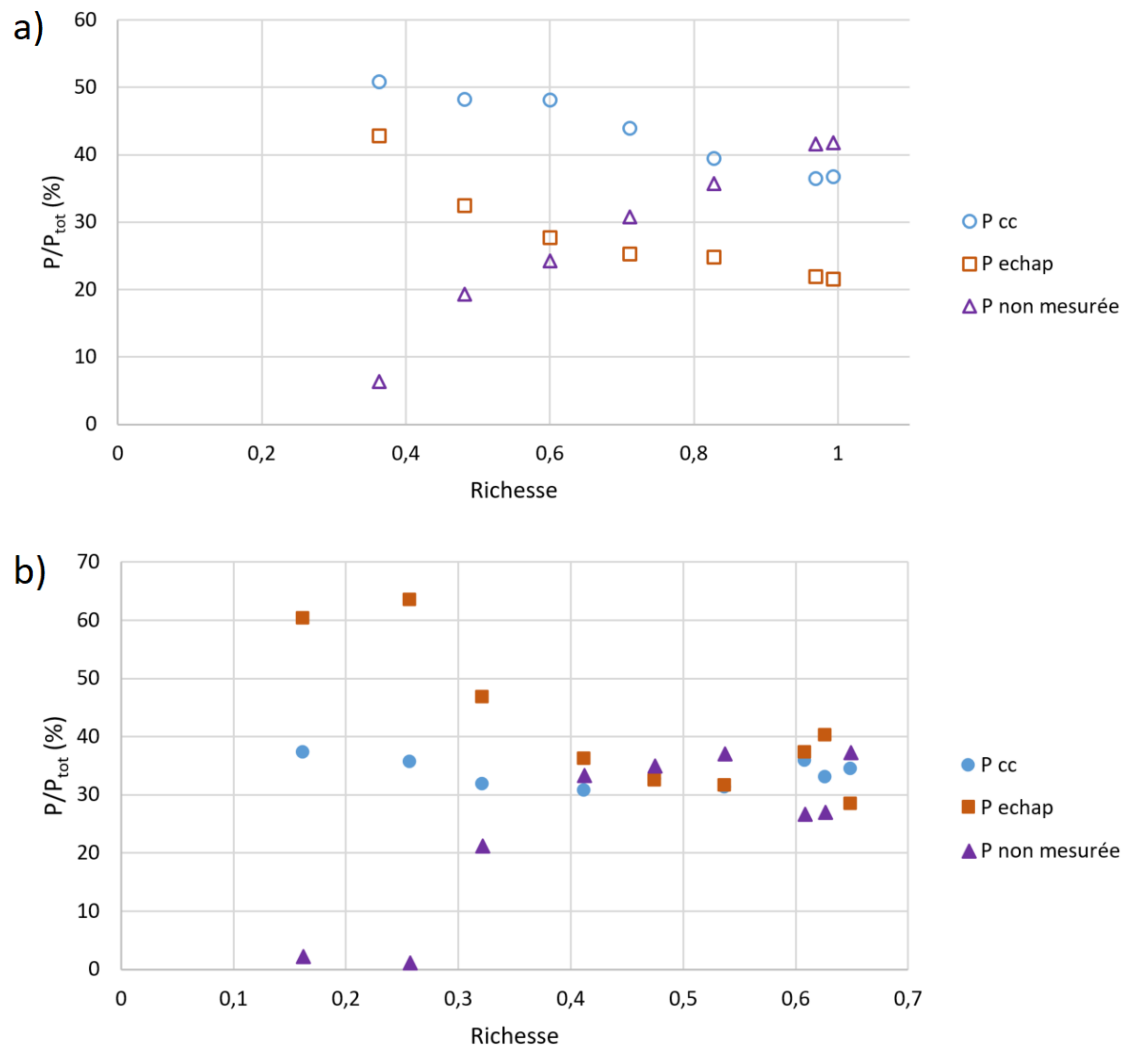


FIGURE 3.13 – Pourcentage des puissances en fonction de la richesse lors d’une expérience à échappement libre à a) faible swirl et b) fort swirl

mesurée passe de 1% à 37%. Cette puissance non mesurée correspond certainement à la puissance dissipée par échange thermique au niveau de la tête d'injection et par rayonnement au niveau de la fenêtre d'observation de la chambre [63].

Comme vu précédemment, la quantité d'énergie récoltée dans la chambre est plus importante à faible swirl qu'à fort swirl. En revanche à fort swirl, la puissance dissipée à l'échappement est plus importante car bien que le gaz soit moins chaud en sortie, cela est compensé par un débit de gaz plus important. La fraction non mesurée est donc similaire pour les deux niveaux de swirl pour une richesse identique. Cependant, la fraction de la puissance non mesurée augmente avec la richesse de combustion.

### 3.3.2 Bilan énergie en circuit complet

Des bilans énergies ont pu être établis en circuit complet. Comme précédemment, les températures en fonction du temps ont été tracées pour toutes les richesses mais uniquement pour un faible swirl car comme montré pour les expériences à échappement libre une similitude de comportement est observée entre les deux niveaux swirl. La figure 3.14 représente un exemple de ces graphiques avec en a) les températures de l'eau des circuits de refroidissement, en b) les températures de gaz dans la chambre et en c) les températures de gaz dans l'échangeur de chaleur.

Les courbes des températures des gaz dans la chambre de combustion et de l'eau dans la double paroi de la chambre ont la même allure pour le circuit complet que celles déjà commentées pour l'échappement libre.

De plus, en circuit complet, l'échangeur de chaleur est présent. Les températures des gaz dans l'échangeur de chaleur ainsi que les celles de l'eau dans la double paroi tubulaire de l'échangeur n'atteignent pas un régime stationnaire au bout des 3 minutes d'expérience. La valeur qui sera relevée pour établir les bilans énergie est la dernière valeur mesurée, soit après une durée d'expérience de 3 minutes. Les autres valeurs sont prélevées comme pour le cas de l'échappement libre. Le bilan thermique a ainsi été établi avec les équations (2.3), (2.4), (2.5) et (2.6) présentées au chapitre 2, ainsi que l'expression (2.2) pour la puissance totale fournie par la combustion.

Le bilan thermique est présenté figure 3.15 où la puissance est tracée en fonction de la richesse. La puissance dissipée dans chaque sous-système a été tracée et, de la même façon que précédemment, les fractions des puissances dissipées par rapport à la puissance fournie dans chaque sous-système ont été tracées en fonction de la richesse lu figure 3.16.

Avec le circuit complet, les résultats montrent que la variation des pourcentages des puissances dissipées dans chaque sous-système dépend moins fortement de la richesse en comparaison au cas de l'échappement libre. Cela peut s'expliquer par la

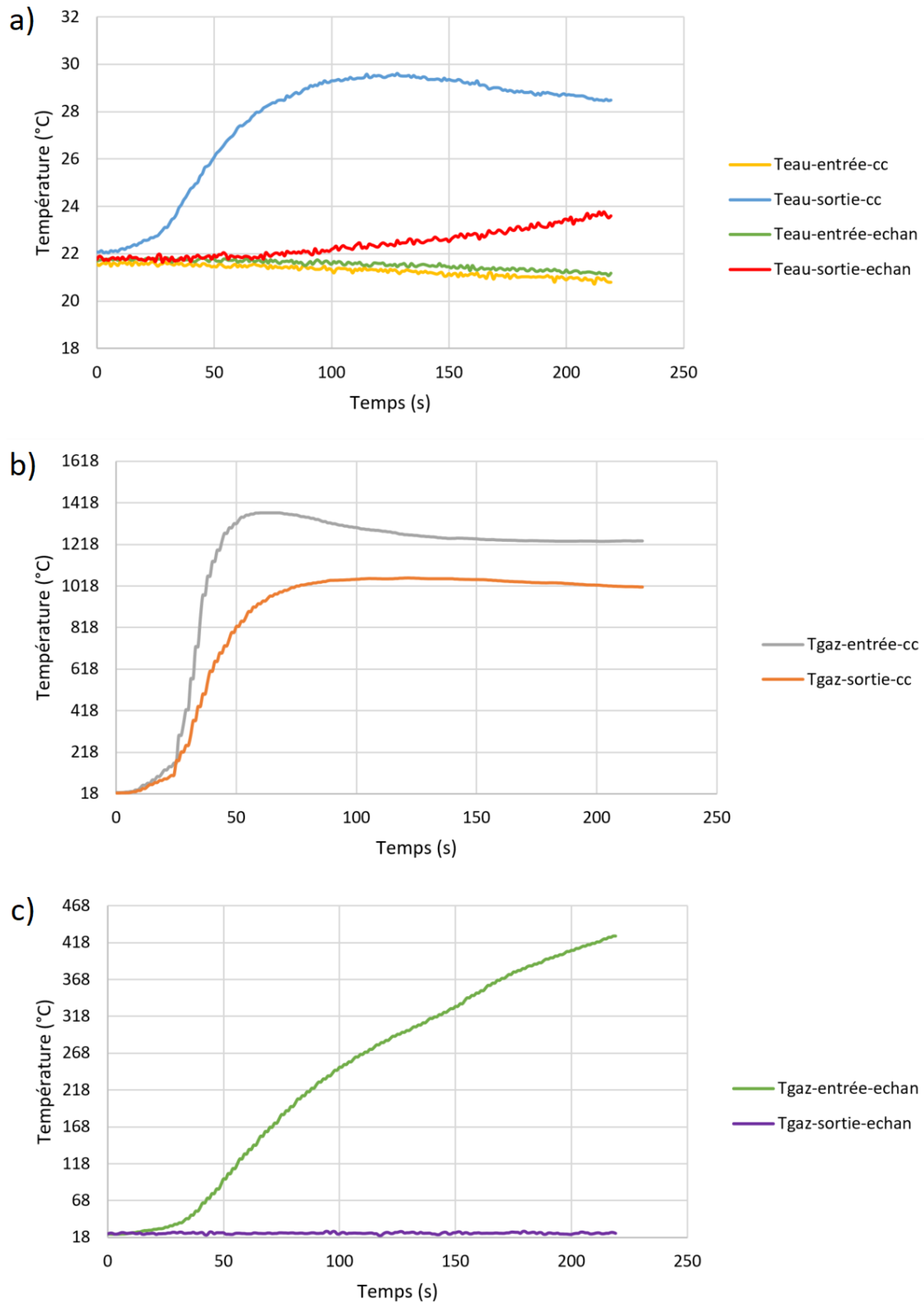


FIGURE 3.14 – a) Température de l'eau en entrée et sortie des deux circuits de refroidissement b) Température des gaz en entrée et sortie de chambre de combustion c) Température des gaz en entrée et sortie de l'échangeur de chaleur lors d'une expérience en circuit complet à faible swirl et richesse de 0,6

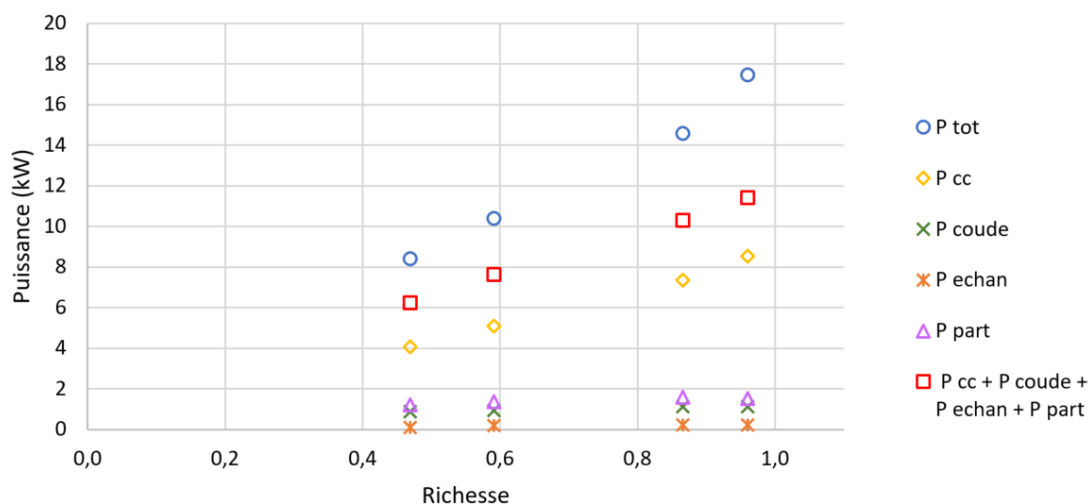


FIGURE 3.15 – Puissance en fonction de la richesse lors d’une expérience en circuit complet à faible swirl

présence du cyclone en sortie de chambre de combustion qui, de par son principe de fonctionnement (expliqué au chapitre 2), lisse les variations de débit engendrées par l’élévation de la température des gaz au sein de la chambre de combustion. De ce fait, l’ensemble des éléments présents en aval de ce cyclone voient les effets de la variation de débit fortement atténués, entraînant des puissances dissipées plus constantes. La contre pression engendrée par ce cyclone influence également l’écoulement des gaz dans la chambre de combustion, favorisant un échange plus constant avec les doubles parois d’eau.

Environ 50% de la puissance totale est relevée et caractérisée dans la chambre de combustion, un peu plus de 10% sont transportés par les particules et un peu moins de 10% dans le coude (comprenant le cyclone et la jonction entre le cyclone et l’échangeur) avec une diminution de la puissance dissipée en fonction de la richesse. Et finalement, environ 2% se dissipent dans l’échangeur de chaleur. Tout cela engendre donc une fraction de puissance dissipée non mesurée et localisée dans le système d’environ 30%. Elle se dissipe certainement dans la tête d’injection et par rayonnement au travers de la fenêtre d’observation de la chambre avec une augmentation en fonction de la richesse.

Les résultats obtenus ici sont en adéquation avec l’étude préliminaire réalisée par Laraqui [63], où il obtenait pour un faible swirl et une faible richesse dans des conditions proches de celles étudiées ci-dessus, des pourcentages similaires dans les différentes parties du système avec une part d’environ 12% de perte dans la tête d’injection et 5% par rayonnement à travers la fenêtre de visualisation. Il a également observé qu’à fort swirl, une quantité moins importante d’énergie est récupérée dans la chambre de combustion par rapport au faible swirl.

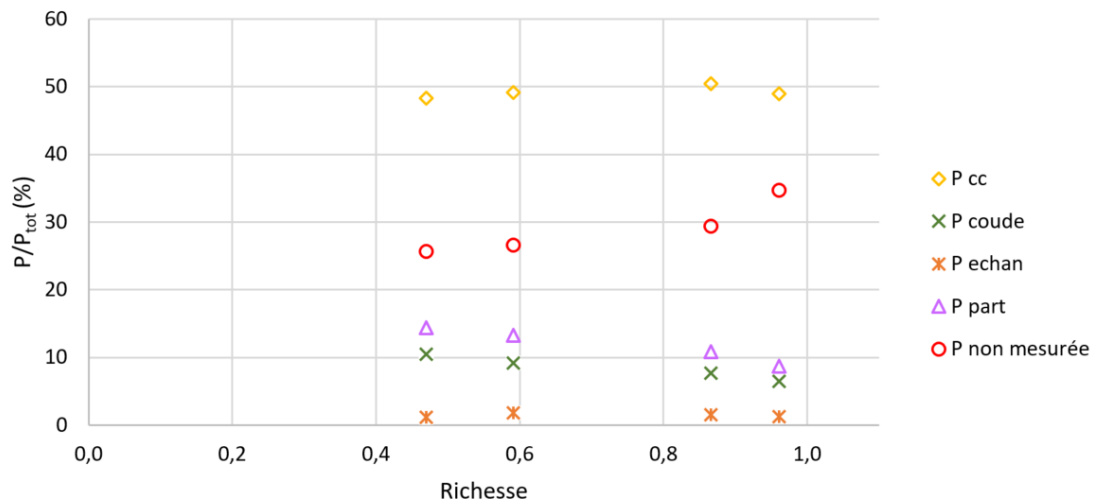


FIGURE 3.16 – Pourcentage de la puissance en fonction de la richesse lors d'une expérience en circuit complet à faible swirl

### 3.3.3 Bilan énergie sur une expérience de longue durée

Afin de confirmer les bilans énergie établis en s'approchant davantage d'un équilibre thermique du système, une expérience d'une durée de 20 minutes a été effectuée. Les conditions retenues sont celles d'un fort swirl et d'une richesse de 0,4. Un faible swirl engendre un encrassement important du début de chambre et de la tête d'injection. Ces conditions minimisent donc le risque d'obstruction du système d'injection au cours de l'expérience. De plus, la richesse de 0,4 correspond à un débit de solide suffisamment important pour permettre une stabilité avérée de la flamme tout en étant assez faible pour minimiser la saturation des systèmes de piégeage.

La figure 3.17 montre les températures obtenues en fonction du temps avec en a) les températures de l'eau des circuits de refroidissement, en b) les températures de gaz dans la chambre et en c) les températures de gaz dans l'échangeur de chaleur.

La température des gaz dans l'échangeur de chaleur atteint l'équilibre thermique au bout de 13 minutes et prend une centaine de degrés entre 3 et 13 minutes. La température de l'eau dans la double paroi tubulaire de l'échangeur, quant à elle, n'atteint pas l'équilibre sur la durée de l'expérience et prend 6 °C entre 3 et 20 minutes. Ces résultats laissent à penser que l'équilibre thermique du système complet n'est pas encore atteint rendant délicat l'établissement d'un bilan énergie exhaustif.

D'autre part, la figure 3.17.b montre l'effet de l'encrassement des thermocouples sur les valeurs des températures relevées. En effet, la température indiquée par les thermocouples exposés aux particules solides dans la chambre de combustion diminue avec la formation d'une couche de magnésie à leur surface. Un décrochement de cette dernière provoque alors une remontée de la température (visible sur la figure 3.17.b à

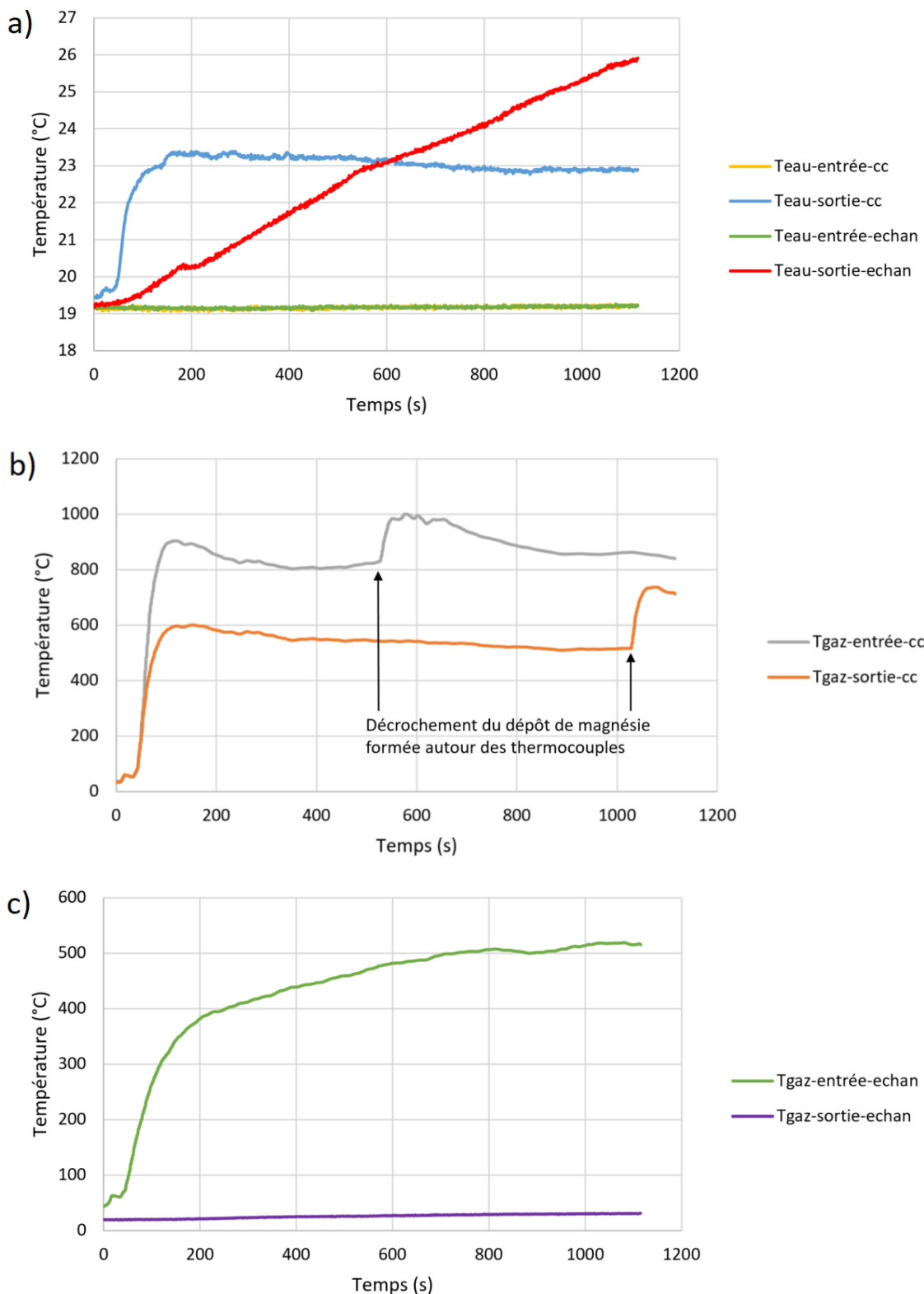


FIGURE 3.17 – a) Température de l'eau en entrée et sortie des deux circuits de refroidissement b) Température des gaz en entrée et sortie de chambre de combustion c) Température des gaz en entrée et sortie de l'échangeur de chaleur lors d'une expérience de 20 minutes en circuit complet à fort swirl et richesse de 0,4



t=550 s pour le thermocouple en entrée de chambre et à t=1020 s pour celui en sortie de chambre).

La figure 3.18 montre alors le bilan énergie de cette expérience en fonction du temps et la figure 3.19 montre les fractions des puissances dissipées par rapport à la puissance fournie dans chaque sous-système en fonction du temps.

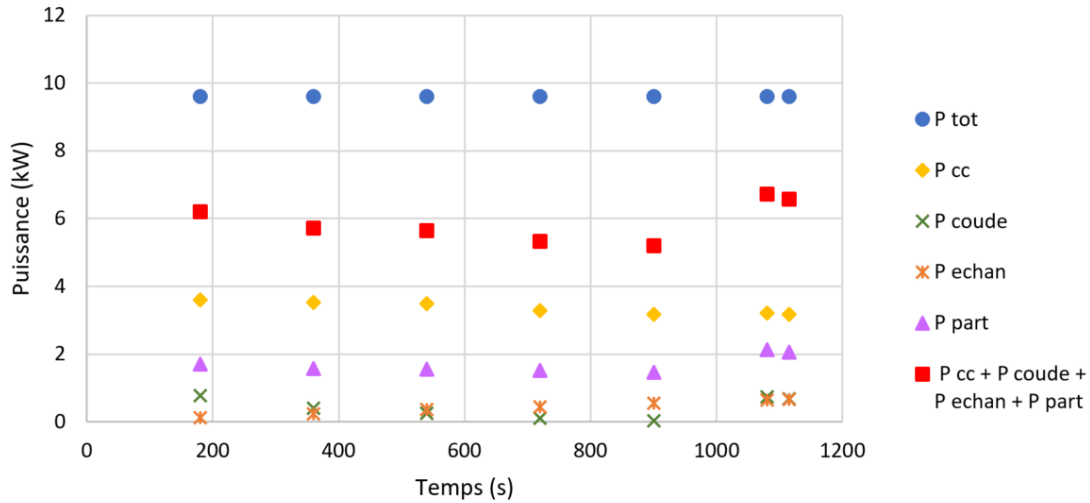


FIGURE 3.18 – Puissance en fonction du temps lors de l'expérience de 20 minutes

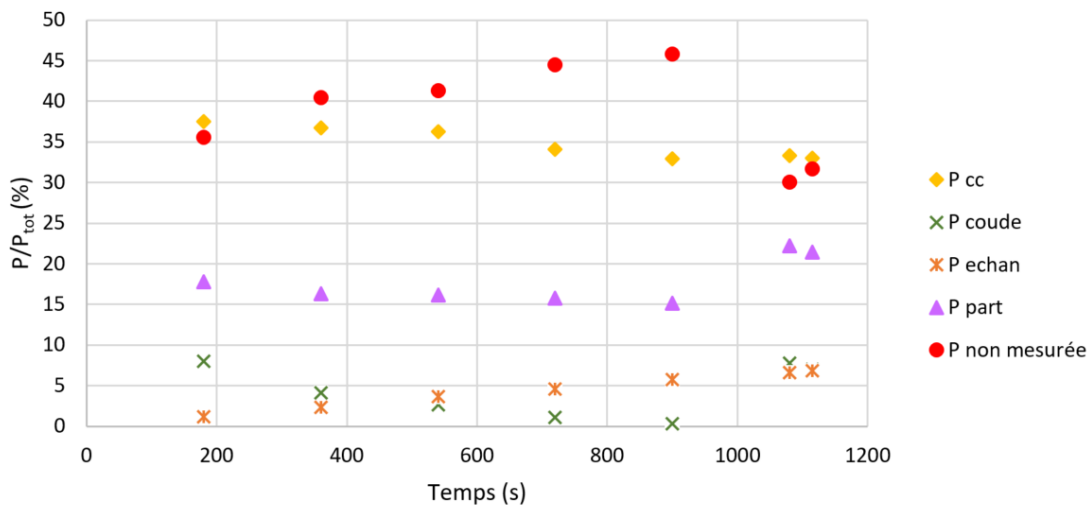


FIGURE 3.19 – Pourcentage de la puissance en fonction du temps lors de l'expérience de 20 minutes

La figure 3.18 montre que la puissance dissipée dans la chambre de combustion est stable au cours du temps. En première lecture, les puissances dissipées dans le coude et entraînée par les particules diminuent jusqu'à remonter brusquement. Cela s'explique en gardant à l'esprit le phénomène d'encrassement des thermocouples. Si le thermocouple ne s'encrassait pas, ces puissances seraient certainement stables au cours

du temps comme le tend à prouver les valeurs proches des températures mesurées en début et en fin d'expérience, après que le décrochement de la couche de magnésie ait eu lieu. Finalement, la puissance dissipée dans l'échangeur de chaleur augmente au cours du temps et prend 5% entre 3 et 20 minutes d'expérience.

Logiquement, la fraction non mesurée de la puissance augmente au cours du temps, avec ce phénomène d'encrassement. Pour quantifier la fraction non mesurée de la puissance et pour se soustraire du phénomène d'encrassement, seules les valeurs de début et de fin d'expérience seront considérées. Les valeurs montrent que cette dernière diminue de 5% sur une durée de 20 minutes.

Les résultats montrent que les conclusions apportées par ce bilan énergie sur une expérience longue restent conformes aux conclusions apportées par les expériences d'une durée 3 minutes.

### 3.3.4 Les limites de stabilisation

En superposant le graphique du bilan thermique en circuit complet avec celui obtenu en échappement libre pour les expériences en faible swirl, il est possible de tracer la courbe de la figure 3.20 où les puissances totales injectées dans le système et la somme totale des puissances dissipées mesurées sont représentées en fonction de la richesse.

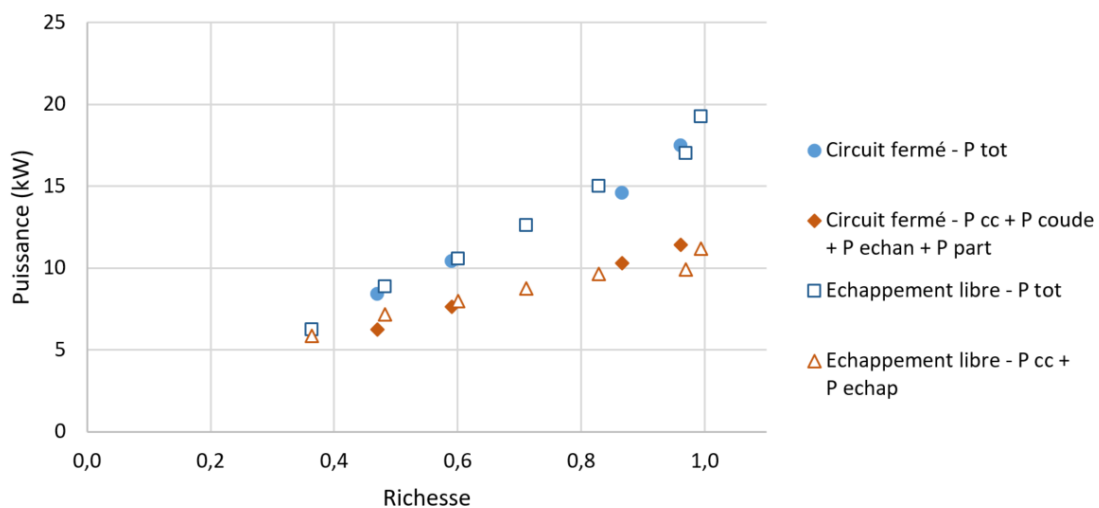


FIGURE 3.20 – Comparaison de la puissance en fonction de la richesse lors d'une expérience à échappement libre et en circuit complet à faible swirl

Que ce soit en circuit complet ou en échappement libre, pour une même puissance injectée dans le système, la même puissance dissipée est mesurée. Ainsi, la même proportion d'énergie se dissipe par convection et rayonnement dans la tête d'injection et par rayonnement au niveau de la fenêtre de visualisation de la chambre. Le fait que

l'expérience se déroule en circuit complet ou en échappement libre n'influence donc pas la combustion du magnésium et donc le bilan énergétique.

Par ailleurs, la figure 3.20 permet également de constater qu'à très faible richesse, vers 0,35, la puissance injectée dans le système est presque égale à la puissance récupérée. Cette observation permet d'expliquer la raison pour laquelle il a été impossible, lors de ces expériences, d'aller à plus faible richesse. En effet, à faible swirl, il est impossible d'aller en deçà d'une richesse de 0,35 et à fort swirl, en deçà d'une richesse de 0,18. En réalité, pour les deux niveaux de swirl, cette valeur minimum correspond à une valeur de puissance injectée dans le système de 5 kW. En dessous de cette puissance apportée par la combustion, toute la chaleur est dissipée dans le système. Il n'y a plus suffisamment d'énergie présente dans le système pour permettre aux micro-flammes de diffusion de se propager d'une particule de magnésium à une autre. La flamme n'est donc plus entretenue et elle s'éteint, soufflée par le gaz entrant. Les limites basses de stabilisation de la flamme sont ainsi obtenues.

De plus, une limite haute à la stabilisation de la flamme a également été mise en évidence. Celle-ci est atteinte lorsque la richesse dépasse la valeur de 1,2. Dans ces conditions, il n'y a plus assez d'oxygène présent dans le système pour permettre la combustion. La flamme cherche alors à récupérer de l'oxygène en amont de la chambre de combustion et de la tête d'injection ce qui engendre un retour de flamme vers le Palas. Il y a donc des risques de dégradation du générateur de particules. Dans le cadre de la combustion de métaux, il est de toute façon inutile d'aller au-delà d'une richesse de 1 car ceci implique une combustion non complète.

### 3.4 Conclusion

Une flamme de magnésium stabilisée par deux niveaux de swirl a été obtenue. Cette flamme est stable durant au moins 20 minutes pour des richesses de combustion allant de 0,35 à 1,2 à faible swirl et de 0,18 à 0,6 à fort swirl. Le niveau de swirl engendre des différences selon les richesses obtenues pour un même débit massique de magnésium injecté puisque le débit total d'air apporté au système est plus important dans le cas du fort swirl. Le niveau de swirl engendre également un déplacement de la flamme qui se retrouve plus proche de la tête d'injection à fort swirl, bien qu'à forte richesse, cette observation n'a plus lieu d'être puisque l'excès de magnésium présent dans la chambre conduit à ce que la combustion ait lieu dans toute la première moitié de la chambre de façon homogène. La combustion de magnésium produit alors de l'énergie sous forme de chaleur et de rayonnement. La puissance est mesurée à l'aide de divers thermocouples permettant d'établir un bilan énergie du système. A l'aide de ce bilan énergie, il est possible de voir qu'environ 40% de la puissance produite sont

---

recupérés dans la chambre de combustion à l'aide d'une double paroi remplie d'eau de refroidissement et environ 2% dans l'échangeur de chaleur. Cependant, les puissances dissipées et mesurées dans le reste du système ne sont pas mesurées. Il faudrait alors envisager une méthode afin de récupérer la totalité de l'énergie dissipée, notamment dans la tête d'injection, les deux cyclones et le coude reliant ces deux cyclones.



# Analyse et réduction des oxydes d'azote

## Sommaire du présent chapitre

---

<b>4.1 Formation des NOx thermiques lors de la combustion de magnésium</b>	<b>102</b>
4.1.1 Caractérisation expérimentale des émissions de NOx . . . . .	102
4.1.2 Caractérisation expérimentale des températures de particules, de gaz et du taux d'oxygène . . . . .	105
4.1.3 Établissement d'un mécanisme de formation des NOx . . . . .	109
<b>4.2 Réduction des émissions de NOx par dilution à l'azote</b>	<b>114</b>
4.2.1 Influence de la dilution sur la formation des NOx . . . . .	115
4.2.2 Influence de la dilution sur la température des particules . . . . .	117
4.2.3 Influence de la dilution sur la température des gaz . . . . .	117
4.2.4 Influence de la dilution sur le taux d'oxygène en sortie du système . . . . .	119
4.2.5 Influence de la dilution sur le rendement d'oxydation . . . . .	120
<b>4.3 Influence de la puissance dissipée sur les émissions de NOx</b>	<b>121</b>
<b>4.4 Influence de la granulométrie des particules de magnésium injectées sur les émissions de NOx</b>	<b>125</b>
<b>4.5 Conclusion</b>	<b>128</b>

---

Il a été observé au cours des diverses expériences réalisées que la combustion de magnésium produit une quantité non négligeable d'oxydes d'azote ( $\text{NO}_x$ ). Ces  $\text{NO}_x$  sont formés par voie thermique. Pour les contenir, il est nécessaire de comprendre dans un premier temps comment ils se forment et quels sont les paramètres qui influencent ce phénomène. L'objectif est de trouver des conditions optimales pour limiter cette formation.

Cela se fera en élaborant un mécanisme de formation des  $\text{NO}_x$ . Divers paramètres, comme le swirl, la puissance de la réaction, la taille granulométrique de la poudre de magnésium injectée dans le système ou encore une dilution du flux d'air entrant avec de l'azote, seront étudiés afin de connaître leur influence.

## 4.1 Formation des $\text{NO}_x$ thermiques lors de la combustion de magnésium

L'objectif de cette partie est donc l'observation et l'explication de la formation des  $\text{NO}_x$  thermiques lors de la combustion de magnésium afin d'élaborer un mécanisme réactionnel. Des expériences préliminaires ont été réalisées pour deux niveaux de swirl avec un taux de dilution de 0%.

### 4.1.1 Caractérisation expérimentale des émissions de $\text{NO}_x$

La figure 4.1 présente les émissions de  $\text{NO}$  et  $\text{NO}_2$  en fonction de la richesse. Les barres d'erreur verticales représentent les écarts-types moyens des signaux des  $\text{NO}_x$ . Les barres d'erreur horizontales sont calculées à partir des écarts-types moyens du signal d'oxygène.

La fraction molaire de  $\text{NO}$  émise, allant de 10 à 7490 ppm pour le faible swirl et de 1960 à 8750 ppm pour le fort swirl, est toujours supérieure à la fraction molaire de  $\text{NO}_2$  qui s'étend de 110 à 2200 ppm pour le faible swirl et de 350 à 1830 ppm pour le fort swirl. Les émissions de  $\text{NO}_x$  obtenues à fort swirl sont donc légèrement supérieures que celles obtenues à faible swirl.

Les fractions molaires de  $\text{NO}$  et  $\text{NO}_2$  en fonction de la richesse présentent une courbe en forme de cloche. Pour des richesses faibles, les émissions de  $\text{NO}_x$  augmentent d'abord avec la richesse. Puis après avoir atteint une valeur maximale, elles diminuent et présentent les valeurs les plus faibles lorsque la richesse tend vers 1. Les valeurs maximales de  $\text{NO}$  et  $\text{NO}_2$  sont atteintes pour une richesse de 0,65 à faible swirl et 0,60 à fort swirl. Comme expliqué dans le chapitre précédent, les expériences à fort swirl n'excèdent jamais une valeur de richesse de 0,65 du fait des limites du dispositif d'injection de magnésium. Du fait de cette limite, la forme en cloche de la courbe n'est

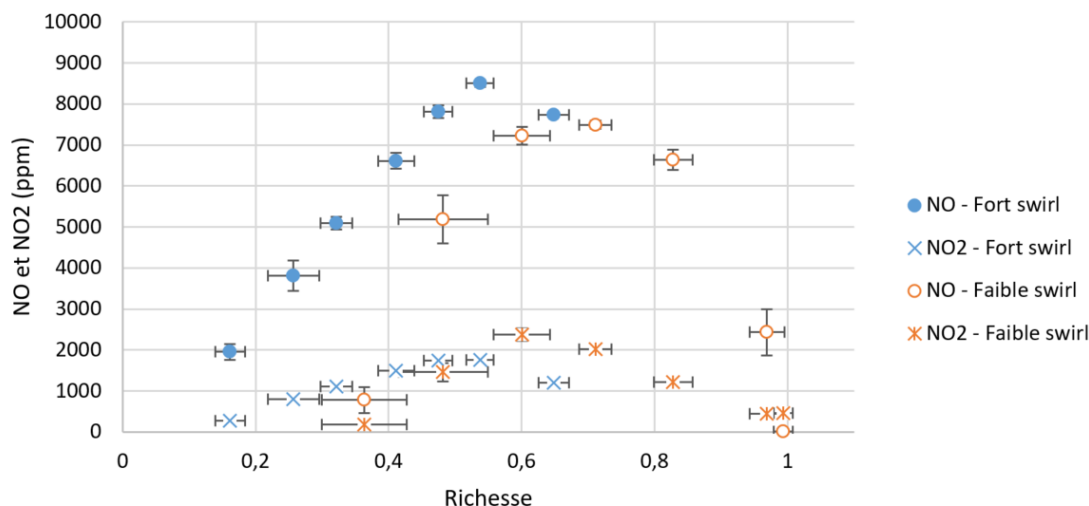


FIGURE 4.1 – Émission de NO et NO<sub>2</sub> en fonction de la richesse selon les deux niveaux de swirl ( $S_g=0,7$  et  $S_g=7,3$ )

pas totalement obtenue pour le fort swirl mais une diminution des émissions de NO<sub>x</sub> s'amorce pour la richesse supérieure à 0,6. Ainsi, il est possible de constater que la courbe suit le même profil que celui obtenu pour le faible swirl.

Ce type de courbe en cloche est également obtenue pour les émissions de NO<sub>x</sub> d'un moteur à essence mais avec une valeur maximale obtenue pour une richesse de 1 [110]. La différence entre ces deux situations expérimentales peut s'expliquer par l'absence de stratification de l'injection d'air dans la chambre de combustion d'un moteur à essence. Ce n'est pas le cas avec le brûleur métal-air pour lequel une stratification entre l'air primaire et l'air secondaire se forme avec le swirl. Par conséquent, la comparaison entre les deux configurations est difficile. De plus, le moteur thermique à essence produit également des NO<sub>x</sub> précoces et des NO<sub>x</sub> issus du combustible, alors que ce n'est pas le cas avec le brûleur à combustible métallique qui ne produit que des NO<sub>x</sub> thermiques.

Une comparaison de ces résultats, avec ceux obtenus par Garra et al.[38], où une combustion de magnésium est également réalisée, peut être effectuée. Dans ces précédentes expériences, la flamme était stabilisée à l'aide d'un accroche-flamme et la puissance dissipée par la flamme était égale à 5 kW pour une richesse d'environ 0,4 et une fraction granulométrique de magnésium de 50-70  $\mu\text{m}$ . Le débit d'air était égal à 3,6  $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$ . Avec ces conditions, la fraction molaire de NO<sub>x</sub> variait de 670 à 1100 ppm pour le NO et de 250 à 350 ppm pour le NO<sub>2</sub>. Elles sont plus faibles que les émissions de NO<sub>x</sub> obtenues ici (avec un débit d'air total de 4,6  $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$ ) pour une richesse de 0,4.

De plus, N<sub>2</sub>O a été mesurée pour des expériences réalisées avec une gamme de richesse de 0,57 à 0,97. Aucun N<sub>2</sub>O n'a été observé quelles que soient les conditions expérimentales testées.



Pour comparer les quantités de  $\text{NO}_x$  émises avec les données actuellement présentées sur les émissions de  $\text{NO}_x$  pour un moteur à essence, les émissions de  $\text{NO}_x$  sont exprimées en  $\text{g kWh}^{-1}$  en tenant compte de la puissance produite lors de la combustion. Ainsi, la figure 4.2 donne les émissions de  $\text{NO}_x$  en  $\text{g kWh}^{-1}$  en fonction de la richesse. Elles sont comprises entre les quantités maximales et minimales de  $\text{NO}_x$  émises par un moteur à essence.

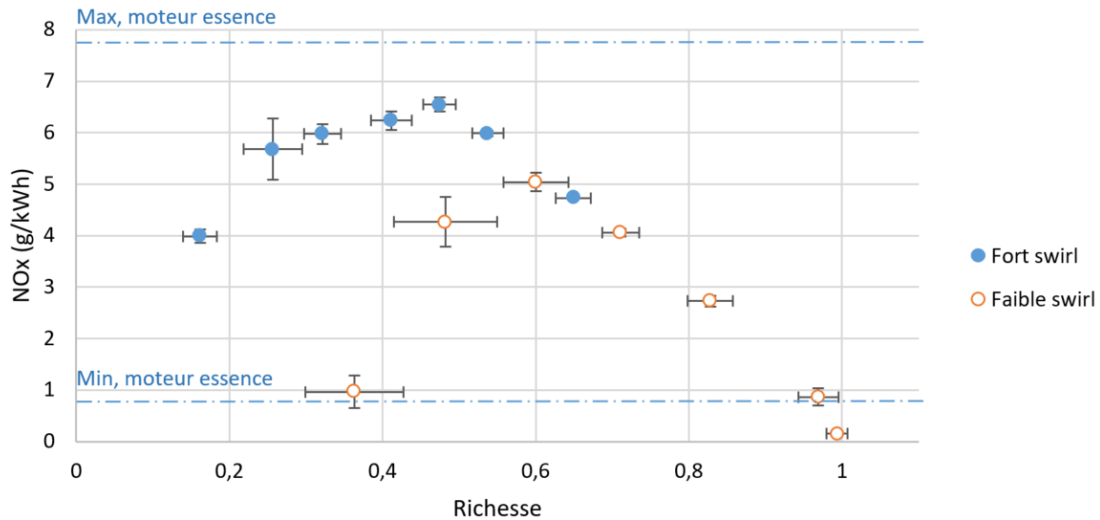


FIGURE 4.2 – Émissions de  $\text{NO}_x$  en  $\text{g kWh}^{-1}$  en fonction de la richesse selon les deux niveaux de swirl ( $S_g=0,7$  et  $S_g=7,3$ )

La figure 4.2 montre que les émissions de  $\text{NO}_x$  provenant de la combustion du magnésium varient de 0,15 à 6,55  $\text{g kWh}^{-1}$ . Cette quantité de  $\text{NO}_x$  émise lors de la combustion métallique est, dans tous les cas, inférieure à la quantité maximale de  $\text{NO}_x$  émise par un moteur à essence et même inférieure à la quantité minimale de  $\text{NO}_x$  émise par un moteur à essence lorsque la richesse de la réaction est supérieure à 0,9.

En revanche, ce maximum est bien supérieur à la quantité actuellement émise par les centrales au charbon (de 0,2 à 0,4  $\text{g kWh}^{-1}$ ), les centrales à biomasse (de 0,2 à 0,7  $\text{g kWh}^{-1}$ ), et les turbines à gaz (0,126  $\text{g kWh}^{-1}$ ), [111]. Cependant, pour les centrales électriques au charbon et à biomasses, des systèmes de réduction des  $\text{NO}_x$  sont mis en œuvre, ce qui n'est pas le cas avec le brûleur swirlé métallique étudié dans la présente étude.

### 4.1.2 Caractérisation expérimentale des températures de particules, de gaz et du taux d'oxygène

#### Température des particules

L'étude de l'évolution de la température des particules dans la flamme lors de la combustion a été menée. Comme décrit dans le chapitre 2, la température des particules est mesurée à l'aide d'un pyromètre bichromatique qui pointe vers la zone de flamme à travers l'accès optique. La température enregistrée par le pyromètre est celle des particules de MgO produites par la combustion. Il s'agit de la température de la flamme. Cette température est tracée en fonction du débit massique de magnésium injecté, en figure 4.3, pour les deux niveaux de swirl.

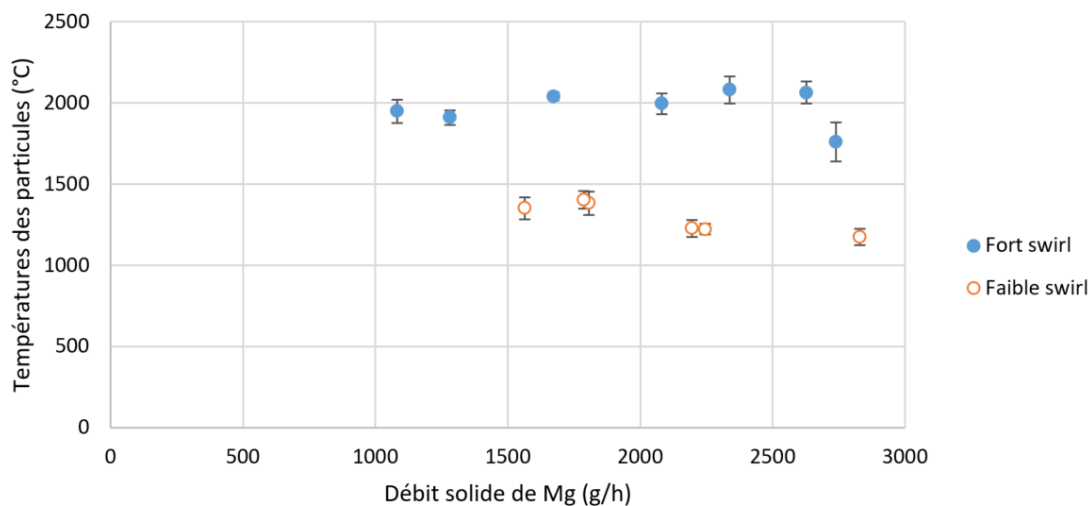


FIGURE 4.3 – Température des particules de magnésium en fonction du débit solide de magnésium injecté selon les deux niveaux de swirl ( $S_g=0,7$  et  $S_g=7,3$ )

La température des particules de MgO varie de 1180 à 1400 °C pour le faible swirl et de 1520 à 2080 °C pour le fort swirl. Les barres d'erreur verticales correspondent aux écarts-types du signal du pyromètre pour chaque expérience et les barres d'erreur horizontales sont calculées à partir de la précision de la balance. Elles sont reportées sur la figure mais n'apparaissent pas car elles sont confondues avec le point.

A titre de comparaison, la température d'inflammation obtenue par Cassel et Liebman [112] pour des particules de magnésium de 70  $\mu\text{m}$  est égale à 620 °C. Senyurt et Dreizin ont prédit un emballement thermique vers 730 °C pour une particule de magnésium en combustion d'un diamètre de 60  $\mu\text{m}$  [113]. La température de vaporisation du magnésium est égale à 1093 °C [45]. Ainsi, les températures de flamme mesurées et

présentées à la figure 4.3 sont toujours supérieures à ces températures caractéristiques. Une réaction en phase vapeur se produit donc entre Mg et O<sub>2</sub> produisant une micro-flamme de diffusion entourant chaque particule de magnésium et conduisant à une enveloppe de MgO condensé [114].

En revanche, la température des particules est très inférieure à la valeur de 2730 °C mesurées par Shoshin et al. [115] pour une flamme magnésium/air qui est proche de la température adiabatique de flamme. Elle est également en dessous des valeurs de 2791 à 2808 °C obtenues par Lim et al. [116]. De telles différences peuvent s'expliquer par le fait que les pertes par rayonnement et convection dans la chambre de combustion diminuent la température moyenne de la flamme. Ces déperditions thermiques sont induites à la fois par les parois refroidies de la chambre de combustion et par les tubes de visualisation de la flamme. Ces pertes de chaleur sont renforcées par le niveau de turbulences plus élevé dans la flamme swirlée comparés aux travaux indiqués ci-dessus. De plus, la visée du pyromètre peut être limitée par les particules de MgO situées autour de la zone de flamme, qui sont refroidies par échange de chaleur formant un écran entre la flamme et les parois de la chambre. La température réellement obtenue par les particules de magnésie dans la flamme est donc certainement plus élevée que celle mesurée par le pyromètre.

La température des particules ne devrait pas être affectée par le swirl. Cependant, dans le cas présent, le swirl entraîne un flux tangentiel qui permet aux particules de MgO de rester confinées dans la zone de flamme. Le débit de gaz secondaire est plus grand (5 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> au lieu de 1 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> avec le faible swirl), ce qui permet de déplacer les particules froides de magnésie hors de la fenêtre de visualisation et permet ainsi au pyromètre de viser les particules de magnésie chaudes de la flamme. L'effet d'écran diminue donc et le pyromètre visualise mieux les particules au cœur de la flamme. Cependant, la température est toujours plus faible que la température adiabatique de flamme. Il est observé également, qu'à un grand débit de solide, à fort swirl, le phénomène d'écran réapparaît de façon un peu plus importante au vu du nombre de particules présentes dans la chambre. Les conclusions sur les mesures du pyromètre sont donc toujours un peu compliquées à exploiter mais apportent cependant des informations intéressantes.

En outre, la température ne varie pas fortement en fonction du débit de magnésium injecté (et donc de la richesse). Un tel résultat est en accord avec la littérature sur la combustion théorique des métaux indiquant qu'aucun changement significatif ne peut être attendu pour la température de la flamme en faisant varier la richesse dans cette plage [45]. Chaque particule de magnésium brûle en effet avec sa propre micro-flamme de diffusion. Le volume occupé par les particules de magnésium est négligeable par rapport au volume total de gaz et les particules n'interagissent pas fortement entre elles. Ainsi, la micro-flamme individuelle n'est pas modifiée par un effet de combustion de

groupe et, par conséquent, la température reste constante [45].

### Température de gaz

La figure 4.4 présente la température des gaz mesurée par les thermocouples positionnés à  $x = 0,11$ ,  $x = 0,36$  et  $x = 0,93$ , en fonction du débit massique de magnésium injecté pour les deux niveaux de swirl.

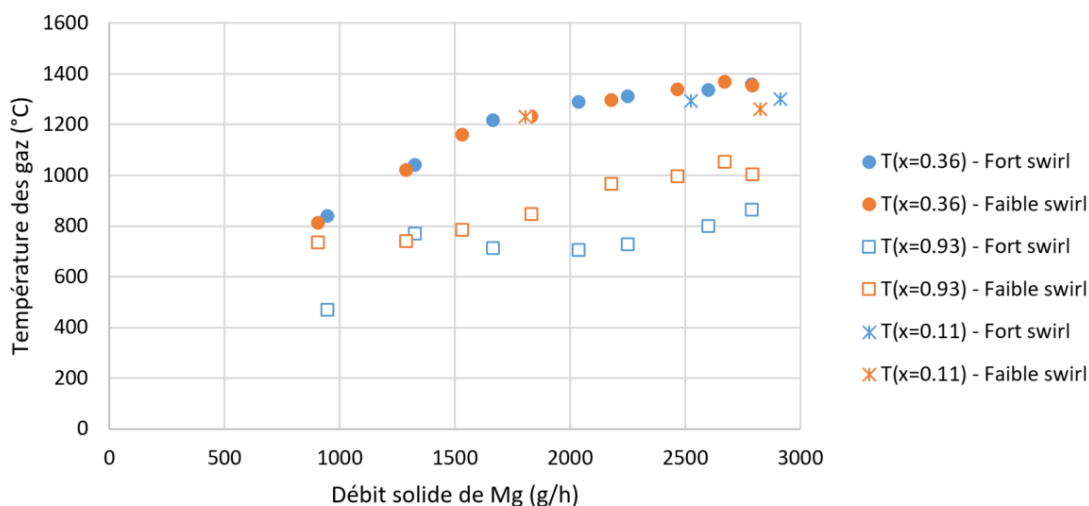


FIGURE 4.4 – Température des gaz de la chambre de combustion en fonction du débit solide de magnésium injecté selon les deux niveaux de swirl ( $S_g=0,7$  et  $S_g=7,3$ )

La température du gaz à  $x = 0,36$  augmente de 800 à 1370 °C lorsque le débit de solide augmente de 1000 à 2500  $g\ h^{-1}$ . Au-delà de 2500  $g\ h^{-1}$ , qui correspond à une richesse de 0,95, la température des gaz est égale à 1370 °C, quel que soit le débit de solide.

Bien que la température des particules ne varie pas en fonction du débit solide de magnésium, la température de gaz augmente avec ce dernier. La dépendance de la température du gaz, au débit massique de magnésium injecté, peut s'expliquer par la chaleur dégagée par la combustion puis la condensation en phase solide de la magnésie formée et les transferts de chaleur par rayonnement et convection des particules de magnésie produites vers le gaz environnant. En effet, lorsque le débit de solide augmente, la surface de contact entre gaz et particules augmente. Chaque micro-flamme de diffusion dégage de la chaleur par convection et rayonnement. Comme il y a une densité plus importante de particules, le gaz s'échauffe de façon plus importante.

De plus, la température du gaz est inférieure à la température réelle des particules du fait des échanges thermiques qui ont lieu des particules vers le gaz.

Finalement, la température des gaz obtenue pour  $x = 0,11$  est très proche de celle mesurée à  $x = 0,36$ , ces deux thermocouples se trouvant dans la zone de flamme comme

expliqué dans le chapitre 3. A la sortie de la chambre, soit  $x = 0,93$ , la température est beaucoup plus faible, quelle que soit la richesse, due aux échanges thermiques vers les parois refroidissantes de la chambre de combustion.

Le swirl ne semble pas avoir d'influence sur la température des gaz dans la zone centrale de la flamme. Celle-ci est conditionnée par le flux solide. En effet, dans la flamme, le débit de magnésium et le débit d'air primaire ne varient pas entre faible et fort swirl. Seule la quantité d'air secondaire change, mais la dilution induite par l'air secondaire dans la zone de la flamme ne semble pas être suffisamment importante pour influencer la température de gaz dans cette zone. La richesse locale est donc similaire pour les deux conditions de swirl.

En revanche, la température à  $x = 0,93$  est plus faible pour le fort swirl comparée à celle mesurée pour le faible swirl. La température moyenne des gaz diminue à la sortie de la chambre au fur et à mesure que le gaz chaud produit par la flamme se dilue avec l'air froid injecté par l'entrée tangentielle qui est plus importante pour le fort swirl.

### Taux d'oxygène à l'échappement

Pour finir, un paramètre influant sur la formation des  $\text{NO}_x$  est la quantité d'oxygène présente dans la chambre de combustion. La figure 4.5 représente donc le taux d'oxygène en %Vol en fonction du débit solide de magnésium injecté.

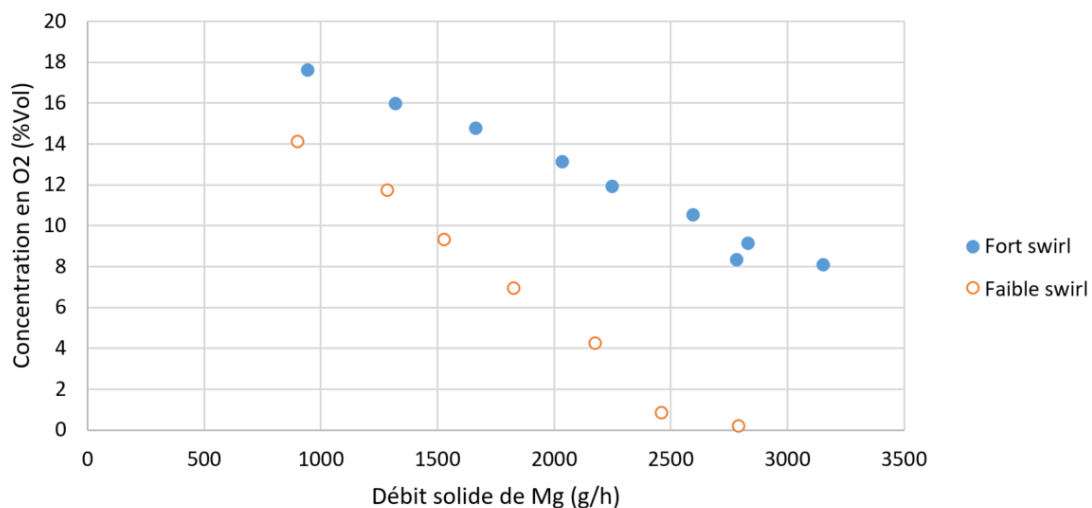


FIGURE 4.5 – Concentration d'oxygène en fin de système en fonction du débit solide de magnésium injecté

Comme attendu, une droite linéaire décroissante est observée, où le taux d'oxygène devient nul en sortie de système lorsque le débit solide de magnésium injecté dépasse une valeur de  $2600 \text{ g h}^{-1}$  correspondant à une richesse de 1 pour le faible swirl.

### 4.1.3 Établissement d'un mécanisme de formation des NO<sub>x</sub>

Différents aspects sont considérés pour proposer un mécanisme global de formation des NO<sub>x</sub> lors de la combustion du magnésium : l'échelle de temps pour l'oxydation du magnésium dans une flamme turbulente, la température à laquelle les NO<sub>x</sub> sont produits, la cinétique de formation des NO<sub>x</sub>. L'évolution des émissions de NO<sub>x</sub> en fonction de la richesse doit être expliquée par ce mécanisme.

#### Mécanisme de combustion du magnésium

Seules quelques études sont rapportées dans la littérature concernant la cinétique de formation de MgO lors de la combustion de magnésium pulvérulent. Cassel et Liebman [114] et Shevtov et al [117] ont étudié un tel phénomène de combustion dans des conditions expérimentales similaires à celles considérées dans la présente étude : sous flux d'air, en combustion rapide et avec de la poudre de magnésium de granulométrie comprise entre 50 et 120 μm pour le premier et entre 40 et 200 μm pour le second. Cassel et Liebman ont établi des temps de combustion de 1,85 ms et 6,80 ms pour des tailles de particules de 50 et 80 μm, [114]. Shevtsov et al. ont proposé quant à eux une fonction linéaire entre le carré du diamètre des particules et le temps de combustion, [117]. Cette droite est montrée figure 4.6 .

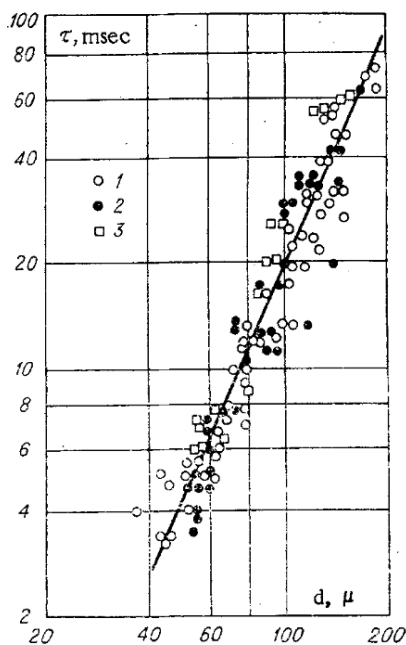


FIGURE 4.6 – Fonction linéaire du carré du diamètre des particules de magnésium en fonction du temps de combustion proposé par Shevtsov et al. [117]

Une durée de combustion d'environ 6 ms pour une granulométrie de 60 μm est déduite de cette fonction linéaire, ce qui est en adéquation avec le temps établi par

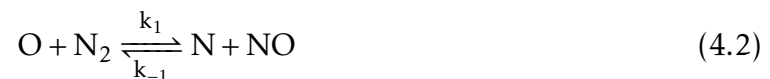
Cassel et Liebman [114]. La durée de combustion des particules de magnésium est alors inférieure à 10 ms, ce qui est un temps très court par rapport au temps de séjour moyen des gaz circulant dans la chambre de combustion. Le temps de séjour,  $t$  (en s), des gaz dans la chambre de combustion est en effet environ égal à 0,8 s à faible swirl, en considérant une température moyenne des gaz de 1200 °C, calculée grâce à l'expression :

$$t = \frac{L}{V_{gaz}} \quad \text{avec} \quad V_{gaz} = \frac{\frac{D_{Vo}}{3600}}{S} \cdot \frac{T}{T_0} \quad (4.1)$$

Avec  $L$  la longueur de la chambre égale à 0,6 m,  $V_{gaz}$  la vitesse du gaz dans la chambre de combustion,  $S$  la section de la chambre qui a un diamètre de 0,1 m,  $D_{Vo}$  le débit d'air total injecté à température ambiante qui est de 4,6 N m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> à faible swirl et  $T$  la température du gaz moyennée à 1200 °C (en considérant que la température au niveau de la flamme est de 1400 °C et que la température en sortie de chambre est de 800 °C).

### Mécanisme de formation des NO<sub>x</sub> thermiques

Seule la formation de NO<sub>x</sub> thermique doit être prise en compte pour la combustion des métaux. La formation des NO<sub>x</sub> thermiques est déterminée par un ensemble de réactions chimiques fortement dépendantes de la température, connues sous le nom de mécanisme de Zeldovich étendu [75]. Les principales réactions gouvernant la formation de NO<sub>x</sub> thermiques à partir d'azote moléculaire sont :



La vitesse de formation des NO<sub>x</sub> n'est significative qu'à des températures supérieures à 1530 °C. L'étape limitant la vitesse de formation des NO<sub>x</sub> avec le mécanisme de Zeldovich étendu est la rupture de la triple liaison de N<sub>2</sub>. La consommation d'atomes d'azote libres devient égale à la vitesse de sa formation et donc un état quasi-stationnaire peut être établi. Cette hypothèse est valable pour la plupart des cas de combustion, sauf dans des conditions de combustion extrêmement riches en carburant. La vitesse de formation des NO<sub>x</sub> peut être exprimée comme suit [75] :

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = 2k_1[\text{O}][\text{N}_2] \frac{\left(1 - \frac{k_{-1}k_{-2}[\text{NO}]^2}{k_1k_2[\text{N}_2][\text{O}_2]}\right)}{\left(1 + \frac{k_{-1}[\text{NO}]}{k_1[\text{O}_2] + k_3[\text{OH}]}\right)} \quad (4.4)$$

Avec  $[\text{NO}]$ ,  $[\text{O}]$ ,  $[\text{N}_2]$ ,  $[\text{O}_2]$  et  $[\text{OH}]$  respectivement les concentration en  $\text{NO}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  et  $\text{OH}$  exprimées en  $\text{mol m}^{-3}$ .

L'approche d'équilibre partiel est supposée déterminer la concentration en radicaux oxygène. Selon Westenberg, [118], la concentration en atomes d'oxygène à l'équilibre peut être obtenue à partir de :

$$[\text{O}] = 397000T^{-0,5}[\text{O}_2]e^{31090/T} \quad (4.5)$$

La troisième réaction dans le mécanisme de Zeldovich étendu est :



Elle est supposée négligeable puisqu'il n'y a pas d'hydrogène dans le combustible et  $[\text{OH}] = 0$ .

Les constantes cinétiques, exprimées en  $\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ , selon [119], sont :

$$\begin{aligned} k_1 &= 1,8 \cdot 10^8 e^{-38370/T} & k_2 &= 1,8 \cdot 10^4 e^{-4680/T} & k_3 &= 7,1 \cdot 10^7 e^{-450/T} \\ k_{-1} &= 3,8 \cdot 10^7 e^{-425/T} & k_{-2} &= 3,81 \cdot 10^3 e^{-20820/T} & k_{-3} &= 1,7 \cdot 10^8 e^{-24560/T} \end{aligned}$$

En utilisant ces paramètres cinétiques dans l'équation (4.4) et compte tenu de l'équation (4.5), la concentration de  $\text{NO}$  en fonction du temps est calculée. Cette concentration en fonction du temps de séjour est présentée sur la Figure 4.7. Trois températures sont considérées pour la simulation :  $1400^\circ\text{C}$  correspondant à la température du gaz dans la flamme,  $2000^\circ\text{C}$  correspondant à la température du solide mesurée par le pyromètre et  $2800^\circ\text{C}$  qui est la température mesurée par Lim et al. [116].

La quantité de  $\text{NO}$  prédite pour une température de  $1400^\circ\text{C}$  est de 5 ppm pour un temps de séjour de 1 s. Elle est trop faible pour expliquer les valeurs expérimentales de formation de  $\text{NO}_x$ . La concentration en  $\text{NO}$  commence à être significative (16 000 ppm) pour une température de  $2000^\circ\text{C}$ , correspondant à la température des particules mesurée par le pyromètre lors des expériences effectuées avec un swirl élevé. En considérant



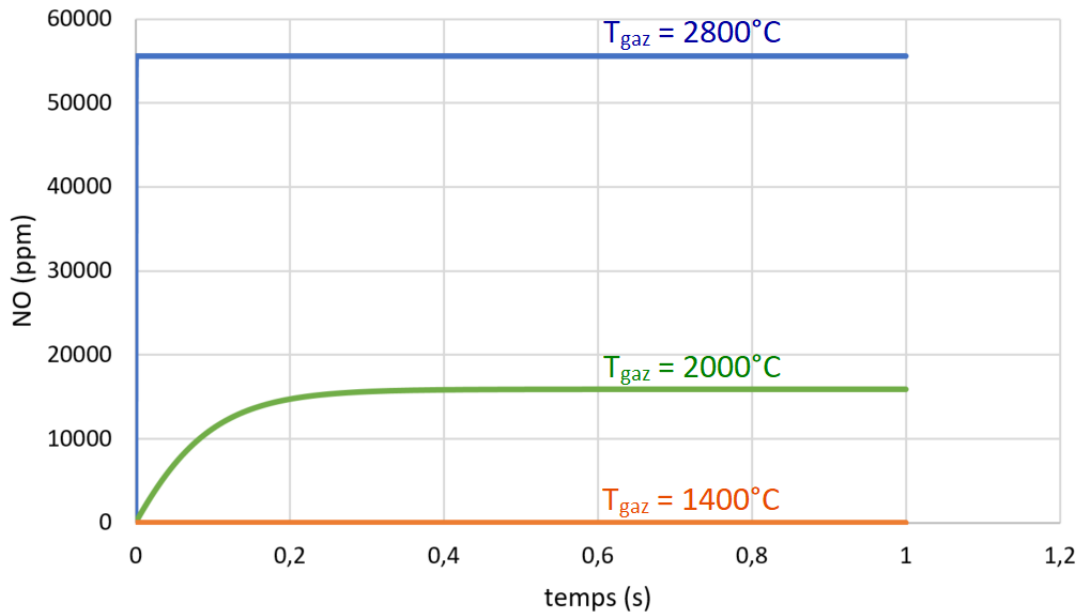


FIGURE 4.7 – Émission théorique de NO en fonction du temps, selon trois températures

une température de  $2800^{\circ}\text{C}$  telle qu'obtenue par Lim et al. [116], la fraction molaire de NO est de 55 540 ppm. A partir de ce modèle global, il est possible de déduire que les  $\text{NO}_x$  peuvent être produits au contact des particules de MgO dont la température est la température de flamme. Le délai pour atteindre la fraction molaire d'équilibre de NO est approximativement égal à 200 ms à  $2000^{\circ}\text{C}$  et inférieur à 1 ms à  $2800^{\circ}\text{C}$ . Il est donc du même ordre de grandeur que la durée de production de MgO. Par conséquent, les deux réactions pourraient se produire simultanément.

### Formation des $\text{NO}_x$ en fonction de la richesse

Comme mentionné précédemment, la courbe d'émission de  $\text{NO}_x$  en fonction de la richesse (figure 4.2) présente une forme parabolique. Pour les plus faibles richesses ( $<0,5$ ), l'augmentation des émissions de  $\text{NO}_x$  avec l'augmentation de la richesse, peut s'expliquer par l'augmentation de la densité des particules de magnésie en phase gazeuse qui conduit à l'augmentation de la surface de contact gaz-solide. Il y a ainsi un volume plus grand où la réaction de formation des  $\text{NO}_x$  est possible, puisqu'ils se forment en contact direct avec les particules de magnésie.

Pour les richesses élevées (supérieur à 0,6), les émissions de  $\text{NO}_x$  n'atteignent pas un plateau mais diminuent avec la richesse. Ce phénomène n'est donc pas lié au flux de magnésie solide qui est toujours en augmentation. Il s'explique plutôt par l'épuisement de l'oxygène dans la flamme. Comme le montre la figure 4.2, les expériences pour lesquelles la richesse est égale à 1, et où il n'y a donc plus d'oxygène présent en sortie du système comme le montre la figure 4.5, sont également celles présentant des émissions

de NO<sub>x</sub> proches de 0 ppm. Cependant, le magnésium est entièrement oxydé. On peut donc supposer que l'oxydation du magnésium se produit avant la formation des NO<sub>x</sub>. Lorsque la richesse dépasse la valeur de 0,65, le taux d'oxygène présent localement autour des particules de magnésium diminue avec l'augmentation de la richesse puisque l'oxygène est consommé pour la réaction d'oxydation. Il devient donc le facteur limitant de la réaction de formation des NO<sub>x</sub>. La concentration en NO<sub>x</sub> formés diminue donc jusqu'à devenir nulle pour une richesse de 1.

### Présentation du mécanisme proposé pour la formation des NO<sub>x</sub>

L'ensemble des résultats présentés dans les sections précédentes permet de proposer un mécanisme de formation de NO<sub>x</sub> dans une flamme turbulente de magnésium. La figure 4.8 décrit les étapes successives qui pourraient intervenir lors de la combustion du magnésium et leur impact respectif sur la formation de NO<sub>x</sub>.

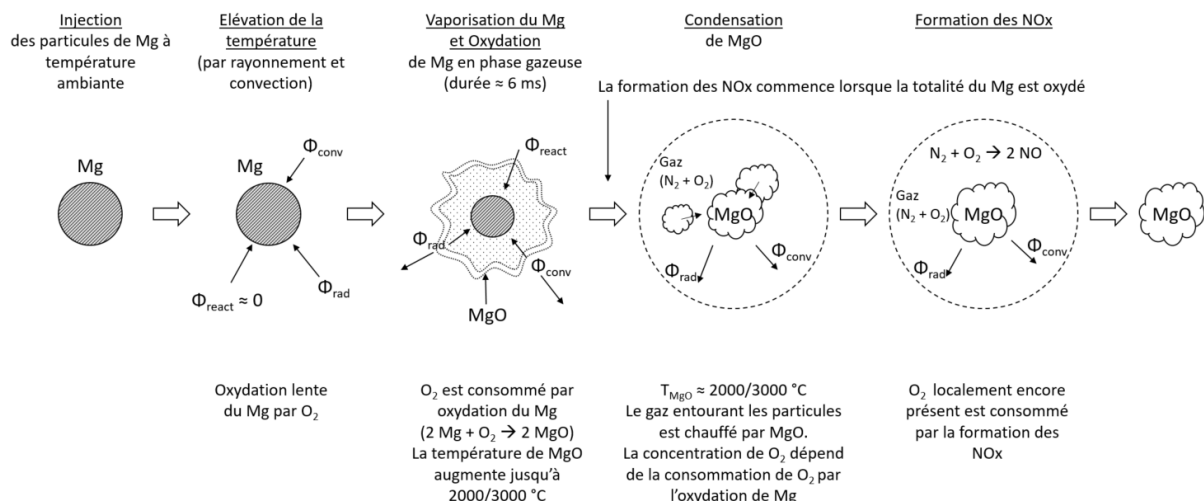


FIGURE 4.8 – Mécanisme proposé pour l'oxydation du magnésium et la production de NO<sub>x</sub> thermique

Les particules de magnésium injectées dans l'air primaire sont réchauffées dans un premier temps par rayonnement et convection. Dans un second temps, la combustion hétérogène du magnésium démarre à 650 °C avec une oxydation très lente comme démontré par Moser et al., [120]. A ce stade de la réaction, la chaleur dégagée par l'oxydation du magnésium est négligeable. La vaporisation des particules de magnésium commence dans une troisième étape et le magnésium brûle dans la phase gazeuse entourant la particule de magnésium dans une flamme de micro-diffusion, [115]. La durée de cette étape d'oxydation en phase vapeur est d'environ quelques millisecondes, comme décrit dans la littérature [115, 116]. La chaleur dégagée par la réaction de combustion est transférée par convection aux gaz environnants et également par rayonnement à la paroi de la chambre de combustion. Après l'oxydation du magnésium, MgO

se condense en phase solide. La température des particules de MgO est supérieure à celle du gaz environnant et le transfert de chaleur entre le solide et le gaz se poursuit, même après la fin de la combustion. Les  $\text{NO}_x$  sont produits dans le gaz entourant les particules de MgO suivant la voie des  $\text{NO}_x$  thermiques. La concentration en  $\text{NO}_x$  formée dépend de la température des particules de MgO ainsi que de la concentration de ces dernières dans la flamme et également de la fraction molaire d'oxygène disponible dans la phase gazeuse près de la surface des particules. L'augmentation de la concentration en particules de MgO - c'est-à-dire de la richesse - entraîne une augmentation de la production de  $\text{NO}_x$ , à mesure que la surface de contact entre les particules de MgO et le gaz augmente. Le rendement en  $\text{NO}_x$  augmente tant que  $\text{O}_2$  est présent en quantité suffisante dans la phase gazeuse. Lorsque la quantité d'oxygène présente aux abords des particules ne devient plus suffisante, la concentration des  $\text{NO}_x$  diminue. Pour une richesse proche de 1, les émissions de  $\text{NO}_x$  sont alors très faibles car la fraction molaire d'oxygène dans le volume de gaz proche de la particule est très faible.

## 4.2 Réduction des émissions de $\text{NO}_x$ par dilution à l'azote

Un mécanisme de formation des  $\text{NO}_x$  ayant été établi, il s'agit maintenant d'étudier une solution afin de réduire les  $\text{NO}_x$  émis. Pour cela, un EGR (Exhaust Gas Recirculation) est simulé en injectant de l'azote dans le gaz vecteur. Cette dilution à l'azote se fait sans aucune modification du débit du gaz vecteur. L'air et l'azote sont mélangés avant d'être injectés dans les entrées de gaz axiale et tangentielle. Le circuit d'entrée de gaz dans le cadre de cette dilution est schématisé figure 4.9.

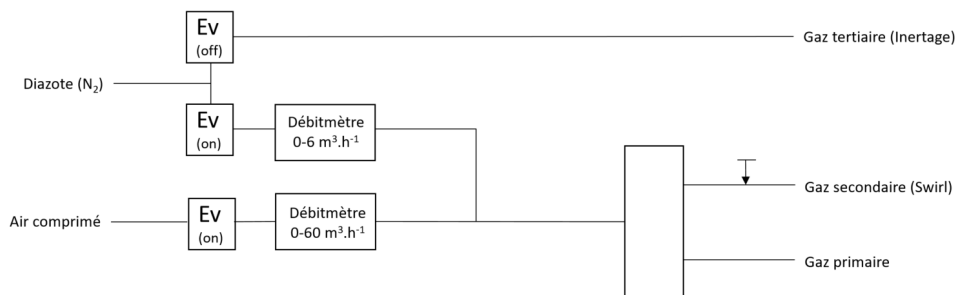


FIGURE 4.9 – Schéma du circuit d'alimentation des gaz vers la chambre de combustion en rendant possible une dilution à l'azote

Les mélanges air/azote permettent d'obtenir des taux de dilution de 0%, 30% et 50% d'azote, les taux de dilution étant exprimés en pourcentage volumique. Le mélange est injecté dans le système. Le débit de gaz primaire incluant les particules de magnésium est toujours de  $3,6 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  et le débit de gaz secondaire est de  $5 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  pour générer un

fort swirl.

### 4.2.1 Influence de la dilution sur la formation des NOx

La figure 4.10 représente les fractions molaires de NO (en a)) et NO<sub>2</sub> (en b)) exprimées en ppm en fonction de la richesse pour chacun des taux de dilution testés.

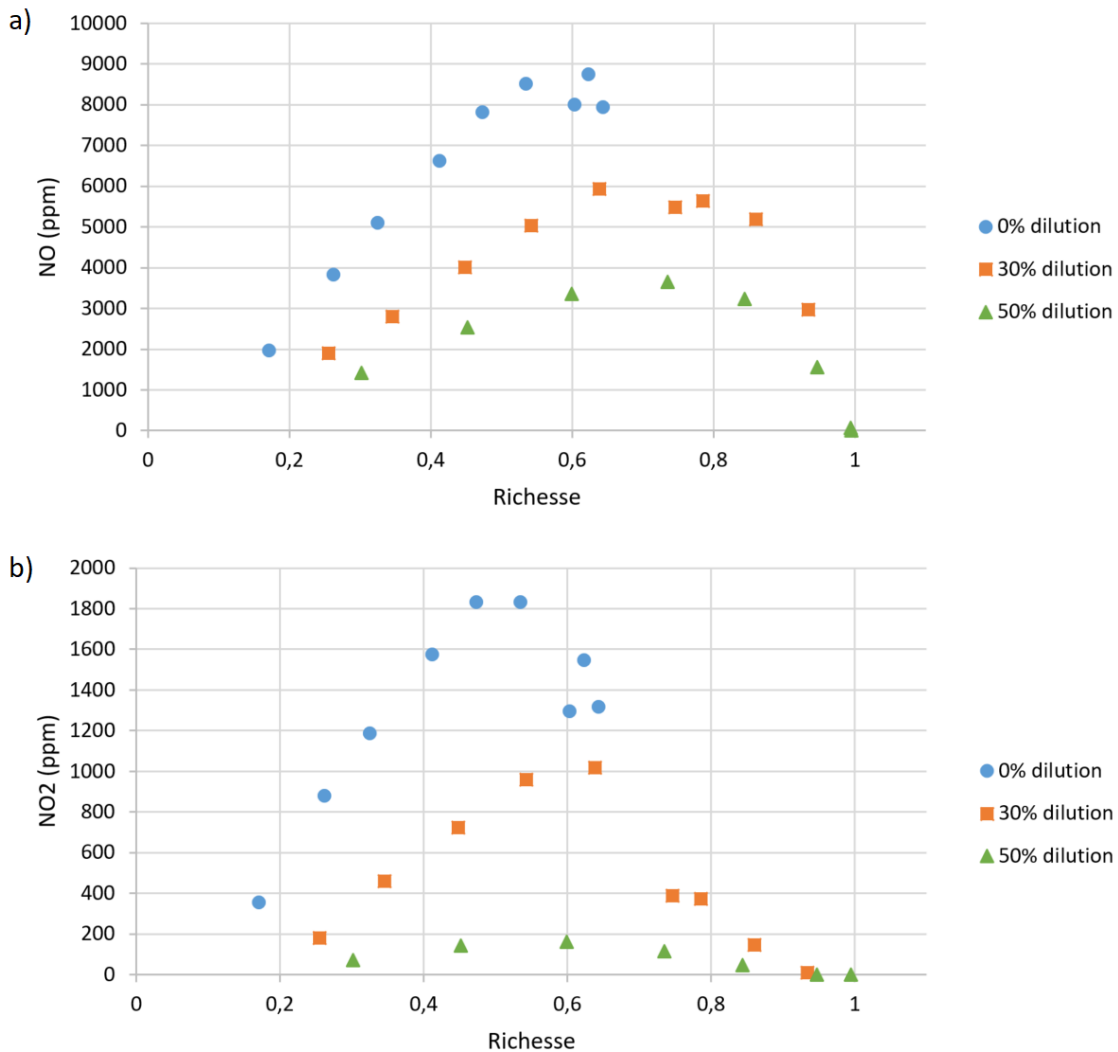


FIGURE 4.10 – Émissions de a) NO et b) NO<sub>2</sub> en fonction de la richesse pour différents taux de dilution

Sur ces courbes, la forme en cloche se retrouve quel que soit le taux de dilution. Les émissions de NO et de NO<sub>2</sub> augmentent d'abord avec la richesse jusqu'à atteindre une valeur maximale avant de diminuer. Les valeurs maximales pour les fractions molaires de NO sont respectivement de 9000 ppm, 6000 ppm et 3900 ppm pour une dilution à 0%, 30% et 50%. L'effet du taux de dilution sur les fractions molaires de NO<sub>2</sub> est plus prononcé. Le NO<sub>2</sub> est considérablement réduit de 1800 ppm à 1000 ppm avec un taux

de dilution de 30% et à 160 ppm avec un taux de dilution de 50%.

En considérant l'émission de  $\text{NO}_x$  en fonction de la richesse selon les taux de dilution à l'azote, il apparaît d'abord sur la figure 4.10 que la quantité de  $\text{NO}$  formés est quatre fois supérieure à la quantité de  $\text{NO}_2$  formés.  $\text{NO}$  se forme avant  $\text{NO}_2$  avec une cinétique beaucoup plus rapide. Avec une dilution à 50%, la quantité de  $\text{NO}$  formés est divisée par deux et la quantité de  $\text{NO}_2$  formés est dix fois moindre que sans dilution. De plus, pour une richesse égale à 1 pour un taux de dilution de 50%, il n'y a plus d'oxygène pour générer la formation de  $\text{NO}_x$ , les niveaux de  $\text{NO}$  et  $\text{NO}_2$  sont tous les deux réduits à 0 ppm.

Comme précédemment, la figure 4.11 présente les émissions de  $\text{NO}_x$  exprimées en  $\text{g kWh}^{-1}$  en fonction de la richesse selon le taux de dilution.

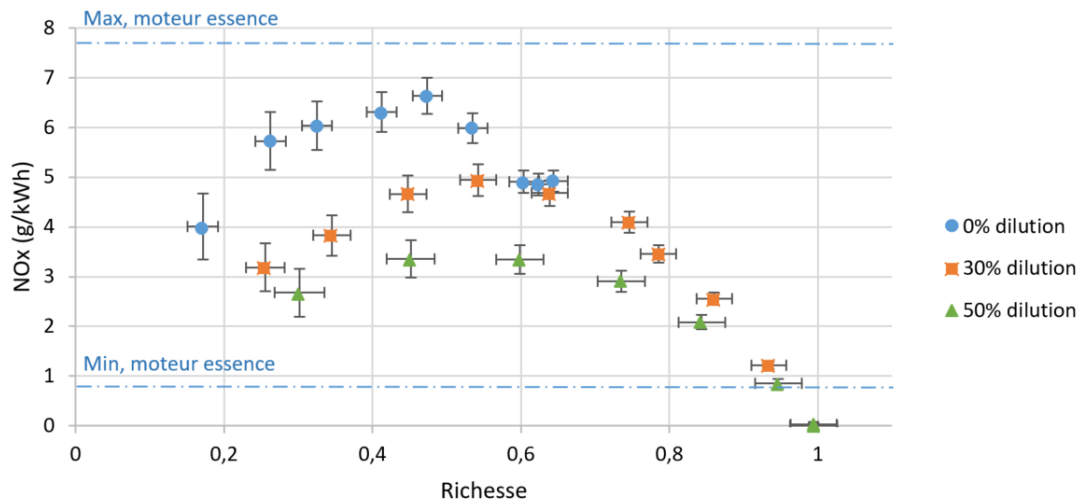


FIGURE 4.11 – Emission de  $\text{NO}_x$  en  $\text{g kWh}^{-1}$  en fonction de la richesse pour différents taux de dilution

Les barres d'erreur verticales sont calculées en considérant la précision de l'analyseur de  $\text{NO}_x$  et de la puissance dissipée. Les barres d'erreur horizontales sont calculées à partir de la précision de l'analyseur d'oxygène. Les émissions maximales et minimales de  $\text{NO}_x$  pour un moteur à essence sont également tracées pour une comparaison plus facile avec un moteur à essence actuel comme déjà présenté antérieurement. Ainsi, il est constaté que la quantité de  $\text{NO}_x$  est encore inférieure à la valeur maximale émise par les moteurs à essence et chute en dessous du minimum pour une richesse de 0,9 à une dilution de 50%. De plus, à la stœchiométrie pour une dilution de 50%, le niveau de  $\text{NO}_x$  chute à 0, ce qui n'est jamais le cas pour les moteurs à essence qui produisent inévitablement des  $\text{NO}_x$  précoces et du carburant.

### 4.2.2 Influence de la dilution sur la température des particules

Les températures des particules de magnésie après recondensation sont observées à l'aide d'un pyromètre. La figure 4.12 donne la température des particules en fonction du débit massique de magnésium.

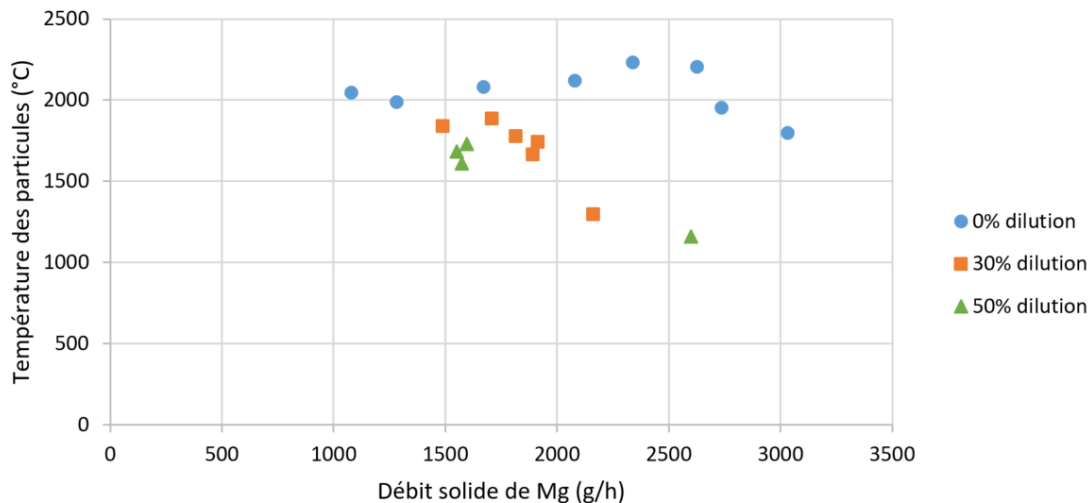


FIGURE 4.12 – Température des particules de magnésie en fonction du débit solide de magnésium injecté pour les différents taux de dilution

Comme précédemment indiqué, cette température ne correspond pas à la température réelle des particules. Cependant, il peut être observé que la température diminue avec le taux de dilution à l'azote. La température varie de 1550 °C pour une dilution de 50% à 2200 °C sans aucune dilution. Étant donné que pour tous les taux de dilution à l'azote, les débits de gaz restent inchangés, l'effet d'écran devant le pyromètre reste le même pour chaque expérience. Il y a donc bien une diminution de la température des particules d'environ 30%. Cela pourrait s'expliquer par l'épuisement de l'oxygène dans la flamme quand le taux de dilution augmente. Ce défaut d'oxygène engendre alors une diminution locale de la vitesse de réaction de la combustion. Au total, il y a alors autant d'énergie libérée, mais celle-ci est dissipée dans un volume plus important.

### 4.2.3 Influence de la dilution sur la température des gaz

Les thermocouples positionnés à  $x = 0,36$  et  $x = 0,93$  permettent d'étudier l'influence de la dilution sur les températures des gaz.

La figure 4.13 donne la température du gaz à la position  $x = 0,36$ , donc au cœur de la flamme, en fonction du débit massique solide du magnésium et ceci pour les trois

taux de dilution.

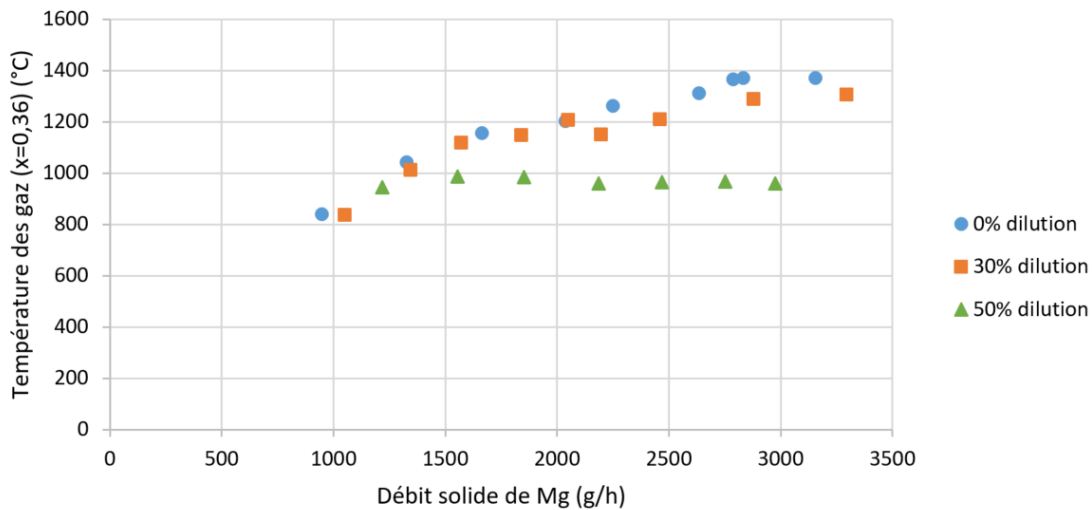


FIGURE 4.13 – Température des gaz dans la chambre de combustion à  $x = 0,36$  en fonction du débit solide de magnésium injecté pour différents taux de dilution

Comme précédemment observé, la température des gaz augmente avec le débit de solide. Pour les débits solides supérieurs à  $1500 \text{ g h}^{-1}$ , la température augmente plus lentement avec les dilutions d'azote de 0% et 30%, voire reste constante pour une dilution de 50%. La position de la flamme est potentiellement décalée vers la sortie de la chambre en raison de l'appauvrissement en oxygène lorsque le facteur de dilution augmente. Par conséquent, le dégagement de chaleur est également décalé vers la sortie de la chambre et, par conséquent, la température du gaz augmente plus lentement à la position  $x = 0,36$ .

De plus, la température du gaz à  $x = 0,36$  diminue avec une dilution à l'azote. Pour un taux de 50%, la valeur maximale de la température du gaz est de  $1000 \text{ °C}$  contre  $1400 \text{ °C}$  sans aucune dilution. Une telle diminution de la température du gaz avec l'augmentation du taux de dilution est bien corrélée à la diminution de la température des particules dans les mêmes conditions telles qu'observées sur la figure 4.12.

La figure 4.14 présente la température des gaz en fonction du débit massique de magnésium près de la sortie de la chambre de combustion à  $x = 0,93$  pour les trois taux de dilution.

La température varie de  $400 \text{ °C}$  à  $1200 \text{ °C}$ , sans influence nette du taux de dilution. L'allure des courbes est similaire quel que soit le taux de dilution. La température augmente d'abord lorsque le débit massique de magnésium passe de  $800 \text{ g h}^{-1}$  à  $1200 \text{ g h}^{-1}$ . Un palier de température est ensuite observé pour un débit de magnésium allant de  $1200 \text{ g h}^{-1}$  à  $2500 \text{ g h}^{-1}$ . Enfin, une lente augmentation de la température avec le débit de magnésium est observée. Les deux premières étapes sont également observées pour la température des gaz mesurée à  $x = 0,36$  (voire figure 4.13), mais sans influence

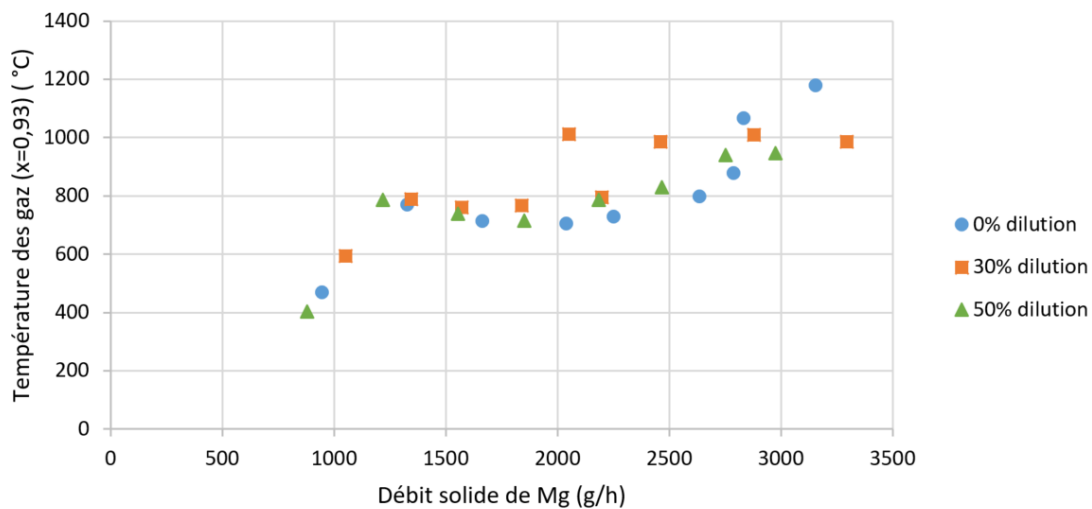


FIGURE 4.14 – Température des gaz dans la chambre de combustion à  $x = 0,93$  en fonction du débit solide de magnésium injecté pour différents taux de dilution

nette de la dilution. Le changement de la pente des températures des gaz (à  $x = 0,36$  et  $x = 0,93$ ) apparaît pour un débit massique de magnésium de  $1400 \text{ g h}^{-1}$ .

Pour la position  $x = 0,93$ , loin en aval de la zone de flamme, la combustion du magnésium est complète, donc toute l'énergie a été libérée quel que soit le taux de dilution. Les turbulences et les échanges thermiques par rayonnement et convection entre le gaz chaud et les parois de la chambre de combustion refroidies tendent à homogénéiser la température des gaz dans la chambre pour les différents taux de dilution.

#### 4.2.4 Influence de la dilution sur le taux d'oxygène en sortie du système

Pour la richesse la plus élevée, la fraction molaire de NO<sub>x</sub> diminue en raison de l'épuisement de l'oxygène disponible. La quantité d'oxygène devient un facteur limitant comme le montre la figure 4.15 présentant le pourcentage volumique d'oxygène en sortie du système en fonction du débit massique de magnésium injecté. Ce défaut d'oxygène provoque une diminution des émissions de NO<sub>x</sub>.

En effet, comme le montre la figure 4.15, la fraction molaire d'oxygène à la sortie de la chambre diminue fortement à mesure que le débit de magnésium augmente. Pour une dilution de 50% et une richesse proche de 1, la concentration en oxygène en sortie de chambre de combustion est nulle. Cela explique pourquoi les NO<sub>x</sub> ne sont plus produits dans de telles conditions expérimentales.



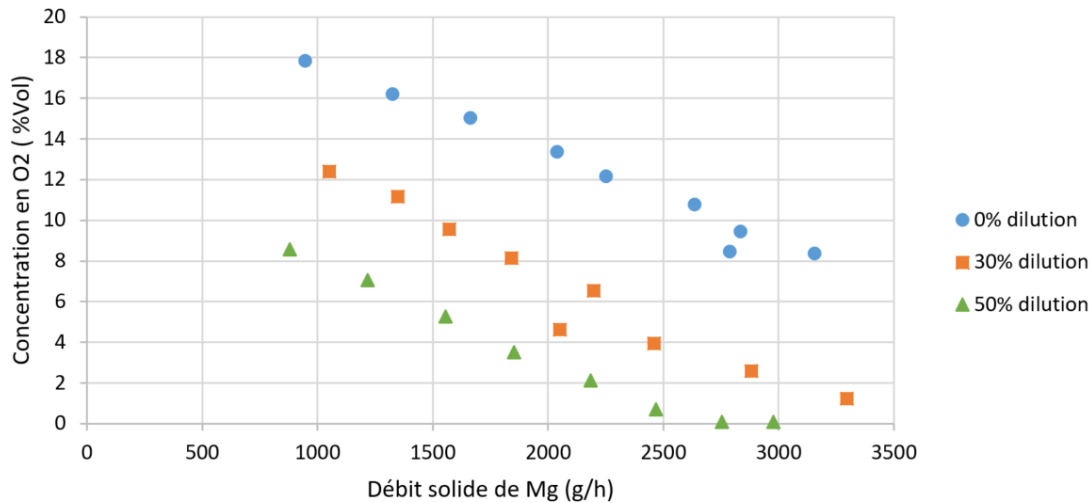


FIGURE 4.15 – Concentration d'O<sub>2</sub> en sortie de chambre en fonction du débit solide de magnésium injecté pour différents taux de dilution

#### 4.2.5 Influence de la dilution sur le rendement d'oxydation

Pour déterminer l'impact de la dilution à l'azote sur l'oxydation du magnésium, des échantillons ont été prélevés en début de chambre de combustion (pour  $0,0 < x < 0,36$ ) ainsi qu'en fin de chambre (pour  $x > 0,9$ ), puis passés au four à moufle pour estimer le rendement de la combustion. Les échantillons ont également été analysés en DRX pour connaître les composés présents.

La figure 4.16 donne le rendement de la combustion en fonction de la richesse pour les trois taux de dilution à partir de l'analyse des taux d'oxydation des échantillons prélevés en début de chambre.

Les incertitudes sont estimées à partir des résultats de quatre expériences obtenues à partir d'un même échantillon prélevé, elles sont représentées par les barres d'erreur sur la figure 4.16. Le rendement de la réaction diminue selon le taux de dilution en entrée de chambre, passant d'un rendement d'environ 99% pour une dilution de 0% à environ 94% pour une dilution à 50%. Cela signifie que la concentration en oxygène n'est pas suffisamment élevée pour permettre la combustion complète du magnésium avec une dilution à 50%. Certaines particules de magnésium sont partiellement oxydées et se déposent sur la paroi de la chambre. Comme la chambre est refroidie à l'eau, la température de paroi est trop basse pour une oxydation lente [120] du dépôt de particules de magnésium.

Les données DRX indiquées dans la figure 4.17 décrivent la même tendance.

Les espèces observées par DRX dans les échantillons récoltés en début de chambre de combustion sont uniquement la magnésie et le magnésium sans présence d'aucune autre espèce chimique. Les résultats de DRX montrent que le taux de magnésium

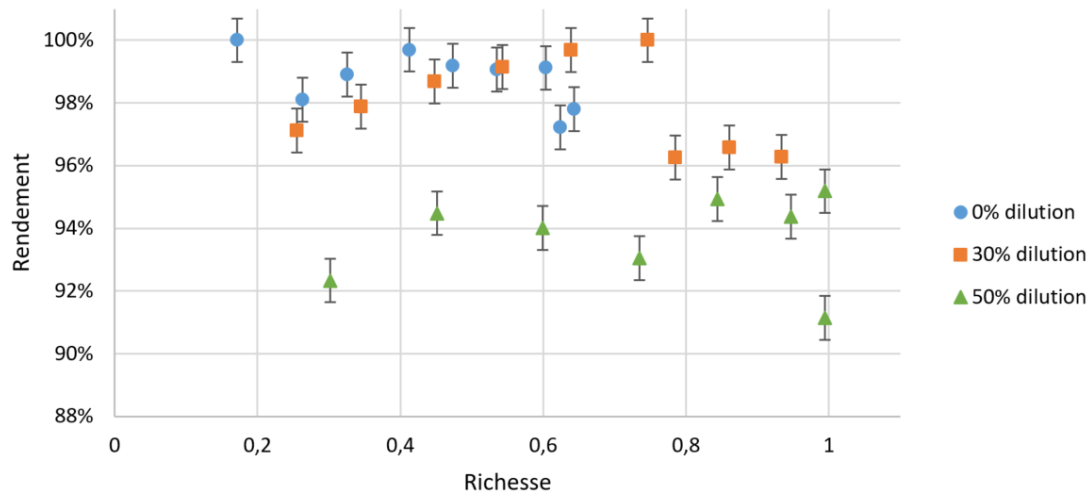


FIGURE 4.16 – Rendement de la réaction établie à l'aide d'un four à moufle en fonction de la richesse pour différents taux de dilution

0% dilution, $\phi = 0,27$	0% dilution, $\phi = 0,6$	30% dilution, $\phi = 0,27$	30% dilution, $\phi = 0,9$	50% dilution, $\phi = 0,27$	50% dilution, $\phi = 1$
• 100% MgO	• 98% MgO • 2% Mg	• 99% MgO • 1% Mg	• 97% MgO • 3% Mg	• 95% MgO • 5% Mg	• 93% MgO • 7% Mg

FIGURE 4.17 – Analyse DRX sur des échantillons prélevés en entrée de chambre de combustion à richesse et taux de dilution différents

imbrulé augmente avec la richesse de combustion ainsi qu'avec le taux de dilution à l'azote.

Pour les échantillons prélevés en sortie de chambre, le rendement de combustion est proche de 100%, quelles que soient les conditions expérimentales testées. Par conséquent, la combustion est bien complète en sortie de chambre.

### 4.3 Influence de la puissance dissipée sur les émissions de NO<sub>x</sub>

Pour pouvoir étudier l'influence de la puissance sur la production des NO<sub>x</sub>, une série d'expériences a été menée. Afin d'être comparable au premier jeu de données, les paramètres de swirl et de richesse doivent rester identiques afin que seule varie la puissance et qu'une relation entre la variation de puissance et celle de la quantité de NO<sub>x</sub> puisse être confirmée ou infirmée.

Pour faire varier la puissance, davantage de magnésium doit être injecté par unité de

temps, ce qui augmente la richesse. Pour maintenir la richesse dans la même gamme de variations, une correction sur le débit d'air doit être apportée. La richesse étant corrélée au rapport débit d'air sur débit de solide, une augmentation proportionnelle du débit d'air total doit être appliquée.

Comme présenté précédemment, le débit d'air total est la combinaison d'un débit d'air primaire et secondaire. Son augmentation peut donc être faite en influant sur l'un ou l'autre de ces paramètres, voire les deux conjointement. Toutefois, pour que les expériences soient comparables, il faut maintenir le nombre de swirl fixe, c'est-à-dire le rapport entre débit d'air primaire et secondaire.

Dans la série d'expériences, la puissance a été doublée à faible swirl et réduite de moitié à fort swirl. Ces variations ont été choisies pour permettre d'avoir des différences de résultat observables, tout en restant dans les gammes de débits solides et fluides possibles (voir chapitre 2).

Dans le tableau 4.1 sont regroupées les valeurs des paramètres utilisés dans les deux séries d'expériences.

	Faible swirl première série	Faible swirl seconde série	Fort swirl première série	Fort swirl seconde série
$D_{air\ primaire}$ ( $m^3\ h^{-1}$ )	3,6	6,6	3,6	2,1
$D_{air\ secondaire}$ ( $m^3\ h^{-1}$ )	1	2	5	2,9
$D_{air\ total}$ ( $m^3\ h^{-1}$ )	6	12	12	7
gamme $D_{Mg}$ ( $g\ h^{-1}$ )	1000 - 2700	2000 - 3400	1000 - 2800	840 - 2290

TABLEAU 4.1 – Valeurs des débits d'air et de magnésium utilisés

En observant les valeurs de débit d'air primaire et secondaire indiquées dans le tableau, les valeurs montrent que le débit d'air total n'est pas équivalent à la somme de ces deux derniers. Cela est dû au fait qu'il faut prendre en compte le débit d'air aspiré par le Palas dû à sa non-étanchéité, comme expliqué dans le chapitre 2. Pour l'expression des résultats, seul le débit total sera considéré pour calculer les concentrations des différents éléments dans les gaz.

La figure 4.18 donne la quantité de  $NO_x$  en ppm en fonction de la richesse selon la puissance pour les deux cas de swirl (en a) la courbe à faible swirl et en b) la courbe à fort swirl).  $D_{tot}$  correspond au débit d'air total injecté en prenant en compte le débit d'air aspiré par le Palas.

Il est observé que lorsque la puissance est doublée, la quantité de  $NO_x$  augmente

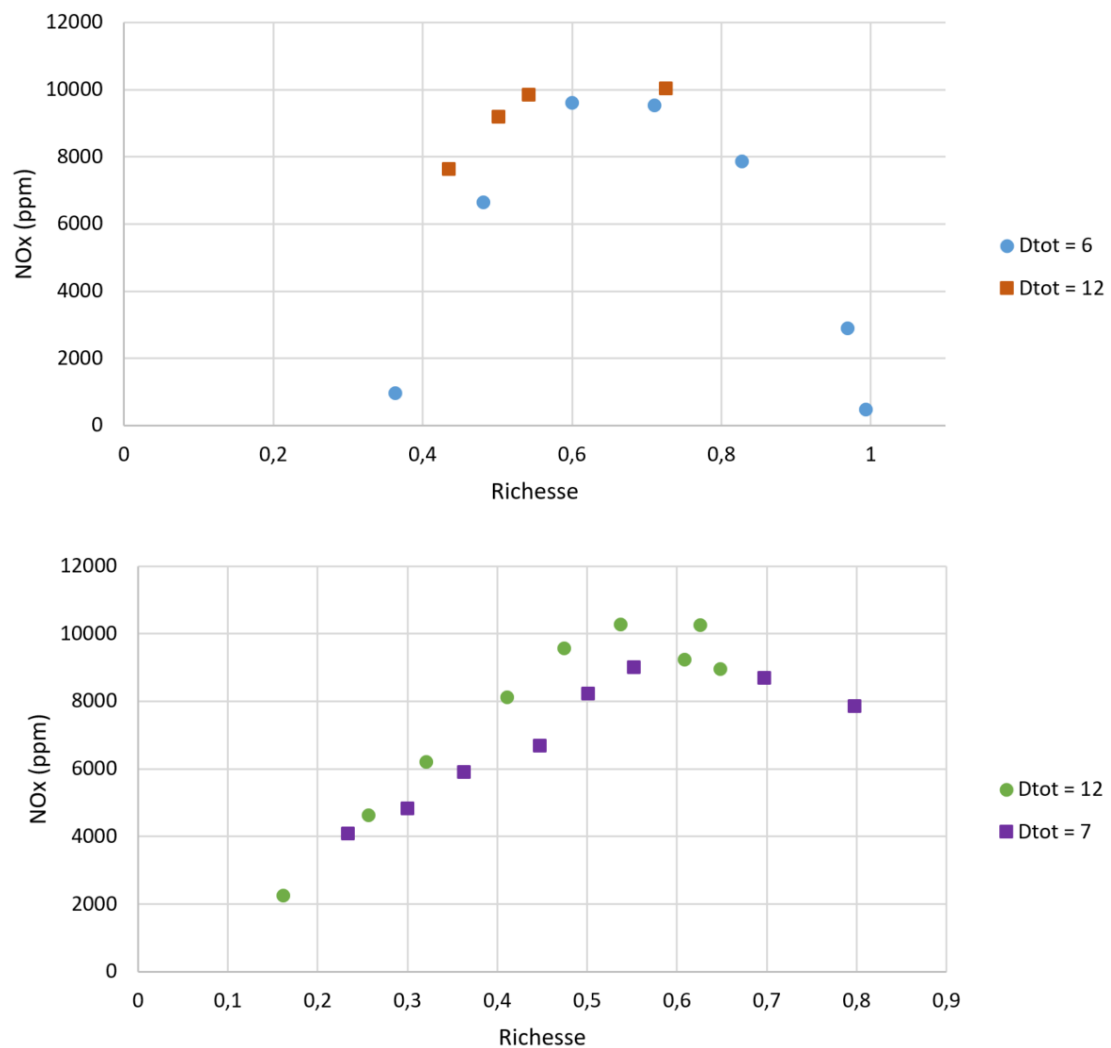


FIGURE 4.18 – Émission de NO<sub>x</sub> en ppm en fonction de la richesse à a) faible swirl et b) fort swirl

d'un facteur 1,3.

La figure 4.19 représente la courbe de la température en fonction de la richesse pour les deux cas de swirl (en a) la courbe à faible swirl et en b) la courbe à fort swirl).

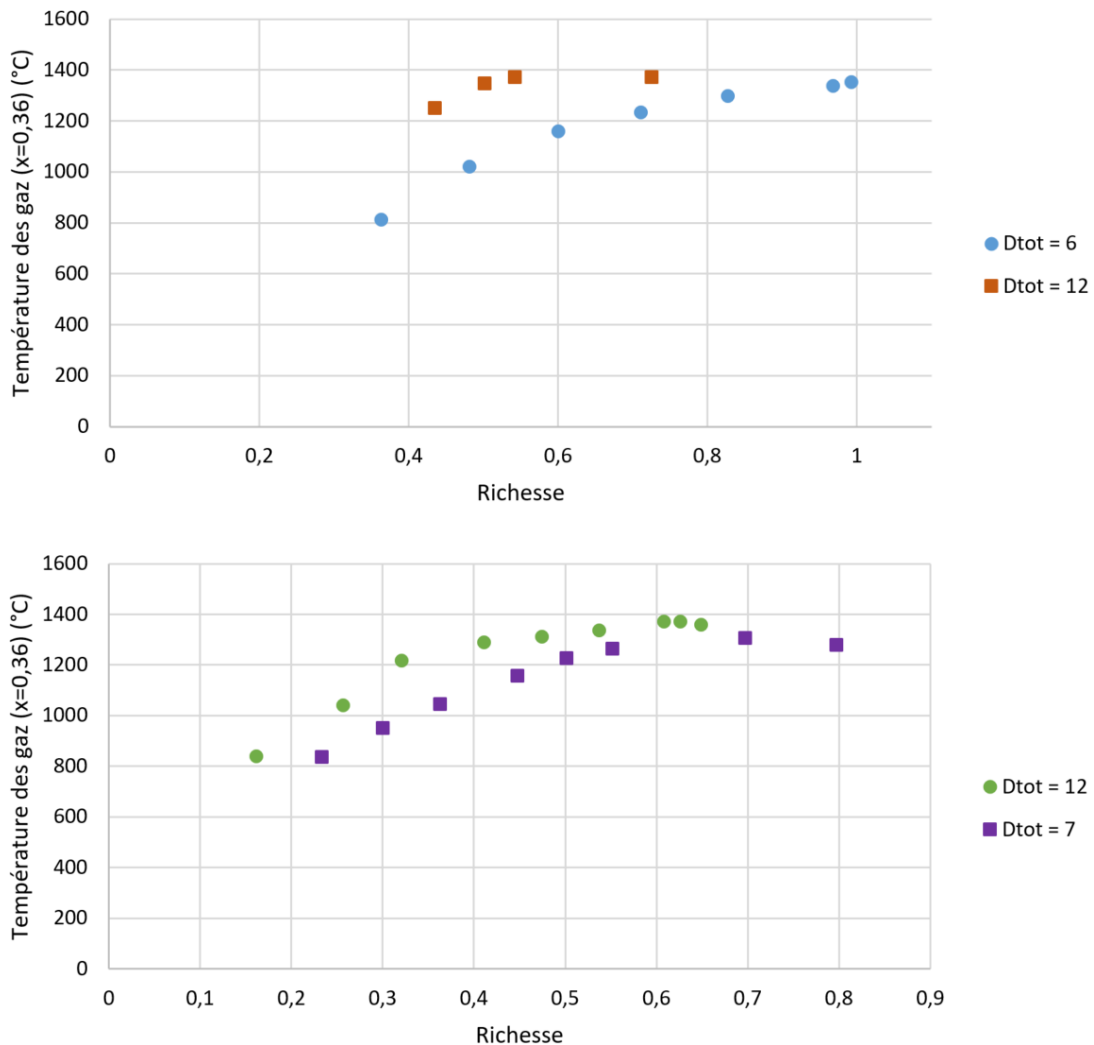


FIGURE 4.19 – Température des gaz de la chambre de combustion en fonction de la richesse à a) faible swirl et b) fort swirl

La température des gaz augmente d'un facteur 1,3 lorsque la puissance est doublée, à l'instar de la production de  $\text{NO}_x$ .

La combustion de davantage de matière dans le volume inchangé de la chambre de combustion conduit le volume de gaz présent dans la chambre à recevoir plus d'énergie issue de la combustion des particules et donc à une augmentation de la température.

Cette augmentation de température permet quant à elle d'expliquer l'augmentation de la concentration en  $\text{NO}_x$ . En effet le doublement du débit de magnésium double la puissance dissipée. Ce qui double le nombre de moles de  $\text{NO}_x$  formés. Toutefois le débit d'air total étant deux fois plus grand également, cela dilue ce nombre de moles, ce qui résulte en une concentration similaire à celle du premier jeu d'expériences. Cela n'est

cependant vrai qu'à température identique puisque la formation de NO<sub>x</sub> thermiques est proportionnellement liée à la température. L'augmentation en température d'un facteur 1,3 engendre donc une augmentation de la concentration de NO<sub>x</sub> d'un facteur 1,3 lorsque la puissance est doublée.

## 4.4 Influence de la granulométrie des particules de magnésium injectées sur les émissions de NO<sub>x</sub>

L'influence de la granulométrie des particules de magnésium injectées est également étudiée. Pour ce faire, quatre granulométries différentes ont été mises en œuvre : la fraction 20-50 μm, la fraction 50-70 μm utilisée pour la majorité des expériences, la fraction 70-100 μm et le mélange commercial non tamisé (d'une granulométrie inférieure à 100 μm). La plus petite fraction et le mélange non tamisé ont fait l'objet de quelques expériences uniquement et une étude plus approfondie a été menée avec la fraction 70-100 μm.

Pour toutes ces expériences, quelle que soit la granulométrie du magnésium injecté, la combustion n'a pas été modifiée car aucune différence notable n'a été remarquée, que ce soit sur l'aspect et la position de la flamme ou sur sa stabilité.

En traçant la courbe des émissions de NO<sub>x</sub> en g kWh<sup>-1</sup> en fonction du débit solide de magnésium injecté pour toutes les granulométries, figure 4.20, il apparaît que quelle que soit la granulométrie utilisée, les résultats obtenus suivent la même courbe en cloche déjà commentée pour la granulométrie 50-70 μm. La granulométrie du magnésium injecté ne semble donc pas avoir d'influence sur les émissions de NO<sub>x</sub>.

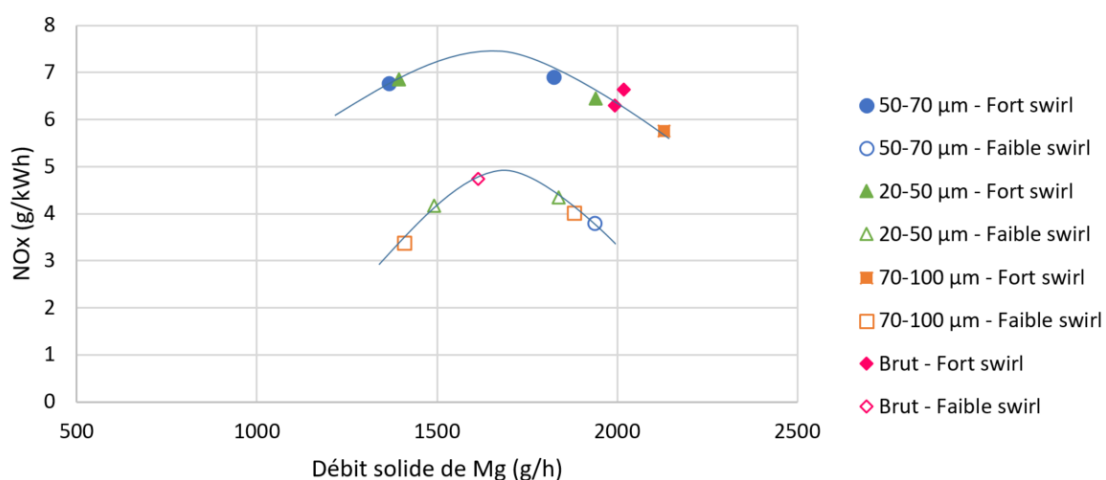


FIGURE 4.20 – Émission de NO<sub>x</sub> en g kWh<sup>-1</sup> en fonction du débit solide de magnésium injecté selon la granulométrie des particules de magnésium

La courbe des émissions de  $\text{NO}_x$  en  $\text{g kWh}^{-1}$  en fonction de la richesse est également tracée pour la fraction granulométrique 70-100  $\mu\text{m}$ . Les deux courbes, figure 4.21, représentent des expériences à fort swirl, avec une dilution à l'azote de 0% dans le premier cas et une dilution de 50% dans le second cas.

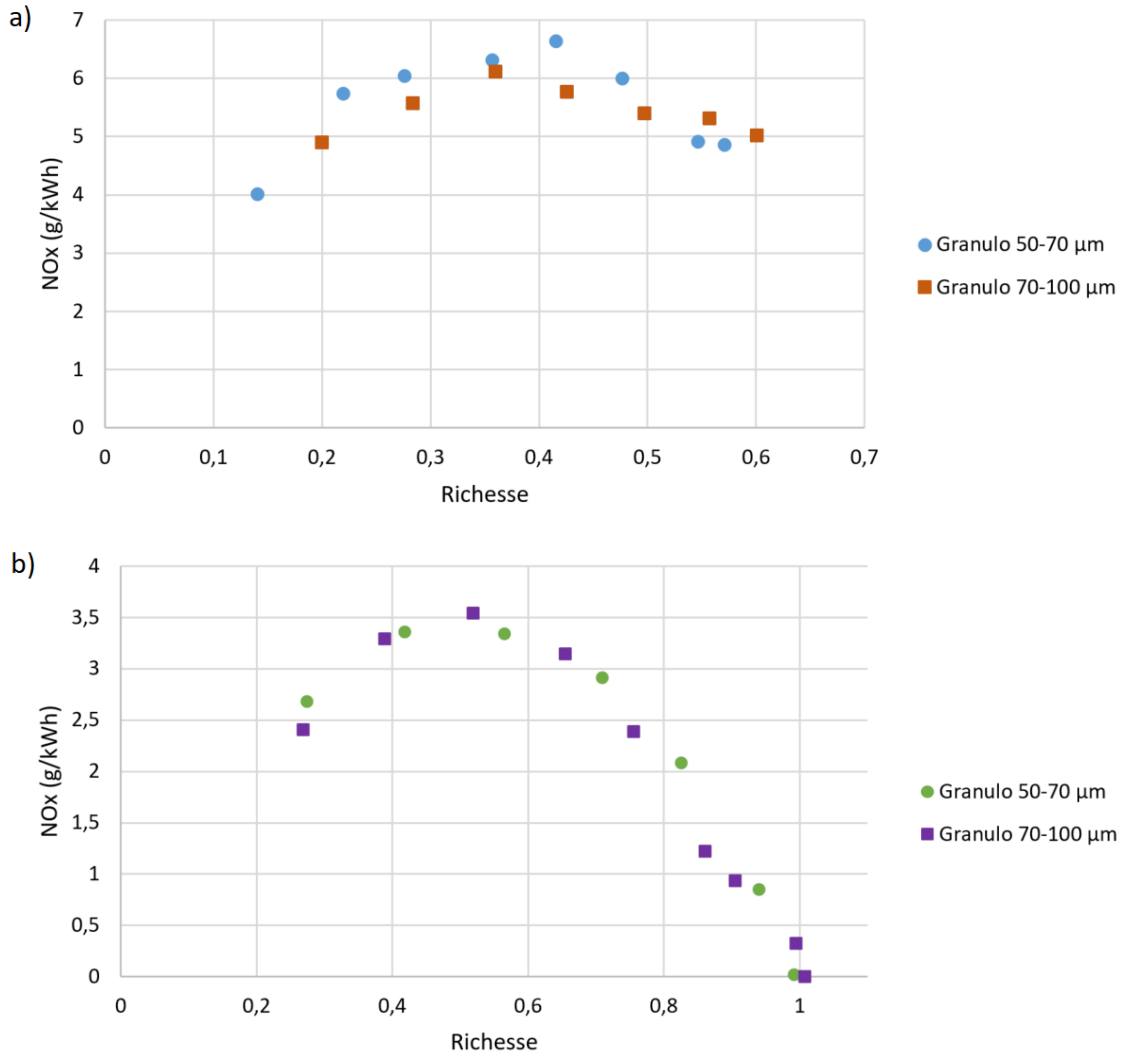


FIGURE 4.21 – Émission de  $\text{NO}_x$  en  $\text{g kWh}^{-1}$  en fonction de la richesse selon la granulométrie des particules de magnésium avec une dilution de a) 0% et b) 50%

La figure 4.22 représente la température des gaz en zone de flamme en fonction de la richesse dans les mêmes configurations.

La granulométrie des particules de magnésium injecté n'a donc effectivement pas d'effet sur la flamme et ne modifie ni la température ni les émissions de  $\text{NO}_x$ . La combustion ayant lieu en phase vapeur, la magnésie se recondense de la même manière quelle que soit la taille initiale des particules de magnésium injectées. Il y a donc la même surface d'échange entre les particules de magnésie chaudes et le gaz donc la température des gaz reste identique ainsi que la concentration en  $\text{NO}_x$  formés.

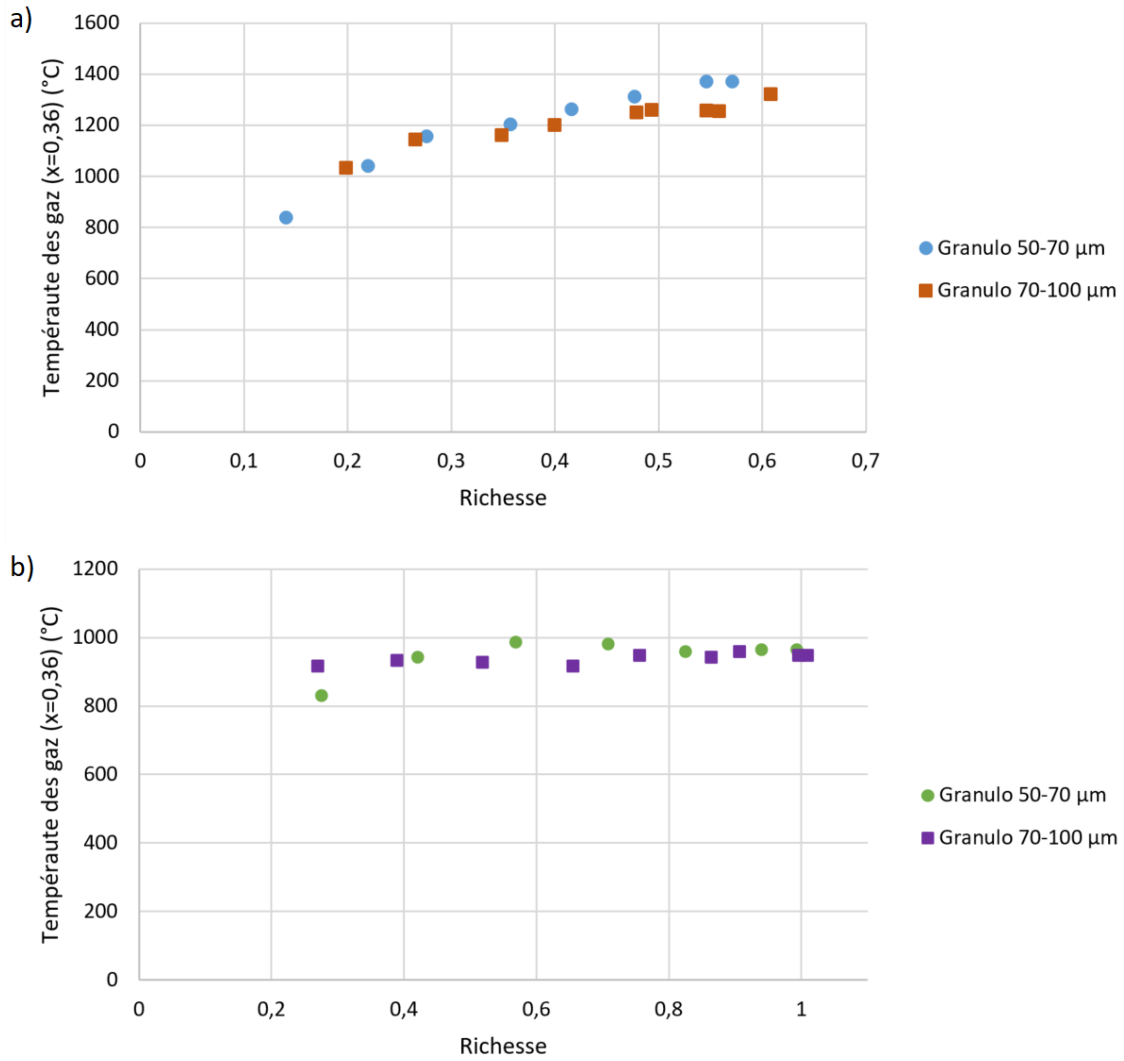


FIGURE 4.22 – Température des gaz de la chambre de combustion en fonction de la richesse selon la granulométrie des particules de magnésium avec une dilution de a) 0% et b) 50%



## 4.5 Conclusion

Les  $\text{NO}_x$  sont les seuls polluants gazeux formés lors de la combustion des métaux. Le but de ce chapitre a donc été de les analyser, de les quantifier et de trouver des solutions afin de réduire leur formation pour que la combustion métallique puisse être une technologie propre. Pour ce faire, une analyse des émissions de  $\text{NO}_x$  dans une flamme de magnésium stabilisée par swirl a été menée. Il est apparu qu'une courbe en forme de cloche est obtenue pour les émissions de  $\text{NO}_x$  en fonction de la richesse de combustion. Un mécanisme de formation de  $\text{NO}_x$  a alors été proposé. Ce mécanisme fait l'hypothèse que les  $\text{NO}_x$  sont produits en phase gazeuse en contact direct avec les particules de magnésie produites lors de la combustion, là où la température est suffisamment élevée pour permettre la formation de  $\text{NO}_x$ . La partie croissante de la courbe résulte de l'augmentation de la surface de contact particules de magnésie/gaz. La réaction d'oxydation du magnésium semble se produire avant la réaction de formation des  $\text{NO}_x$ . La partie décroissante de la courbe s'explique par une diminution de la concentration en oxygène qui devient le facteur limitant de la réaction de formation des  $\text{NO}_x$  puisque la réaction d'oxydation a consommé la quasi-totalité de l'oxygène.

Il est observé qu'un fort swirl génère un peu plus de  $\text{NO}_x$  qu'un faible swirl. Une augmentation de la puissance dissipée génère une augmentation de la concentration en  $\text{NO}_x$ . En revanche, la granulométrie des particules de magnésium injectées n'a pas d'impact sur la formation des  $\text{NO}_x$ . Pour finir, il a été constaté qu'une dilution à l'azote du gaz vecteur engendre une diminution des émissions de  $\text{NO}_x$ , qui est particulièrement importante pour une dilution à 50%.

Toutes ces analyses permettent donc de conclure que si la combustion se fait dans des conditions proches de la stœchiométrie alors il n'y a quasiment plus de  $\text{NO}_x$  formés. Dans ces conditions stœchiométriques, et avec une dilution à l'azote, il n'y a plus aucune émission de  $\text{NO}_x$ . Ces résultats sont donc plus que prometteurs pour le développement de cette technologie comme vecteur d'énergie propre.

# Analyse et piégeage des particules d'oxyde de magnésium

## Sommaire du présent chapitre

---

<b>5.1 Introduction</b>	<b>131</b>
<b>5.2 Analyse macroscopique du piégeage des particules de magnésie dans le pilote</b>	<b>131</b>
5.2.1 Étude de la répétabilité des résultats . . . . .	132
5.2.2 Efficacité du piégeage des cyclones . . . . .	137
5.2.3 Influence de la taille granulométrique du magnésium injecté	138
5.2.4 Influence de la richesse du mélange . . . . .	139
5.2.5 Influence du nombre de swirl . . . . .	140
5.2.6 Influence d'un ajout de vapeur d'eau . . . . .	142
<b>5.3 Caractérisation de l'aérosol émis</b>	<b>144</b>
5.3.1 Méthodologie . . . . .	144
5.3.2 Analyse en masse . . . . .	146
5.3.3 Analyse en nombre . . . . .	148
<b>5.4 Analyse morphologique de la magnésie collectée</b>	<b>156</b>
5.4.1 Analyse par granulométrie laser . . . . .	156
5.4.2 Analyse par microscopie optique . . . . .	160
5.4.3 Analyse par microscopie électronique à balayage . . . . .	162
5.4.4 Analyse par microscopie électronique à transmission . . . . .	170
<b>5.5 Discussion des résultats</b>	<b>179</b>
5.5.1 La magnésie dans tous ses états . . . . .	179
5.5.2 Niveau d'émission de magnésie en g kWh <sup>-1</sup> comparé à des procédés de combustion classique . . . . .	181

5.5.3 Perspectives envisagées pour la réduction des émissions particulaires encore présentes . . . . .	182
<b>5.6 Conclusion</b>	<b>183</b>

---

## 5.1 Introduction

La combustion du magnésium dans l'air a pour équation chimique :



Le produit principal de la réaction est l'oxyde de magnésium, MgO, produit solide sous forme de poudre blanche. Cette poudre est sous forme solide et il est possible de la récupérer. Cependant, ce n'est actuellement pas le cas puisqu'une partie est sous forme de particules fines comme l'a montré Laraqui [108]. Ces particules fines seraient une source de pollution de l'air importante. De plus, l'objectif du projet STELLAR est de concevoir un système fonctionnant en cycle fermé. Il s'agit donc de piéger l'intégralité de la magnésie formée.

Ce chapitre porte sur le piégeage et l'observation de la magnésie afin d'éliminer toute pollution par des particules fines et régénérer la totalité de la magnésie en magnésium réutilisable.

Pour ce faire, la première partie de ce chapitre traitera des bilans massiques des particules de magnésie collectées manuellement dans le système. Pour compléter ces relevés, une caractérisation en nombre de l'aérosol sortant du système sera effectuée. Une caractérisation de la morphologie de la magnésie collectée sera alors réalisée. Finalement, une discussion des résultats sera présentée dans une dernière partie.

## 5.2 Analyse macroscopique du piégeage des particules de magnésie dans le pilote

L'analyse macroscopique présentée dans cette section porte sur la répartition en masse de la magnésie dans l'intégralité du système. Cette partie est donc consacrée à l'étude du piégeage par les différents sous-systèmes du pilote. Ces derniers sont répertoriés sur la figure 5.1. Pour cette étude, des essais d'environ 3 minutes sont réalisés. Cette durée totale pour les expériences a été choisie car elle est nécessaire à la stabilisation des émissions de gaz mesurées par les analyseurs. Il a été montré par Laraqui et al.[8] que la répartition en masse entre les différents sous-systèmes n'est pas impactée significativement par la durée des essais.

Les résultats obtenus et leur répétabilité ont été vérifiés lors d'une première étape de l'étude. Les influences respectives de la granulométrie du magnésium injecté, du swirl, de la richesse de combustion et de l'ajout de vapeur d'eau ont ensuite été étudiées.

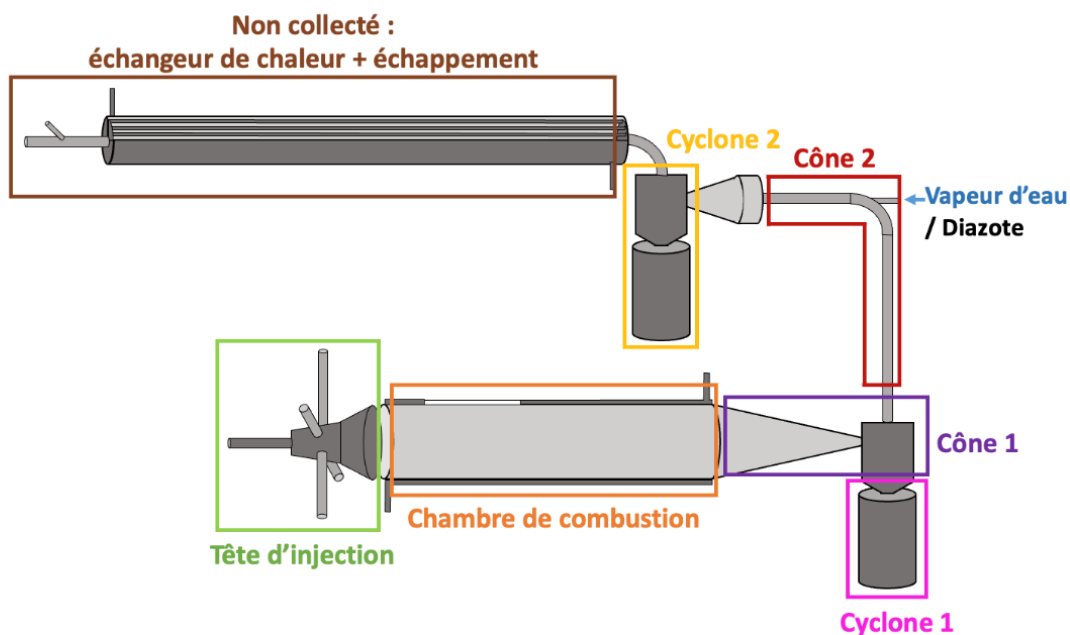


FIGURE 5.1 – Dénomination des sous-systèmes du pilote pour l'étude de la collecte des particules

## 5.2.1 Étude de la répétabilité des résultats

### Méthodologie de mesure

Les oxydes de magnésium MgO, produits lors de la réaction de combustion, entraînent un encrassement des différentes parties du pilote. C'est pourquoi, après refroidissement à la suite d'un essai, la magnésie déposée sur la tête d'injection, la chambre, le cône 1, le cyclone 1, le cône 2 et le cyclone 2 est récoltée scrupuleusement. Les échantillons collectés sont pesés avec une balance KERN 572-37, d'une précision à 0,01 g. L'ensemble de ces étapes est réalisé manuellement.

Connaissant la masse initiale de magnésium injectée, il est possible de déduire la masse de magnésie qui serait théoriquement produite, en faisant l'hypothèse que le taux de conversion du magnésium en magnésie est de 100%.

La différence entre les masses de magnésie collectée et théorique permet de déterminer le pourcentage de particules non récoltées. Chaque sous-système (tête, chambre, cônes, cyclones) peut être caractérisé par un pourcentage de collecte en effectuant le rapport entre la masse de magnésie collectée dans chacun d'entre eux et la masse de magnésie totale théoriquement produite.

Il est important de noter que la collecte de la magnésie dans le pilote s'arrête avant le deuxième échangeur. Cette étude se concentre donc sur tous les éléments du pilote avant échangeur secondaire.

## 5.2. Analyse macroscopique du piégeage des particules de magnésie dans le pilote 133

Les paramètres clés de l'étude sont le swirl (faible ou fort), la richesse (de 0,30 à 0,91), la granulométrie de l'échantillon de Mg (20-50  $\mu\text{m}$ , 50-70  $\mu\text{m}$ , 70-100  $\mu\text{m}$  et le mélange brut) et l'ajout ou non de diazote ou de vapeur d'eau au niveau du second cyclone tel que décrit ci-après. Ils sont répertoriés dans le tableau 5.1.

Au total, 7 jeux de paramètres ont été testés (dénotés de A à G dans le tableau 5.1) et pour chaque jeu de paramètres au moins trois expériences ont été réalisées.

Concernant l'évaluation des masses récoltées et par déduction celles non collectées, les calculs suivants sont effectués pour chaque essai réalisé.

### Débit de magnésium injecté

La masse de magnésium injectée ( $m_{Mg}$ ) est obtenue par soustraction de la masse restante dans le Palas à la fin de l'expérience à la masse initialement introduite. En rapportant cette masse au temps de l'expérience, il est facile d'estimer le débit de solide moyen sur une expérience.

### Masse de magnésie théorique

D'après la réaction chimique en formule 5.1, il est possible d'écrire le bilan de matière suivant :

$$m_{MgO \text{ théorique}} = \frac{m_{Mg}}{M_{Mg}} \cdot M_{MgO} \quad (5.2)$$

Avec  $m_{Mg}$  et  $m_{MgO \text{ théorique}}$  les masses du magnésium et de la magnésie (en g) et  $M_{Mg}$  et  $M_{MgO}$  les masses molaires du magnésium ( $M_{Mg} = 24,305 \text{ g mol}^{-1}$ ) et de la magnésie ( $M_{MgO} = 40,3044 \text{ g mol}^{-1}$ ).

### Masse de magnésie récoltée

La masse de magnésie récoltée correspond à la somme des masses récoltées dans les différents sous-systèmes tels que présentés à la figure 5.1.

### Pourcentage de magnésie non récolté

Le pourcentage de la magnésie non récolté est obtenu avec la formule :

$$\%_{non \text{ récoltée}} = \left( 1 - \left( \frac{m_{MgO \text{ récoltée}}}{m_{MgO \text{ théorique}}} \right) \right) \cdot 100 \quad (5.3)$$

Avec  $\%_{non \text{ récoltée}}$  le pourcentage de magnésie non récoltée (en %);  $m_{MgO \text{ récoltée}}$  la masse de magnésie récoltée (en g) et  $m_{MgO \text{ théorique}}$  la masse de magnésie théorique (en g)

A partir de ces différents calculs, la trame du tableau précédent (tableau 5.1) est reprise plus en détail dans le tableau 5.2. Les pourcentages de collecte dans les différents sous-systèmes sont exposés. La moyenne et l'écart-type des séries de mesures sont

Conditions	Essais	Swirl	Granulométrie	Ajout	Richesse (sans unité)	Débit de magnésium injecté (en g/h)	Masses de magnésie théorique (en g)	Masses de magnésie récoltée (en g)	Pourcentage non récoltée (en %)
A	1				0,63	1574	137,1	122,0	11,0
	2				0,59	1510	165,6	146,6	11,4
	3				0,60	1456	140,8	126,0	10,5
	4	Faible	50-70 $\mu\text{m}$	Sans ajout	0,58	1455	138,7	123,5	11,0
	5				0,55	1516	155,7	137,8	11,5
	6				0,62	1458	133,6	118,5	11,3
	7				0,64	1499	136,0	120,7	11,2
	8				0,58	1589	139,1	123,7	11,1
B	9				0,30	1576	144,5	130,8	9,5
	10	Fort	50-70 $\mu\text{m}$	Sans ajout	0,39	1420	122,3	108,8	11,0
	11				0,37	1394	129,1	112,4	12,9
	12				0,39	1504	127,4	112,9	11,4
C	13				0,47	1220	126,4	108,7	14,1
	14	Faible	50-70 $\mu\text{m}$	Sans ajout	0,49	1218	107,1	96,2	10,2
	15				0,47	1310	117,0	104,4	10,8
D	16				0,86	1783	158,5	137,6	13,2
	17	Faible	50-70 $\mu\text{m}$	Sans ajout	0,91	2114	186,9	168,4	9,9
	18				0,87	2117	190,1	170,5	10,3
E	19	Faible	70-100 $\mu\text{m}$	Sans ajout	0,61	1487	130,8	116,9	10,6
	20				0,65	1542	141,4	127,8	9,6
	21				0,60	1430	122,5	111,0	9,4
F	22	Faible	50-70 $\mu\text{m}$	N <sub>2</sub>	0,64	1351	125,7	112,7	10,4
	23				0,63	1458	129,7	116,2	10,3
G	24				0,56	1469	135,3	122,6	9,4
	25				0,60	1405	130,0	121,5	6,5
	26	Faible	50-70 $\mu\text{m}$	H <sub>2</sub> O	0,51	1422	131,0	123,8	5,5
	27				0,58	1403	129,9	119,8	7,7
	28				0,43	1430	132,4	122,0	7,8

TABLEAU 5.1 – Campagne d'essais réalisée pour la configuration avec deux cyclones

5.2. Analyse macroscopique du piégeage des particules de magnésie dans le pilote 135

Conditions	Essais	Swirl	Granulométrie	Ajout	Fraction de MgO collecté dans les différents sous-systèmes (en %)										
					Tête d'injection	Chambre de combustion	Cône 1	Cyclone 1	Cône 2	Cyclone 2	Non récoltée				
A	Faible	50-70 µm	Sans ajout	1	4,2	34,9	11,0	30,2	2,6	6,2	11,0				
				2	3,6	33,8	10,5	32,3	2,7	5,8	11,4				
				3	4,1	35,5	10,2	31,2	2,6	5,9	10,5				
				4	4,2	34,4	11,1	29,9	2,7	6,8	11,0				
				5	3,6	33,1	10,2	33,0	3,1	5,6	11,5				
				6	4,0	35,8	10,8	29,1	3,1	5,8	11,3				
				7	4,1	36,0	11,0	29,5	3,0	5,1	11,2				
				8	3,6	33,0	10,6	33,4	3,0	5,2	11,1				
				Moyenne :	3,9 %	34,6 %	10,7 %	31,1 %	2,8 %	5,8 %	11,1 %				
				Écart type :	0,3 %	1,2 %	0,4 %	1,7 %	0,2 %	0,5 %	0,3 %				
B	Fort	50-70 µm	Sans ajout	9	1,2	27,9	8,1	43,8	2,7	6,8	9,5				
				10	1,9	24,9	7,9	45,2	2,7	6,4	11,0				
				11	1,7	23,7	8,3	44,4	3,0	6,1	12,9				
				12	1,8	24,8	8,3	45,3	2,6	5,7	11,4				
								Moyenne :	1,6 %	25,3 %	8,2 %	44,7 %	2,7 %	6,3 %	11,2 %
								Écart type :	0,3 %	1,8 %	0,2 %	0,7 %	0,2 %	0,5 %	1,4 %
C	Faible	50-70 µm	Sans ajout	13	4,2	37,4	8,7	26,7	2,0	7,0	14,1				
				14	4,6	37,8	9,0	29,5	2,0	6,9	10,2				
				15	4,4	37,6	8,3	28,9	2,7	7,3	10,8				
								Moyenne :	4,4 %	37,6 %	8,7 %	28,4 %	2,2 %	7,0 %	11,7 %
								Écart type :	0,2 %	0,2 %	0,4 %	1,5 %	0,4 %	0,2 %	2,1 %
				D	Faible	50-70 µm	Sans ajout	16	3,6	36,9	14,1	25,9	3,1	3,2	13,2
17	3,0	36,4	14,6					26,4	5,7	4,2	9,9				
18	2,8	35,2	13,1					30,5	4,1	4,0	10,3				
								Moyenne :	3,1 %	36,2 %	13,9 %	27,6 %	4,3 %	3,8 %	11,2 %
								Écart type :	0,4 %	0,9 %	0,8 %	2,5 %	1,3 %	0,5 %	1,8 %
E	Faible	70-100 µm	Sans ajout					19	3,7	36,5	11,2	28,9	3,3	6,0	10,6
				20	3,5	37,7	11,2	30,3	3,1	4,7	9,6				
								Moyenne :	3,6 %	37,1 %	11,2 %	29,6 %	3,2 %	5,3 %	10,1 %
								Écart type :	0,1 %	0,9 %	0,0 %	1,0 %	0,2 %	0,9 %	0,7 %
				F	Faible	50-70 µm	N <sub>2</sub>	21	4,3	37,0	11,5	26,5	2,6	8,7	9,4
								22	4,5	36,9	11,6	26,0	2,6	8,1	10,4
23	4,1	36,4	11,8					26,2	2,6	8,6	10,3				
								Moyenne :	4,3 %	36,8 %	11,6 %	26,2 %	2,6 %	8,4 %	10,0 %
								Écart type :	0,2 %	0,3 %	0,1 %	0,3 %	0,0 %	0,3 %	0,5 %
G	Faible	50-70 µm	H <sub>2</sub> O					24	3,8	35,2	10,8	27,2	4,0	9,6	9,4
				25	4,0	36,4	10,8	28,0	4,4	9,9	6,5				
				26	4,1	35,7	10,5	28,9	4,5	10,9	5,5				
				27	4,2	36,1	10,5	26,5	3,9	7,7	11,1				
				28	3,9	35,1	11,5	26,5	4,1	11,1	7,8				
								Moyenne :	4,0 %	35,7 %	10,8 %	27,4 %	4,2 %	10,5 %	7,4 %
				Écart type :	0,2 %	0,6 %	0,4 %	1,0 %	0,3 %	0,7 %	1,5 %				

TABLEAU 5.2 – Répartition de la magnésie dans les différents sous-systèmes pour la campagne d'essais avec deux cyclones



utilisés pour une représentation plus visuelle, sous forme de diagramme (figure 5.2 à 5.10)

### Répétabilité des résultats

Pour la première condition (A), 8 expériences ont été réalisées pour s'assurer de la répétabilité des expériences.

Des difficultés expérimentales ont été rencontrées pour reproduire des débits solides parfaitement répétables, pour un réglage de Palas donné. En outre, les valeurs de richesse présentent des variabilités, notamment dues à l'aspiration d'air du Palas qui peut être différente d'un essai à l'autre. À titre d'exemple, pour les premières conditions de test portant sur la répétabilité des résultats, la richesse visée est de 0,6, et la richesse mesurée varie de 0,55 à 0,64 pour les 8 essais réalisés. Ces écarts, même s'ils sont significatifs, restent faibles et l'injection peut être considérée répétable.

La figure 5.2 présente les résultats obtenus pour 8 expériences réalisées dans les mêmes conditions à savoir une richesse de 0,6, à faible swirl et sans ajout de diazote ou de vapeur d'eau. Les fractions de magnésie récoltée dans chaque sous-système pour les 8 expériences réalisées dans les mêmes conditions y sont représentées. En complément, la figure 5.3 présente la fraction de magnésie non collectée dans le système pour les mêmes expériences. Celle-ci est calculée par différence.

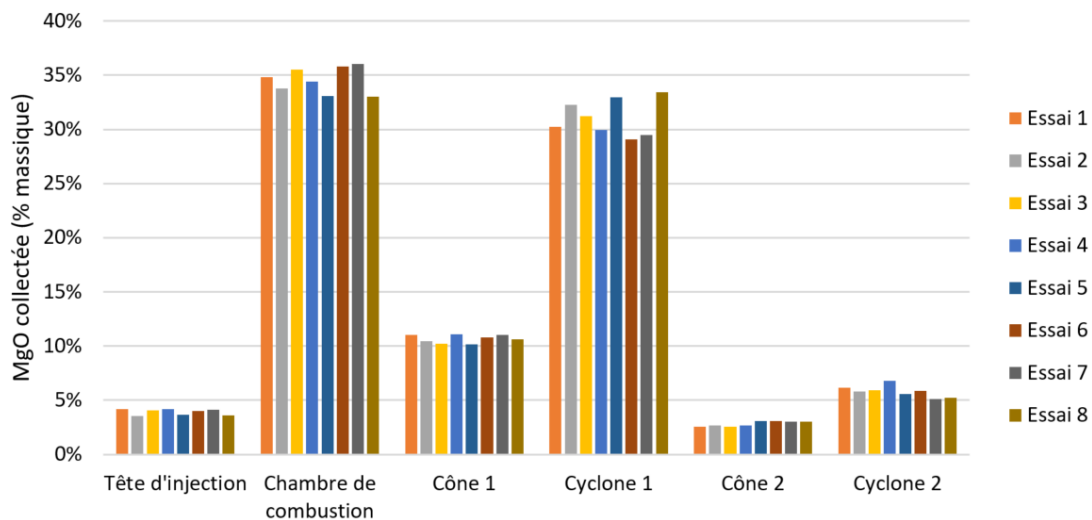


FIGURE 5.2 – Répétabilité des expériences sur la masse de magnésie collectée dans les différents sous-systèmes du pilote de combustion (conditions A)

Il est alors observable que la plus grande variabilité des résultats se trouvent dans la chambre de combustion et dans le cyclone 1, où la majorité des particules sont récoltées. Cependant, la répétabilité reste bonne dans tout le système. Pour la suite des expériences, trois essais seront toujours réalisées puis une moyenne des résultats sera calculée ainsi qu'un écart-type pour représenter l'incertitude des mesures.

## 5.2. Analyse macroscopique du piégeage des particules de magnésie dans le pilote 137

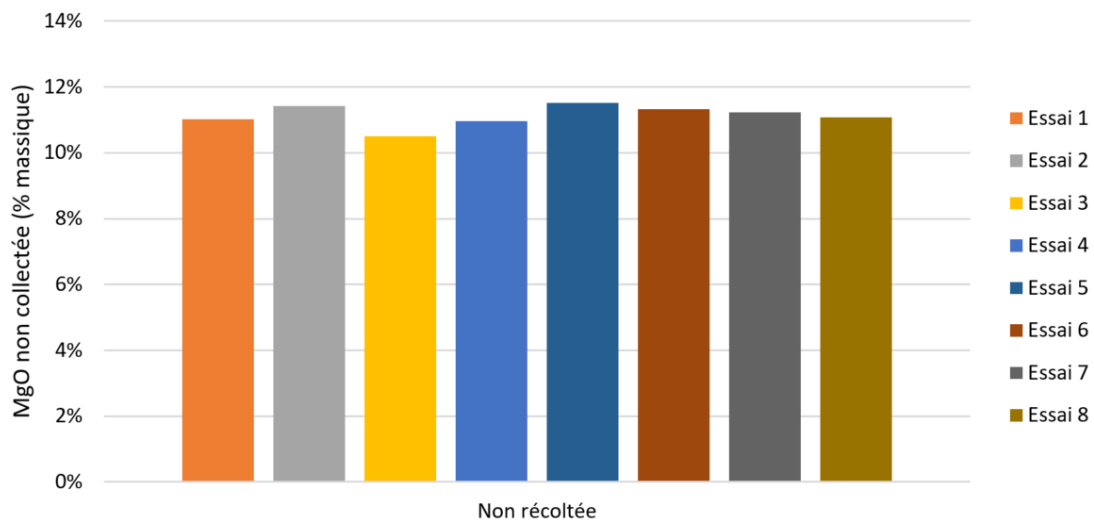


FIGURE 5.3 – Répétabilité des expériences sur la masse de magnésie non collectée dans le système (conditions A)

Cette figure indique les fractions massiques de la magnésie collectée dans chaque élément du système. Il apparaît clairement que la plus importante proportion de magnésie est collectée dans la chambre de combustion et dans le cyclone 1 (35% de la masse pour chacun d'entre eux). La fraction non collectée présentée en figure 5.3 s'élève à environ 11%.

Concernant la répétabilité, celle-ci est plutôt satisfaisante considérant que la collecte manuelle entraîne une variabilité certaine et que les conditions de richesse varient légèrement d'une expérience à l'autre (+/- 10%).

Un échantillon de magnésie collecté lors d'une de ces expériences a été transmis au laboratoire PROMES pour une régénération par carbo-réduction par énergie solaire. L'échantillon de magnésium ainsi obtenu a été retourné au LGRE. Cependant la faible quantité ainsi régénérée ne permet pas des essais à l'échelle du brûleur donc des analyses par thermogravimétrie et par microscopie ont été réalisées avec cet échantillon. Cette étude est présentée en annexe C.

### 5.2.2 Efficacité du piégeage des cyclones

Certaines expériences ont été effectuées avec la présence d'un seul cyclone en sortie de la chambre de combustion. Un second cyclone a été ajouté en cascade à la suite de ces expériences avec un même diamètre de coupure que le premier. La répartition des particules de magnésie selon les deux configurations est alors représentée figure 5.4

Avec une configuration à deux cyclones, 11% de la magnésie n'est pas collectée dans le système. Avec un seul cyclone, 22% de la magnésie ne sont pas collectés.

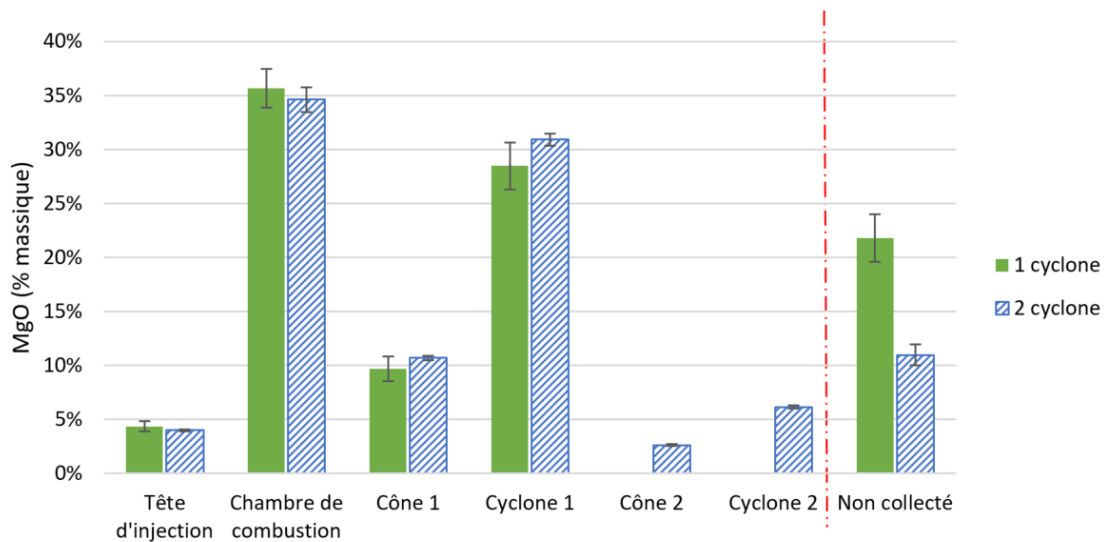


FIGURE 5.4 – Influence de la présence d'un second cyclone sur la masse de magnésie collectée dans les différents sous-systèmes du pilote de combustion

### 5.2.3 Influence de la taille granulométrique du magnésium injecté

En présence d'un seul cyclone, l'influence de la granulométrie a été étudiée, pour quatre gammes granulométriques : 20-50  $\mu\text{m}$ , 50-70  $\mu\text{m}$ , 70-100  $\mu\text{m}$  ainsi qu'un mélange brut des différentes granulométries. La figure 5.5 représente les résultats pour ces différentes gammes granulométriques.

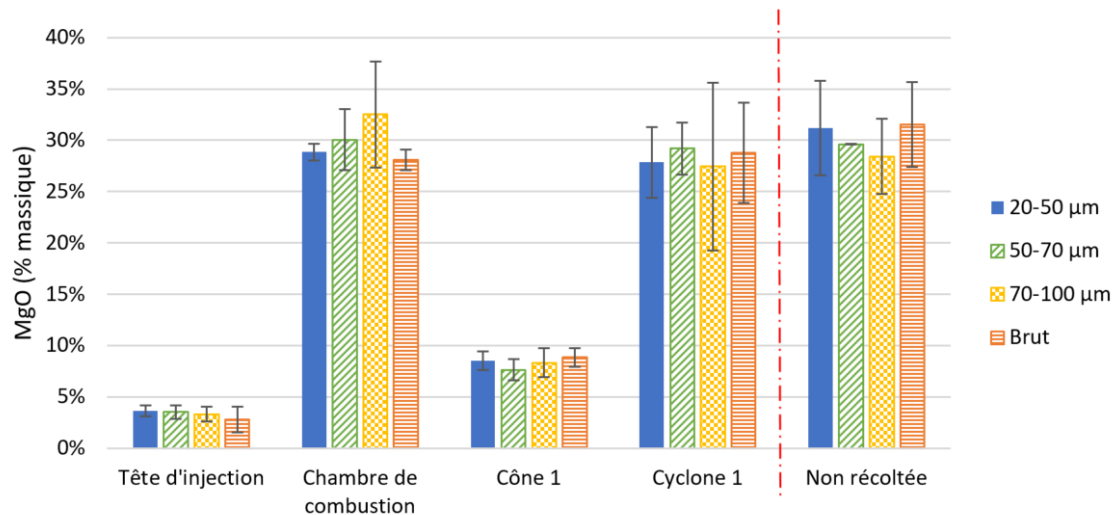


FIGURE 5.5 – Influence de la granulométrie sur la masse de magnésie collectée dans les différents sous-systèmes à une richesse d'environ 0,6 (pilote avec un seul cyclone)

L'influence de la granulométrie des particules de magnésium injectées a également été étudiée dans la configuration avec deux cyclones. Les résultats obtenus avec une granulométrie de magnésium de 50-70  $\mu\text{m}$  sont comparés aux résultats obtenus avec

une granulométrie 70-100  $\mu\text{m}$ . La figure 5.6 présente cette comparaison.

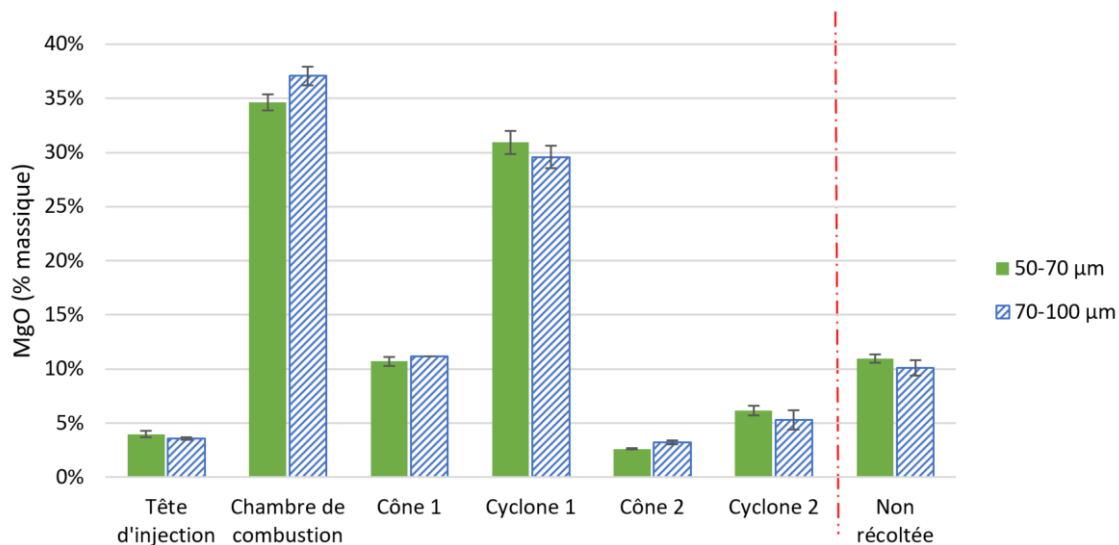


FIGURE 5.6 – Influence de deux granulométries sur la masse de magnésie collectée dans les différents sous-systèmes à une richesse d'environ 0,6 (conditions A et E) (pilote avec deux cyclones)

Il est possible de conclure que la granulométrie n'a pas d'influence significative sur le piégeage des particules.

#### 5.2.4 Influence de la richesse du mélange

La richesse de référence pour la campagne de mesure avec deux cyclones a été choisie à 0,60 pour des raisons de facilité de mise en œuvre des expériences. La valeur de 0,60 (conditions A) est visée pour la richesse mais n'est pas systématiquement atteinte avec précision compte tenu de l'air aspiré dans le Palas qui varie d'une expérience à l'autre. Il faut rappeler que malgré ces écarts, la répartition des masses collectées est répétable (conditions A). Deux autres richesses ont alors été étudiées, respectivement 0,47 (conditions C) et 0,88 (conditions D), afin de couvrir au mieux la gamme possible. La figure 5.7 représente les résultats obtenus pour ces trois richesses.

Comme observé précédemment, la majorité des particules est piégée dans la chambre de combustion et dans le cyclone 1. Le cyclone 2 permet de piéger environ 6% supplémentaires, ce qui n'est pas négligeable. Le pourcentage de magnésie non récoltée est le même, quelle que soit la richesse. Cependant, on peut observer des différences pour les cônes 1 et 2 à savoir que plus la richesse est élevée, plus les cônes 1 et 2 s'encrassent rapidement. À l'inverse, pour le cyclone 2, plus la richesse est élevée et moins il piège de particules. En effet, le pourcentage de piégeage du second cyclone est de 7% pour une richesse égale à 0,47 et seulement de 4% pour une richesse de 0,88.

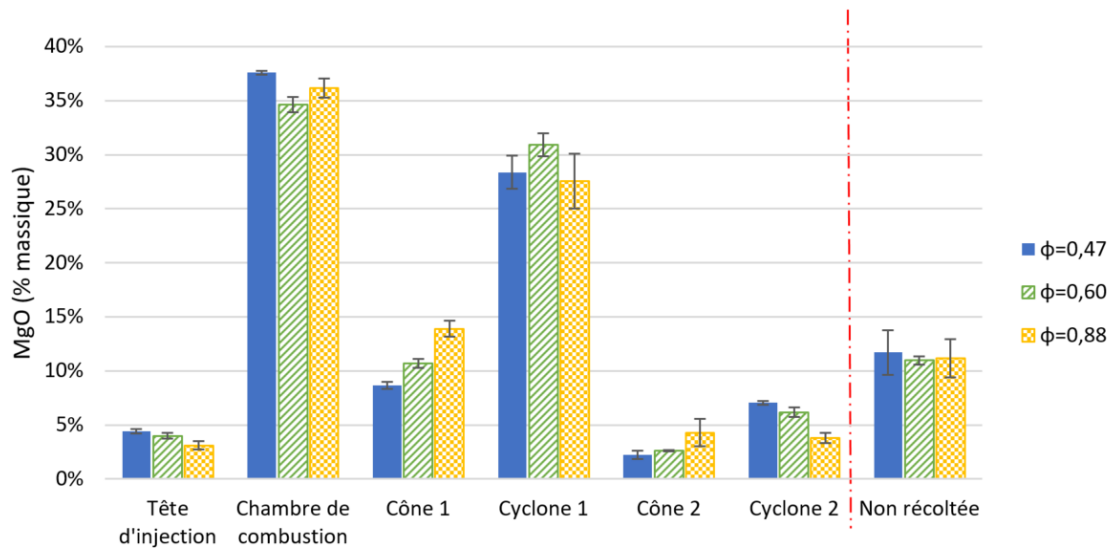


FIGURE 5.7 – Influence de la richesse sur la masse de magnésie collectée dans les différents sous-systèmes du pilote de combustion (conditions A, C et D)

Une masse supérieure de magnésium injectée génère plus de particules de magnésie, qui entreront potentiellement en collision entre elles dans l'aérosol qui s'écoule dans la chambre. Cet effet doit être amplifié dans les cônes où l'aérosol rencontre une restriction de passage des gaz. Dans ces volumes, il est donc plus probable d'avoir des particules se déposant sur les parois, en particulier sur celles du cône 1. Il est difficile de conclure quant à une quelconque influence sur le cyclone 1, étant donné les barres d'erreurs. Cependant, d'après le pourcentage de particules non collectées, il est possible d'émettre l'hypothèse que la richesse ne permet pas une meilleure agglomération des particules. En effet, ce pourcentage reste le même, car les particules non récoltées sont toujours de tailles inférieures au diamètre de coupure des cyclones et ne s'agglomèrent visiblement pas plus, quelle que soit la richesse. Par conséquent, la fraction totale des particules collectées reste la même et la proportion de particules piégées par le cyclone 2 diminue si celle du cône 1 augmente.

### 5.2.5 Influence du nombre de swirl

Travailler à fort swirl a pour conséquence l'augmentation du débit total de gaz. Si la position de réglage du Palas reste la même, le débit de magnésium ne change pas. Modifier le swirl s'accompagne d'une modification du débit total de gaz injecté et conduit par conséquent à modifier également la richesse. Avec deux paramètres variables (swirl et richesse), il est compliqué de tirer des conclusions sur l'influence du swirl. Bien qu'aucune expérience n'ait été réalisée pour une richesse de 0,35 qui est la richesse obtenue pour le fort swirl avec un débit de solide d'environ  $1500 \text{ g h}^{-1}$ , il sera considéré ici que les résultats présentés précédemment restent valables pour cette

## 5.2. Analyse macroscopique du piégeage des particules de magnésie dans le pilote 141

richesse. Ce choix n'est pas aberrant, sachant que l'étude de l'influence de la richesse a été menée en considérant une large gamme. De plus, les essais réalisés sont très reproductibles au vu des barres d'erreur relativement petites. Les résultats obtenus sont donc fiables et exploitables.

La figure 5.8 présente les fractions de magnésie récoltée dans tout le système pour les deux niveaux de swirl.

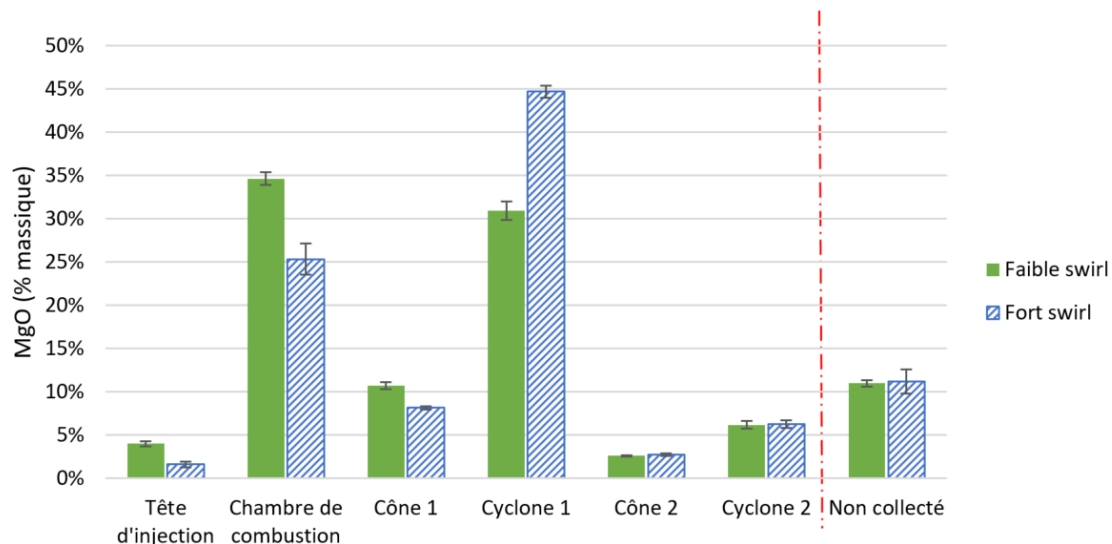


FIGURE 5.8 – Influence du swirl sur la masse de magnésie collectée dans les différents sous-systèmes du pilote de combustion (conditions A et B)

Le pourcentage de piégeage du cyclone 2 est indépendant du swirl et reste à 6%. En revanche, celui de la chambre de combustion diminue à fort swirl, avec 25% contre 35% à faible swirl. A l'inverse, le pourcentage de piégeage dans le cyclone 1 est largement supérieur à fort swirl qu'à faible swirl, 45% contre 31%. Cela peut s'expliquer par l'augmentation de la vitesse du mélange diphasique (gaz, particules) induite par l'augmentation du débit total de gaz avec le fort swirl. Les particules sont projetées davantage sur les parois du cyclone 1 puisque la force centrifuge augmente. Laraqui et al.[8] indiquent que la réduction de la fraction de masse collectée dans la chambre de combustion pour un fort swirl peut s'expliquer par une augmentation de la vitesse moyenne des particules qui réduit le dépôt par sédimentation de magnésie dans la chambre de combustion. Une masse plus importante de magnésie est alors piégée par le cyclone en raison d'une charge massique plus importante qui entre par l'entrée tangentielle.

Ainsi, un fort swirl permet un encrassement moins important dans la chambre de combustion avec un piégeage plus important dans le cyclone 1. La fraction de particules non récoltées reste toutefois inchangée.

### 5.2.6 Influence d'un ajout de vapeur d'eau

Par ailleurs, il a été envisagé que l'ajout de vapeur d'eau dans l'aérosol de particules de magnésie, après la combustion, pourrait induire une meilleure agglomération des particules et par conséquent un meilleur piégeage.

Des travaux préliminaires ont été menés avec injection de vapeur d'eau perpendiculaire et parallèle au flux en amont du premier cyclone. Pour ces tests, la récolte de magnésie dans les différents sous-systèmes n'a pas montré de différence significative avec les essais sans ajout d'eau. Cela peut s'expliquer par la température de gaz élevée, 800 °C, au point d'injection. C'est pourquoi, des essais ont ensuite été réalisés en injectant la vapeur d'eau en amont du cyclone 2, là où la température des gaz est d'environ 200 °C.

Pour s'assurer préalablement qu'il n'y ait aucune modification des espèces chimiques formées, c'est à dire qu'il n'y ait pas formation de  $Mg(OH)_2$ , des calculs d'équilibre avec le logiciel HSC ont été réalisés. Ce logiciel permet de voir quelles espèces peuvent être thermodynamiquement formées. La figure 5.9 donne les différentes espèces thermodynamiquement formées en % molaire en fonction de la température lors de l'ajout de vapeur d'eau dans de la magnésie.

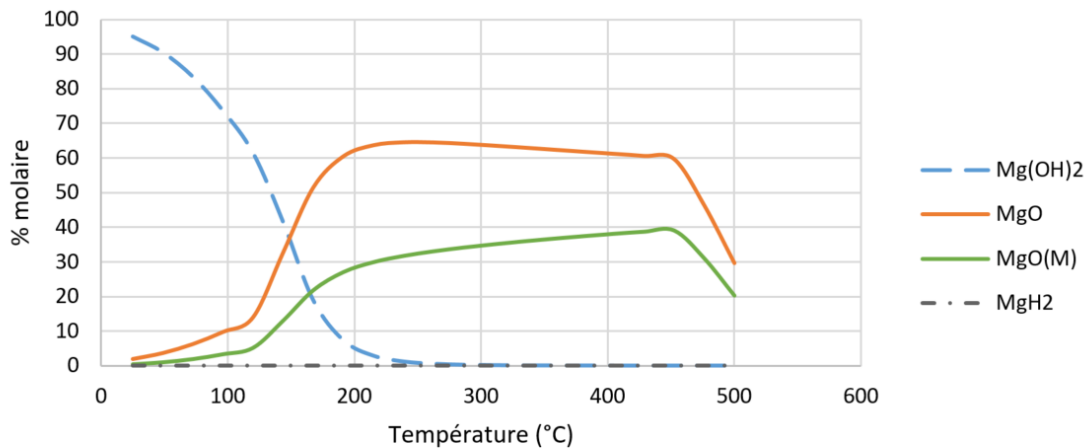


FIGURE 5.9 – Espèces thermodynamiquement formées en % molaire en fonction de la température lors de l'ajout de vapeur d'eau dans de la magnésie

Il est remarqué que la formation de  $Mg(OH)_2$  n'est possible qu'à une température de réaction inférieure à 200 °C. Étant donné les températures de l'ordre de 200 °C dans le cyclone 2, il est admis ici qu'il n'y a pas de formation de  $Mg(OH)_2$  dans le cas présent.

L'influence de la présence d'un aérosol d'eau sur le piégeage de la magnésie dans le cyclone 2 a ainsi été étudiée. Pour ce faire, un débit de  $3,73 \text{ N m}^3 \text{ h}^{-1}$  de vapeur d'eau a été injecté au niveau du cône 2 (grâce au dispositif de génération de vapeur d'eau présenté dans le chapitre 2), légèrement en amont du cyclone 2. Pour les bilans

massiques, il est important de noter que la magnésie provenant du cyclone 2 et du cône 2, a été préalablement séchée à l'étuve, une nuit, pour éviter toute trace d'eau lors de la pesée.

Injecter de la vapeur d'eau dans le flux gazeux conduit à modifier le débit de gaz total qui entre dans le cyclone 2 et par conséquent la vitesse des gaz. Pour bien découpler les deux effets (vitesse du gaz et injection de vapeur d'eau), des expériences ont été menées en substituant l'eau injectée par du diazote à un même débit. Les résultats obtenus pour les expériences avec ajout de diazote et avec ajout de vapeur d'eau en comparaison à ceux des expériences sans ajout sont présentés figure 5.10.

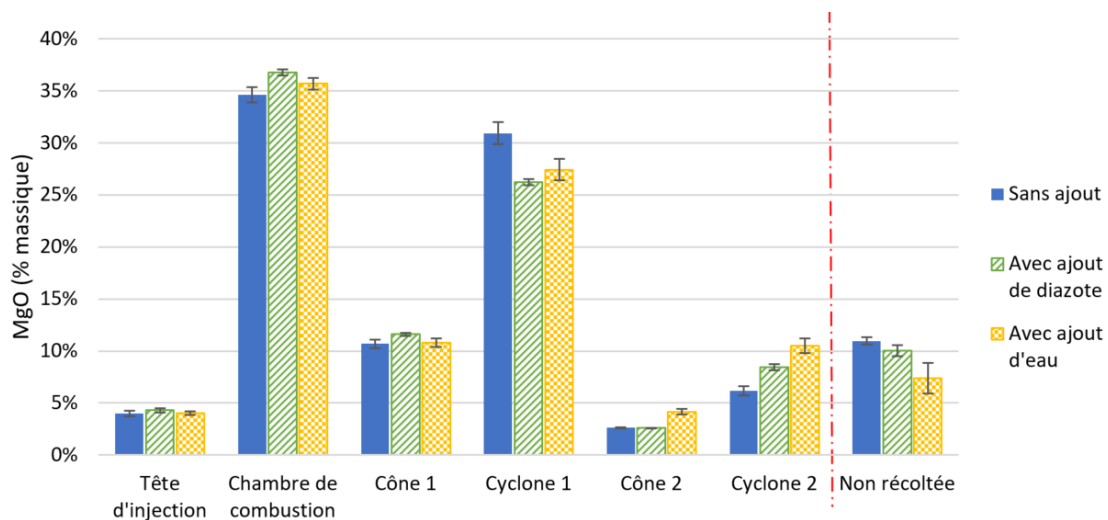


FIGURE 5.10 – Influence de l'ajout de vapeur d'eau sur la masse de magnésie collectée dans les différents sous-systèmes du pilote de combustion (conditions A, F et G)

L'ajout de vapeur d'eau ou de diazote n'a pas d'influence sur le système jusqu'au cyclone 1. L'ajout d'un débit supplémentaire en aval du cyclone 1 a pour conséquence de baisser légèrement l'efficacité de piégeage du cyclone 1 (respectivement 27% et 26% contre 31% sans ajout). Cela est dû aux modifications de pression et d'écoulement que va induire un débit gazeux supplémentaire sur l'amont du système.

Le pourcentage non collecté diminue avec l'ajout de vapeur d'eau. Le cyclone 2 permet 11% de collecte contre 9% et 6% pour respectivement avec un ajout de diazote et sans ajout. Le piégeage de la magnésie dans le cyclone 2 est impacté positivement par l'ajout de vapeur d'eau. C'est également le cas, dans une moindre mesure, pour le cône 2.

Les expériences réalisées avec le diazote appuient le fait que l'eau est à l'origine d'une meilleure agglomération des particules. Effectivement, le pourcentage total de récolte pour les expériences menées avec l'air et l'azote est identique considérant les barres d'erreur. Il atteint environ 89% dans ces deux conditions. Avec l'ajout de vapeur d'eau injectée aux alentours des 200°C en entrée du cône 2, cette valeur est portée à



93% soit un gain de 4% supplémentaire.

## 5.3 Caractérisation de l'aérosol émis

### 5.3.1 Méthodologie

Comme démontré dans la partie précédente, au maximum 93% des particules de magnésie ont pu être piégées pour la configuration comportant deux cyclones et une injection de vapeur d'eau. Dans l'optique de tendre vers le piégeage total des particules de magnésie, le système doit être complété par un dispositif de piégeage additionnel qu'il convient de définir. C'est pourquoi un ELPI est utilisé. Grâce à cet instrument, la distribution en taille des particules, non collectées actuellement, sera connue et une stratégie de filtration complémentaire aux cyclones pourra être envisagée.

Les photos de la figure 5.11 ont été prises après démontage de l'ELPI pour un essai réalisé avec deux diluteurs. Elles montrent le dépôt de magnésie sur chaque plateau. Celles-ci sont particulièrement informatives quant à la quantité de magnésie produite et sa répartition sur les différents plateaux.

Pour la caractérisation de l'aérosol émis, deux types d'analyse ont été effectuées.

D'une part, une analyse en masse a été établie. A partir des résultats de l'ELPI, il est possible de connaître le débit massique des particules au point de mesure et donc d'estimer la masse d'aérosol de magnésie non collectée à la position de mesure. Ces résultats peuvent être comparés à ceux obtenus avec l'analyse macroscopique.

D'autre part, une analyse en nombre a été entreprise pour déterminer le profil et les plateaux caractéristiques des particules en suspension. Des tests préalables ont été réalisés pour attester de la fiabilité de l'appareil et de la méthodologie retenue pour l'analyse. Ainsi répétabilité et influence de la position du point de piquage pour les mesures de l'ELPI ont été étudiées. Par ailleurs, l'influence des paramètres précédemment évoqués a été analysée, c'est-à-dire la granulométrie, le swirl, la richesse et l'ajout de vapeur d'eau. Les paramètres influant sur la taille des particules de magnésie qui s'échappent du système pourront ainsi être mieux compris et le piégeage pourra être mieux appréhendé.

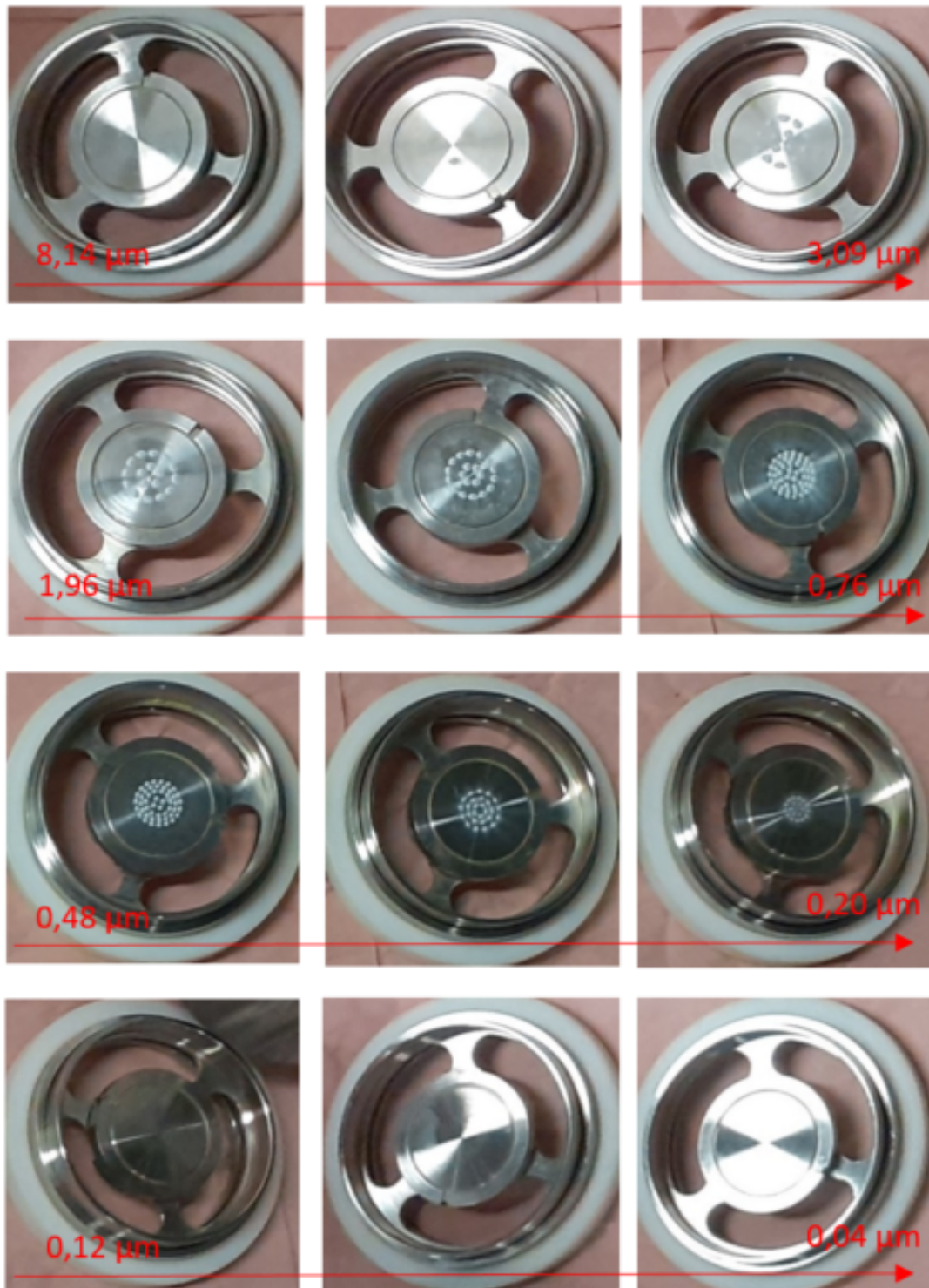


FIGURE 5.11 – Photos des plateaux de l'ELPI après expérience réalisée avec un facteur de dilution x80 de l'aérosol (conditions A)

### 5.3.2 Analyse en masse

Les diagrammes présentés en figure 5.12 illustrent, pour les différents paramètres testés, le pourcentage de magnésie non collectée selon le calcul du bilan de masse expliqué précédemment (équation 5.3) ou selon la concentration de particules mesurée par l'ELPI.

Le pourcentage de magnésie non collectée, calculé à partir des données de l'ELPI, est déterminé comme suit :

$$\%_{non\ récoltée, ELPI} = \left( \frac{\dot{m}_{ELPI} \cdot D_{gaz} \cdot t}{m_{MgO\ théorique}} \right) \cdot 100 \quad (5.4)$$

Avec  $\%_{non\ récoltée, ELPI}$  le pourcentage de magnésie non récoltée obtenu avec l'ELPI (en %);  $m_{MgO\ théorique}$  la masse de magnésie théorique (en g);  $\dot{m}_{ELPI}$  la concentration totale de magnésie mesurée par l'ELPI (en  $g\ m^{-3}$ );  $D_{gaz}$  le débit total de gaz en sortie du cyclone 2 en prenant en compte la consommation de dioxygène (en  $m^3\ s^{-1}$ ) et  $t$  la durée de l'expérience (en s)

Cette relation est valable ici puisqu'il n'y a qu'une espèce étudiée, la magnésie et sa densité est connue et fixée à 1.2.

Ainsi, sur la figure 5.12 le diagramme a) présente les résultats obtenus pour les différentes valeurs de granulométrie, tandis que le b) présente les résultats obtenus pour les deux niveaux de swirl, le c) pour les différentes richesses et le d) pour les essais avec ajout de vapeur d'eau.

D'après les barres d'erreur, les valeurs calculées à partir des mesures effectuées avec l'ELPI sont moins précises que celles issues du bilan de masse.

La figure 5.12.a montre que les pourcentages sont similaires quelle que soit la méthode de caractérisation. De plus, les mesures avec l'ELPI confortent les résultats précédemment obtenus qui montrent que la granulométrie du magnésium injecté n'a pas d'influence sur le piégeage de la magnésie dans le système.

La figure 5.12.b montre qu'une différence apparaît pour les expériences réalisées à fort swirl entre le bilan massique et les résultats donnés par l'ELPI. En revanche, les résultats pour le faible swirl correspondent bien.

Pour ce qui est de la figure 5.12.c, les deux méthodes de mesures se rejoignent et dans les deux cas aucune influence de la richesse n'est observée.

Les résultats de l'influence de la granulométrie et de la richesse valident le calcul du pourcentage non collecté à partir des données d'acquisition de l'ELPI, d'autant plus

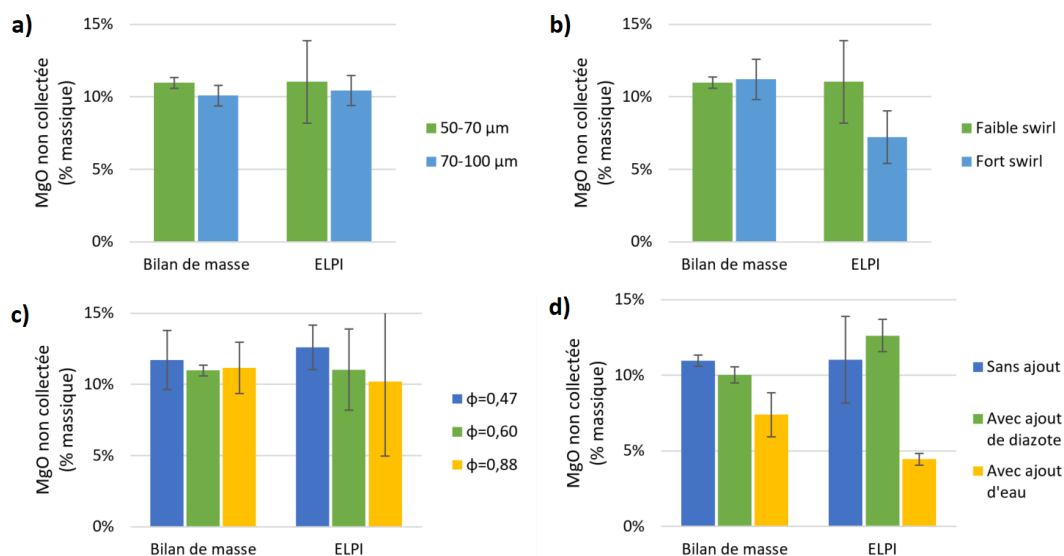


FIGURE 5.12 – Diagrammes présentant les pourcentages de magnésium non collectée selon le bilan de masse d’une part et de la mesure avec l’ELPI d’autre part

qu’il a été démontré antérieurement que ces deux paramètres n’ont pas d’influence sur le piégeage.

Finalement, la figure 5.12.d rend compte à nouveau de différences suivant les conditions expérimentales testées. Les résultats obtenus à partir des expériences sans ajout et avec ajout de diazote sont en bon accord. Cependant une forte diminution à la fraction de magnésium collectée est observée pour les résultats de l’ELPI obtenus à partir des expériences avec ajout de vapeur d’eau. Cette différence provient probablement des diluteurs qui influent sur la mesure. En effet, pour les expériences réalisées en présence de vapeur d’eau les particules s’agglomèrent davantage et les agglomérats de magnésium deviennent par conséquent de plus grande taille. Ces agglomérats peuvent donc être piégés dans les diluteurs. Les diluteurs altèrent en effet les résultats pour les particules de diamètre supérieur à 1 μm. La masse mesurée par l’ELPI pourrait ainsi être sous-estimée.

### 5.3.3 Analyse en nombre

Une analyse en nombre de l'aérosol à partir des mesures de l'ELPI a également été réalisée pour les différents paramètres de l'étude.

#### Répétabilité des résultats

La Figure 5.13 donne les distributions de tailles en nombre pour les 8 essais de répétabilité (conditions A) avec les conditions expérimentales suivantes : faible swirl, granulométrie 50-70  $\mu\text{m}$  richesse d'environ 0,6, sans ajout, avec le prélèvement de l'aérosol pour l'ELPI positionné en aval du cyclone 2. De plus, le tableau 5.3 montre le total en nombre et en masse des  $PM_{2,5}$  impactées sur l'ELPI ainsi que les différentes fractions.

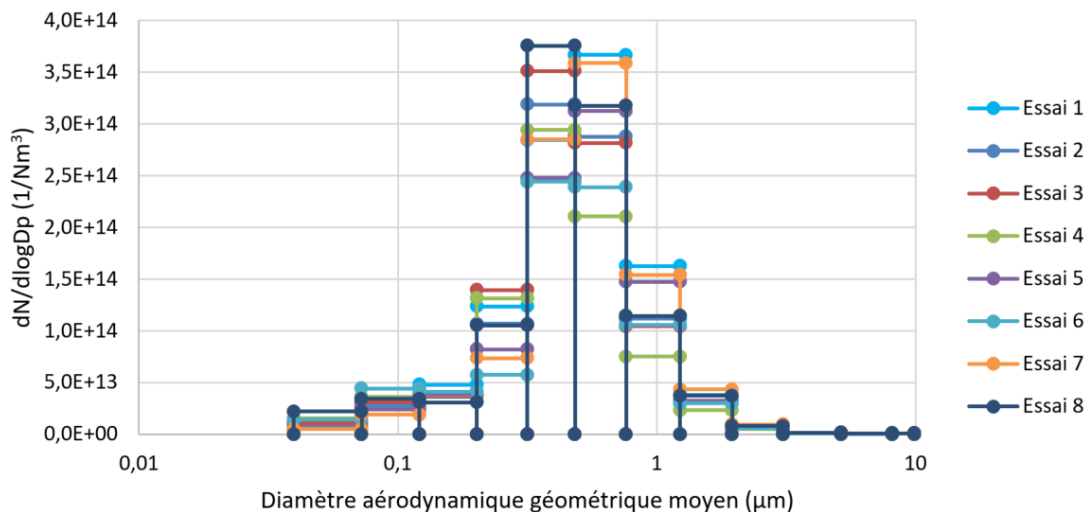


FIGURE 5.13 – Diagramme représentant la distribution en nombre des particules mesurées par l'ELPI - Répétabilité (conditions A)

	$PM_{2,5}$	$\%PM_{1-1,5}$	$\%PM_{0,1-1}$	$\%PM_{0,1}$
en nombre (p/Nm <sup>3</sup> )	$1,9 \cdot 10^{14} \pm 0,2 \cdot 10^{14}$	$0,8\% \pm 0,2\%$	$89,3\% \pm 2,5\%$	$9,9\% \pm 2,6\%$
en masse (mg/Nm <sup>3</sup> )	$2,5 \cdot 10^4 \pm 0,4 \cdot 10^4$	$36,4\% \pm 4,0\%$	$63,6\% \pm 4,0\%$	$0,03\% \pm 0,01\%$

TABLEAU 5.3 – Valeurs en nombre et en masse des  $PM_{2,5}$

Cette figure rend compte de la répétabilité des essais. Les profils sont tous de la même forme. Les plateaux 5 et 6, qui collectent les particules de tailles comprises entre

320 nm et 760 nm, représentent le plus grand nombre de particules non retenues dans le système. Les résultats de l'ELPI démontrent ainsi que la majorité des particules analysées, soit 90%, correspondent à des particules ultrafines  $PM_{0,1-1}$ . Cette fraction correspond également à 64% en masse. Même si des écarts de niveaux absolus sont observés, la répétabilité est très satisfaisante. Des écarts beaucoup plus grands entre essais sont par exemple obtenus pour la caractérisation des aérosols émis par la combustion de biomasses [121, 122].

De plus, les plateaux impactant des particules de plus de 3  $\mu\text{m}$ , sont presque vides. La présence des diluteurs altèrent possiblement les résultats dans cette gamme granulométrique de par leur diamètre de coupure. Cependant, pour les conditions expérimentales représentées ici, les bilans en masse obtenus à partir des résultats de l'ELPI sont identiques aux bilans réalisés par récolte manuelle. Sachant que les particules les plus grandes sont également les plus lourdes, elles influent beaucoup sur les bilans massiques. Donc, comme les bilans massiques provenant de la récolte et des résultats de l'ELPI sont identiques, il est possible de conclure que l'absence de particules sur ces plateaux résulte du piégeage efficace de ces particules de magnésie micrométriques par les cyclones dont le diamètre de coupure est de l'ordre du micromètre.

### Influence de la position du point de prélèvement de l'aérosol

Le prélèvement de l'aérosol pour l'ELPI a été positionné sur deux piquages du pilote, l'un en aval du premier cyclone et l'autre en aval du second cyclone. Ces expériences permettent, d'une part, de vérifier la cohérence des données recueillies par l'appareil car l'ELPI doit en effet recevoir plus de particules en aval du cyclone 1 qu'en aval du cyclone 2. D'autre part, elles permettent de voir comment la distribution en taille évolue suivant la position du piquage dans le système.

Le diagramme représenté figure 5.14 montre le profil de distribution des particules pour ces deux positions de prélèvement pour l'ELPI. Le tableau 5.4 montre le total en nombre et en masse des  $PM_{2,5}$  impactées sur l'ELPI ainsi que les différentes fractions pour les deux positions de piquage.

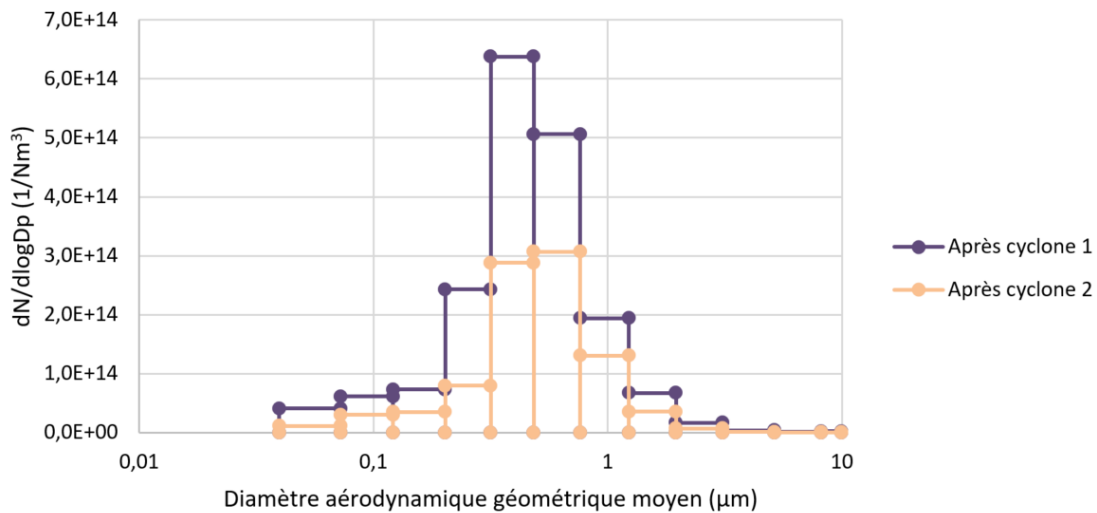


FIGURE 5.14 – Diagramme de la distribution en nombre pour deux positions de l'ELPI, en aval du cyclone 1 ou en aval du cyclone 2 (condition A)

		$PM_{2,5}$	% $PM_{1-1,5}$	% $PM_{0,1-1}$	% $PM_{0,1}$
en nombre (p/Nm <sup>3</sup> )	Cyclone 2	$1,8 \cdot 10^{14} \pm 0,2 \cdot 10^{14}$	0,8%±0,2%	89,3%±2,5%	9,9%±2,6%
	Cyclone 1	$3,6 \cdot 10^{14} \pm 0,6 \cdot 10^{14}$	1,2%±0,2%	88,1%±4,2%	10,7%±4,3%
en masse (mg/Nm <sup>3</sup> )	Cyclone 2	$2,5 \cdot 10^4 \pm 0,4 \cdot 10^4$	36,4%±4,0%	63,6%±4,0%	0,03%±0,01%
	Cyclone 1	$5,0 \cdot 10^4 \pm 0,6 \cdot 10^4$	45,8%±3,4%	54,2%±3,4%	0,03%±0,01%

TABLEAU 5.4 – Valeurs en nombre et en masse des  $PM_{2,5}$

Le profil reste le même à l'aval des cyclones 1 et 2 avec un maximum de particules collectées entre 320 et 760 nm.

L'ELPI mesure une concentration deux fois plus élevée de particules en aval du

cyclone 1 qu'en aval du cyclone 2.

### Influence de la taille granulométrique du magnésium injecté

La figure 5.15 montre la distribution en taille mesurée par l'ELPI en sortie du cyclone 2 pour les granulométries 50-70  $\mu\text{m}$  et 70-100  $\mu\text{m}$ . Le tableau 5.5 montre le total en nombre et en masse des  $PM_{2,5}$  impactées sur l'ELPI ainsi que les différentes fractions pour les deux granulométries de magnésium.

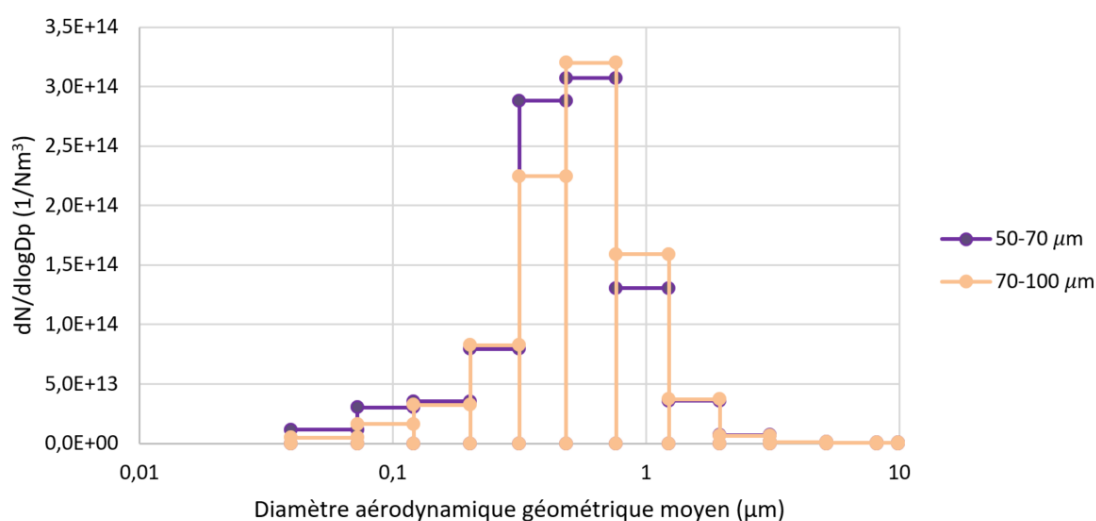


FIGURE 5.15 – Diagramme de la distribution en nombre, mesurée par l'ELPI, pour deux granulométries (50-70  $\mu\text{m}$  et 70-100  $\mu\text{m}$ ) (conditions A et E)

		$PM_{2,5}$	$\%PM_{1-1,5}$	$\%PM_{0,1-1}$	$\%PM_{0,1}$
en nombre (p/Nm <sup>3</sup> )	50-70 $\mu\text{m}$	$1,8 \cdot 10^{14} \pm 0,2 \cdot 10^{14}$	0,8% $\pm$ 0,2%	89,3% $\pm$ 2,5%	9,9% $\pm$ 2,6%
	70-100 $\mu\text{m}$	$1,8 \cdot 10^{14} \pm 0,2 \cdot 10^{14}$	0,9% $\pm$ 0,1%	92,1% $\pm$ 2,0%	7,0% $\pm$ 2,0%
en masse (mg/Nm <sup>3</sup> )	50-70 $\mu\text{m}$	$2,5 \cdot 10^4 \pm 0,4 \cdot 10^4$	36,4% $\pm$ 4,0%	63,6% $\pm$ 4,0%	0,03% $\pm$ 0,01%
	70-100 $\mu\text{m}$	$2,6 \cdot 10^4 \pm 0,3 \cdot 10^4$	33,2% $\pm$ 0,8%	66,8% $\pm$ 0,8%	0,02% $\pm$ 0,01%

TABLEAU 5.5 – Valeurs en nombre et en masse des  $PM_{2,5}$

Au vu des incertitudes présentées précédemment, il semble que la distribution en taille des particules ne soit pas impactée par la granulométrie du magnésium injecté. Le nombre total des  $PM_{2,5}$  est identique pour les deux granulométries. Ce résultat est bien en accord avec les résultats des bilans massiques obtenus suite à la collecte. La granulométrie du magnésium injecté n'a pas d'impact sur celle des particules de magnésie formées. En effet, étant donné que la combustion du magnésium a lieu en phase gaz après vaporisation du magnésium, lorsque la magnésie se recondense, elle le fait toujours de manière identique à partir de la phase vapeur de la magnésie. Il paraît



donc logique que la granulométrie du magnésium n'ait pas d'impact significatif sur l'aérosol de magnésie formée.

### Influence du nombre de swirl

Le diagramme figure 5.16 donne l'évolution de la distribution en taille mesurée par l'ELPI en fonction du swirl. Le tableau 5.6 montre le total en nombre et en masse des  $PM_{2,5}$  impactées sur l'ELPI ainsi que les différentes fractions pour les deux niveaux de swirl.

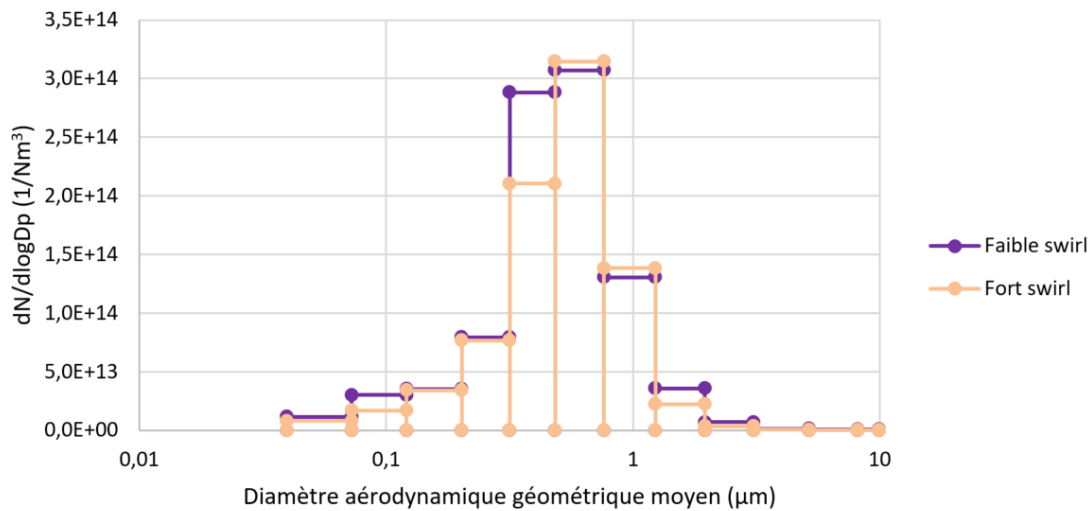


FIGURE 5.16 – Diagramme de la distribution en nombre, mesurée par l'ELPI, pour faible et fort swirl (conditions A et B)

		$PM_{2,5}$	$\%PM_{1-1,5}$	$\%PM_{0,1-1}$	$\%PM_{0,1}$
en nombre (p/Nm <sup>3</sup> )	Faible swirl	$1,8 \cdot 10^{14} \pm 0,2 \cdot 10^{14}$	0,8%±0,2%	89,3%±2,5%	9,9%±2,6%
	Fort swirl	$1,6 \cdot 10^{14} \pm 0,4 \cdot 10^{14}$	0,5%±0,1%	91,3%±0,9%	8,2%±0,9%
en masse (mg/Nm <sup>3</sup> )	Faible swirl	$2,5 \cdot 10^4 \pm 0,4 \cdot 10^4$	36,4%±4,0%	63,6%±4,0%	0,03%±0,01%
	Fort swirl	$1,1 \cdot 10^4 \pm 0,2 \cdot 10^4$	25,6%±1,6%	74,4%±1,6%	0,03%±0,01%

TABEAU 5.6 – Valeurs en nombre et en masse des  $PM_{2,5}$

En accord avec les incertitudes observées, le nombre de swirl ne semble pas avoir d'effet sur la distribution en taille des particules de magnésie qui s'échappent du système.

### Influence de la richesse de combustion

La magnésie, en sortie du second cyclone, a également été analysée pour des essais à différentes richesses. Le diagramme sur la figure 5.17, présente les résultats obtenus. Le tableau 5.7 montre le total en nombre et en masse des  $PM_{2,5}$  impactées sur l'ELPI ainsi que les différentes fractions pour les trois richesses présentées.

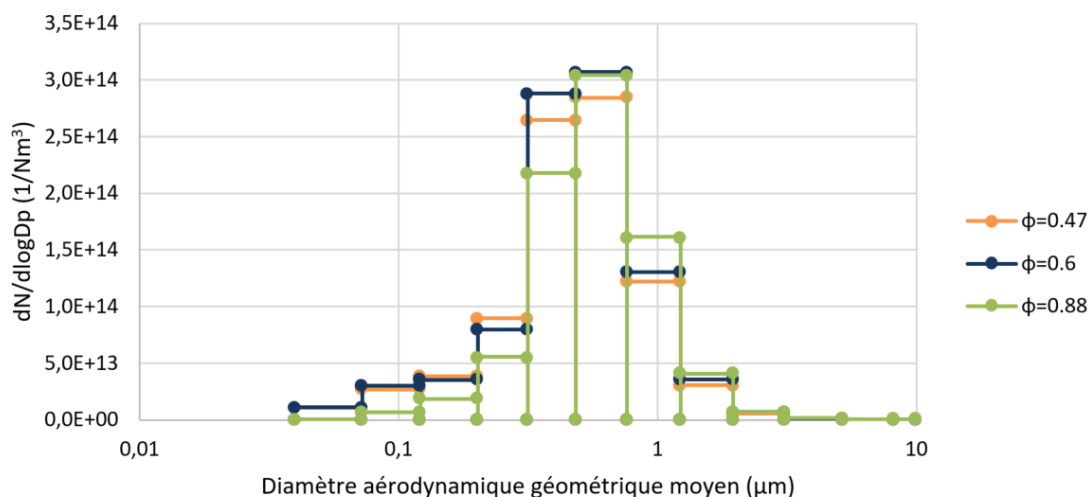


FIGURE 5.17 – Diagramme de la distribution en nombre, mesurée par l'ELPI, pour différentes valeurs de richesse (conditions A, C et D)

		$PM_{2,5}$	$\%PM_{1-1,5}$	$\%PM_{0,1-1}$	$\%PM_{0,1}$
en nombre (p/Nm <sup>3</sup> )	$\Phi = 0,47$	$1,7 \cdot 10^{14} \pm 0,2 \cdot 10^{14}$	$0,8\% \pm 0,1\%$	$89,1\% \pm 1,4\%$	$10,1\% \pm 1,5\%$
	$\Phi = 0,6$	$1,8 \cdot 10^{14} \pm 0,2 \cdot 10^{14}$	$0,8\% \pm 0,2\%$	$89,3\% \pm 2,5\%$	$9,9\% \pm 2,6\%$
	$\Phi = 0,88$	$1,6 \cdot 10^{14} \pm 0,4 \cdot 10^{14}$	$1,1\% \pm 0,2\%$	$95,2\% \pm 0,6\%$	$3,7\% \pm 0,8\%$
en masse (mg/Nm <sup>3</sup> )	$\Phi = 0,47$	$2,2 \cdot 10^4 \pm 0,2 \cdot 10^4$	$35,5\% \pm 2,3\%$	$64,5\% \pm 2,3\%$	$0,03\% \pm 0,01\%$
	$\Phi = 0,6$	$2,5 \cdot 10^4 \pm 0,4 \cdot 10^4$	$36,4\% \pm 4,0\%$	$63,6\% \pm 4,0\%$	$0,03\% \pm 0,01\%$
	$\Phi = 0,88$	$2,8 \cdot 10^4 \pm 0,8 \cdot 10^4$	$34,9\% \pm 6,6\%$	$65,1\% \pm 6,6\%$	$0,01\% \pm 0,01\%$

TABLEAU 5.7 – Valeurs en nombre et en masse des  $PM_{2,5}$

La même conclusion peut être encore apportée. La richesse du mélange ne semble pas non plus avoir d'effet sur la distribution en taille des particules de magnésie.

### Influence de l'ajout de vapeur d'eau

L'ELPI a également été utilisé pour caractériser l'influence de l'ajout de diazote et de vapeur d'eau en entrée du cyclone 2. Les résultats sont présentés en figure 5.18. Le tableau 5.8 montre le total en nombre et en masse des  $PM_{2,5}$  impactées sur l'ELPI ainsi que les différentes fractions pour les expériences réalisées sans ajout, avec ajout d'azote et avec ajout de vapeur d'eau.

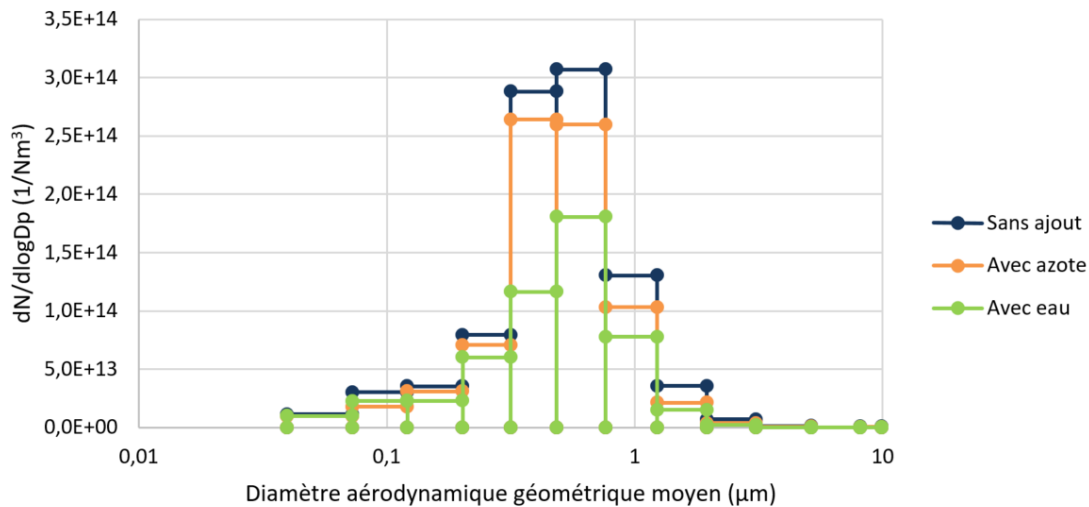


FIGURE 5.18 – Diagramme de la distribution en nombre, mesurée par l'ELPI, selon l'ajout de vapeur d'eau (conditions A, F et G)

		$PM_{2,5}$	$\%PM_{1-1,5}$	$\%PM_{0,1-1}$	$\%PM_{0,1}$
en nombre ( $p/Nm^3$ )	Sans ajout	$1,8 \cdot 10^{14} \pm 0,2 \cdot 10^{14}$	$0,8\% \pm 0,2\%$	$89,3\% \pm 2,5\%$	$9,9\% \pm 2,6\%$
	Avec azote	$1,5 \cdot 10^{14} \pm 0,1 \cdot 10^{14}$	$0,6\% \pm 0,1\%$	$90,7\% \pm 1,0\%$	$8,7\% \pm 1,0\%$
	Avec eau	$1,01 \cdot 10^{14} \pm 0,05 \cdot 10^{14}$	$0,5\% \pm 0,1\%$	$86,7\% \pm 4,2\%$	$12,8\% \pm 4,2\%$
en masse ( $mg/Nm^3$ )	Sans ajout	$2,5 \cdot 10^4 \pm 0,4 \cdot 10^4$	$36,4\% \pm 4,0\%$	$63,6\% \pm 4,0\%$	$0,03\% \pm 0,01\%$
	Avec azote	$1,7 \cdot 10^4 \pm 0,1 \cdot 10^4$	$31,2\% \pm 1,2\%$	$68,8\% \pm 1,3\%$	$0,03\% \pm 0,01\%$
	Avec eau	$1,11 \cdot 10^4 \pm 0,07 \cdot 10^4$	$26,0\% \pm 0,2\%$	$74,0\% \pm 0,2\%$	$0,04\% \pm 0,01\%$

TABLEAU 5.8 – Valeurs en nombre et en masse des  $PM_{2,5}$

En remarque préliminaire, il est important de relever qu'aucune trace d'eau n'a été retrouvée sur les plateaux de l'ELPI lors du dépouillement des expériences. Lors du nettoyage du dispositif de mesure après les expériences, c'est seulement dans les diluteurs et dans les tuyaux que des traces d'eau ont été observées. L'eau qui pouvait être présente dans l'aérosol prélevé en sortie du second cyclone s'est donc condensée en amont de l'ELPI et n'a pas impacté les mesures.

La courbe bleue représente la moyenne des résultats pour des expériences sans ajout et celle orange correspond aux expériences avec l'ajout de diazote. Même si la courbe orange est légèrement inférieure à la courbe bleue, elles sont trop proches les unes des autres pour conclure quant à une quelconque influence de l'augmentation du débit total de gaz.

En revanche, pour la courbe verte, correspondant aux expériences en présence de vapeur d'eau, une nette diminution du nombre de particules est observée, constat qui est en bonne adéquation avec ce qui a été relevé par les observations macroscopiques. Avec ajout de vapeur d'eau, davantage de particules sont collectées dans le système, dans le second cyclone en particulier et par conséquent moins de particules sont détectées par l'ELPI.

Il n'est pas étonnant que les courbes de distribution en taille des particules obtenues pour des expériences sans ajout et avec ajout de diazote aient le même profil. En revanche, pour celles avec l'ajout de vapeur d'eau, il aurait été logique d'observer plutôt un profil avec un plus grand nombre de particules de grande taille. Les particules sont censées s'agglomérer en présence d'eau et donc être de taille supérieure ; mais le profil obtenu ne corrobore pas cette hypothèse. En effet, bien que la quantité de particules présentes sur chaque plateau de l'ELPI diminue, la courbe présente la même allure. Les particules sortant du système semblent donc de même taille que pour les expériences sans vapeur d'eau.

Toutefois, cette observation peut être contestée au vu des bilans massiques indiquant que l'ELPI semble voir moins que ce qui lui est réellement envoyé et cela est potentiellement dû aux diluteurs altérant les résultats pour les particules supérieures au micromètre.

## 5.4 Analyse morphologique de la magnésie collectée

Les résultats obtenus avec l'ELPI ainsi que ceux obtenus suite à la collecte de la magnésie déposée dans le pilote permettent une meilleure compréhension du piégeage. Il est question à présent d'observer la magnésie plus en détail, de façon microscopique, pour essayer de comprendre l'évolution de sa morphologie dans le système. L'objectif est d'appréhender comment il serait possible d'augmenter la quantité de magnésie piégée.

Pour ce faire, différents échantillons ont été prélevés lors des expériences réalisées. Dans un premier temps, ces échantillons ont été analysés par granulométrie laser, puis des clichés au microscope optique ont été réalisés. Des clichés au microscope électronique à balayage sont présentés. Enfin, une analyse plus fine est faite avec des clichés réalisés au microscope électronique à transmission à partir de la magnésie collectée dans la chambre de combustion ainsi que sur certains plateaux de l'ELPI. Les différentes échelles d'analyse permettent de balayer les observations pour des échelles allant de quelques dizaines de micromètres aux nanomètres. Pour tous les échantillons analysés de cette façon, un grand nombre de clichés a été réalisé et seuls certains clichés sont présentés ici. Ces clichés ont été sélectionnés car ils montrent bien les phénomènes généraux observés sur chaque cliché du même échantillon.

### 5.4.1 Analyse par granulométrie laser

Des échantillons de magnésie correspondant à divers points de fonctionnement ont été analysés au granulomètre laser afin de mesurer la distribution granulométrique de la magnésie récupérée.

#### Influence du positionnement du prélèvement de l'échantillon dans le système

La figure 5.19 donne la différence de répartition granulométrique de la magnésie entre l'échantillon récupéré dans la chambre de combustion, celui récupéré dans le premier cyclone et celui récupéré dans le second cyclone.

La magnésie récoltée dans la chambre de combustion est de taille plus importante que celle récupérée dans le premier cyclone avec un diamètre moyen de 69  $\mu\text{m}$  comparé à 35  $\mu\text{m}$ . Ce résultat n'est pas surprenant car les plus grosses particules ne sont pas entraînées vers le cyclone et tombent par sédimentation sur les parois de la chambre.

La magnésie récoltée dans le second cyclone est de taille moins importante que celle récoltée dans le premier cyclone. Bien que les deux cyclones aient le même diamètre de

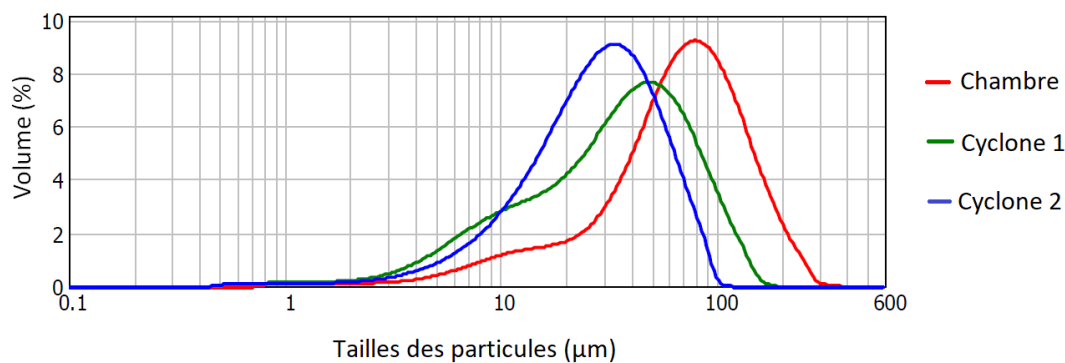


FIGURE 5.19 – Distribution en taille, mesurée par granulométrie laser, pour des particules récoltées dans la chambre de combustion, le premier cyclone et le second cyclone

coupe, les particules les plus volumineuses étant piégées par le premier cyclone, le second récolte des particules forcément plus petites.

Afin de pouvoir comparer la granulométrie des échantillons récoltés avec les résultats obtenus avec l'ELPI, la distribution en nombre de ces mêmes échantillons a été tracée en figure 5.20.

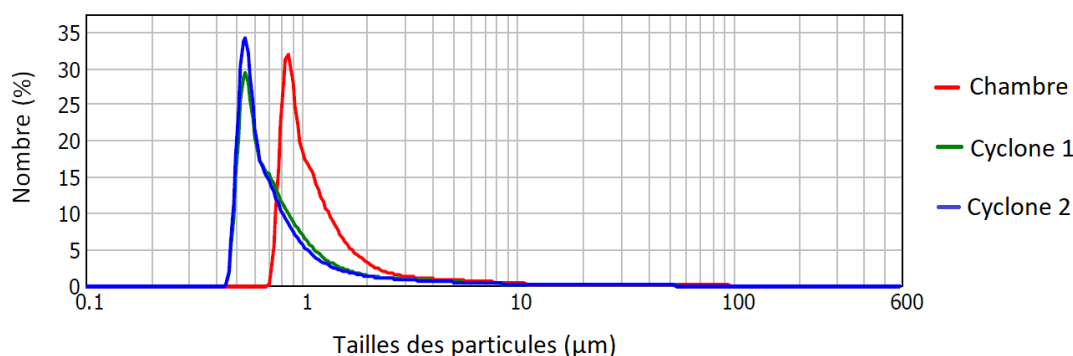


FIGURE 5.20 – Distribution en nombre, mesurée par granulométrie laser, pour des particules récoltées dans la chambre de combustion, le premier cyclone et le second cyclone

Pour une répartition granulométrique en nombre, le diamètre moyen des particules de magnésie collectées dans la chambre de combustion est de  $1\ \mu\text{m}$ , celui dans le cyclone 1 est de  $0,68\ \mu\text{m}$  et celui du cyclone 2 est de  $0,65\ \mu\text{m}$ . Les particules dans la chambre de combustion sont plus grandes que celles collectées dans les cyclones. De plus, ces résultats correspondent avec l'analyse réalisée avec l'ELPI. Les particules les plus présentes sur l'ELPI ont une taille comprise entre  $320\ \text{nm}$  et  $760\ \text{nm}$ . Le granulomètre laser, de par son fonctionnement, peut casser les agglomérats de particules les plus fragiles. Il est alors logique que la distribution en tailles des particules collectées dans les cyclones mesurée par le granulomètre laser soit similaire à celle des particules non retenues dans le système observées par l'ELPI.

### Influence du nombre de swirl

La figure 5.21 compare les distributions granulométriques de la magnésie obtenue pour les deux niveaux de swirl. Les échantillons analysés sont récoltés dans le premier cyclone.

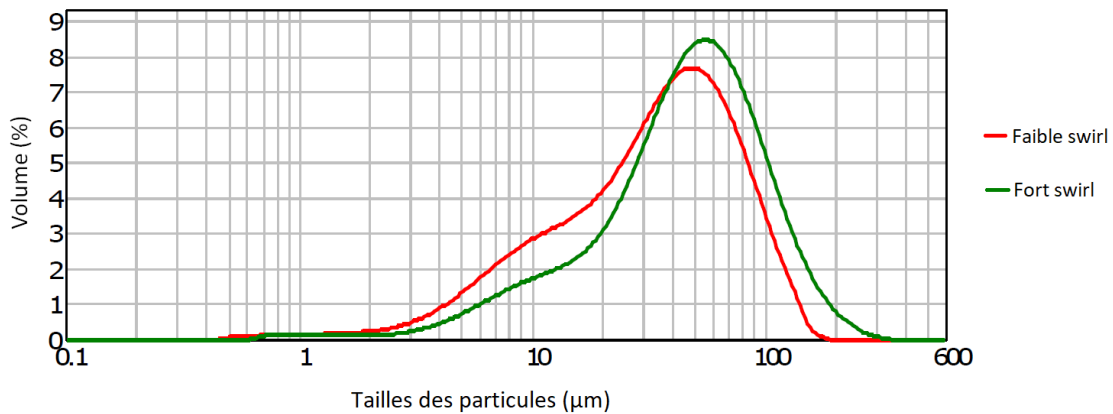


FIGURE 5.21 – Distribution en taille, mesurée par granulométrie laser, pour des échantillons à faible et fort swirl récolté dans le cyclone 1

La tailles des particules récoltées dans le cyclone est similaire pour les deux niveaux de swirl, en prenant en compte l'incertitude du granulomètre laser.

### Influence de la richesse de combustion

La figure 5.22 compare les distributions granulométriques pour de la magnésie récoltée suite à des expériences à différentes richesses de mélange.

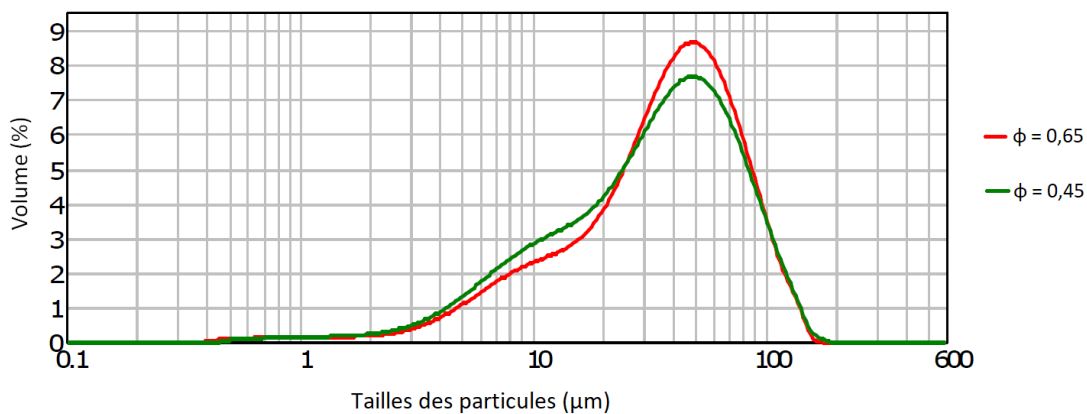


FIGURE 5.22 – Distribution en taille, mesurée par granulométrie laser, pour différentes valeurs de richesse pour un faible swirl

La richesse n'affecte pas particulièrement la taille des particules de magnésie récupérée dans le premier cyclone, les différences observées étant plutôt dues aux incertitudes de mesure de l'appareil. En effet, la richesse du mélange n'impacte ni le bilan massique des récoltes sur les différentes parties du système ni les résultats obtenus par l'ELPI en sortie de système. Il est donc logique qu'il en soit de même pour la granulométrie des particules de magnésie dans le premier cyclone.

### Influence de l'ajout de vapeur d'eau

La figure 5.23 compare les distributions granulométriques de la magnésie obtenue dans le cyclone 2 suite à une expérience sans ajout et une expérience avec ajout de vapeur d'eau en amont du cyclone 2.

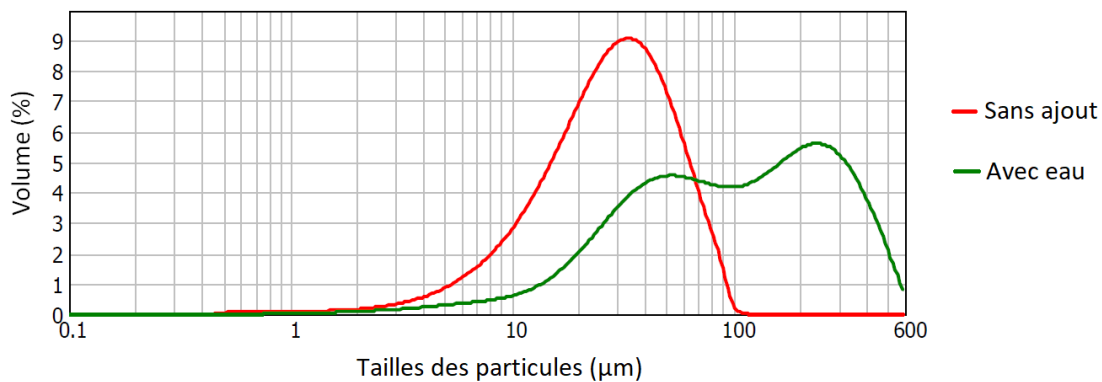


FIGURE 5.23 – Distribution en taille, mesurée par granulométrie laser, pour un essai sans ajout et pour un essai avec ajout de vapeur d'eau

L'ajout de vapeur d'eau en amont du cyclone 2 augmente significativement la taille des particules arrêtées dans le cyclone 2. L'ajout de vapeur d'eau engendre bien une augmentation de la taille de la poudre de magnésie. Cela explique le piégeage plus important du cyclone 2 avec l'ajout de vapeur d'eau. Dans ce cas, il est possible d'observer une distribution bi-modale avec un pic dans le domaine de tailles de 100 à 600 µm qui n'est pas observé sur les autres échantillons.



### 5.4.2 Analyse par microscopie optique

Un échantillon récolté dans la chambre de combustion et un échantillon récolté dans le premier cyclone ont été observés par microscopie optique. Les deux clichés sont donnés en figure 5.24

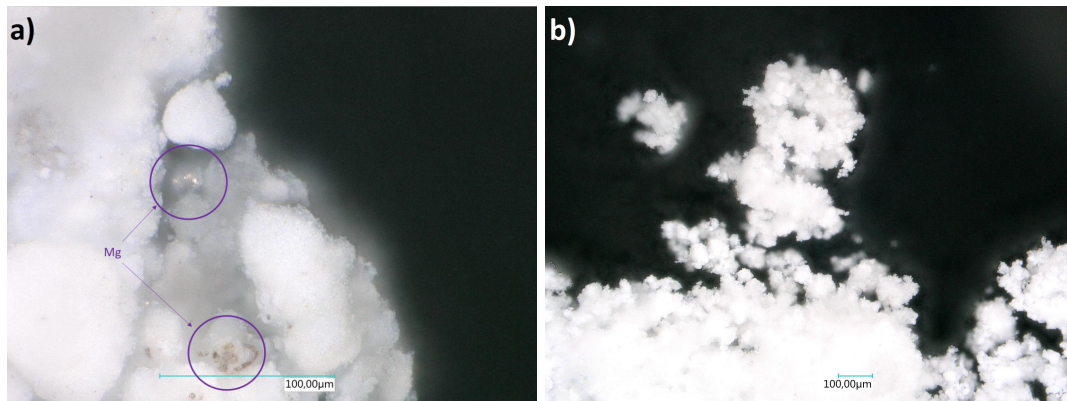


FIGURE 5.24 – Clichés obtenus par microscopie optique a) pour la magnésie récoltée dans la chambre de combustion avec un grossissement de 1000 et b) pour celle récoltée dans le premier cyclone avec un grossissement de 200

Le cliché a) permet de constater que la magnésie récoltée dans la chambre de combustion, en plus d'être de taille plus importante que celle récoltée dans le premier cyclone (cliché b)), est également plus compacte. En effet, la magnésie récoltée dans le cyclone 1 a un aspect très aéré, tel un flocon de neige, que n'a pas la magnésie de la chambre. De plus, il est possible d'observer que la magnésie de la chambre contient des résidus de magnésium non brûlé (de couleur métallisée, entouré en violet sur le cliché) inclus dans la magnésie. Cette observation est également renforcée par les analyses DRX qui ont été réalisées sur ces mêmes échantillons et qui sont présentées en figure 5.25

En entrée de la chambre de combustion, au niveau de la flamme, 4% massiques de magnésium sont encore présents dans l'échantillon collecté alors que seulement 1% de magnésium est observé dans l'échantillon collecté en sortie de chambre de combustion et plus aucune trace n'est constatée dès le premier cyclone.

La figure 5.26 présente des clichés de la magnésie récoltée dans le cyclone 2 après une expérience sans ajout et de la magnésie récoltée dans le cyclone 2 après une expérience avec ajout de vapeur d'eau en amont du cyclone 2.

Au microscope optique, la magnésie obtenue avec ajout de vapeur d'eau n'est pas significativement différente de celle obtenue sans ajout. Le cliché de la figure 5.26 montre une magnésie légèrement moins aérée lors de l'ajout de vapeur d'eau.

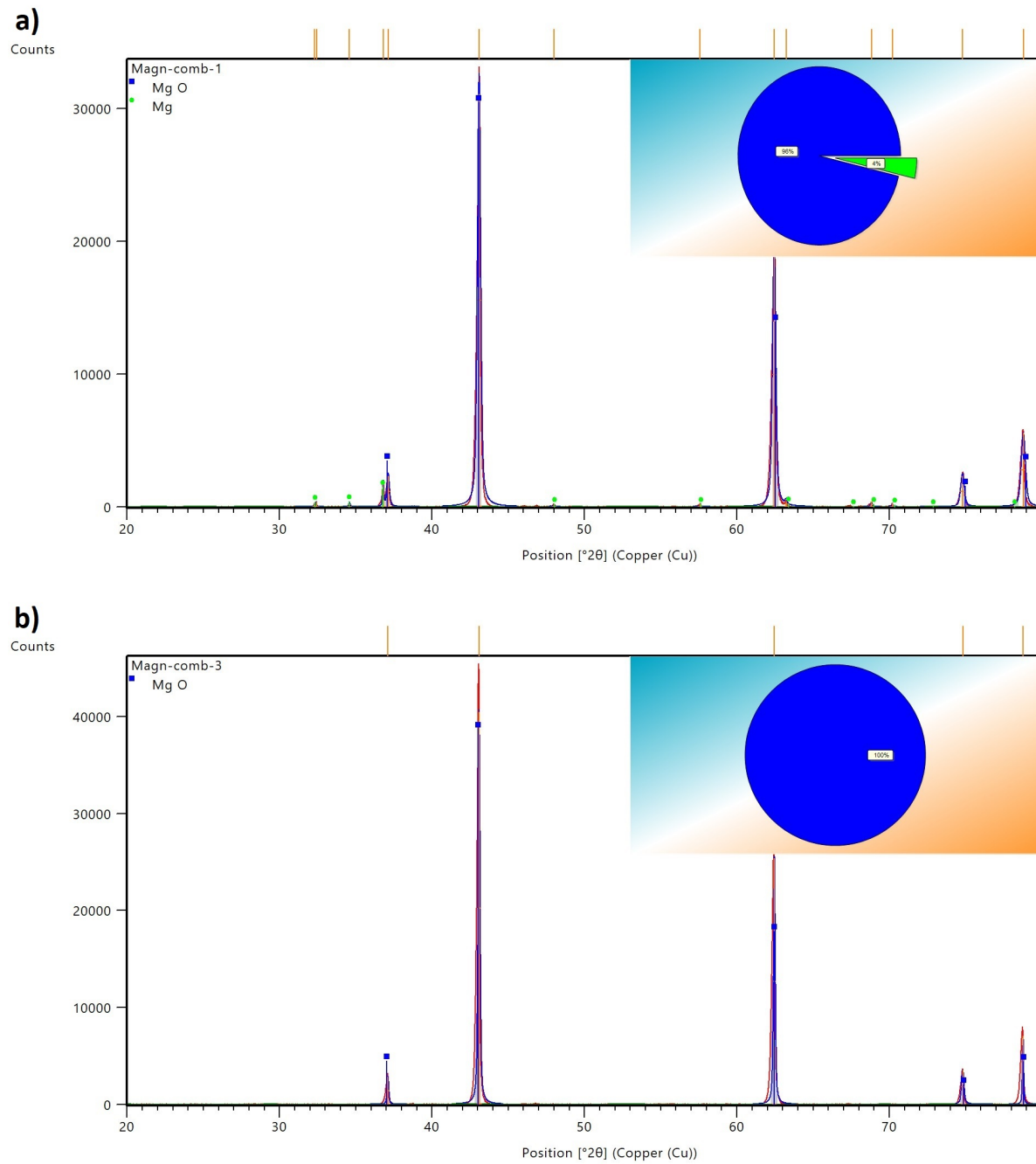


FIGURE 5.25 – DRX a) pour la magnésie récoltée dans la chambre de combustion et b) pour celle récoltée dans le premier cyclone

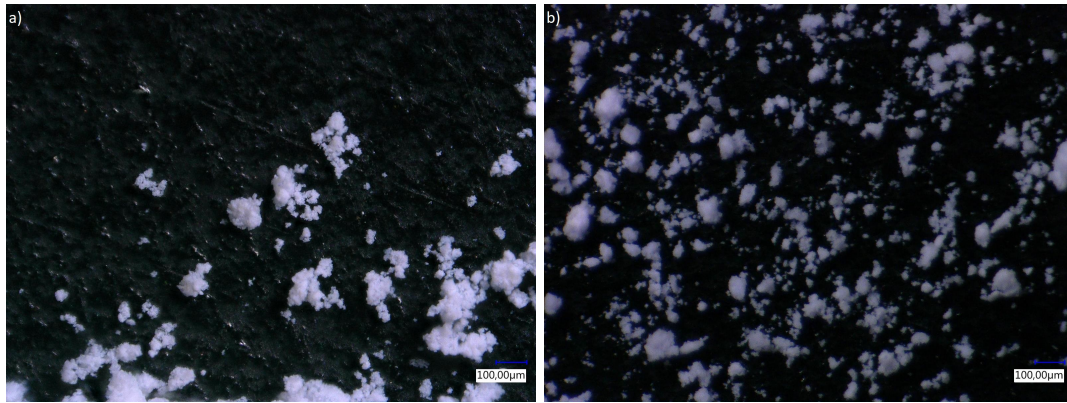


FIGURE 5.26 – Clichés obtenus par microscopie optique a) pour la magnésie récoltée lors d'une expérience sans ajout et b) pour celle récoltée lors d'une expérience avec ajout de vapeur d'eau

### 5.4.3 Analyse par microscopie électronique à balayage

Les différents échantillons récoltés ont également été observés au microscope électronique à balayage (MEB). De plus, un comptage a été effectué à l'aide du logiciel Mesurim permettant de classer les particules selon leur diamètre granulométrique.

#### Influence du positionnement du prélèvement de l'échantillon dans le système

La figure 5.27 montre les clichés de magnésie correspondant à un échantillon récupéré dans la chambre de combustion et un échantillon récupéré dans le premier cyclone.

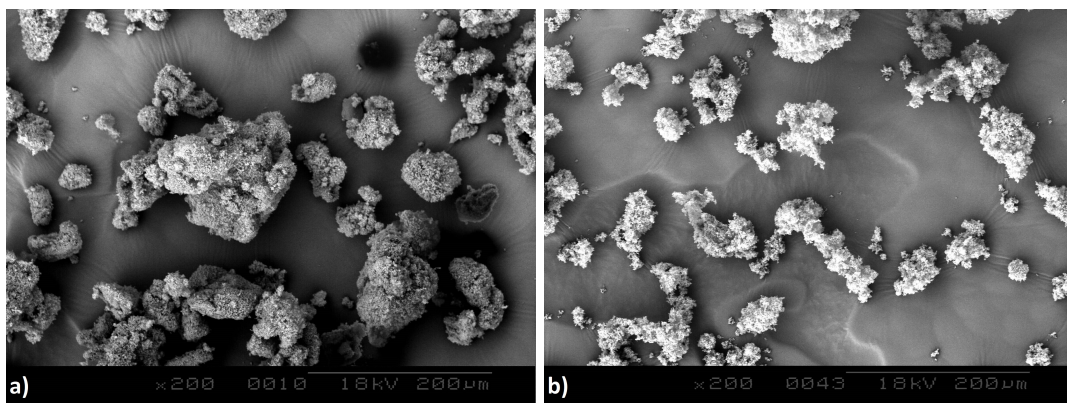


FIGURE 5.27 – Clichés obtenus par MEB (x200) a) pour la magnésie récoltée dans la chambre de combustion et b) pour celle récoltée dans le cyclone 1

Les observations faites précédemment avec le microscope optique peuvent également être avancées ici. Il apparaît que la magnésie de la chambre de combustion a une structure plus compacte et moins aérée. En réalisant un zoom sur ces particules (figure 5.28), cette observation est plus flagrante ; les particules collectées dans le cyclone 1 ont davantage l'aspect de coraux.

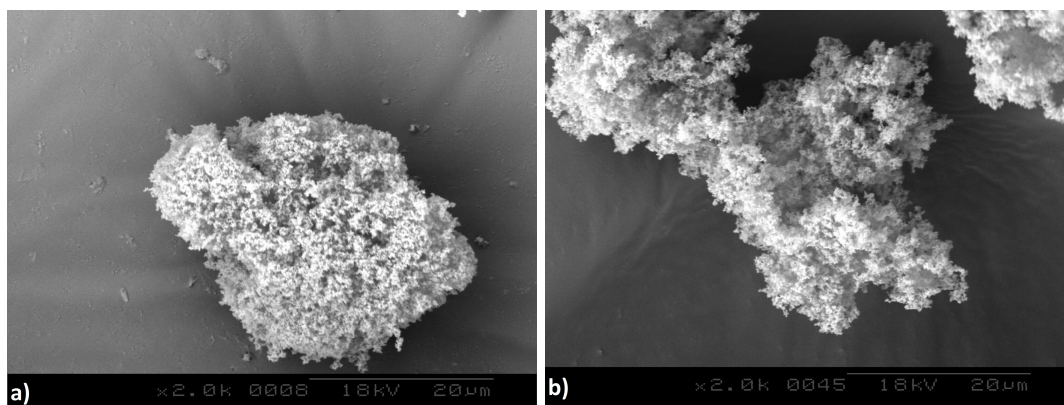


FIGURE 5.28 – Clichés obtenus par MEB (x2000) a) pour la magnésie récoltée dans la chambre de combustion et b) pour celle récoltée dans le cyclone 1

De plus, les particules de la chambre sont de plus grande taille que les particules dans le cyclone 1, d'un facteur 2 environ. Le comptage réalisé par le logiciel Mesurim et présenté figure 5.29 montre la répartition granulométrique des particules de magnésie telles qu'observées.

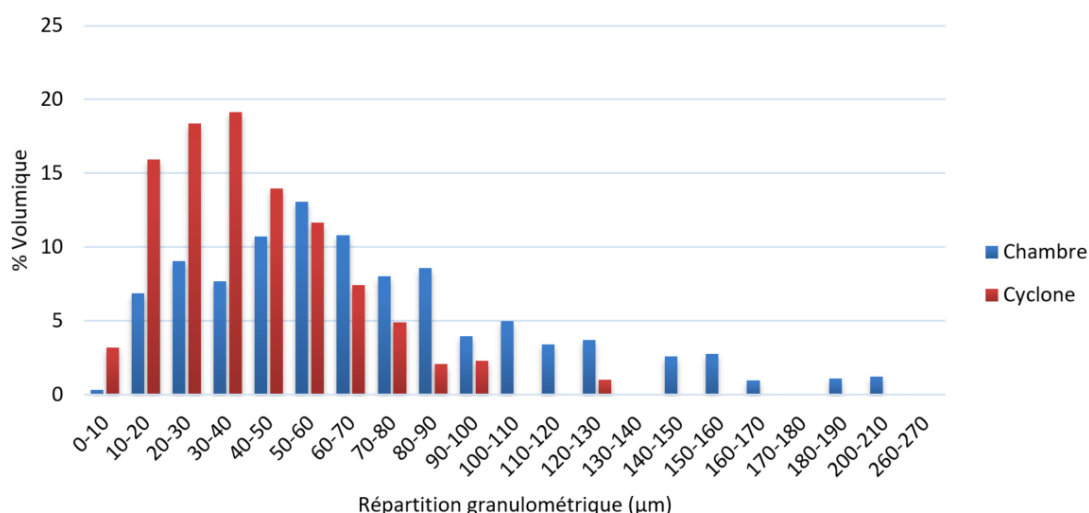


FIGURE 5.29 – Répartition granulométrique (en µm) obtenue par comptage pour la magnésie récoltée dans la chambre de combustion et dans le cyclone 1

Les clichés MEB sont donc bien en accord avec les résultats de la granulométrie laser, avec un diamètre moyen de l'ordre de 40 µm et de 70 µm pour les particules respectivement retrouvées dans le premier cyclone et la chambre de combustion.

Pour compléter ces résultats, les clichés MEB en figure 5.30 représentent en a) la magnésie commerciale, en b) la magnésie collectée dans le cyclone 1 et en c) dans le cyclone 2.

Globalement, les particules de magnésie sont très hétérogènes quelle que soit la photographie étudiée. La taille des particules provenant du cyclone 1 semble du même

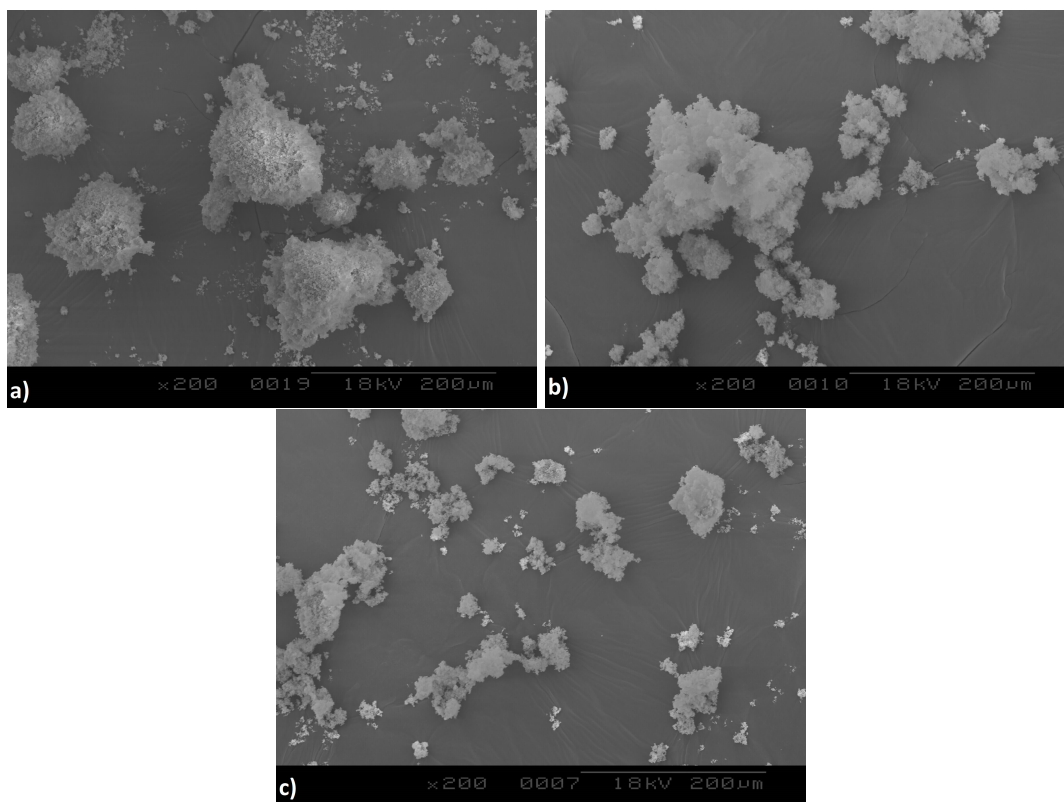


FIGURE 5.30 – Clichés obtenus par MEB (x2000) a) pour la magnésie commerciale, b) pour celle récoltée dans le cyclone 1 et c) pour celle récoltée dans le cyclone 2

ordre de grandeur que celle de la magnésie commerciale. En revanche pour le cyclone 2, des particules plus petites sont observées. Compte tenu des résultats obtenus pour la récolte et l'ELPI, ce constat est explicable. Plus les particules sont grosses, plus facilement elles vont être retenues dans le système. Or, à l'entrée du cyclone 2, plus de 80% des particules ont déjà été retenues en amont. Il ne reste donc qu'une majorité de petites particules qui sont piégées ou qui traversent le cyclone 2.

L'aspect de la magnésie collectée dans les cyclones 1 et 2 est différent de celui de la magnésie commerciale. La magnésie produite, suite à la combustion, semble plus aérienne. Son aspect général est moins rugueux et sa forme moins géométrique.

### Influence du nombre de swirl

Pour ce qui est de l'influence du swirl sur les particules de magnésie, deux clichés réalisés à partir d'échantillons récoltés dans le cyclone 1 lors d'une expérience à faible swirl et d'une expérience à fort swirl sont présentés figure 5.31

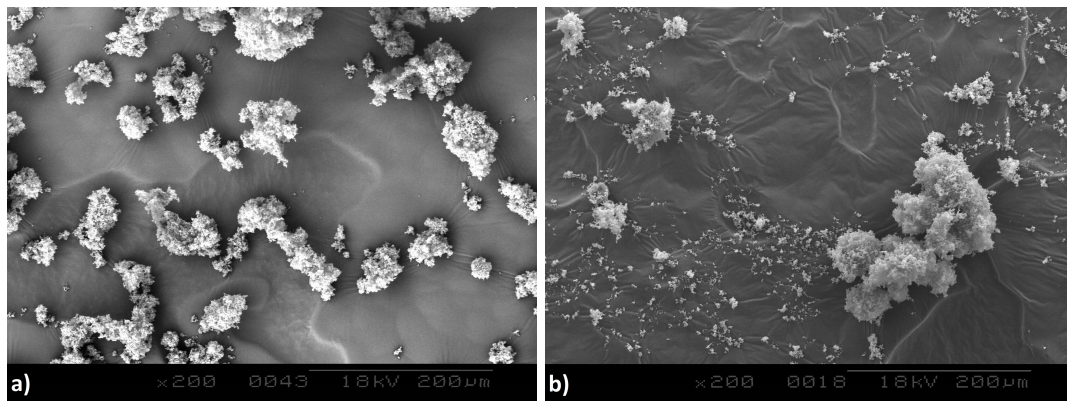


FIGURE 5.31 – Clichés obtenus par MEB (x200) a) pour la magnésie récoltée lors d'une expérience à faible swirl et b) pour celle récoltée lors d'une expérience à fort swirl

Cette figure s'accompagne du comptage réalisé à partir de ces deux échantillons qui sont présentés figure 5.32

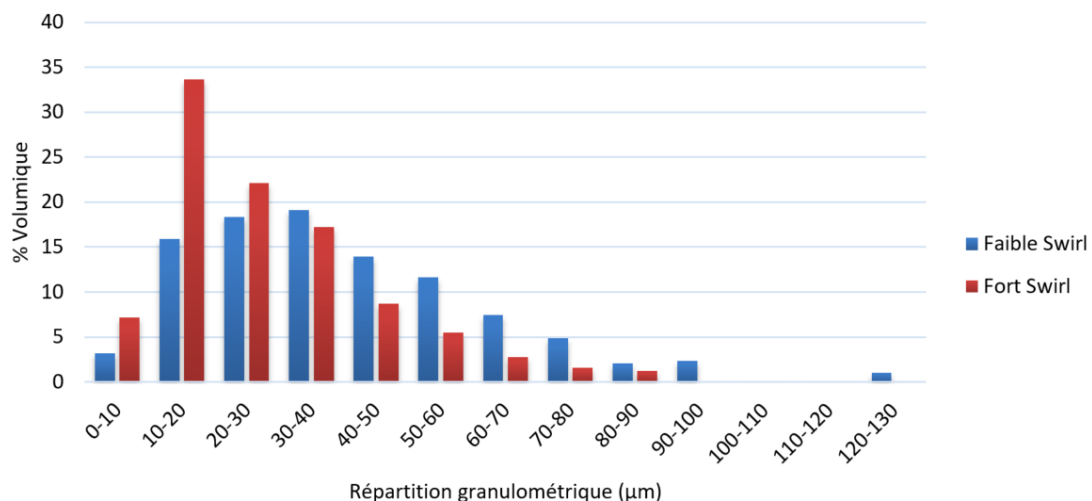


FIGURE 5.32 – Répartition granulométrique (en µm) obtenue par comptage pour la magnésie récoltée lors d'une expérience à faible swirl et d'une à fort swirl

Le comptage montre que les expériences réalisées à faible swirl engendrent une magnésie dans le premier cyclone possédant une taille légèrement plus grande qu'à fort swirl lorsque celle-ci est observée par MEB. Cela peut s'expliquer par le fait que la magnésie arrive avec une vitesse plus importante dans le cyclone à fort swirl. Ainsi,

les agglomérats de particules de magnésie peuvent être cassés en entrant dans le cyclone dus à la turbulence engendrée par l'augmentation de vitesse. Toutefois, cette observation ne correspond pas à ce qui a été observé par granulométrie laser, où la magnésie paraissait légèrement plus grande à fort swirl qu'à faible swirl. Cela peut s'expliquer par le fait que la granulométrie laser induit, lors de la mesure, une vibration des particules, qui peut provoquer une agglomération supplémentaire des particules et fausser les mesures.

### Influence de la richesse du mélange

Les deux clichés suivants (figure 5.33) présentent une expérience réalisée à richesse faible (de l'ordre de 0,45) et une autre réalisée à richesse plus élevée (de l'ordre de 0,65), toutes deux réalisées à faible swirl. Les deux échantillons observés sont prélevés dans le premier cyclone.

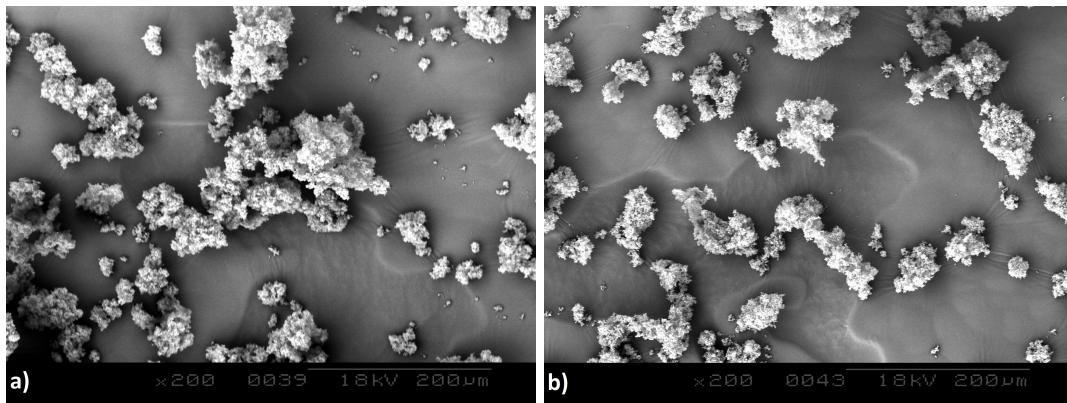


FIGURE 5.33 – Clichés obtenus par MEB (x200) a) pour la magnésie récoltée lors d'une expérience à faible richesse et b) pour celle récoltée lors d'une expérience à forte richesse

De la même manière que précédemment, ces clichés ont fait l'objet d'un comptage présenté figure 5.34.

Comme constaté avec le granulomètre laser, la distribution granulométrique de la magnésie ne varie pas en fonction de la richesse. De plus, les clichés MEB ne montrent pas de différence notable dans la morphologie des particules.

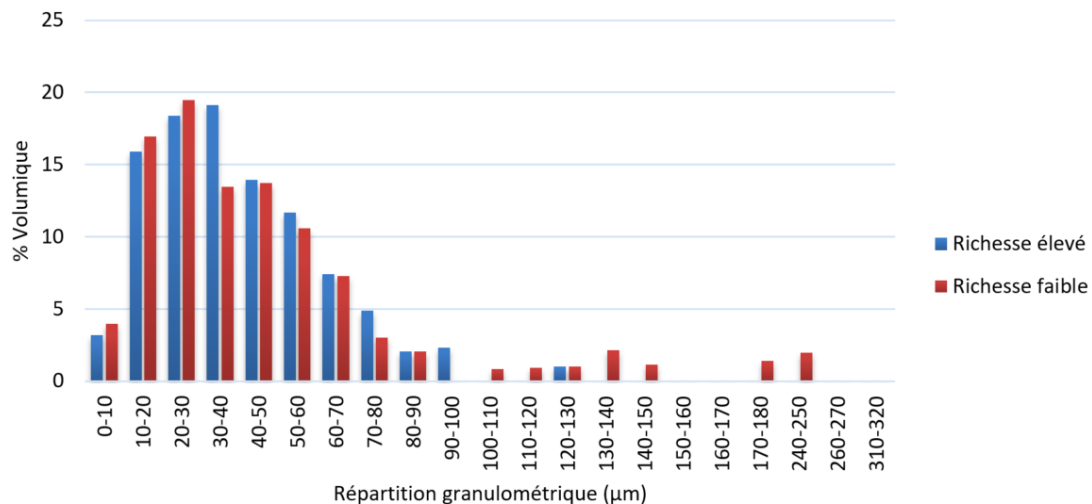


FIGURE 5.34 – Répartition granulométrique (en  $\mu\text{m}$ ) obtenue par comptage pour la magnésie récoltée lors d’une expérience à faible richesse et d’une à forte richesse

### Influence de l’ajout de vapeur d’eau

La figure 5.35 montre l’influence de l’ajout de vapeur d’eau en amont du cyclone 2. Les deux clichés sont réalisés à partir d’échantillons récoltés dans le cyclone 2 lors d’une expérience sans ajout et avec ajout de vapeur d’eau.

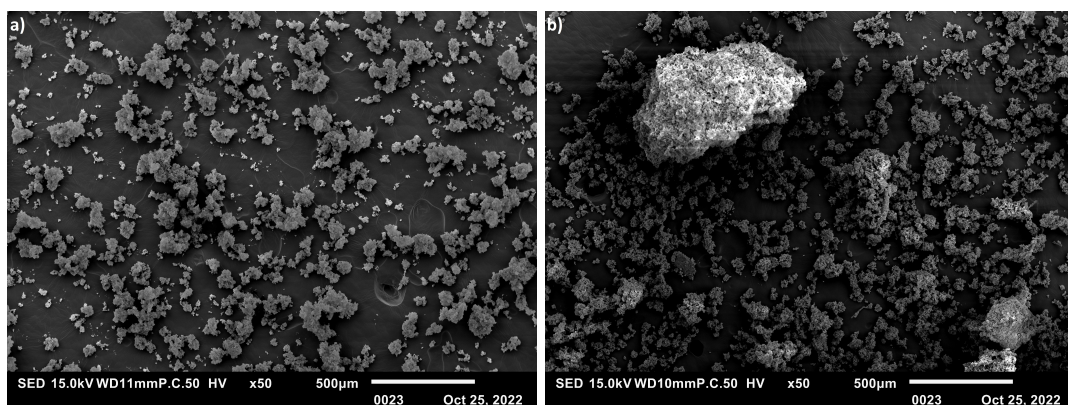


FIGURE 5.35 – Clichés obtenus par MEB (x50) a) pour la magnésie récoltée dans le cyclone 2 lors d’une expérience sans ajout et b) avec ajout de vapeur d’eau

Lors des expériences en présence de vapeur d’eau, la magnésie récoltée dans le cyclone 2 forme des agglomérats de taille plus importante que lors des expériences sans ajout. Des gros agglomérats comme celui présent sur le cliché de la figure 5.35.b se retrouvent en grand nombre dans tout l’échantillon.

La figure 5.36 présente un agrandissement du même échantillon.



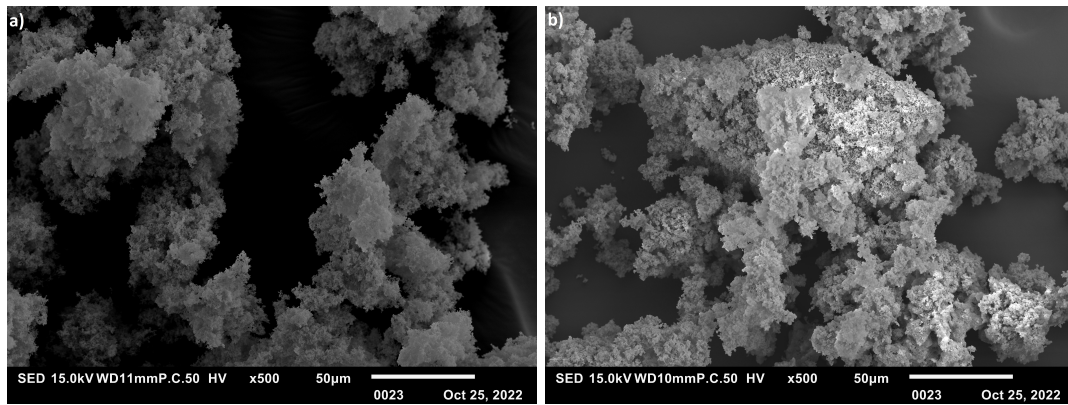


FIGURE 5.36 – Clichés obtenus par MEB (x500) a) pour la magnésie récoltée dans le cyclone 2 lors d'une expérience sans ajout et b) avec ajout de vapeur d'eau

Sur ce cliché, la magnésie collectée lors de l'expérience avec ajout d'eau paraît moins aérée et de taille plus grande que la magnésie collectée lors de l'expérience sans ajout.

De la même manière que précédemment, ces clichés ont fait l'objet d'un comptage présenté figure 5.37.

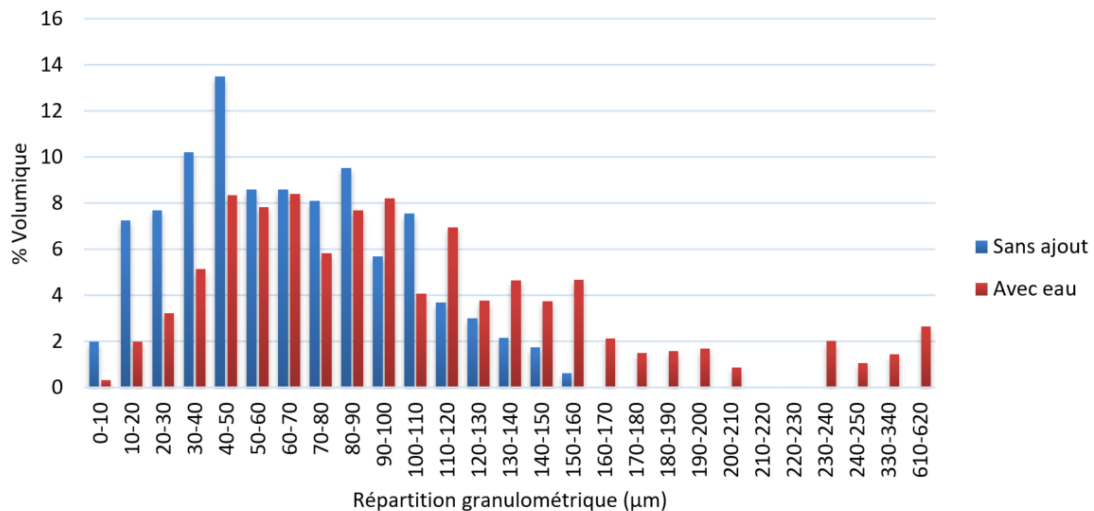


FIGURE 5.37 – Répartition granulométrique (en µm) obtenue par comptage pour la magnésie récoltée dans le cyclone 2 lors d'une expérience sans ajout et avec ajout de vapeur d'eau

Il est bien observé une augmentation globale de la taille des particules de magnésie lors des expériences en présence de vapeur d'eau, ainsi que la présence de grosses particules, résultats d'une forte agglomération.

Cela prouve un effet agglomérant de la vapeur d'eau sur les particules de magnésie.

### Influence d'une vibration engendrée par un tamisage

Les particules de magnésie telles qu'observées par granulométrie laser, microscopie optique et MEB ont l'apparence d'agrégats ou d'agglomérats de plus petites particules. Laraqui et al. [108] avaient fait ce constat. Dès lors, il est possible de s'interroger sur la cohésion de ces édifices. Pour répondre à cette interrogation deux types d'expériences ont été menées : d'une part un échantillon collecté dans le cyclone 1 a été broyé dans un mortier et d'autre part un échantillon a été placé dans une tamiseuse. Les deux expériences sont menées pour savoir s'il est possible de casser mécaniquement ces échantillons. Mais loin de casser ces agglomérats, le broyage n'a pas semblé avoir d'impact, tandis que sur le tamis, un effet d'agglomération supplémentaire apparaît (effet boule de neige). Les agrégats de particules grossissent en se collant les uns aux autres et aucun agglomérat de particule n'est passé en dessous du tamis. Les clichés MEB réalisés à partir de ces échantillons sont présentés figure 5.38 ainsi que le comptage associé figure 5.39.

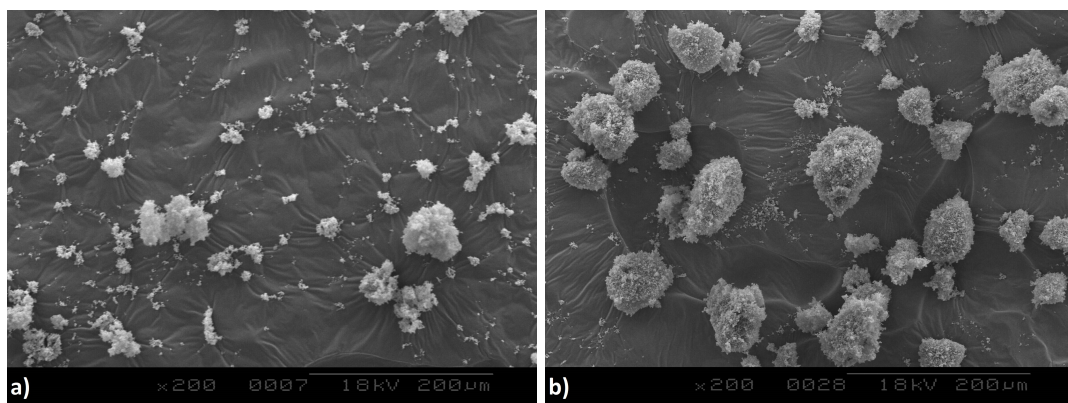


FIGURE 5.38 – Clichés obtenus par MEB (x200) a) pour la magnésie non transformée et b) pour celle ayant subi des vibrations par tamiseuse

La figure 5.39 exprime bien ce qui a été observé de façon macroscopique lors de la réalisation de ces expériences, c'est-à-dire que le broyage n'a eu aucun impact sur la granulométrie de la magnésie, tandis que le tamisage engendre une augmentation importante de la taille des particules, passant d'un diamètre moyen de l'ordre de  $30\ \mu\text{m}$  à  $40\ \mu\text{m}$ . Cette augmentation est également bien visible sur les clichés MEB qui montre des particules bien plus rondes et compactes après tamisage.

Cela montre une présence d'agrégats de particules élémentaires de magnésie qui s'agglomèrent. Le traitement par broyage ou tamisage ne fait que modifier les agglomérats. Ce type de comportement a également été observé pour les particules de suies Diesel ou de noir de carbone [123].

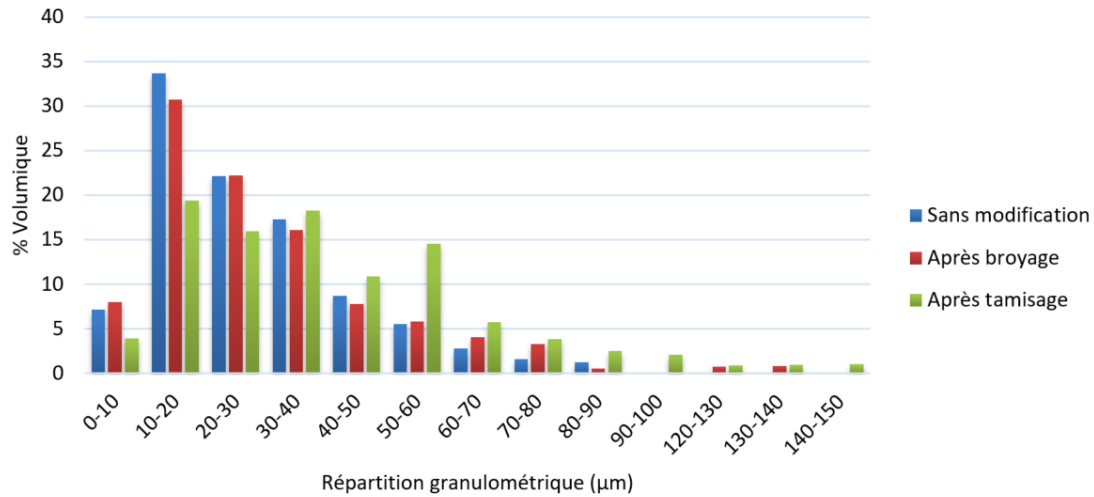


FIGURE 5.39 – Répartition granulométrique (en  $\mu\text{m}$ ) obtenue par comptage pour la magnésie non transformée, celle ayant subi un broyage et pour celle ayant subi des vibrations par tamisuse

#### 5.4.4 Analyse par microscopie électronique à transmission

Pour parfaire les analyses menées jusqu'à présent, une analyse par microscopie électronique à transmission a été réalisée. Les échantillons, qui ont servi dans un premier temps à réaliser ces clichés, ont été collectés suite à une expérience menée à faible swirl, avec une richesse de 0,6 environ et sans ajout. Le diluteur en amont de l'ELPI a été retiré pour pouvoir accumuler suffisamment de magnésie sur les plateaux de l'ELPI afin de pouvoir récolter une quantité suffisante pour le MET pour l'observer.

La figure 5.40, présente les clichés MET, réalisés pour six échantillons.

Chaque ligne correspond à un échantillon de magnésie provenant de différents points de collecte :

- a) Sortie de chambre
- b) Cyclone 2
- c) Plateau 10 de l'ELPI –  $D_{\text{moyen géométrique}} = 3,09 \mu\text{m}$
- d) Plateau 6 de l'ELPI –  $D_{\text{moyen géométrique}} = 0,48 \mu\text{m}$
- e) Plateau 5 de l'ELPI –  $D_{\text{moyen géométrique}} = 0,32 \mu\text{m}$
- f) Plateau 4 de l'ELPI –  $D_{\text{moyen géométrique}} = 0,20 \mu\text{m}$ .

(Avec  $D_{\text{moyen géométrique}}$  le diamètre géométrique du plateau de l'ELPI concerné).

Trois échelles sont présentées ici du plus grand au plus petit en allant de la gauche vers la droite, soit respectivement 500 nm, 100 nm et 10 nm.

Les zones noires ou blanches, qui peuvent être observées sur les images, sont le résultat de la diffraction des électrons par l'échantillon. Par conséquent, ces zones ne

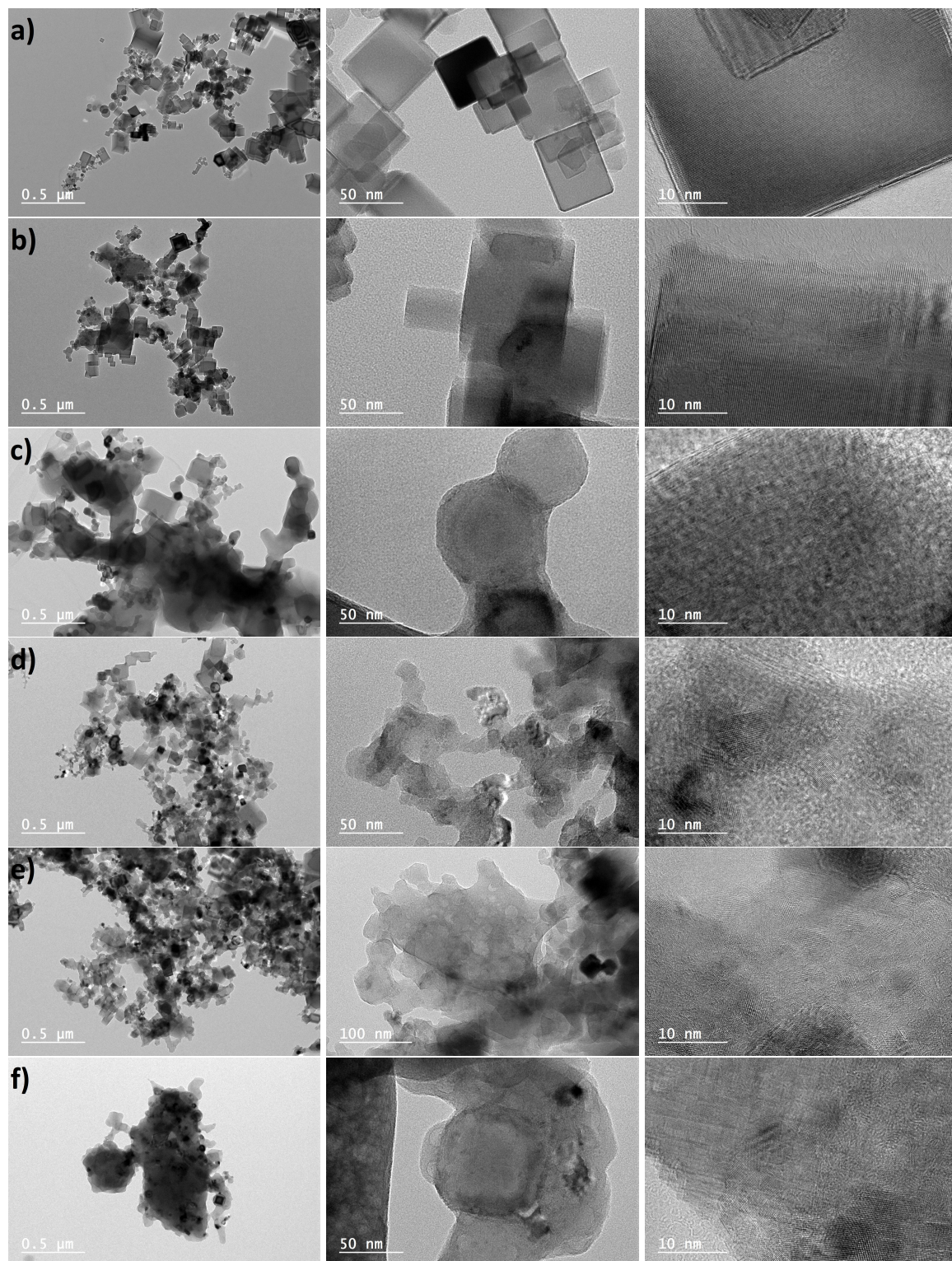


FIGURE 5.40 – Clichés obtenus par MET pour des échantillons de magnésie collectés a) sortie de la chambre, b) second cyclone et plateaux de l'ELPI c) plateau 10, d) plateau 6, e) plateau 5 et d) plateau 4 pour 3 échelles différentes, respectivement 500 – 100 et 10 nm

permettent pas une bonne observation et n'ont pas de signification particulière.

### Résultats EDX

Tout d'abord, avant d'observer avec plus d'attention les clichés MET, il est possible de regarder les résultats des analyses EDX réalisées en même temps à l'aide de l'analyseur inclus dans le microscope électronique à transmission. Au minimum deux analyses EDX ont été réalisées par échantillon. La première observation faite concerne la pureté des échantillons : aucun autre atome que le magnésium et l'oxygène n'a été détecté. Le tableau 5.9 regroupe les pourcentages atomiques en magnésium et en oxygène obtenus pour chaque échantillon.

	Sortie chambre		Cyclone 2		ELPI - P10		ELPI - P6		ELPI - P5		ELPI - P4	
	Mg	O	Mg	O	Mg	O	Mg	O	Mg	O	Mg	O
<b>Spectre 1</b>	54	46	53	47	48	52	54	46	53	47	49	51
<b>Spectre 2</b>	56	44	53	47	48	52	53	47	54	46	47	53
<b>Spectre 3</b>	55	45										
<b>Moyenne</b>	55	45	53	47	48	52	53,5	46,5	53,5	46,5	48	52

TABLEAU 5.9 – Pourcentages atomiques en magnésium et en oxygène pour chaque échantillon analysé avec la technique EDX

Les résultats des analyses EDX sont en accord avec le produit analysé en l'occurrence la magnésie, de formule MgO. Les pourcentages atomiques sont d'environ 50/50 pour les deux éléments si les incertitudes liées à la mesure sont considérées car la mesure EDX pointe sur une petite partie d'échantillon. Un léger excès de magnésium est constaté pour l'échantillon prélevé en sortie de chambre. Cette observation corrobore celle faite préalablement à l'aide de l'analyse DRX et peut s'expliquer car à ce niveau d'avancement dans le système, le magnésium peut ne pas avoir encore totalement réagi avec l'oxygène.

### Influence du positionnement du prélèvement de l'échantillon dans le système

Dans le développement qui va suivre, certaines photographies de la figure 5.40 seront reprises et agrandies pour une meilleure visualisation. Ces images viendront en appui des observations.

Un premier constat peut être fait en observant l'ensemble des clichés : les particules en majorité cubiques, pour l'échantillon collecté en sortie de chambre, sont de moins en moins géométriques, plus le point de collecte est éloigné de la chambre et plus elles sont petites. La comparaison du cliché a) et f) à l'échelle 0,5  $\mu\text{m}$  repris ci-dessous en figure 5.41, montre clairement un changement d'aspect de la magnésie.

Pour la magnésie collectée en sortie de chambre, certes très hétérogène au niveau

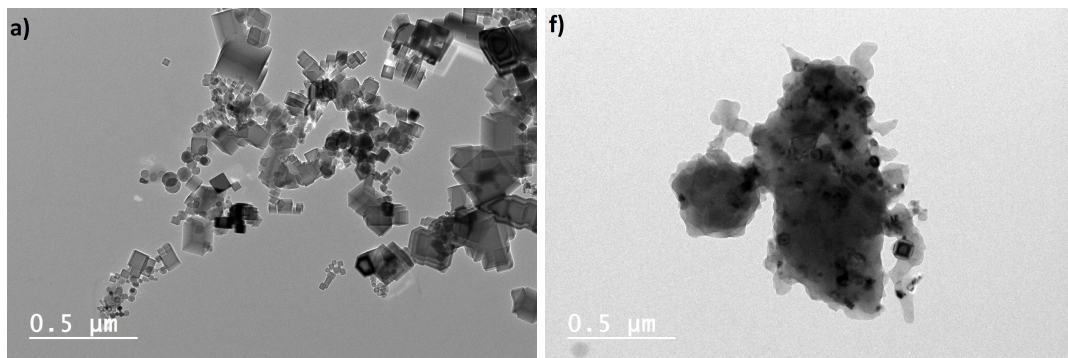


FIGURE 5.41 – Clichés obtenus par MET avec une échelle de  $0,5\ \mu\text{m}$  pour a) la magnésie collectée en sortie de chambre et f) la magnésie collectée sur le plateau 4 de l'ELPI

de la taille, celle-ci est particulièrement géométrique, avec des cristaux bien définis de forme cubique. Cette observation est en adéquation avec ce qui a déjà été présenté par Laraqui et al. [8] qui ont observé des particules cubiques de magnésie dont la taille variait de 10 nm à environ  $1\ \mu\text{m}$ . Alors que pour le plateau 4 de l'ELPI, la magnésie forme un amalgame désordonné de particules.

La photographie de la figure 5.41.a donne l'impression d'avoir des cristaux à des stades de croissance différents alors que la photographie f) montre plutôt des cristaux qui ressemblent plus à des solides amorphes. Cependant, les clichés pris à plus fort grossissement révèlent une toute autre réalité.

La figure 5.42 montre les clichés MET au grossissement 10 nm des échantillons précédents.

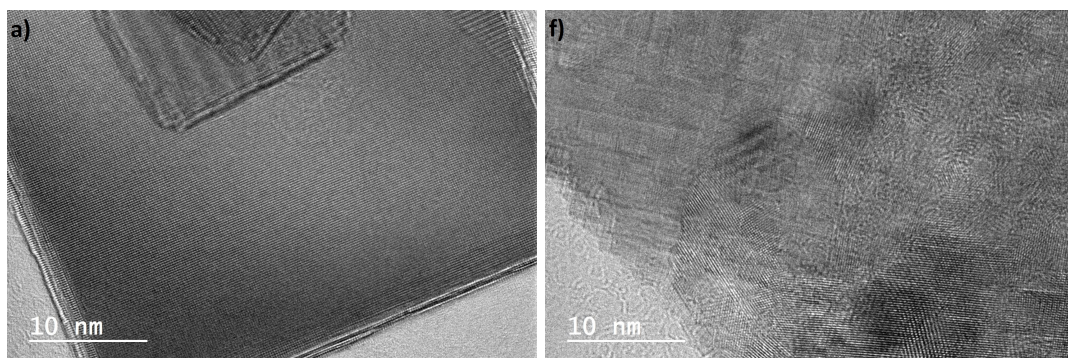


FIGURE 5.42 – Clichés obtenus par MET avec une échelle de 10 nm pour a) la magnésie collectée en sortie de chambre et f) la magnésie collectée sur le plateau 4 de l'ELPI

Ces clichés révèlent alors des plans réticulaires pour tous les échantillons. Ainsi, même les zones qui semblent amorphes correspondent bien à de la magnésie sous forme cristallisée.

Une analyse par diffraction de ces mêmes clichés a été réalisée dont l'une d'elle est présentée en figure 5.43.

La diffraction montre bien la présence d'une seule espèce chimique, la magnésie. Les distances interréticulaires mesurées ici correspondent aux distances théoriques

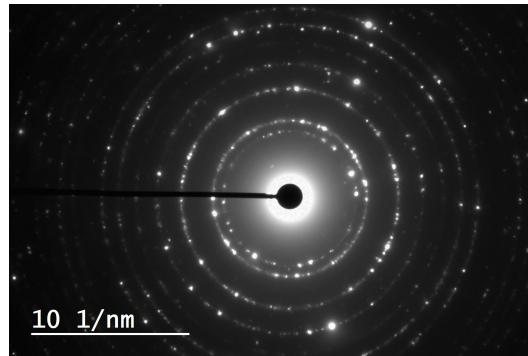


FIGURE 5.43 – Clichés de diffraction obtenus par MET pour la magnésie récoltée dans le cyclone 2

connues pour la magnésie. La magnésie est bien présente sous forme cristallisée. De plus la présence d'anneaux représente des phases polycristallines tandis que la présence de tâches lumineuses représente des monocristaux.

Une analyse plus approfondie permet de distinguer ces deux types de structure : une structure monocristalline, où la magnésie forme des cubes bien construits dont les plans cristallins sont étendus avec des plans réticulaires alignés (figure 5.42.a), et une structure polycristalline, où la magnésie semble amorphe mais est en réalité composée de nanocristaux juxtaposés, où les plans réticulaires sont désordonnés, allant dans toutes des directions de l'espace (figure 5.42.b).

Les deux zooms effectués en a) et b) sur les formes cubiques des clichés pris des échantillons de la chambre et du cyclone 2 sont repris figure 5.44

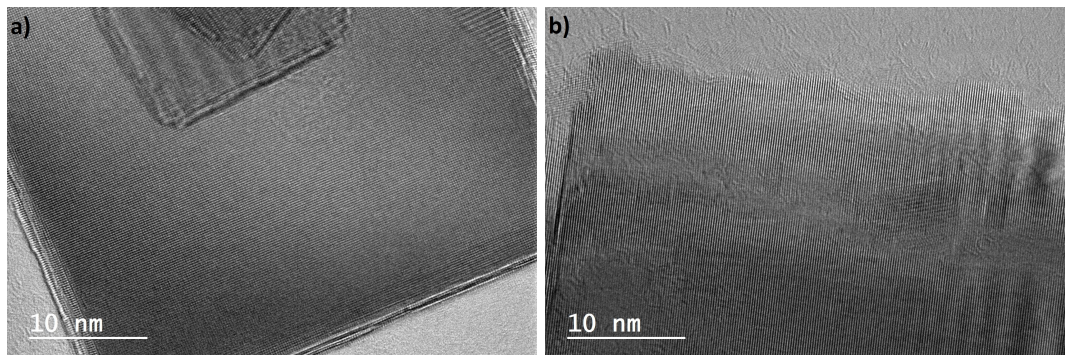


FIGURE 5.44 – Clichés obtenus par MET avec une échelle de 10 nm pour a) la magnésie collectée en sortie de chambre et f) collectée dans le cyclone 2

Ces deux clichés permettent une meilleure observation des plans alignés, typiques des monocristaux.

De plus, sur le cliché a), il est possible d'observer une zone où les plans réticulaires ne sont pas alignés avec ceux du fond. Il y a une discontinuité dans les plans réticulaires entre les cristaux. Cela signifie que plusieurs monocristaux sont observables ici. La superposition de certains plans sur les plans alignés pourrait indiquer un empilement de cristaux, en l'occurrence 3 ici, formant un agrégat de particules de magnésie.

Le zoom au grossissement 10 nm effectué sur l'échantillon prélevé sur le plateau 10 de l'ELPI, repris figure 5.45, montre quant à lui des plans cristallins qui vont tous dans le même sens mais avec une bien moins grande netteté que les clichés précédents. Il semblerait que le cristal observé est en cours de croissance mais évolue déjà vers une forme monocristalline. C'est pourquoi ces cristaux observés à un grossissement moins important de 50 nm, également repris figure 5.45, montrent une forme au devenir géométrique mais pas encore cubique.

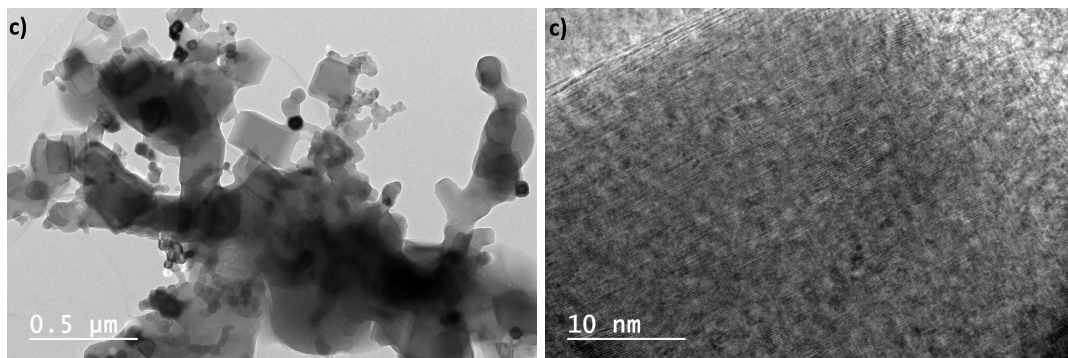


FIGURE 5.45 – Clichés obtenus par MET avec une échelle de a) 0,5  $\mu\text{m}$  et b) 10 nm pour la magnésie collectée sur le plateau 10 de l'ELPI

Finalement, les zooms des échantillons prélevés sur les deux derniers plateaux de l'ELPI sont présentés en figure 5.46

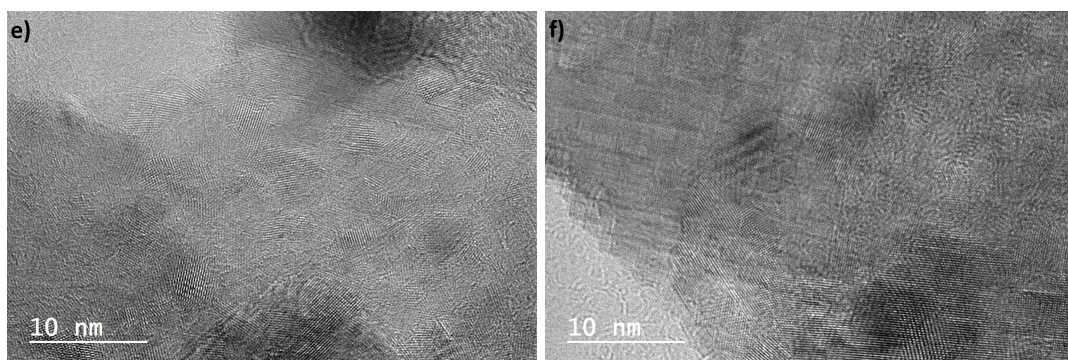


FIGURE 5.46 – Clichés obtenus par MET avec une échelle de 10 nm pour a) la magnésie collectée sur le plateau 5 de l'ELPI et f) sur le plateau 4 de l'ELPI

Ces clichés sont des zooms réalisés à partir des zones qui semblaient amorphes à un grossissement moins important. Il est alors possible d'observer de nombreux plans réticulaires orientés de manière désordonnée. Ces plans sont caractéristiques de polycristaux nanométriques.

Ces nanocristaux n'ont pas eu le temps de croître suffisamment. Ils sont donc restés à un état instable. En outre, au cours de l'analyse MET, les zones polycristallines de certains échantillons ont été dégradées par la mesure. Effectivement, le faisceau d'électrons très énergétique peut altérer l'échantillon. Ce phénomène a eu lieu en



particulier pour l'analyse des échantillons de petites tailles. Cela peut être expliqué par l'instabilité des nanocristaux, qui sont plus à même de réagir avec les électrons. Ces dégradations se caractérisent par des bulles, comme entourées en violet dans la figure 5.47.

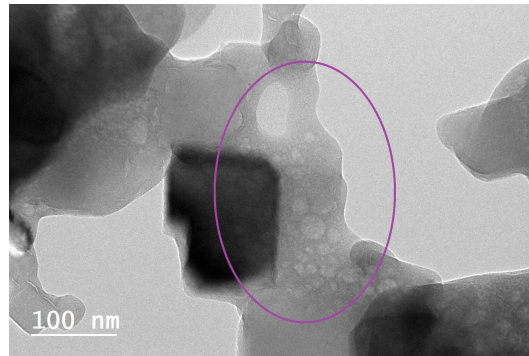


FIGURE 5.47 – Clichés obtenus par MET avec une échelle de 100 nm - Altération de l'échantillon collecté sur le plateau 10 de l'ELPI par le MET

Pour compléter ces résultats, le cliché MET en figure 5.48 représente la magnésie commerciale avec a) une échelle de 0,5  $\mu\text{m}$  et b) une échelle de 10 nm.

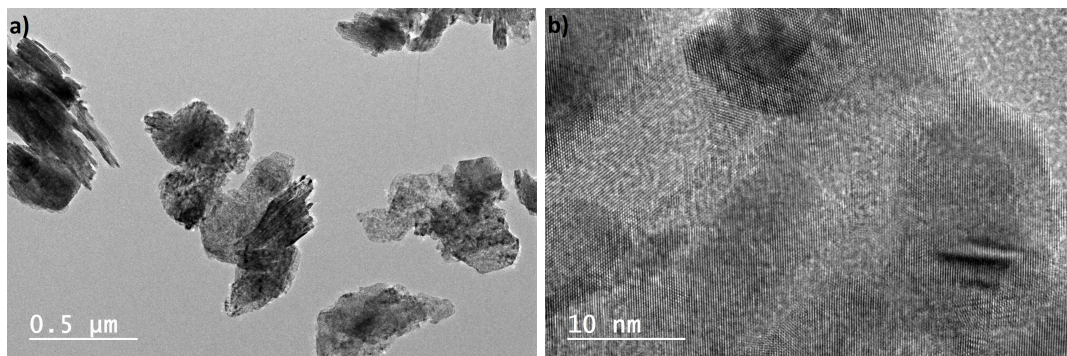


FIGURE 5.48 – Clichés obtenus par MET avec une échelle de a) 0,5  $\mu\text{m}$  et b) 10 nm pour la magnésie commerciale

Sur la figure 5.48.a la magnésie commerciale apparaît très différente de la magnésie obtenue à partir de la combustion de magnésium dans le brûleur. Cela n'est pas étonnant puisque le procédé d'obtention de la magnésie commerciale est très différent. Cette magnésie est en effet issue de la calcination de minerai. Ainsi, il n'y a pas de formation de cristaux cubiques. Les particules sont également plus isolées, sans formation de longs agrégats comme il a pu être observé sur les clichés précédents. En revanche, la figure 5.48.b montre bien que ces particules de magnésie sont également monocristallines sur la totalité de la particule.

### Influence de l'ajout de vapeur d'eau

La figure 5.49 montre la différence entre la magnésie collectée dans le cyclone 2 obtenue sans ajout (figure 5.49a.) et la magnésie du cyclone 2 obtenue avec ajout de vapeur d'eau en amont de celui-ci. figure 5.49.b) à une échelle de 0,5  $\mu\text{m}$ .

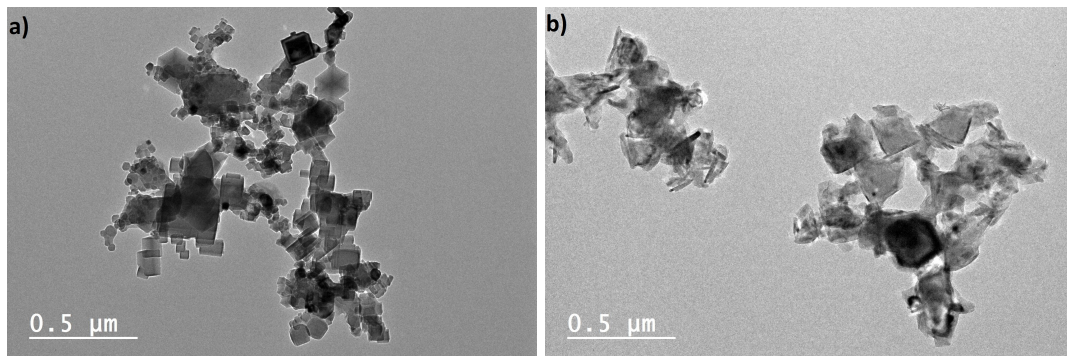


FIGURE 5.49 – Clichés obtenus par MET avec une échelle de 0,5  $\mu\text{m}$  pour a) la magnésie collectée dans le cyclone 2 sans ajout et b) la magnésie collectée dans le cyclone 2 avec ajout de vapeur d'eau

La magnésie collectée lors des expériences avec ajout de vapeur d'eau est beaucoup moins cubique comparée à la magnésie obtenue sans ajout, mais n'a pas non plus cet aspect amorphe qui a été observé pour les échantillons collectés sur les plateaux de l'ELPI. L'aspect des particules est "au devenir cubique". Il y a la présence d'angles et d'arêtes sans pour autant atteindre la forme cubique.

Le cliché de la figure 5.50 montre le même échantillon que celui de la figure 5.49.b) mais avec une échelle de 10 nm.

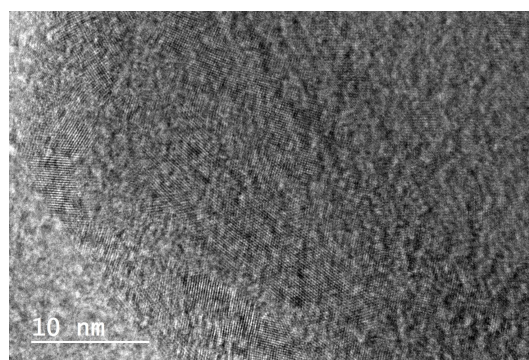


FIGURE 5.50 – Clichés obtenus par MET avec une échelle de 10 nm pour la magnésie collectée dans le cyclone deux avec ajout de vapeur d'eau

Cette figure montre que la particule est monocristalline à l'instar des cubes observés précédemment mais avec un bord polycristallin qui entoure le monocristal. Hacquart et Jupille [91] expliquent que les cristaux de magnésie subissant une dissolution dans de l'eau voient leur structure cristalline aller vers une structure octaédrique aux surfaces

(111). Cela peut-être applicable ici, où la vapeur d'eau va modifier les structures stables des cristaux observés.

En outre, il a été observé, lors de l'analyse au microscope électronique à transmission, que de nombreuses grilles de la préparation se sont rompues, rendant plus difficile l'analyse. Il semblerait qu'un grand nombre d'agrégats de taille très conséquentes ont provoqué la rupture des grilles d'observation. L'ajout de vapeur d'eau augmente donc la capacité d'agrégation de la magnésie.

De plus, les résultats EDX de cet échantillon ont montré, comme précédemment, la présence d'atomes de magnésium et d'oxygène uniquement et en proportion 50-50.

La figure 5.51 montre les clichés MET pour la magnésie collectée sur le plateau 5 de l'ELPI pour les expériences en présence de vapeur d'eau. La figure 5.51.a présente l'échantillon à une échelle de 0,5  $\mu\text{m}$  tandis que la figure 5.51.b présente l'échantillon à une échelle de 10 nm.

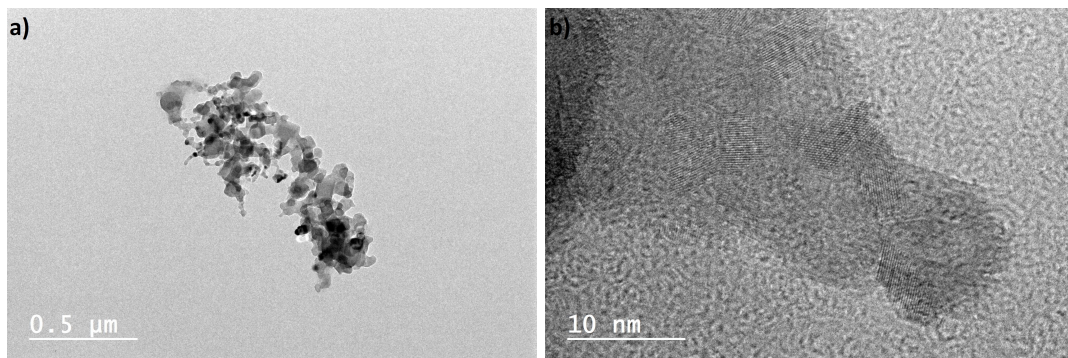


FIGURE 5.51 – Clichés obtenus par MET avec une échelle de a) 0,5  $\mu\text{m}$  et b) 10 nm pour la magnésie collectée sur le plateau 5 de l'ELPI avec ajout de vapeur d'eau

Cette figure montre les mêmes résultats que ceux obtenus pour les expériences sans ajout pour un échantillon collecté au même plateau de l'ELPI. Sachant que la température sur le plateau de l'ELPI n'est pas suffisante pour engendrer un accroissement des cristaux, l'ajout de vapeur d'eau n'y change rien.

## 5.5 Discussion des résultats

### 5.5.1 La magnésie dans tous ses états

#### Proposition d'un mécanisme de formation de la magnésie

Il a été remarqué que la magnésie présente dans la chambre de combustion est constituée de monocristaux bien formés et stables. Tandis que pour la magnésie collectée plus en aval dans le système, ces monocristaux disparaissent et laissent place à des nanocristaux polycristallins et instables juxtaposés les uns aux autres.

Il est établi que lorsque la combustion homogène du magnésium est terminée, la magnésie se recondense à l'état solide car son point de fusion est bien plus élevé que la température présente dans la flamme.

Au vu de ces observations, un mécanisme de formation de la magnésie, telle qu'elle est produite dans le système, peut être proposé. Lors de la condensation de la magnésie après oxydation dans la zone de flamme, les nanocristaux polycristallins instables se forment. Ces nanocristaux sont alors transportés par le flux de gaz vers l'échappement. Lorsque les nanocristaux rencontrent une paroi du système, ils s'y attachent, se stabilisent et croissent en interaction avec d'autres nanocristaux avec lesquels ils fusionnent. Ainsi ils grossissent jusqu'à se stabiliser le plus possible. Les monocristaux cubiques dont les plans réticulaires sont alignés correspondent à ces cristaux stables.

Les cristaux se déposent tout au long du système. Les cristaux qui se déposent dans la chambre de combustion peuvent être en contact avec de nombreux autres cristaux au cours de l'expérience dans un environnement où la température est très élevée. Ils ont ainsi la possibilité de se stabiliser jusqu'à devenir cubiques. Tandis que les nanocristaux qui ne rencontrent pas de parois, continuent de circuler dans cet état avec le gaz. S'ils rencontrent des parois dans les cyclones par exemple, ils commencent à croître mais la température est alors moins importante et n'est plus suffisante pour engendrer une stabilisation complète. De plus, la densité en nanocristaux dans le gaz est de moins en moins importante au cours de l'écoulement vers l'échappement. Cela engendre donc des formes plus rondes mais toujours avec des plans réticulaires alignés. Enfin, les nanocristaux qui ne croisent jamais de parois ou d'autres particules s'échappent du système. Ils passent alors dans l'ELPI où les particules s'impactent sur les différents plateaux. La température y est basse et n'est plus propice à la croissance des cristaux. Ils restent donc à l'état de nanocristaux polycristallins instables.

### Proposition d'un mécanisme de structuration des agglomérats d'agrégats de la magnésie

Lors de la formation des cristaux de magnésie, ceux-ci se juxtaposent les uns aux autres afin de former des agrégats comme la figure 5.44.a le montre clairement, où trois cristaux sont superposés l'un sur l'autre.

Dans un premier cas, lorsque des grands cristaux cubiques stables ont pu se former, ces agrégats forment alors les longues structures observables par MET à la figure 5.41.a. Les cristaux, d'une taille d'un ordre de grandeur d'une centaine de nanomètres, passent alors à une structure de l'ordre de plusieurs micromètres.

Dans un second cas, lorsque les cristaux restent sous forme de polycristaux instables, ces agrégats formés de divers plans polycristallins juxtaposés les uns contre les autres également, prennent alors la forme d'amalgame paraissant amorphe comme il est présenté en figure 5.41.f. Ces formations d'agrégats peuvent atteindre également une taille de plusieurs micromètres.

Ces agrégats ont une forte cohérence qui les rend difficilement séparables.

De plus, lors du dépôt de la magnésie sur les parois du système, ces agrégats forment ensuite des agglomérats. Ces agglomérats d'agrégats représentent alors des structures de plusieurs dizaines de micromètres, comme le montrent les clichés MEB, où ces structures sous forme d'agglomérats apparaissent. Ces agglomérats, à l'inverse des agrégats, sont facilement cassables et peuvent se dissocier lors de la préparation des échantillons pour le passage au MET par exemple, ou se dissocier partiellement lors de l'entrée à grande vitesse dans le cyclone. Ils peuvent également s'accroître davantage lorsqu'une vibration leur est appliquée par exemple.

Ces mécanismes expliquent alors les diverses observations faites au cours de ce chapitre. En effet, il est maintenant possible d'expliquer pourquoi les particules trouvées dans la chambre de combustion sont plus grandes que celles trouvées dans le premier cyclone comme observé en granulométrie laser et au MEB. En effet, les agglomérats étant facilement séparables, ils se cassent lors de l'entrée à forte vitesse dans le cyclone, engendrant des particules plus petites. La même observation explique la taille des particules plus petites dans le cyclone 1 à fort swirl comparé au faible swirl. La vitesse d'entrée dans le cyclone étant plus élevée, une plus grande turbulence s'opère, cassant davantage les agglomérats. L'injection de vapeur d'eau freine la croissance des cristaux dans le cyclone 2 et augmente la capacité d'agrégation des cristaux qui forment alors des agrégats de plusieurs micromètres comme observé au MET figure 5.49. La vapeur d'eau semble également augmenter la capacité d'agglomération des agrégats qui entraîne alors une taille granulométrique des agglomérats d'agrégats bien plus importante comme observé en granulométrie laser en figure 5.23. Cela explique donc pourquoi le piégeage du cyclone 2 est augmenté en présence de vapeur d'eau.

### 5.5.2 Niveau d'émission de magnésie en $\text{g kWh}^{-1}$ comparé à des procédés de combustion classique

Il est nécessaire de comparer les résultats obtenus au cours de ce chapitre aux réglementations actuellement en vigueur, pour apprécier l'ampleur du travail qu'il reste encore à mener. Pour les expériences réalisées, les 7% de magnésie non collectée représentent une concentration élevée de particules en masse, compte tenu des normes de contrôle d'émission des polluants [124]. La figure 5.52, tirée du site du gouvernement [124], référence les valeurs limites en termes d'émissions.

Actuellement, la norme en vigueur est la norme Euro VI, avec une limite maximum d'émission de particules fixée à  $0,01 \text{ g kWh}^{-1}$ .

Normes	Textes de référence (directives)	Date de mise en application (tous types)	NOx (g/kWh)	CO (g/kWh)	HC (g/kWh)	Particules (g/kWh)
Euro 0	88/77	01-10-1990	14,4	11,2	2,4	-
Euro I	91/542 (A)	01-10-1993	9	4,9	1,23	0,36
Euro II	91/542 (B)	01-10-1996	7	4	1,1	0,15
Euro III	1999/96	01-10-2001	5	2,1	0,66	0,13
Euro IV	1999/96	01-10-2006	3,5	1,5	0,46	0,02
Euro V	1999/96	01-10-2009	2	1,5	0,46	0,02
Euro VI	Règlement (CE) n° 595/2009	31-12-2013	0,4	1,5	0,13	0,01

FIGURE 5.52 – Valeur limite en  $\text{g kWh}^{-1}$  des  $\text{NO}_x$ , des CO, des HC et des particules des normes européennes

Afin de comparer les valeurs obtenues pour la combustion de magnésium, les concentrations particulières données par l'ELPI sont converties en  $\text{g kWh}^{-1}$  avec l'expression suivante :

$$\text{Emission de particules} = \left( \frac{\dot{m}_{ELPI} \cdot D_{gaz}}{P} \right) \quad (5.5)$$

Avec  $\dot{m}_{ELPI}$  la concentration totale de magnésie mesurée par l'ELPI (en  $\text{g m}^{-3}$ );  $D_{gaz}$  le débit total de gaz sortant à l'échappement en prenant en compte la consommation de dioxygène au cours du temps (en  $\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$ ) et P la puissance fournie par la réaction (en kW)

Ainsi, à partir des mesures d'émission d'aérosols données par l'ELPI, les valeurs d'émission de particules de l'ordre de plusieurs dizaines de  $\text{g kWh}^{-1}$  sont obtenues, comme décrit sur la figure 5.53.

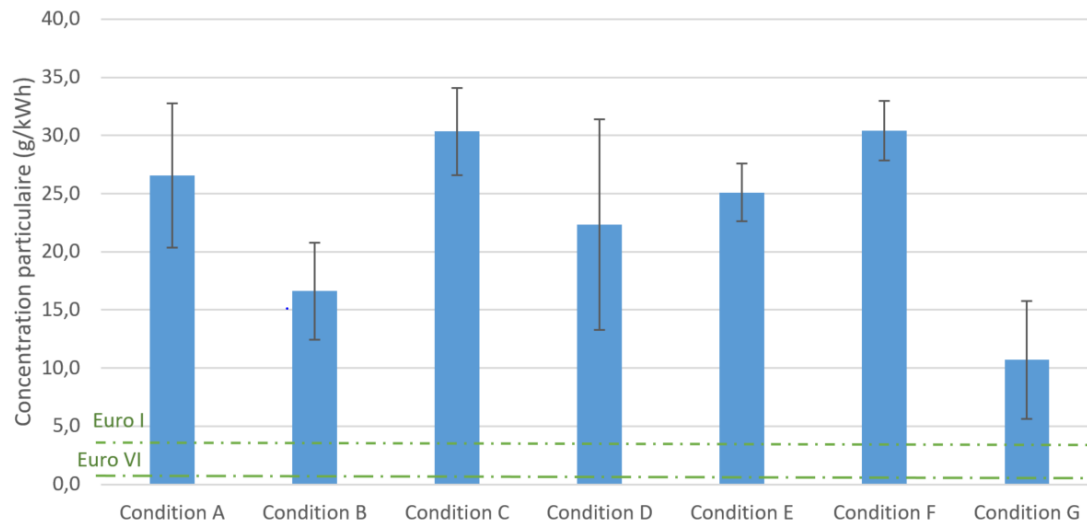


FIGURE 5.53 – Valeurs d'émissions particulaires des expériences réalisées en  $\text{g kWh}^{-1}$  en comparaison avec les normes européennes

Les valeurs des émissions particulaires passent de  $25 \text{ g kWh}^{-1}$  pour les expériences sans ajout à  $11 \text{ g kWh}^{-1}$  pour les expériences avec ajout de vapeur d'eau. Ces niveaux d'émission sont pour l'instant bien trop importants en considérant les normes en vigueur. Elles doivent donc être réduites drastiquement.

Mais il faut également rappeler que ces niveaux d'émission sont ceux obtenus en sortie du cyclone 2 sans aucun autre système de piégeage.

### 5.5.3 Perspectives envisagées pour la réduction des émissions particulaires encore présentes

Dans l'optique d'augmenter la capacité de piégeage des cyclones, il faudrait considérer une méthode pour augmenter encore la taille des agglomérats d'agrégats de magnésie. Au vu de la formation des cristaux de magnésie à haute température, il pourrait être envisagé un système de chicane en sortie de chambre de combustion, pour augmenter les points d'accroche des particules pour leur permettre de former de plus grands cristaux cubiques stables et augmenter en même temps la probabilité de rencontre des particules pour augmenter le nombre d'agrégats ou d'agglomérats formés.

Toutefois, les cyclones ne seront probablement pas en mesure d'arrêter à eux seuls l'intégralité des particules formées et des systèmes de post-traitement de type filtre à manche ou électrofiltre devront être envisagés pour être conformes aux normes

européennes.

## 5.6 Conclusion

La campagne de mesures menée avec le pilote disposant de deux cyclones a été réalisée avec beaucoup de rigueur comme l'atteste la bonne répétabilité des nombreux essais. L'utilisation de deux cyclones en série induit incontestablement un meilleur piégeage des particules sans avoir d'impact significatif sur les caractéristiques de la combustion. Le deuxième cyclone a permis de piéger entre 6 et 11% de particules supplémentaires.

Pour ce qui est de l'influence des paramètres testés sur le piégeage des particules, il a été démontré que la granulométrie n'a pas d'impact sur la récolte et la répartition de la magnésie déposée dans le système.

Le swirl, comme l'avaient précédemment montré Laraqui et al. [8], a un impact sur la répartition de la magnésie dans le système. Une augmentation de la part de magnésie retenue dans le cyclone 1 a été constatée, due à une accélération du mélange diphasique (gaz, particules) en entrée du cyclone, liée à un débit de gaz supérieur.

La richesse ne modifie que très légèrement la répartition de la magnésie dans les différents sous-systèmes de collecte. A forte richesse, le pourcentage de particules collectées dans le cône 1 est plus élevé qu'à faible richesse. Celui du cyclone 2 est à l'inverse inférieur à grande richesse.

Enfin, l'ajout d'eau se révèle être une piste très intéressante pour améliorer l'agglomération des particules et induire un meilleur piégeage. Une fraction de 11% de particules collectées pour le cyclone 2 a été atteinte avec l'ajout d'eau, pour une température d'injection aux alentours des 200 °C, en amont du cyclone 2.

En outre, les analyses effectuées avec l'ELPI ont permis d'obtenir des résultats totalement nouveaux. Le même profil de distribution en taille a été enregistré pour les particules non retenues (qui sortent du cyclone 2), pour tous les paramètres étudiés. Une prédominance des particules pour les plateaux 5 et 6 a été mise en évidence, c'est-à-dire pour des particules dont la taille est comprise entre 320 nm et 760 nm.

La distribution en taille obtenue pour les essais avec ajout d'eau reste étonnante. En effet, une augmentation du nombre de particules pour les plateaux supérieurs à 1 µm était attendue mais n'a pas été observée. Dans ce cas, il est possible que cette différence puisse être attribuable au diamètre de coupure des diluteurs utilisés en amont de l'ELPI.

Enfin, la microscopie a révélé que l'aspect de la magnésie évolue tout au long du système : les grosses particules monocristallines et cubiques rencontrées en début de pilote (en sortie de la chambre de combustion), font place progressivement à des particules nanométriques de structure polycristalline.

L'efficacité globale de capture atteinte est de 93% en masse à la sortie du cyclone 2.



Ce pourcentage est encourageant, étant donné les 98% obtenus par Laraqui et al. [63] pour une configuration avec 1 cyclone en prenant en compte l'échangeur de chaleur secondaire (qui n'a pas été considéré dans cette étude). Par ailleurs, l'échantillon de magnésie collecté a pu être régénéré par carbo-réduction au laboratoire PROMES puis caractérisé au LGRE (voir les résultats en annexe C).

Pour les expériences qui ont été réalisées ici, les 7% de magnésie non collectée représentent une concentration élevée de particules en masse, compte tenu des normes de contrôle d'émission des polluants [124] (figure 5.52).

Bien qu'actuellement les émissions soient supérieures d'un facteur 100 à celles imposées par les normes, l'utilisation de cyclones en série et l'ajout d'eau semblent être des pistes à approfondir pour optimiser le système de piégeage. Il est important de noter que la valeur d'émission imposée par la norme Euro VI est valable pour les véhicules actuels en sortie d'échappement, en aval des filtres à particules qui permettent d'abattre une partie des polluants émis.

D'autres dispositifs de piégeage resteront également à tester dans cette optique. Parmi eux, le filtre à manche et l'électrofiltre semblent être des options sérieuses. Enfin une autre piste pour améliorer la capture serait de faire grossir les particules de magnésie en amont des cyclones. Sachant que cette étude a montré que des monocristaux de grande taille sont générés au contact des parois dans la chambre de combustion, il serait possible d'imaginer un ensemble de chicanes en sortie de la chambre et en amont du cyclone 1 pour favoriser la croissance de ces 'gros' cristaux.

Pour finir, il semble intéressant d'explorer plus précisément les études toxicologiques de la magnésie, comme celle réalisée par B. Mangalampalli et al [125], pour définir les risques des nano et microparticules de magnésie sur l'organisme.

# Conclusions et perspectives

Le dérèglement climatique est devenu bien trop inquiétant pour être ignoré. C'est pourquoi les politiques européennes ont décidé l'arrêt de la vente des véhicules à moteur thermique traditionnel pour 2035. Il est donc nécessaire de trouver des alternatives « vertes » pour répondre à la demande énergétique. C'est pourquoi le laboratoire Gestion des Risques et Environnement s'intéresse à la combustion de poudre métallique comme vecteur énergétique propre. Pour ce faire, un brûleur turbulent permettant la combustion métallique a été conçu au sein du laboratoire et des flammes de magnésium stables ont été obtenues. Le métal être un vecteur énergétique régénérable. Ainsi, cette thèse s'inscrit dans le cadre du projet ANR Stellar (ANR-18-CE05-0040), impliquant plusieurs partenaires, afin d'obtenir un cycle fermé qui implique l'oxydation du métal pour produire de l'énergie puis la réduction des oxydes formés par énergie solaire.

Bien qu'une flamme stable de magnésium ait déjà été obtenue et en partie caractérisée précédemment [63], plusieurs verrous étaient encore à lever. Le premier était de pouvoir définir la quantité d'énergie produite et récupérable dans le système à l'aide de bilans énergétiques. Le deuxième était de s'intéresser à la production de  $\text{NO}_x$  thermiques. En effet, l'intérêt principal de cette technologie est son absence de production de  $\text{CO}_2$ , principal gaz à effet de serre. Cependant, les températures très élevées atteintes lors de la combustion entraînent la formation de  $\text{NO}_x$  thermiques. Le troisième verrou était de récupérer la totalité des particules d'oxyde de magnésium formées lors de la combustion afin de pouvoir régénérer ce produit pour permettre un cycle vertueux et éviter toute pollution liée aux particules fines et ultrafines.

Pour lever tous ces verrous, le pilote conçu au LGRE a été utilisé. Ce dernier est un brûleur turbulent où la flamme est stabilisée par un swirl. Les bilans thermiques et la caractérisation de la flamme ont pu être réalisés à l'aide de thermocouples ainsi que de doubles parois refroidissantes, pour extraire la chaleur, accompagnées de sonde PT100 pour caractériser ces échanges thermiques. L'établissement d'un mécanisme de formation de  $\text{NO}_x$  a pu être proposé à partir d'une étude paramétrique d'émission des  $\text{NO}_x$ . La caractérisation des oxydes de magnésium formés et la récupération des particules ont pu être réalisées à l'aide de deux cyclones, un ELPI et différents clichés de microscopie. Un analyseur d' $\text{O}_2$  a permis d'établir la richesse de combustion. Les paramètres tels que le niveau de swirl, la taille granulométrique de la poudre de

magnésium injectée, la richesse du mélange et/ou la présence de vapeur d'eau ont pu être étudiés.

Un déplacement de la flamme de magnésium est observé selon le niveau de swirl utilisé. A faible richesse, il est observé que le fort swirl déplace la flamme à proximité de la tête d'injection tandis que le faible swirl positionne la flamme plus en aval vers le milieu de la chambre. A forte richesse, le débit de magnésium injecté est tel que la température des gaz dans la chambre de combustion est homogène dans toute la première moitié de la chambre.

La production d'énergie dans le système est dissipée par convection et rayonnement. Environ 40% de l'énergie sont récupérés dans la chambre de combustion à l'aide des doubles parois de refroidissement et 2% sont récupérés dans l'échangeur de chaleur. Environ 30% de l'énergie ne sont pas mesurés. Cette énergie non mesurée se dissipe à travers la tête d'injection et par le rayonnement à travers la fenêtre d'observation de la chambre de combustion. Les 30% restants, qui ont été mesurés dans le reste du système (cyclones, coudes et la puissance engendrée par les particules de magnésie chaudes) ne sont, à l'heure actuelle, pas récupérés. La récupération de toute l'énergie caractérisée ici permettrait de collecter au moins 80% de la puissance totale dissipée dans le système afin de la convertir ultérieurement en électricité.

Ce vecteur d'énergie peut ainsi fournir une grande quantité d'énergie de façon stable. Cependant, les températures de flamme sont très élevées. En effet, des mesures par pyrométrie infrarouge montrent que les particules de MgO formées atteignent 2000 °C dans la zone de flamme. Il en résulte que la combustion de magnésium génère une quantité non négligeable d'oxydes d'azote qui sont des NO<sub>x</sub> thermiques.

Les NO<sub>x</sub> thermiques tracés en fonction de la richesse de la combustion décrivent une courbe en cloche. Cette courbe a pu être expliquée à l'aide des relevés de température de gaz et de particules ainsi que des relevés de la concentration en oxygène en sortie du système. Un mécanisme de formation des NO<sub>x</sub> a pu être proposé, expliquant les différents résultats expérimentaux obtenus. Les oxydes d'azote se forment en phase gazeuse en contact direct avec les particules de magnésie tout juste recondensées, dont la température est très élevée (au-delà de 2000°C). Lorsque le débit solide de magnésium injecté augmente, la surface de contact particules de magnésie chaude/gaz augmente, la quantité de NO<sub>x</sub> formés augmente donc également. Cela explique la partie croissante de la courbe en cloche obtenue en fonction de la richesse de combustion. De plus, la réaction d'oxydation du magnésium en magnésie se produit avant la formation des NO<sub>x</sub> thermiques. Ainsi, lorsque la richesse de combustion est élevée, le taux d'oxygène disponible pour la formation des NO<sub>x</sub> est restreint à la fin de l'oxydation du magnésium. L'oxygène devient alors le facteur limitant de la réaction de formation des NO<sub>x</sub>. Cela explique la partie décroissante de la courbe en cloche.

Un fort swirl engendre une quantité de  $\text{NO}_x$  formée supérieure à celle obtenue avec un faible swirl, puisque pour une même richesse, le débit de magnésium injecté et le débit d'air injecté sont supérieurs. Une augmentation de la puissance de combustion, à même swirl et même richesse, conduit également à une augmentation de la quantité de  $\text{NO}_x$  formés, puisque la température du gaz augmente sans que le ratio magnésium/air injecté ne soit modifié. La taille granulométrique des particules de magnésium injectées n'a pas d'influence sur la formation des  $\text{NO}_x$  puisque la combustion se fait en phase vapeur. Enfin, une dilution à l'azote de 50% permet une forte diminution du taux de  $\text{NO}_x$  formés. En effet, pour une même richesse, la fraction de NO diminue de moitié et celle de  $\text{NO}_2$  est diminuée d'un facteur 10 avec une dilution à 50%. De plus, lors de cette dilution et avec une richesse de 1, la présence de  $\text{NO}_x$  à l'échappement du système de combustion est totalement supprimée. Ces résultats sont donc très prometteurs pour le développement de cette technologie comme vecteur d'énergie propre.

Cependant, pour avoir un vecteur d'énergie propre, toutes les particules de magnésie formées doivent être récupérées pour éviter une pollution aux particules fines. Pour ce faire, deux cyclones ont été mis en place en sortie de la chambre de combustion, permettant d'atteindre 90% en masse de magnésie collectée. L'ajout du second cyclone a permis de collecter de 6 à 11% en plus par rapport aux résultats obtenus avec un seul cyclone. D'autre part, l'influence des paramètres expérimentaux sur la collecte des particules a été étudiée. La granulométrie des particules de magnésium injectées n'a pas d'impact. En revanche, un fort swirl favorise la collecte des particules dans le premier cyclone. La fraction totale de particules collectées reste toutefois inchangée. La richesse de la combustion augmente l'encrassement du cône 1 et diminue le piégeage du cyclone 2 sans changer pour autant la fraction totale de magnésie collectée dans le système. L'injection de vapeur d'eau en amont du cyclone 2 augmente la capacité de piégeage du cyclone 2 qui augmente alors le total de magnésie collectée de 4%.

L'ELPI indique le même profil granulométrique des particules en sortie du cyclone 2 quels que soient les paramètres étudiés avec un maximum de particules présentes sur les plateaux 5 et 6 de l'ELPI correspondant à des tailles de 320 à 760 nm.

Les particules récoltées dans la chambre de combustion, les cyclones et plusieurs plateaux de l'ELPI, ont fait l'objet d'une observation microscopique à l'aide d'un microscope optique, d'un MEB et d'un MET. Cette étude a permis la proposition d'un mécanisme de formation des particules de magnésie. Lorsque les particules se recondensent, elles sont sous la forme de nanocristaux polycristallins instables. Lorsqu'ils rencontrent une paroi, ils vont s'y attacher et fusionner avec d'autres nanocristaux qui diffusent vers ce noyau de magnésie cristallisé pour grossir et se stabiliser si la température est suffisamment élevée. Ils forment alors des monocristaux cubiques stables. Si ces nanocristaux ne rencontrent pas de parois, ils sont transportés sous cette

forme avec le flux de gaz vers l'échappement. Les particules qui se sont déposées le long du système forment des agglomérats d'agrégats engendrant une poudre d'une taille granulométrique de plusieurs micromètres.

Finalement, le système actuel, permettant de collecter 93% en masse de magnésie, conduit à une valeur d'émissions particulaires 100 fois supérieure à la norme européenne. Cependant, cette étude a montré de nombreux résultats prometteurs qui doivent être approfondis pour amener cette technologie à devenir une réelle solution d'avenir.

Les perspectives pour ces travaux sont donc de plusieurs ordres. Tout d'abord, le verrou le plus important à lever est la quantité de particules fines non piégées à l'échappement. Il est donc important de trouver un moyen de capturer 100% des particules de magnésie formée. Pour ce faire, il serait envisageable de faire « grandir » les cristaux de magnésie, ainsi que faire croître les agrégats et les agglomérats formés. Un système de chicane à la sortie de la chambre de combustion, lorsque la température est encore suffisante pour permettre la croissance des cristaux, est une solution envisageable. Il serait également possible de poursuivre les recherches sur l'ajout de vapeur d'eau. Dans tous les cas, le système de multi-cyclones ne saurait suffire à tout piéger. Il faudra donc s'intéresser à d'autres technologies comme le filtre à manche ou l'électrofiltre.

Une fois ce verrou levé, il faudra adapter ce système pour en faire un vrai prototype utilisable en situation concrète. Pour ce faire, il faudra envisager des solutions pour récupérer la totalité de l'énergie produite et envisager comment la convertir en électricité. Il faudra également trouver une solution afin de collecter la magnésie de façon compacte sans aboutir à un encrassement du système qui finirait par boucher et détériorer le système. Puis finalement, il faudra le rendre transportable pour être utilisé dans le domaine de l'automobile.

# Bibliographie

1. ENVIRONMENT, U. N. *Rapport 2021 Sur l'écart Entre Les Besoins et Les Perspectives En Matière de Réduction Des Émissions* UNEP - UN Environment Programme. <http://www.unep.org/fr/resources/emissions-gap-report-2021> (2022).
2. *Les réponses de l'UE face au changement climatique | Actualité | Parlement européen* <https://www.europarl.europa.eu/news/fr/headlines/society/20180703ST007129/les-reponses-de-l-ue-face-au-changement-climatique> (2022).
3. *Émissions de CO<sub>2</sub> (Kt) | Data* <https://donnees.banquemondiale.org/indicateur/EN.ATM.CO2E.KT> (2022).
4. *Le Pacte vert : pour une UE durable et climatiquement neutre | Actualité | Parlement européen* <https://www.europarl.europa.eu/news/fr/headlines/society/20200618ST081513/le-pacte-vert-pour-une-ue-durable-et-climatiquement-neutre> (2022).
5. Voiture, industrie, viande... Quelles sont les causes du réchauffement climatique en France? *Le Monde.fr*. [https://www.lemonde.fr/les-decodeurs/article/2019/07/08/voiture-industrie-viande-queelles-sont-les-causes-du-rechauffement-climatique-en-france\\_5486767\\_4355770.html](https://www.lemonde.fr/les-decodeurs/article/2019/07/08/voiture-industrie-viande-queelles-sont-les-causes-du-rechauffement-climatique-en-france_5486767_4355770.html) (2022) (8 juil. 2019).
6. BERGTHORSON, J. M. Recyclable Metal Fuels for Clean and Compact Zero-Carbon Power. *Progress in Energy and Combustion Science* **68**, 169-196. ISSN : 0360-1285. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360128518300327> (2019) (1<sup>er</sup> sept. 2018).
7. LOMBA, R. *et al.* Comparison of Combustion Characteristics of Magnesium and Aluminum Powders. *Combustion Science and Technology* **188**, 1857-1877. ISSN : 0010-2202. <https://doi.org/10.1080/00102202.2016.1211871> (2019) (1<sup>er</sup> déc. 2016).
8. LARAQUI, D. *et al.* Heat Recovery and Metal Oxide Particles Trapping in a Power Generation System Using a Swirl-Stabilized Metal-Air Burner. *Applied Energy* **264**, 114691. ISSN : 0306-2619. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261920302038> (2021) (15 avr. 2020).
9. AL-MULALI, U. Exploring the Bi-Directional Long Run Relationship between Energy Consumption and Life Quality. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **54**, 824-837. ISSN : 1364-0321. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032115012046> (2019) (1<sup>er</sup> fév. 2016).
10. *Data.GISS : GISS Surface Temperature Analysis (v4) : Analysis Graphs and Plots* <https://data.giss.nasa.gov/gistemp/graphs/> (2019).

11. *Licungo River Flooding, Mozambique* <https://climate.nasa.gov/images-of-change?id=538> (2019).
12. SANTER, B. D. *et al.* Human Influence on the Seasonal Cycle of Tropospheric Temperature. *Science* **361**, eaas8806. ISSN : 0036-8075, 1095-9203. pmid : 30026201. <https://science.sciencemag.org/content/361/6399/eaas8806> (2019) (20 juil. 2018).
13. US DEPARTMENT OF COMMERCE, N. *ESRL Global Monitoring Division - Global Greenhouse Gas Reference Network* <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/global.html> (2019).
14. *1320 Climat (3) : les pays émetteurs* <https://www.les-crises.fr/climat-3-pays-emetteurs/> (2019).
15. *Ministères Écologie Énergie Territoires* Ministères Écologie Énergie Territoires. <https://www.ecologie.gouv.fr/> (2022).
16. *IFPEN | Émissions des voitures essence et diesel récentes : publication de l'étude réalisée par IFPEN* IFPEN. <https://www.ifpennergiesnouvelles.fr/article/emissions-des-voitures-essence-et-diesel-recentes-publication-letude-realisee-ifpen> (2022).
17. MEINSHAUSEN, M. *et al.* Greenhouse-Gas Emission Targets for Limiting Global Warming to 2 °C. *Nature* **458**, 1158-1162. ISSN : 1476-4687. <https://www.nature.com/articles/nature08017> (2019) (avr. 2009).
18. ZIOLKOWSKA, J. R. in *Biofuels for a More Sustainable Future* (éd. REN, J., SCIPIONI, A., MANZARDO, A. & LIANG, H.) 1-19 (Elsevier, 1<sup>er</sup> jan. 2020). ISBN : 978-0-12-815581-3. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128155813000014> (2019).
19. WOLF, J. P. & DONG. in *Biomass Combustion Science, Technology and Engineering* (éd. ROSENDAHL, L.) 3-8 (Woodhead Publishing, 1<sup>er</sup> jan. 2013). ISBN : 978-0-85709-131-4. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780857091314500017> (2019).
20. PLANTE, R. H. in *Solar Energy, Photovoltaics, and Domestic Hot Water..* (éd. PLANTE, R. H.) 1-5 (Academic Press, Boston, 1<sup>er</sup> jan. 2014). ISBN : 978-0-12-420155-2. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780124201552000013> (2019).
21. LETCHER, T. M. in *Wind Energy Engineering* (éd. LETCHER, T. M.) 3-14 (Academic Press, 1<sup>er</sup> jan. 2017). ISBN : 978-0-12-809451-8. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128094518000011> (2019).
22. HANNAN, M. A., LIPU, M. S. H., HUSSAIN, A. & MOHAMED, A. A Review of Lithium-Ion Battery State of Charge Estimation and Management System in Electric Vehicle Applications : Challenges and Recommendations. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **78**, 834-854. ISSN : 1364-0321. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032117306275> (2019) (1<sup>er</sup> oct. 2017).
23. HAN, X. *et al.* A Review on the Key Issues of the Lithium Ion Battery Degradation among the Whole Life Cycle. *eTransportation* **1**, 100005. ISSN : 2590-1168. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2590116819300050> (2019) (1<sup>er</sup> août 2019).

24. AZZUNI, A. & BREYER, C. Energy Security and Energy Storage Technologies. *Energy Procedia. 12th International Renewable Energy Storage Conference, IRES 2018, 13-15 March 2018, Düsseldorf, Germany* **155**, 237-258. ISSN : 1876-6102. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610218310075> (2019) (1<sup>er</sup> nov. 2018).
25. SCHROEDER, C. in *The Hydrogen Energy Transition* (éd. SPERLING, D. & CANNON, J. S.) 121-133 (Academic Press, Burlington, 1<sup>er</sup> jan. 2004). ISBN : 978-0-12-656881-3. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780126568813500083> (2019).
26. CROWL, D. A. & JO, Y.-D. The Hazards and Risks of Hydrogen. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* **20**, 158-164. ISSN : 0950-4230. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950423007000046> (2019) (1<sup>er</sup> mar. 2007).
27. Van der GIESEN, C., KLEIJN, R. & KRAMER, G. J. Energy and Climate Impacts of Producing Synthetic Hydrocarbon Fuels from CO<sub>2</sub>. *Environmental Science & Technology* **48**, 7111-7121. ISSN : 0013-936X. <https://doi.org/10.1021/es500191g> (2019) (17 juin 2014).
28. AUNER, N. & HOLL, S. Silicon as Energy Carrier—Facts and Perspectives. *Energy. ECOS 2003* **31**, 1395-1402. ISSN : 0360-5442. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544205002768> (2019) (1<sup>er</sup> août 2006).
29. FISCHER, S. H. & GRUBELICH, M. C. *Theoretical Energy Release of Thermites, Intermetallics, and Combustible Metals* SAND-98-1176C; CONF-980728- (Sandia National Labs., Albuquerque, NM (US), 1<sup>er</sup> juin 1998). <https://www.osti.gov/biblio/658208-theoretical-energy-release-thermites-intermetallics-combustible-metals> (2019).
30. BERGTHORSON, J. M. *et al.* Direct Combustion of Recyclable Metal Fuels for Zero-Carbon Heat and Power. *Applied Energy* **160**, 368-382. ISSN : 0306-2619. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261915011071> (2019) (15 déc. 2015).
31. CHUNG, S. W., GULIANTS, E. A., BUNKER, C. E., JELLISS, P. A. & BUCKNER, S. W. Size-Dependent Nanoparticle Reaction Enthalpy : Oxidation of Aluminum Nanoparticles. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **72**, 719-724. ISSN : 0022-3697. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022369711000552> (2019) (1<sup>er</sup> juin 2011).
32. MOSER, G. *Etude de la combustion lente de particules de magnésium en vue de la production d'énergie à faible impact environnemental* thèse de doct. (Université de Haute Alsace - Mulhouse, 4 oct. 2019). <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-03533014> (2022).
33. *Feux d'artifice - Société Chimique de France* <http://www.societechimiquedefrance.fr/Feux-d-artifice.html> (2019).
34. CHEN, Y. *et al.* Study of Aluminum Particle Combustion in Solid Propellant Plumes Using Digital In-Line Holography and Imaging Pyrometry. *Combustion and Flame* **182**, 225-237. ISSN : 0010-2180. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010218017301505> (2019) (1<sup>er</sup> août 2017).



35. CHATURVEDI, S. & DAVE, P. N. Solid Propellants : AP/HTPB Composite Propellants. *Arabian Journal of Chemistry*. ISSN : 1878-5352. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535215000106> (2019) (8 jan. 2015).
36. *Les éléments chimiques - Propriétés - Abondance Dans La Croute Terrestre* <https://www.elementschimiques.fr/?fr/proprietes/abondances/abondance-dans-la-croute-terrestre> (2019).
37. WEN, D. Nanofuel as a Potential Secondary Energy Carrier. *Energy & Environmental Science* **3**, 591-600. ISSN : 1754-5706. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2010/ee/b906384f> (2019) (5 mai 2010).
38. GARRA, P. *et al.* Magnesium/Air Combustion at Pilot Scale and Subsequent PM and NOx Emissions. *Applied Energy* **189**, 578-587. ISSN : 0306-2619. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261916318347> (2019) (1<sup>er</sup> mar. 2017).
39. EISENBUD, M. Origins of the Standards for Control of Beryllium Disease (1947–1949). *Environmental Research* **27**, 79-88. ISSN : 00139351. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0013935182900597> (2019) (fév. 1982).
40. RHEIN, R. A. & CARLTON, C. M. Extinction of Lithium Fires : Thermodynamic Computations and Experimental Data from Literature. *Fire Technology* **29**, 100-130. ISSN : 0015-2684, 1572-8099. <http://link.springer.com/10.1007/BF01038535> (2019) (mai 1993).
41. JULIEN, P. & BERGTHORSON, J. M. Enabling the Metal Fuel Economy : Green Recycling of Metal Fuels. *Sustainable Energy & Fuels* **1**, 615-625. ISSN : 2398-4902. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/se/c7se00004a> (2019) (3 mai 2017).
42. FIZAINE, F. *Analyses de La Disponibilité Économique Des Métaux Rares Dans Le Cadre de La Transition Énergétique* thesis (Dijon, 6 oct. 2014). <http://www.theses.fr/2014DIJ0E004> (2019).
43. HARRISON, P. L., YOFFE, A. D. & BOWDEN, F. P. The Burning of Metals. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **261**, 357-370. <https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rspa.1961.0083> (2019) (16 mai 1961).
44. GLASSMAN, I. & YETTER, R. *Combustion Ed. 4* ISBN : 978-0-12-088573-2. <http://univ.scholarvox.com.scd-proxy.uha.fr/book/88811749> (2022) (Elsevier Science, 2008).
45. LOMBA, R. *Utilisation de La Combustion Métallique Dans Les Machines Thermiques* thesis (Orléans, 18 nov. 2016). <http://www.theses.fr/2016ORLE2080> (2020).
46. *Magnésium - L'Élémentarium* <https://www.lelementarium.fr/element-fiche/magnesium/> (2019).
47. SATO, Y. *et al.* Experimental Study of Magnesium Production with Laser for Clean Energy Cycle. *AIP Conference Proceedings* **997**, 546-552. ISSN : 0094-243X. <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.2931925> (2019) (28 avr. 2008).

48. PUIG, J. & BALAT-PICHELIN, M. Production of Metallic Nanopowders (Mg, Al) by Solar Carbothermal Reduction of Their Oxides at Low Pressure. *Journal of Magnesium and Alloys* **4**, 140-150. ISSN : 2213-9567. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213956716300196> (2019) (1<sup>er</sup> juin 2016).
49. SHKOLNIKOV, E. I., ZHUK, A. Z. & VLASKIN, M. S. Aluminum as Energy Carrier : Feasibility Analysis and Current Technologies Overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **15**, 4611-4623. ISSN : 1364-0321. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032111003364> (2019) (1<sup>er</sup> déc. 2011).
50. ZHANG, T., TAO, Z. & CHEN, J. Magnesium–Air Batteries : From Principle to Application. *Materials Horizons* **1**, 196-206. ISSN : 2051-6355. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/mh/c3mh00059a> (2019) (10 fév. 2014).
51. CHENG, F. & CHEN, J. Metal–Air Batteries : From Oxygen Reduction Electrochemistry to Cathode Catalysts. *Chemical Society Reviews* **41**, 2172-2192. ISSN : 1460-4744. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2012/cs/c1cs15228a> (2019) (27 fév. 2012).
52. WAGNER, F. T., LAKSHMANAN, B. & MATHIAS, M. F. Electrochemistry and the Future of the Automobile. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **1**, 2204-2219. <https://doi.org/10.1021/jz100553m> (2019) (15 juil. 2010).
53. BERGTHORSON, J. M. *et al.* Metal-Water Combustion for Clean Propulsion and Power Generation. *Applied Energy* **186**, 13-27. ISSN : 0306-2619. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261916314726> (2019) (15 jan. 2017).
54. MANDILAS, C. *et al.* Study of Basic Oxidation and Combustion Characteristics of Aluminum Nanoparticles under Enginelike Conditions. *Energy & Fuels* **28**, 3430-3441. ISSN : 0887-0624. <https://doi.org/10.1021/ef5001369> (2019) (15 mai 2014).
55. LAW, C. K. Fuel Options for Next-Generation Chemical Propulsion. *AIAA Journal*. <https://arc.aiaa.org/doi/abs/10.2514/1.J051328> (2019) (28 août 2012).
56. CHAKRABORTY, P. & ZACHARIAH, M. R. Do Nanoenergetic Particles Remain Nano-Sized during Combustion? *Combustion and Flame* **161**, 1408-1416. ISSN : 0010-2180. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001021801300391X> (2019) (1<sup>er</sup> mai 2014).
57. UTGIKAR, V. P., LATTIN, W. & JACOBSEN, R. T. Nanometallic Fuels for Transportation : A Well-to-Wheels Analysis. *International Journal of Energy Research* **31**, 99-108. ISSN : 1099-114X. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/er.1255> (2019) (2007).
58. PIRIOU, B., VAITILINGOM, G., VEYSSIÈRE, B., CUQ, B. & ROUAU, X. Potential Direct Use of Solid Biomass in Internal Combustion Engines. *Progress in Energy and Combustion Science*. <http://agritrop.cirad.fr/566283/> (2019) (2013).
59. YU, S.-C., CHEN, L., ZHAO, Y., LI, H.-X. & ZHANG, X.-R. A Brief Review Study of Various Thermodynamic Cycles for High Temperature Power Generation Systems. *Energy Conversion and Management* **94**, 68-83. ISSN : 0196-8904. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890415000382> (2019) (1<sup>er</sup> avr. 2015).

60. IGOBO, O. N. & DAVIES, P. A. Review of Low-Temperature Vapour Power Cycle Engines with Quasi-Isothermal Expansion. *Energy* **70**, 22-34. ISSN : 0360-5442. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544214004046> (2019) (1<sup>er</sup> juin 2014).
61. *Le cycle de Stirling* <https://www.msm.ch/stirling-ce-moteur-mysterieux-a-511093/> (2019).
62. *Metal Power SOLID*. <https://teamsolid.org/metal-power/> (2022).
63. LARAQUI, D. *Production d'énergie Par Combustion de Magnésium. Caractérisation Des Émissions Gazeuses et Particulaires* Thesis (Mulhouse, 2017). <http://www.theses.fr/s221358> (2022).
64. *Définition, sources d'émission et impacts* <https://www.ademe.fr/entreprises-monde-agricole/reduire-impacts/reduire-emissions-polluants/dossier/oxydes-dazote-nox/definition-sources-demission-impacts> (2019).
65. THOMAS, D. *NO (oxydes d'azote)* <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/42600210-traitements-de-l-air/download/g1805/no-oxydes-d-azote.html> (2019).
66. (CATC), C. A. T. C. Nitrogen Oxides (NOx), Why and How They Are Controlled, 57. <https://www3.epa.gov/ttnecat1/dir1/fnoxdoc.pdf>.
67. *Pollution de l'air : origines, situation et impacts* <http://www.ecologique-solidaire.gouv.fr/pollution-lair-origines-situation-et-impacts> (2019).
68. *Quel est l'impact des polluants de l'air sur la végétation ?* <https://www.encyclopedie-environnement.org/vivant/impacts-polluants-air-sur-vegetation/> (2019).
69. *Effets des NOx sur la santé et l'environnement* [http://environnement.public.lu/fr/loft/air/Polluants\\_atmospheriques/les\\_oxydes\\_d\\_azote\\_NOx/effets-NOx.html](http://environnement.public.lu/fr/loft/air/Polluants_atmospheriques/les_oxydes_d_azote_NOx/effets-NOx.html) (2019).
70. RAY, M.-C. *NOx* <https://www.futura-sciences.com/planete/definitions/pollution-nox-17036/> (2019).
71. *Émissions de Particules et de NOx Par Les Véhicules Routiers – ADEME* <https://www.ademe.fr/emissions-particules-nox-vehicules-routiers> (2020).
72. JACUBOWIEZ, I. Dénitrification des gaz de combustion, 20. <https://www.techniques-ingenieur.fr/res/pdf/encyclopedia/tiajb-j3922-version1.pdf> (1998).
73. *Directive (EU) 2016/2284 du Parlement européen et du Conseil du 14 décembre 2016 concernant la réduction des émissions nationales de certains polluants atmosphériques, modifiant la directive 2003/35/CE et abrogeant la directive 2001/81/CE (Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE)* <http://data.europa.eu/eli/dir/2016/2284/oj/fra> (2020).
74. PACA, I. D. *Air dans les PCAET* <http://www.paca.developpement-durable.gouv.fr/air-dans-les-pcaet-a10138.html> (2020).
75. ZELDOVICH, Y. *Oxidation of Nitrogen in Combustion* book. Google Books : cCSePgAACAAJ (Publishing House of the Acad of Sciences of USSR, 1947).

76. BRADLEY, M. J. & JONES, B. M. Reducing Global NO<sub>x</sub> Emissions : Developing Advanced Energy and Transportation Technologies. *AMBIO : A Journal of the Human Environment* **31**, 141-149. ISSN : 0044-7447, 1654-7209. <https://bioone.org/journals/AMBIO-A-Journal-of-the-Human-Environment/volume-31/issue-2/0044-7447-31.2.141/Reducing-Global-NOx-Emissions--Developing-Advanced-Energy-and-Transportation/10.1579/0044-7447-31.2.141.full> (2020) (mar. 2002).
77. SHABGARD, H., KHERADMAND, S., FARZANEH, H. & BAE, C. Numerical Simulation of Cooling Performance of an Exhaust Gas Recirculation (EGR) Cooler Using Nano-Fluids. *Applied Thermal Engineering* **110**, 244-252. ISSN : 1359-4311. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359431116314995> (2020) (5 jan. 2017).
78. WANG, Z., ZHOU, S., FENG, Y. & ZHU, Y. Research of NO<sub>x</sub> Reduction on a Low-Speed Two-Stroke Marine Diesel Engine by Using EGR (Exhaust Gas Recirculation)-CB (Cylinder Bypass) and EGB (Exhaust Gas Bypass). *International Journal of Hydrogen Energy* **42**, 19337-19345. ISSN : 0360-3199. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319917322425> (2020) (27 juil. 2017).
79. POUILLE, J.-P. *Moteurs Diesel d'automobile - Mise au point* <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/42165210-technologie-des-moteurs-thermiques/download/bm2576/moteurs-diesel-d-automobile.html> (2020).
80. LIPARDI, A. C. A., VERSAILLES, P., WATSON, G. M. G., BOURQUE, G. & BERGTHORSON, J. M. Experimental and Numerical Study on NO<sub>x</sub> Formation in CH<sub>4</sub>-Air Mixtures Diluted with Exhaust Gas Components. *Combustion and Flame* **179**, 325-337. ISSN : 0010-2180. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010218017300391> (2019) (1<sup>er</sup> mai 2017).
81. *Réduction Des NO<sub>x</sub> - Traitement Des Fumées : Réduction Sélective Non Catalytique Ou Catalytique* | Atee - Association Technique Energie Environnement <http://atee.fr/energie-plus-magazine/r%C3%A9duction-des-nox-traitement-des-fum%C3%A9es-r%C3%A9duction-s%C3%A9lective-non-catalytique-ou> (2020).
82. AGAZZANI, A., MASSARDO, A. F. & FRANGOPOULOS, C. A. *Environmental Influence on the Thermo-economic Optimization of a Combined Plant With NO<sub>x</sub> Abatement* in. ASME 1997 International Gas Turbine and Aeroengine Congress and Exhibition (American Society of Mechanical Engineers Digital Collection, 24 déc. 2014). <https://asmedigitalcollection.asme.org/GT/proceedings/GT1997/78699/V002T08A005/246609> (2020).
83. ZANDARYAA, S., GAVASCI, R., LOMBARDI, F. & FIORE, A. Nitrogen Oxides from Waste Incineration : Control by Selective Non-Catalytic Reduction. *Chemosphere. Proceedings of the 6th Intl Congress on Toxic Combustion* **42**, 491-497. ISSN : 0045-6535. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653500002216> (2020) (1<sup>er</sup> fév. 2001).
84. SMIRNIOTIS, P. G., PEÑA, D. A. & UPHADE, B. S. Low-Temperature Selective Catalytic Reduction (SCR) of NO with NH<sub>3</sub> by Using Mn, Cr, and Cu Oxides Supported on Hombikat TiO<sub>2</sub>. *Angewandte Chemie International Edition* **40**, 2479-2482. ISSN : 1433-7851. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/1521->

- 3773%2820010702%2940%3A13%3C2479%3A%3AAID-ANIE2479%3E3.0.C0%3B2-7 (2020) (2 juil. 2001).
85. BAIK, J. H. *et al.* Control of NO<sub>x</sub> emissions from Diesel Engine by Selective Catalytic Reduction (SCR) with Urea. *Topics in Catalysis* **30**, 37-41. ISSN : 1572-9028. <https://doi.org/10.1023/B:TOCA.0000029725.88068.97> (2020) (1<sup>er</sup> juil. 2004).
86. SMOOT, L. D., HILL, S. C. & XU, H. NO<sub>x</sub> Control through reburning1 This Mini-Review Paper Was Presented, Together with a Series of Other Review Papers, at the Tenth Annual Technical Conference of the Advanced Combustion Engineering Research Center, Held in Salt Lake City, Utah, in March 1997.1. *Progress in Energy and Combustion Science* **24**, 385-408. ISSN : 0360-1285. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360128597000221> (2020) (1<sup>er</sup> oct. 1998).
87. *Caractéristiques, sources et impacts* <https://www.ademe.fr/entreprises-monde-agricole/reduire-impacts/reduire-emissions-polluants/dossier/poussieres-particules/caracteristiques-sources-impacts> (2020).
88. HERVÉ-BAZIN, B. Toxicité pulmonaire des particules ultrafines, 11. <https://www.techniques-ingenieur-fr.scd-proxy.uha.fr/res/pdf/encyclopedia/42156210-nm8100.pdf> (2006).
89. COQ, L. L. Élimination des particules, 20. <https://www.techniques-ingenieur.fr/res/pdf/encyclopedia/42600210-g1710.pdf> (2006).
90. GEYSERMANS, P., FINOCCHI, F., GONIAKOWSKI, J., HACQUART, R. & JUPILLE, J. Combination of (100), (110) and (111) Facets in MgO Crystals Shapes from Dry to Wet Environment. *Physical Chemistry Chemical Physics* **11**, 2228-2233. ISSN : 1463-9084. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2009/cp/b812376d> (2022) (18 mar. 2009).
91. HACQUART, R. & JUPILLE, J. Hydrated MgO Smoke Crystals from Cubes to Octahedra. *Chemical Physics Letters* **439**, 91-94. ISSN : 0009-2614. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261407003417> (2022) (4 mai 2007).
92. 2. *Surfaces de Cristallites de Fumées de MgO - Institut Des NanoSciences de Paris* <http://www.insp.upmc.fr/Surfaces-de-cristallites-de-fumees.html> (2022).
93. BIN, H. *et al.* Experimental Study on Particles Agglomeration by Chemical and Turbulent Agglomeration before Electrostatic Precipitators. *Powder Technology* **335**, 186-194. ISSN : 0032-5910. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591018302882> (2019) (15 juil. 2018).
94. SUN, Z., YANG, L., SHEN, A., ZHOU, L. & WU, H. Combined Effect of Chemical and Turbulent Agglomeration on Improving the Removal of Fine Particles by Different Coupling Mode. *Powder Technology* **344**, 242-250. ISSN : 0032-5910. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591018310696> (2019) (15 fév. 2019).

95. SUN, Z. *et al.* Improving the Removal of Fine Particles from Coal Combustion in the Effect of Turbulent Agglomeration Enhanced by Chemical Spray. *Fuel* **234**, 558-566. ISSN : 0016-2361. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236118312614> (2019) (15 déc. 2018).
96. ZHOU, L. *et al.* Chemical Agglomeration Properties of Fine Particles Immersed in Solutions and the Reduction in Fine Particle Emission by Adding Emulsion Polymers. *Fuel Processing Technology* **175**, 44-53. ISSN : 0378-3820. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382017320830> (2019) (15 juin 2018).
97. ZHOU, L. *et al.* Improving the Removal of Fine Particles by Chemical Agglomeration during the Limestone-Gypsum Wet Flue Gas Desulfurization Process. *Journal of Environmental Sciences* **80**, 35-44. ISSN : 1001-0742. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1001074218301669> (2019) (1<sup>er</sup> juin 2019).
98. YAN, J., CHEN, L. & YANG, L. Combined Effect of Acoustic Agglomeration and Vapor Condensation on Fine Particles Removal. *Chemical Engineering Journal* **290**, 319-327. ISSN : 1385-8947. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894716300432> (2019) (15 avr. 2016).
99. ZU, K., YAO, Y., CAI, M., ZHAO, F. & CHENG, D. L. Modeling and Experimental Study on Acoustic Agglomeration for Dust Particle Removal. *Journal of Aerosol Science* **114**, 62-76. ISSN : 0021-8502. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021850216304098> (2019) (1<sup>er</sup> déc. 2017).
100. LU, M. *et al.* Visualization Research on Electric Agglomeration Characteristics of Fine Particles. *Powder Technology* **333**, 115-121. ISSN : 0032-5910. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591018302730> (2019) (15 juin 2018).
101. ZHAO, B., LI, M., WANG, L.-Y., KATOSHEVSKI, D. & CHUNG, T.-S. Particle Grouping and Agglomeration Assisted by Damper Oscillation Systems. *Separation and Purification Technology* **207**, 12-19. ISSN : 1383-5866. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586618309079> (2019) (22 déc. 2018).
102. SUN, D., ZHANG, X., ZHANG, Z., FANG, L. & DU, H. Removal of Inhalable Particles from Coal and Refuse Combustion by Agglomeration with Solid Nuclei. *Particology* **37**, 127-133. ISSN : 1674-2001. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1674200117301499> (2019) (1<sup>er</sup> avr. 2018).
103. AL-GEBOURY, L. & MENGÜÇ, M. P. The Effect of pH on Particle Agglomeration and Optical Properties of Nanoparticle Suspensions. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **219**, 46-60. ISSN : 0022-4073. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022407318302231> (2019) (1<sup>er</sup> nov. 2018).
104. HAMIEH, T., RAGEUL-LESCOUET, M., NARDIN, M. & SCHULTZ, J. Étude des propriétés superficielles de quelques oxydes métalliques par chromatographie gazeuse inverse et par zétamétrie en milieux aqueux et organique. *Journal de Chimie Physique* **93**, 1332-1363. ISSN : 0021-7689. <http://jcp.edpsciences.org/10.1051/jcp/1996931332> (2019) (1996).

105. SIRET, B. Dépoussiérage et dévésiculage, 31. <https://www.techniques-ingenieur.fr/res/pdf/encyclopedia/42485210-j3580.pdf> (2001).
106. JAWOREK, A. *et al.* Hybrid Electrostatic Filtration Systems for Fly Ash Particles Emission Control. A Review. *Separation and Purification Technology* **213**, 283-302. ISSN : 1383-5866. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586618329411> (2019) (15 avr. 2019).
107. *Les techniques de dépoussiérage* <https://www.ademe.fr/entreprises-monde-agricole/reduire-impacts/reduire-emissions-polluants/dossier/poussieres-particules/techniques-depoussierage> (2019).
108. LARAQUI, D. *et al.* Experimental Study of a Confined Premixed Metal Combustor : Metal Flame Stabilization Dynamics and Nitrogen Oxides Production. *Proceedings of the Combustion Institute* **37**, 3175-3184. ISSN : 1540-7489. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S154074891830436X> (2019) (1<sup>er</sup> jan. 2019).
109. FEIKEMA, D., CHEN, R.-H. & DRISCOLL, J. F. Enhancement of Flame Blowout Limits by the Use of Swirl. *Combustion and Flame* **80**, 183-195. ISSN : 0010-2180. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/001021809090126C> (2022) (1<sup>er</sup> mai 1990).
110. WIGG, B., COVERDILL, R., LEE, C.-F. & KYRITSIS, D. Emissions Characteristics of Neat Butanol Fuel Using a Port Fuel-Injected, Spark-Ignition Engine. *SAE*, 01-0902 (12 avr. 2011).
111. JUHRICH K, B. R. Aktualisierung der Emissionsfaktoren für Großfeuerungsanlagen. *Umweltbundesamt*, 61. <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/aktualisierung-emissionsfaktoren-grossfeuerungsanlagen>.
112. CASSEL, H. M. & LIEBMAN, I. The Cooperative Mechanism in the Ignition of Dust Dispersions. *Combustion and Flame* **3**, 467-475. ISSN : 0010-2180. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0010218059900525> (2021) (1<sup>er</sup> jan. 1959).
113. SENYURT, E. I. & DREIZIN, E. L. At What Ambient Temperature Can Thermal Runaway of a Burning Metal Particle Occur? *Combustion and Flame* **236**, 111800. ISSN : 0010-2180. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010218021005435> (2021) (1<sup>er</sup> fév. 2022).
114. CASSEL, H. M. & LIEBMAN, I. Combustion of Magnesium Particles I. *Combustion and Flame* **6**, 153-156. ISSN : 0010-2180. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0010218062900846> (2021) (1<sup>er</sup> jan. 1962).
115. SHOSHIN, Y. & DREIZIN, E. Particle Combustion Rates in Premixed Flames of Polydisperse Metal - Air Aerosols. *Combustion and Flame* **133**, 275-287 (1<sup>er</sup> mai 2003).
116. LIM, J., LEE, S. & YOON, W. A Comparative Study of the Ignition and Burning Characteristics of Afterburning Aluminum and Magnesium Particles. *Journal of Mechanical Science and Technology* **28**, 4291-4300. ISSN : 1976-3824. <https://doi.org/10.1007/s12206-014-0943-3> (2021) (1<sup>er</sup> oct. 2014).

117. SHEVTSOV, V. I., FURSOV, V. P. & STESIK, L. N. Mechanism for Combustion of Isolated Magnesium Particles. *Combustion, Explosion and Shock Waves* **12**, 758-763. ISSN : 1573-8345. <https://doi.org/10.1007/BF00740747> (2021) (1<sup>er</sup> nov. 1976).
118. WESTENBERG, A. A. Kinetics of NO and CO in Lean, Premixed Hydrocarbon-Air Flames. *Combustion Science and Technology* **4**, 59-64. ISSN : 0010-2202. <https://doi.org/10.1080/00102207108952472> (2021) (1<sup>er</sup> sept. 1971).
119. HANSON, R. K. & SALIMIAN, S. in *Combustion Chemistry* (éd. GARDINER, W. C.) 361-421 (Springer, New York, NY, 1984). ISBN : 978-1-4684-0186-8. [https://doi.org/10.1007/978-1-4684-0186-8\\_6](https://doi.org/10.1007/978-1-4684-0186-8_6) (2021).
120. MOSER, G., SCHÖNNENBECK, C., TSCHAMBER, V., BRILLARD, A. & BRILHAC, J.-F. Experimentation and Kinetic Modeling of Low-Temperature Oxidation of Magnesium Particles for the Production of Energy with Low Environmental Impact. *Combustion and Flame* **230**, 111419. ISSN : 0010-2180. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010218021001553> (2021) (1<sup>er</sup> août 2021).
121. SCHMIDT, G. *et al.* Wood Washing : Influence on Gaseous and Particulate Emissions during Wood Combustion in a Domestic Pellet Stove. *Fuel Processing Technology* **174**, 104-117. ISSN : 0378-3820. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037838201731785X> (2022) (1<sup>er</sup> juin 2018).
122. LEYSSENS, G., TROUVÉ, G., CAPLAIN, I., SCHÖNNENBECK, C. & CAZIER, F. Energetic Performances and Environmental Impact of the Combustion of Cardboard/Sawdust in a Domestic Boiler. *Fuel* **122**, 21-27. ISSN : 0016-2361. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236114000441> (2022) (15 avr. 2014).
123. ISSA, M., PETIT, C., BRILLARD, A. & BRILHAC, J.-F. Oxidation of Carbon by CeO<sub>2</sub> : Effect of the Contact between Carbon and Catalyst Particles. *Fuel* **87**, 740-750. ISSN : 0016-2361. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236107002797> (2022) (1<sup>er</sup> mai 2008).
124. *Normes euros d'émissions de polluants pour les véhicules lourds - Véhicules propres* Ministère Écologie Énergie Territoires. <https://www.ecologie.gouv.fr/normes-euros-demissions-polluants-vehicules-lourds-vehicules-propres> (2022).
125. MANGALAMPALLI, B., DUMALA, N. & GROVER, P. Toxicity Assessment of Magnesium Oxide Nano and Microparticles on Cancer and Non-Cancer Cell Lines. *The Nucleus* **62**, 227-241. ISSN : 0976-7975. <https://doi.org/10.1007/s13237-019-00298-9> (2022) (1<sup>er</sup> déc. 2019).
126. McRAE, M. *et al.* Stabilized, Flat Iron Flames on a Hot Counterflow Burner. *Proceedings of the Combustion Institute* **37**, 3185-3191. ISSN : 1540-7489. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1540748918303171> (2020) (1<sup>er</sup> jan. 2019).
127. GALMICHE, B. *Caractérisation expérimentale des flammes laminaires et turbulentes en expansion* (). [https://tel.archives-ouvertes.fr/file/index/docid/1069403/filename/benedicte.galmiche\\_3574.pdf](https://tel.archives-ouvertes.fr/file/index/docid/1069403/filename/benedicte.galmiche_3574.pdf).



128. SCHON, J.-P., FOURNEL, T. & FOURNIER, C. Mesures de caractéristiques d'écoulement par imagerie numérique, 25. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/caracterisation-des-fluides-42540210/mesures-de-caracteristiques-d-ecoulement-par-imagerie-numerique-r2162/> (2007).
129. JULIEN, P. *et al.* Flame Speed Measurements in Aluminum Suspensions Using a Counterflow Burner. *Proceedings of the Combustion Institute* **36**, 2291-2298. ISSN : 1540-7489. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1540748916302085> (2020) (1<sup>er</sup> jan. 2017).
130. GRISCH, F. & ORAIN, M. Optical Diagnostics of Flows, 14. <http://www.aerospacelab-journal.org/sites/www.aerospacelab-journal.org/files/A11-11.pdf> (2009).
131. *Le Dictionnaire de La Combustion - FLUORESCENCE INDUITE PAR LASER* [https://www.combustioninstitute.fr/index.php?option=com\\_seoglossary&view=glossary&catid=1&id=458](https://www.combustioninstitute.fr/index.php?option=com_seoglossary&view=glossary&catid=1&id=458) (2020).
132. WARTEL, M. *Développement de la méthode Fluorescence Induite par Laser en jet froid pour la quantification d'espèces aromatiques impliquées dans la formation des particules de suie dans les flammes* (). <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01056840/document>.
133. *L'holographie numérique rapide ou comment suivre des objets en 3D avec une seule caméra — CultureSciences-Physique - Ressources scientifiques pour l'enseignement des sciences physiques* <http://culturesciencesphysique.ens-lyon.fr/Holographie-gouttes-Chareyron.xml> (2020).
134. Soo, M. *et al.* Emission and Laser Absorption Spectroscopy of Flat Flames in Aluminum Suspensions. *Combustion and Flame* **180**, 230-238. ISSN : 0010-2180. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010218017300986> (2020) (1<sup>er</sup> juin 2017).
135. BATTISTONI, F. & GINESTET, A. ADEME recensement des nouvelles techniques de dépoussiérage, 81. [https://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/25230\\_cetiat\\_rapport.pdf](https://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/25230_cetiat_rapport.pdf) (2003).
136. *SplitStream Counter Cyclonic Dust Collector | Aerodyne* <https://www.dustcollectorhq.com/counter-cyclonic-dust-collectors.html> (2019).
137. BROUWERS, J. & VAN KEMENADE, E. Rotational Particle Separator : An Efficient Method to Separate Micron-Sized Droplets and Particles. *Filtration* **12**, 57. [https://www.researchgate.net/profile/Erik\\_Van\\_Kemenade/publication/236677330\\_Rotational\\_particle\\_separator\\_An\\_efficient\\_method\\_to\\_separate\\_micron-sized\\_droplets\\_and\\_particles/links/0c960518eac8adcae3000000/Rotational-particle-separator-An-efficient-method-to-separate-micron-sized-droplets-and-particles.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Erik_Van_Kemenade/publication/236677330_Rotational_particle_separator_An_efficient_method_to_separate_micron-sized_droplets_and_particles/links/0c960518eac8adcae3000000/Rotational-particle-separator-An-efficient-method-to-separate-micron-sized-droplets-and-particles.pdf) (1<sup>er</sup> jan. 2012).
138. BROUWERS, J. J. H. Particle Collection Efficiency of the Rotational Particle Separator. *Powder Technology* **92**, 89-99. ISSN : 0032-5910. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591096032512> (2019) (15 juil. 1997).

139. *PyRos : A New Flash Pyrolysis Technology for the Production of Bio-Oil from Biomass Residues* [https://www.researchgate.net/publication/237549227\\_PyRos\\_a\\_new\\_flash\\_pyrolysis\\_technology\\_for\\_the\\_production\\_of\\_bio-oil\\_from\\_biomass\\_residues#fullTextFileContent](https://www.researchgate.net/publication/237549227_PyRos_a_new_flash_pyrolysis_technology_for_the_production_of_bio-oil_from_biomass_residues#fullTextFileContent) (2020).
140. WRIGHT, S. & BOND, J. Hazardous Waste Minimization of Paint Overspray Via Medialess Dynamic Particle Filtration, 59. <https://apps.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/a371932.pdf>.
141. WRIGHT, S. *Boundary Layer Momentum Transfer (BLMT) Theory As It Applies to Dynamic Particle Separation* in (22 avr. 1996). [https://www.researchgate.net/profile/Steve\\_Wright/publication/271829296\\_Boundary\\_Layer\\_Momentum\\_Transfer\\_BLMT\\_Theory\\_As\\_It\\_Applies\\_to\\_Dynamic\\_Particle\\_Separation/links/54d290c80cf2b0c6146a1577/Boundary-Layer-Momentum-Transfer-BLMT-Theory-As-It-Applies-to-Dynamic-Particle-Separation.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Steve_Wright/publication/271829296_Boundary_Layer_Momentum_Transfer_BLMT_Theory_As_It_Applies_to_Dynamic_Particle_Separation/links/54d290c80cf2b0c6146a1577/Boundary-Layer-Momentum-Transfer-BLMT-Theory-As-It-Applies-to-Dynamic-Particle-Separation.pdf).
142. SEPPÄLÄ, T. & SKROCH, R. *Ion Blast Precipitator.Pdf* <http://youornot.com/isespscreensv8/papers/xii/Ionblast.pdf> (2019).
143. ANDO, H., SHIROMARU, N. & MOCHIZUKI, Y. Recent Technology of Moving Electrode Electrostatic Precipitator, 5. [http://www.iesj.org/content/files/pdf/IJPEST\\_Vol15\\_No2\\_05\\_pp130-134.pdf](http://www.iesj.org/content/files/pdf/IJPEST_Vol15_No2_05_pp130-134.pdf) (2011).
144. LTD, M. H. P. S. E. S. *Moving-Electrode Type Electrostatic Precipitator (MEEP) | Dust Collectors - Dry Type Electrostatic Precipitator - | Mitsubishi Hitachi Power Systems Environmental Solutions, Ltd.* [https://www.es.mhps.com/en/products/dustcollection/e-precipitator/dry\\_e-precipitator/meep/index.html](https://www.es.mhps.com/en/products/dustcollection/e-precipitator/dry_e-precipitator/meep/index.html) (2019).
145. MILLER, S., SCHELKOPH, G., DUNHAM, G., WALKER, K. & KRIGMONT, H. *Advanced Hybrid Particulate Collector, a New Concept for Air Toxics and Fine-Particle Control* DOE/PC/95258, 766247 (1<sup>er</sup> jan. 1997), DOE/PC/95258, 766247. <http://www.osti.gov/servlets/purl/766247/> (2019).
146. CHANG, R. Compact Hybrid Particle Collector (COHPAC), 10. <https://patentimages.storage.googleapis.com/52/50/e2/b29d9b1cb5fca1/US5158580.pdf> (1992).
147. KRIGMONT, H., MUZIO, L. & SMITH, R. *A New Multi-Stage Collector (MSC) Concept.Pdf* <http://ferco.com/Files/P131.pdf> (2019).
148. CHARVET, A., BARDIN-MONNIER, N. & THOMAS, D. Can Bubble Columns Be an Alternative to Fibrous Filters for Nanoparticles Collection? *Journal of Hazardous Materials* **195**, 432-439. ISSN : 0304-3894. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030438941101082X> (2019) (15 nov. 2011).



# Techniques de caractérisation d'une flamme

## Sommaire du présent chapitre

---

A.1 La vélocimétrie par imagerie de particules (PIV)	204
A.2 Tomographie de flamme	204
A.3 L'Ombroscopie	204
A.4 L'imagerie de fluorescence planaire induite par laser (PLIF)	205
A.5 L'holographie numérique	205
A.6 Spectroscopie d'émission	205

---

## A.1 La vélocimétrie par imagerie de particules (PIV)

Cette méthode, l'une des plus utilisées, permet de visualiser la vitesse de l'écoulement des gaz [45, 126-129]. Elle repose sur l'ajout de particules servant de traceur, dans le cas de la combustion métallique, les particules métalliques peuvent directement occuper cette fonction. Les particules sont éclairées par une nappe de lumière générée par le passage d'un laser dans un jeu de lentilles cylindriques. Cet éclairage se fait par impulsion avec un intervalle de quelques microsecondes entre deux pulses. Les particules ainsi éclairées diffusent la lumière reçue. Une caméra prend alors des clichés où la diffusion de la lumière par les particules peut être appréciée. A l'aide d'un algorithme de traitement d'image, il est alors possible de mesurer le déplacement des particules entre deux pulses qui donnera, connaissant le délai entre ces deux pulses, la vitesse de déplacement des particules et celle de l'écoulement si l'hypothèse, que les particules suivent parfaitement l'écoulement du gaz, est émise.

D'autres méthodes sont directement basées sur le principe de la PIV [128]. La vélocimétrie par suivi de particules, par exemple, ne diffère de la PIV que par la concentration plus élevée en particules utilisées. Le traitement des images mesure alors la longueur de la trace laissée par les particules plutôt que sa position pour déterminer la vitesse d'écoulement. La stéréo-vélocimétrie par image de particules (SPIV) permet également d'accéder à la mesure de la composante normale au plan de la vitesse. Deux caméras sont utilisées, avec un angle de triangulation créé par les caméras, visant le centre du volume à étudier. L'analyse ultérieure permet alors de faire une reconstruction stéréoscopique des deux images. La Vélocimétrie Laser Doppler est également basée sur le même principe [127]. Une lumière laser monochromatique incidente est envoyée sur les particules traceurs présentes dans l'écoulement. Les particules, qui diffusent alors dans toutes les directions, diffusent avec un décalage de fréquence en fonction de leur mouvement selon l'effet Doppler. Ainsi, la vitesse des particules peut être calculée en mesurant le décalage Doppler de la fréquence.

## A.2 Tomographie de flamme

Le principe est similaire à la PIV qui permet de visualiser le front de flamme [127]. La lumière plan du laser éclairant les particules est diffusée par les espèces condensées. La combustion de magnésium se produit en phase gazeuse, la diffusion de cette phase peut être séparée de celle des particules du fait de leur différence d'intensité (celle du gaz étant bien plus faible). Ainsi, au niveau du front de flamme, où le magnésium est vaporisé, l'intensité de la lumière diffusée diminue fortement et peut être visualisée.

## A.3 L'Ombroscopie

Cette méthode est applicable en présence, comme en absence de particules, dans le milieu et repose également sur l'éclairage de celui-ci par une source lumineuse [127]. L'ombre projetée est ensuite observée sur un écran après passage du milieu à analyser. Lors de la combustion, la propagation du front de flamme dans le gaz frais

crée un gradient de température qui induit alors un gradient de densité et donc un indice de réfraction différent. Ainsi, l'ombre projetée admet des variations locales d'éclairement dues à la variation d'indice de réfraction. Il est alors possible d'observer la position du front de flamme. Il est également possible de déterminer la vitesse de combustion à partir de l'évolution temporelle du front de flamme. Cependant, cette méthode fonctionne pour des écoulements laminaires et n'est pas suffisamment précise pour les écoulements turbulents.

## A.4 L'imagerie de fluorescence planaire induite par laser (PLIF)

C'est une technique d'imagerie laser très utilisée [130-132]. Un faisceau laser UV incident passe par un jeu de lentilles cylindriques et sphériques pour engendrer un faisceau laser dans une feuille mince. Ce laser UV éclaire, dans la flamme, la zone de l'écoulement à analyser où des particules traceurs sont présentes. Ce laser excite alors les molécules réactives qui, pour une partie, émettent ensuite des photons de fluorescence lors de leur désexcitation. La fluorescence qui résulte de cette désexcitation passe à travers un filtre passe-bande, afin de sélectionner la longueur d'onde et d'être analysée par une caméra numérique. Ainsi, le plan laser permet de cartographier la concentration en radicaux créés par l'excitation et obtenir le champ de température, après étalonnage. L'utilisation de la PLIF pour étudier la combustion de particules métalliques n'est cependant pas faisable car la densité en particules est bien trop élevée.

## A.5 L'holographie numérique

Le principe de l'holographie numérique est de visualiser l'écoulement de façon tridimensionnelle, enregistré sur un support bidimensionnel [128, 133]. Elle consiste à éclairer la zone d'intérêt, dans la flamme, par une source de lumière cohérente. Alors, l'onde diffusée par les particules interfère avec l'onde de référence. Ces interférences sont enregistrées sur le capteur de la caméra. Ces ondes contiennent alors l'information 3D et sont enregistrées sur un capteur 2D, puis l'information 3D est reconstituée ultérieurement grâce aux propriétés de cohérence de la lumière.

Ainsi, grâce au suivi des particules en trois dimensions, on peut enregistrer la vitesse d'un écoulement turbulent. Cependant, cette technique ne peut être utilisée qu'en présence d'un faible nombre de particules (moins d'une centaine) et de particules de taille relativement grande (supérieure à  $10\mu\text{m}$ ), donc ne peut pas être appliquée dans le cas de la combustion de métaux.

## A.6 Spectroscopie d'émission

La lumière émise par la combustion des particules métalliques est récoltée par un spectromètre via une fibre optique puis analysée via une caméra CCD [45, 134].



# Techniques de piégeage des particules

## Sommaire du présent chapitre

---

<b>B.1 Séparateur à effet mécanique</b>	<b>208</b>
B.1.1 Les électro-cyclones . . . . .	208
B.1.2 Les systèmes de post-cyclone . . . . .	208
B.1.3 Le cyclone horizontal . . . . .	208
B.1.4 Séparateur centrifuge à rotor (RPS) . . . . .	209
B.1.5 Boundary Layer Momentum Transfer (BLMT) . . . . .	209
<b>B.2 Séparateur à effet électrique</b>	<b>210</b>
B.2.1 Les électrofiltres humides . . . . .	210
B.2.2 Le venturi-électrodynamique . . . . .	210
B.2.3 L'électrode Ion Blast . . . . .	211
B.2.4 Electrofiltre à électrode amovible (Moving Electrodes Electrostatic Precipitator (MEEP)) . . . . .	211
B.2.5 Mitsubishi Dielectric Droplet Scrubber (MDDS) . . . . .	211
<b>B.3 Les filtres hybrides</b>	<b>211</b>
B.3.1 Advanced Hybrid Particle Collector (AHPC) . . . . .	211
B.3.2 Compact Hybrid Particulate Collector (COHPAC) . . . . .	212
B.3.3 Multi Stage Collector . . . . .	212
<b>B.4 Autre séparateur : la colonne à bulles</b>	<b>213</b>

---



## B.1 Séparateur à effet mécanique

### B.1.1 Les électro-cyclones

Les électro-cyclones fonctionnent comme un cyclone classique, mais à cela s'ajoute une électrode centrale qui charge les particules pour les attirer vers les parois.

### B.1.2 Les systèmes de post-cyclone

Le PostCyclone, inventé par la société M+I en 1996, permet de dévier une partie du débit chargé de particules en sortie pour le réinjecter à l'entrée du cyclone afin de mettre à profit la rotation résiduelle de l'écoulement à la sortie de celui-ci [135].

### B.1.3 Le cyclone horizontal

Aerodyne Environmental ont mis au point un cyclone horizontal qui permet une réduction de la perte de charge [136].

Le flux gaz-particules aspiré dans le collecteur, passe à travers une centrifugeuse, ce qui induit un mouvement de rotation au flux pour projeter les particules contre les parois du collecteur sous l'effet de la force centrifuge. Un flux d'air secondaire, injecté dans le collecteur, entre dans la chambre de séparation par l'intermédiaire d'une série de buses. Le flux secondaire intercepte les particules collectées et les achemine vers la trémie. Le système est schématisé figure B.1.

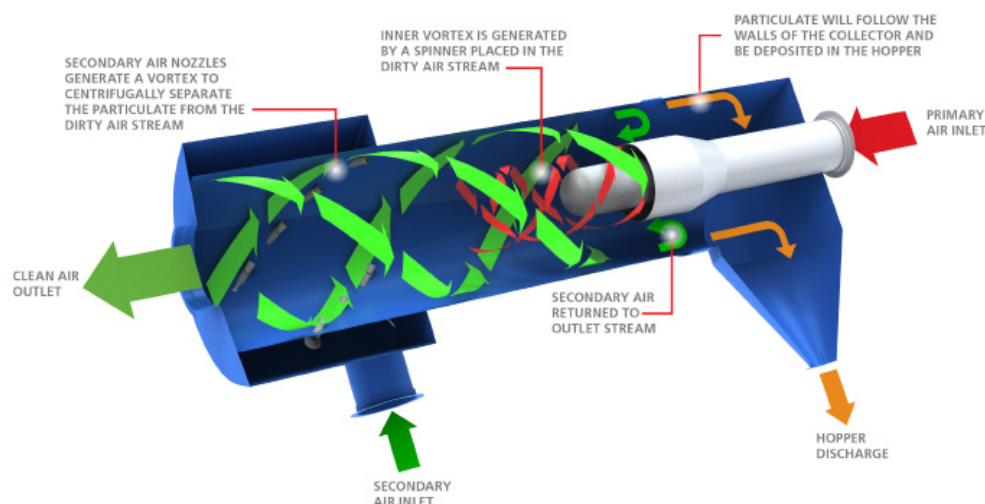


FIGURE B.1 – Principe de fonctionnement d'un cyclone horizontal [136]

L'encombrement et les pertes de charge sont réduits, ainsi que la dispersion thermique et l'évacuation des particules peut se faire en continu via une vis. Cependant, ce procédé fonctionne pour des grands débits gazeux.

### B.1.4 Séparateur centrifuge à rotor (RPS)

Un séparateur centrifuge à rotor est constitué d'un grand nombre de canaux orientés axialement d'un ou deux millimètres qui tournent autour d'un même axe. Les particules solides dans le gaz circulent dans les canaux et sont centrifugées vers les parois collectrices extérieures. Le gaz épuré quitte les canaux tandis que les particules adhèrent aux parois collectrices [135, 137, 138]. La figure B.2 schématise ce principe. Les canaux sont ensuite décolmatés par de l'air pulsé ou par pulvérisation d'eau.

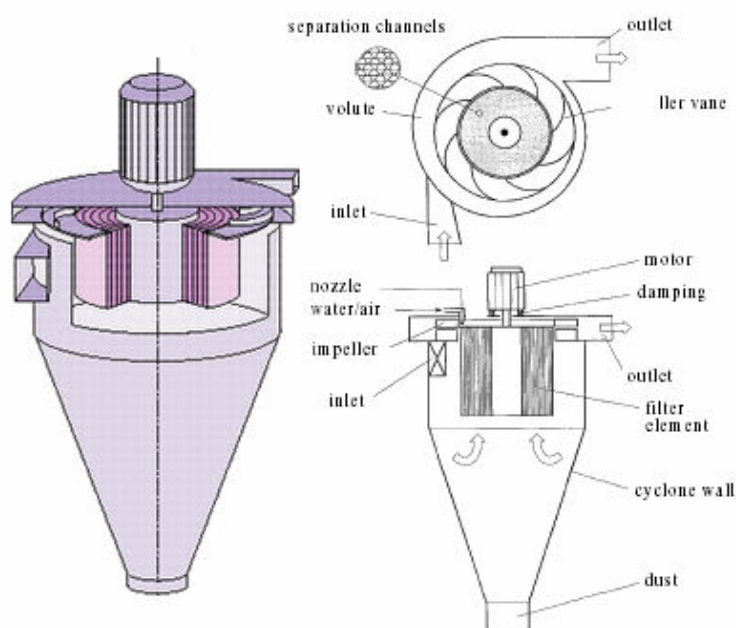


FIGURE B.2 – Schéma d'un séparateur centrifuge à rotor [139]

Ce système permet de piéger des particules de taille supérieure à  $0,1 \mu\text{m}$ . De plus, ce système peut être utilisé sous haute température et les pertes de charge ainsi que le temps de résidence sont modérés.

### B.1.5 Boundary Layer Momentum Transfer (BLMT)

Le BLMT est un système mécanique différent du cyclone. Ce système se compose d'une pile de disques avec de grands trous concentriques tournant à plusieurs milliers de tours par minute, ayant une épaisseur et un espacement entre chaque disque de quelques millimètres. La rotation des disques crée alors une couche limite de chaque côté des disques de la pile. Les couches limites doivent être suffisamment épaisses pour que deux couches adjacentes se touchent ou se chevauchent [135, 140, 141]. La figure B.3 montre une coupe transversale du dispositif.

Le flux entrant pénètre donc dans le boîtier et circule autour du bloc de disque. Le gaz finit alors par pénétrer au centre du bloc, il est aspiré par un ventilateur et ressort par l'orifice d'échappement central. Les particules entrant avec le flux de gaz sont soumises à deux forces : la force de traînée intrinsèque aux particules s'exerce vers

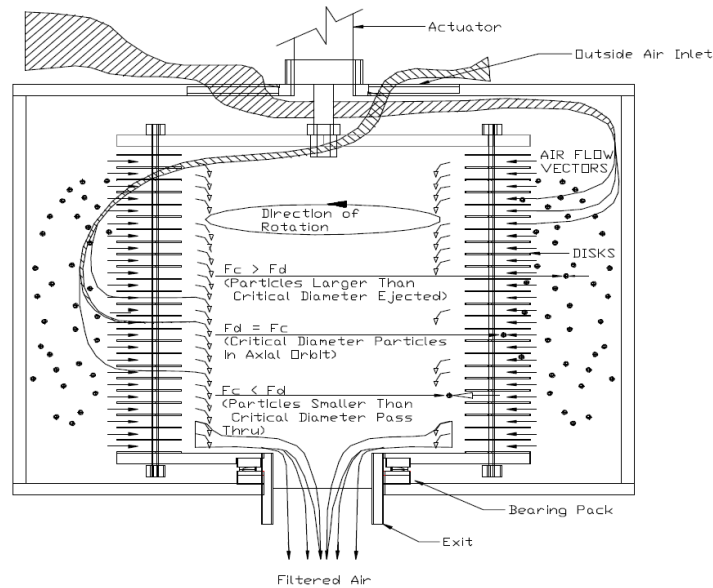


FIGURE B.3 – Principe de fonctionnement du Boundary Layer Momentum Transfer [140]

l'intérieur du dispositif et est opposée à la force centrifuge que la rotation des disques transmet aux particules via les couches limites créées.

Ainsi apparaît une taille de coupure des particules. Lorsque les particules ont une taille plus grande que la taille de coupure, la force centrifuge est plus grande que la force de trainée due à l'aspiration du ventilateur, les particules seront donc rejetées à l'extérieur du système. Lorsque les particules ont une taille plus petite que la taille de coupure, l'inverse se produit ; la force de trainée est plus importante que la force centrifuge et les particules passent dans le dispositif avec le flux de gaz.

Wright et al indiquent que le BLMT leur a permis d'abattre plus de 95% de leurs particules avec une efficacité d'environ 80% pour les particules de  $1\ \mu\text{m}$ .

La chute de pression que ce dispositif engendre est assez élevée mais constante. Elle est provoquée par la friction du gaz filtré traversant les couches limites.

## B.2 Séparateur à effet électrique

### B.2.1 Les électrofiltres humides

L'électrofiltre existe sous deux formes couramment utilisées : les électrofiltres secs (présentés dans le chapitre 1) et les électrofiltres humides.

Le principe d'un électrofiltre humide est exactement le même que celui de l'électrofiltre sec à cela près que l'air est pré-saturé en vapeur d'eau et que le décolmatage de la plaque collectrice se fait par rinçage à l'eau, ce qui évite que les particules se remettent en suspension lors de cette étape, ce qui améliore l'efficacité du système.

### B.2.2 Le venturi-électrodynamique

Il existe également d'autres systèmes électriques tels que le venturi-électrodynamique [105]. Ce dernier est un venturi à faible perte de charge, avec une électrode au centre,

constitué d'un potentiel négatif d'environ 7 kV. L'électrode engendre un effet corona qui charge les particules négativement. En même temps, un effet de condensation a lieu. Ainsi, les particules grossissent et sont collectées par un rideau d'eau pulvérisateur chargé positivement. Le débit d'entrée doit être inférieur à  $100 \text{ mg m}^{-3}$ . Ce système est très efficace pour les particules submicroniques, en particulier lorsqu'il est placé en aval d'un procédé humide.

### B.2.3 L'électrode Ion Blast

Le principe de l'électrofiltre Ion Blast est d'utiliser un vent ionique créé par une tension de 70 kV à 150 kV sur une électrode centrale. Le vent ionique génère un flux de gaz dans la direction du champ électrique et la décharge corona produite provoque un entraînement du gaz par déplacement des ions. Les particules sont alors poussées vers les parois collectrices par le vent ionique où elles vont être piégées [135, 142]. Finalement, les parois sont décolmatées par vibration ou frappage comme pour un électrofiltre sec. Ce système présente un encombrement et un poids réduit et une meilleure efficacité entre  $0,1 \mu\text{m}$  et  $1 \mu\text{m}$  que l'électrofiltre classique.

### B.2.4 Electrofiltre à électrode amovible (Moving Electrodes Electrostatic Precipitator (MEEP))

L'un des problèmes que présentent les électrofiltres classiques se pose au niveau du colmatage et décolmatage des électrodes collectrices. Le fait que l'électrode se colmate petit à petit augmente progressivement la perte de charge en diminuant l'efficacité de l'électrode. Le décolmatage se fait alors de façon ponctuelle par vibration ou frappage et peut engendrer une remise en suspension des particules les plus fines. L'électrofiltre à électrode amovible est un système permettant de s'affranchir de ce problème. En effet, les électrodes collectrices sont constituées de plaques articulées déposées à la manière d'un tapis roulant. Les plaques sont entraînées de façon continue et sont nettoyées en bas du système par des brosses en rotation permanente [135, 143, 144]. Le principe est schématisé figure B.4. Ainsi, cela empêche le réentraînement des particules lors du décolmatage, les performances sont améliorées et l'encombrement est réduit.

### B.2.5 Mitsubishi Dielectric Droplet Scrubber (MDDS)

Le principe de ce système est de refroidir le gaz d'entrée à la température de rosée, puis le pré-charger. Ensuite, de l'eau est pulvérisée. Les particules s'agglomèrent et sont récupérées par un système inertiel classique [135]. Cette technique est une amélioration des dépoussiéreurs humides.

## B.3 Les filtres hybrides

### B.3.1 Advanced Hybrid Particle Collector (AHPC)

Ce système consiste à ajouter à un électrofiltre classique, un filtre à manches en Gore-Tex, c'est-à-dire une membrane microporeuse en polytétrafluoroéthylène [145]. Une efficacité pour l'électrofiltre de 90% est suffisante, le filtre à manches en aval abouti

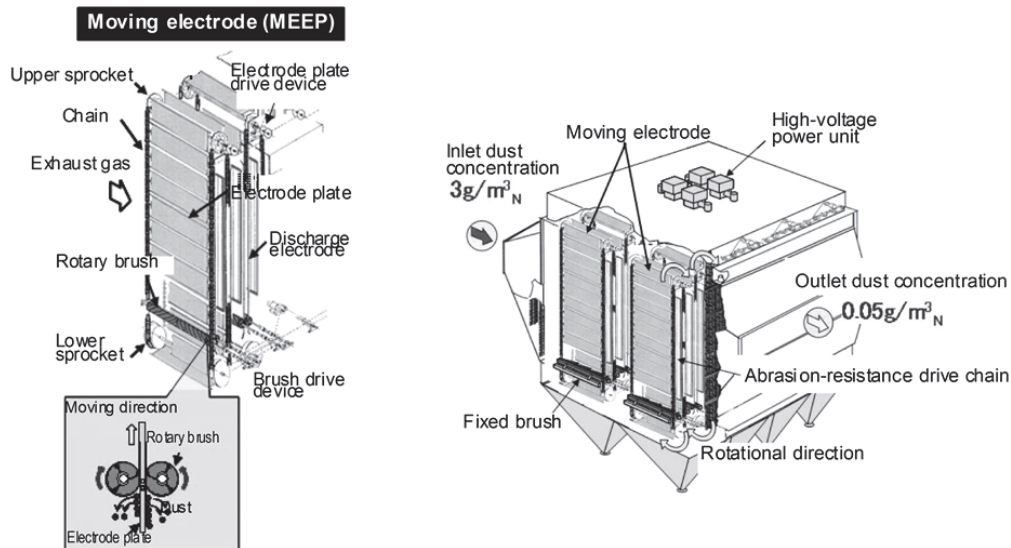


FIGURE B.4 – Schéma d'un Electrofiltre à électrode amovible (Moving Electrodes Electrostatic Precipitator) [143]

à une efficacité totale de 99,9% pour des particules de taille comprise entre  $0,1\ \mu\text{m}$  et  $50\ \mu\text{m}$ . Le dépoussiérage du filtre à manches se fait par impulsion d'air et peut se faire en ligne ou hors ligne.

### B.3.2 Compact Hybrid Particulate Collector (COHPAC)

Dans le même principe, les particules entrent dans un électrofiltre, où seul 0,1% à 10% des particules ressortent. Les particules qui ressortent ont encore une charge électrostatique résiduelle, mais le Compact Hybrid Particulate Collector leur ajoute une charge électrostatique supplémentaire avant d'entrer dans le filtre à manches [146]. Un ventilateur est placé en aval pour surmonter la chute de pression requise pour aspirer les gaz à travers le filtre.

### B.3.3 Multi Stage Collector

Le premier étage de ce système est un électrofiltre classique suivi d'un second étage incorporant des filtres à manches conducteur dans un champ électrique. Les particules sont soumises à des forces électrostatiques. Les zones rétrécies, où l'intensité du champ électrique est non uniforme, créent une décharge corona, qui permet le chargement ionique des particules. Les particules ainsi chargées négativement sont collectées par les électrodes collectrices tandis que les particules chargées positivement sont collectées par les filtres à manches chargés négativement [147]. La figure B.5 montre une photo du dispositif à gauche et son principe de fonctionnement à droite.

Krigmont et al [147] ont trouvé de meilleures performances pour des zones corona positives que négatives. Les nettoyages des surfaces collectrices se font soit par frappage, soit par inversion de la polarité et se font lorsque la perte de charge atteint environ 20 mbar (ce qui est atteint généralement en environ 4,5 h). Ce système montre une efficacité très importante de 99,99% pour toutes tailles de particules et indépendamment de leur propriétés physico-chimiques. Cette efficacité est constante sur une plage de perte de charge inférieure à 20 mbar. Ce système est également compact et relativement

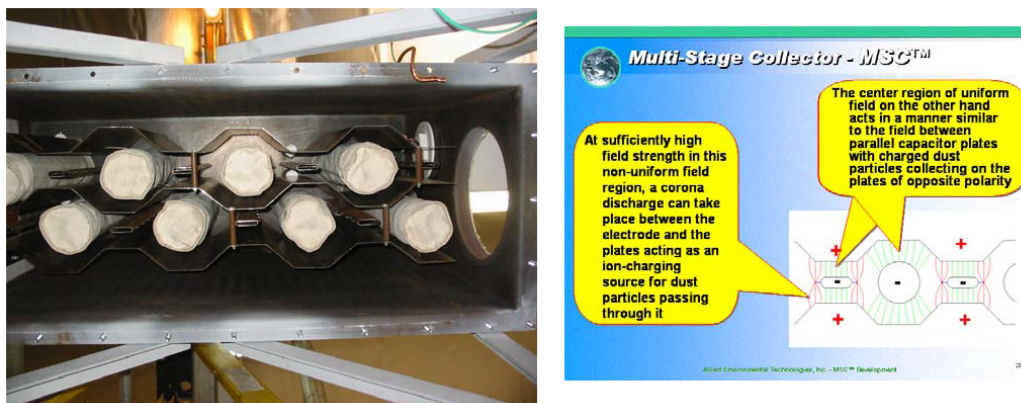


FIGURE B.5 – Photo et Schéma d'un Multi Stage Collector [147]

économe en énergie.

## B.4 Autre séparateur : la colonne à bulles

La colonne à bulles est un épurateur par voie humide où les particules barbotent dans un liquide [148]. Dans une colonne remplie d'eau déminéralisée de 5 cm à 30 cm, une plaque en acier inoxydable d'environ 10 mm de diamètre est immergée. Celle-ci est perforée d'environ 12 orifices de 300  $\mu\text{m}$  à 500  $\mu\text{m}$  afin de produire des bulles. Le fluide de collecte utilisé est de l'eau déminéralisée afin d'éviter la formation de particules solides secondaires lorsque les bulles explosent à la surface. Le flux d'air/particules entre dans la colonne avec un débit de 1 L  $\text{min}^{-1}$  à 8 L  $\text{min}^{-1}$ .

Le taux de collecte des particules est augmenté avec la diminution de la taille des bulles car la distance entre les particules ultra-fines et l'interface gaz/liquide diminue. De plus, en pré-chargeant les particules à l'entrée par une décharge corona, l'effet électrostatique augmente l'efficacité de la colonne. Ce système présente une perte de charge constante et permet de traiter les particules de 10 nm à 30 nm avec peu de maintenance.



# Analyse du magnésium régénéré par réaction de carbo-réduction solaire à partir de la magnésie produite par le pilote

## Sommaire du présent chapitre

---

C.1 Introduction	216
C.2 Analyse macroscopique	216
C.3 Analyse par microscopie optique	217
C.4 Analyse par microscopie électronique à balayage	218
C.5 Analyse par granulométrie laser	219
C.6 Analyse par microscopie électronique à transmission	220
C.7 Analyse par thermogravimétrie	221

---



## C.1 Introduction

Certains échantillons de magnésie produite dans le système ont été envoyés au laboratoire PROMES afin d'être régénérés en magnésium. Cela a pour objectif de tester la régénération de la magnésie produite lors de la combustion turbulente de magnésium dans le brûleur. Ainsi, il est possible de s'assurer que le cycle de combustion présenté en introduction de cette thèse forme un cycle totalement fermé.

Le magnésium régénéré au laboratoire PROMES a alors été analysé et comparé au magnésium commercial au sein de laboratoire GRE. Les échantillons échangés étant en faible quantité, il a cependant été impossible d'utiliser le magnésium régénéré pour faire une combustion avec le brûleur. Ainsi, une analyse thermogravimétrique est réalisée pour étudier la combustion de ces échantillons.

Dans un premier temps, le magnésium régénéré est analysé et comparé au magnésium commercial de façon macroscopique et microscopique avec le microscope optique, le microscope électronique à balayage et le microscope électronique à transmission, puis dans un second temps, des analyses thermogravimétriques sont réalisées.

## C.2 Analyse macroscopique

Les échantillons récupérés ont d'abord été observés tels quels. Le magnésium régénéré a une couleur gris foncé (figure C.1b)) tandis que le magnésium commercial qui est gris métallisé (présenté figure C.1a))

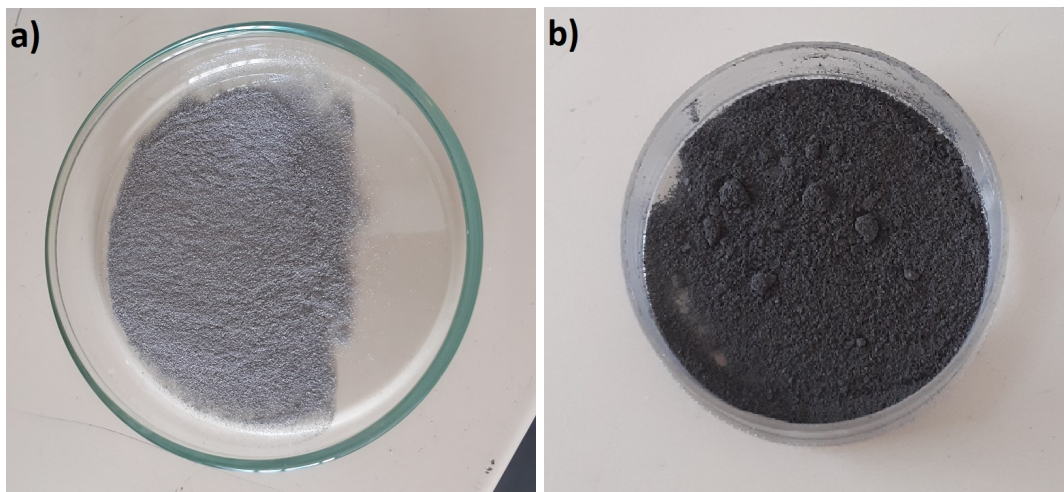


FIGURE C.1 – Observation macroscopique a) du magnésium commercial et b) du magnésium après régénération

Moser et al.[32] ont étudié le mécanisme et la cinétique de la combustion lente du magnésium par thermogravimétrie. Ils partaient du même magnésium commercial utilisé dans cette étude, qu'ils oxydaient lentement et réalisaient des quenching à différents taux de conversion du magnésium, pour observer les différentes étapes de la combustion.

Le magnésium oxydé lentement et quenché à 8% de conversion obtenue par Moser et al. a la même apparence que le magnésium régénéré à PROMES. Cette comparaison est illustrée par le figure C.2.

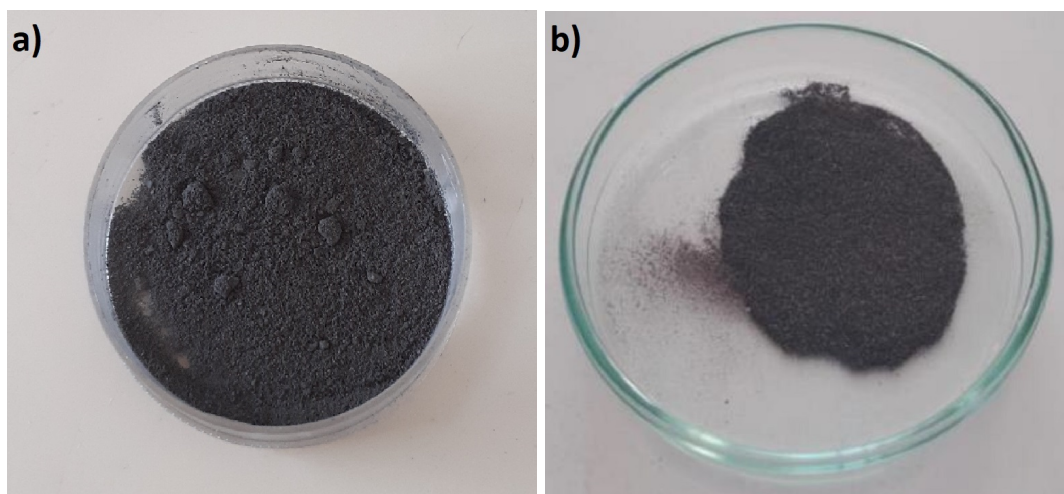


FIGURE C.2 – Observation macroscopique a) du magnésium après régénération et b) du magnésium commercial oxydé à 8% de conversion obtenu par Moser et al.

Le magnésium régénéré à PROMES n'est peut-être pas régénéré totalement et comporte encore des zones oxydées de façon similaire au magnésium commercial oxydé à 8% de conversion.

### C.3 Analyse par microscopie optique

Une analyse microscopique a été menée pour comparer les différents échantillons de magnésium. Une analyse préliminaire avec un microscope optique a été réalisée. La figure C.3 montre la comparaison entre le magnésium commercial et le magnésium régénéré par le laboratoire PROMES.

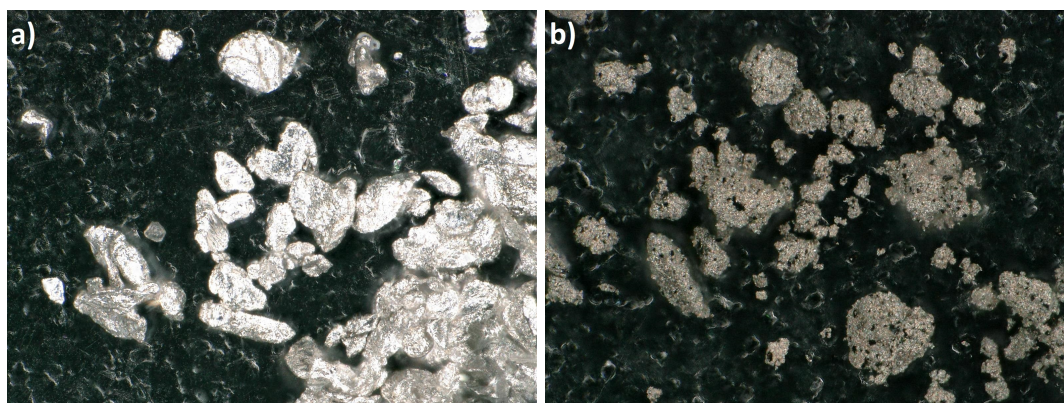


FIGURE C.3 – Clichés obtenus au microscope optique a) du magnésium commercial et b) du magnésium après régénération

Le magnésium commercial est gris métallique brillant tandis que le magnésium régénéré est plus terne, un peu brun doré avec la présence de taches noires. Cette

observation est en accord avec celle faite par Moser et al. lors de l'observation au microscope optique du magnésium oxydé à 8%. La comparaison des deux clichés est présentée figure C.4

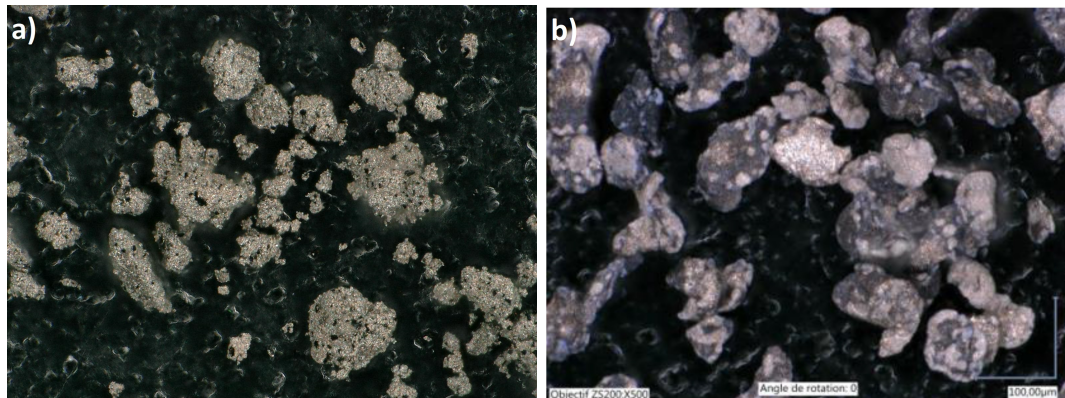


FIGURE C.4 – Clichés obtenus au microscope optique a) du magnésium après régénération et b) du magnésium commercial oxydé à 8% de conversion obtenu par Moser et al.

Moser et al. ont observé que lors de la combustion lente du magnésium, à un taux d'oxydation de 8% de Mg, l'échantillon prenait au microscope optique, une couleur brun doré avec des taches noires qu'il a associée à une couche d'oxyde de type  $Mg_{2,6}O$ . L'hypothèse d'une réduction incomplète de la magnésie dans le cas du magnésium régénéré à PROMES semble donc réaliste, bien que les deux clichés présentent toutefois des différences d'aspect.

## C.4 Analyse par microscopie électronique à balayage

Ces échantillons ont également été analysés au microscope électronique à balayage. La figure C.5 montre les clichés obtenus pour le magnésium commercial en a) et pour le magnésium régénéré en b).

Là encore, l'aspect des deux échantillons est complètement différent. Le magnésium commercial arbore une forme de chips plates, alors que le magnésium régénéré ressemble plus à un chou-fleur. Il ressemble en réalité trait pour trait à la magnésie formée lors des expériences, comme le montre la figure C.5.c qui donne un cliché de la magnésie récoltée à la fin de la chambre de combustion après une expérience à fort swirl et faible richesse.

Dans les deux cas, la structure des particules garde l'aspect de chou-fleur. En effet, lors de la réaction de carbo-réduction de la magnésie, le magnésium, après être passé à l'état vapeur lors de la réaction, se recondense. De la même manière, lors de la réaction de combustion rapide du magnésium, la magnésie se recondense lorsque le magnésium gazeux réagit avec l'oxygène. En se recondensant, les particules, que ce soit celles de magnésie ou celles de magnésium, forment des agglomérats de particules élémentaires, ce qui confère cet aspect de chou-fleur.

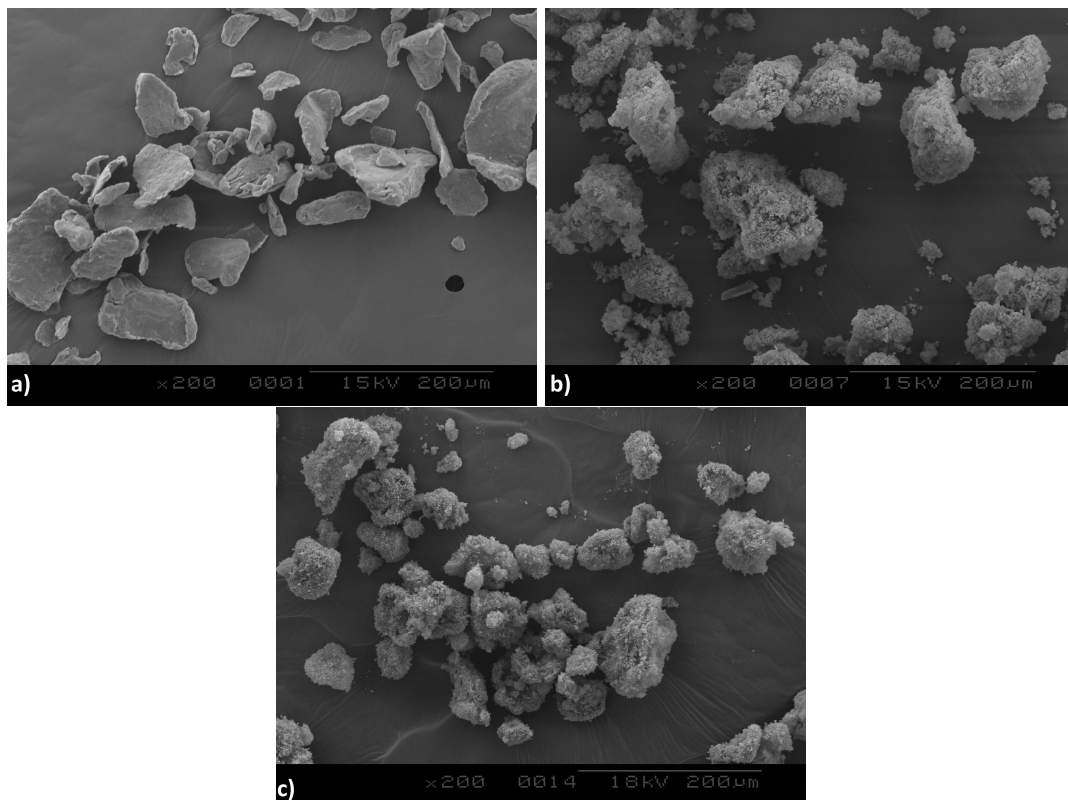


FIGURE C.5 – Clichés obtenus au MEB a) du magnésium commercial et b) du magnésium après régénération

## C.5 Analyse par granulométrie laser

Le magnésium régénéré à PROMES a fait l'objet d'une analyse par granulométrie laser. La figure C.6 montre que le magnésium régénéré a une granulométrie proche de celle du magnésium commercial tamisé de fraction 20-50 µm.

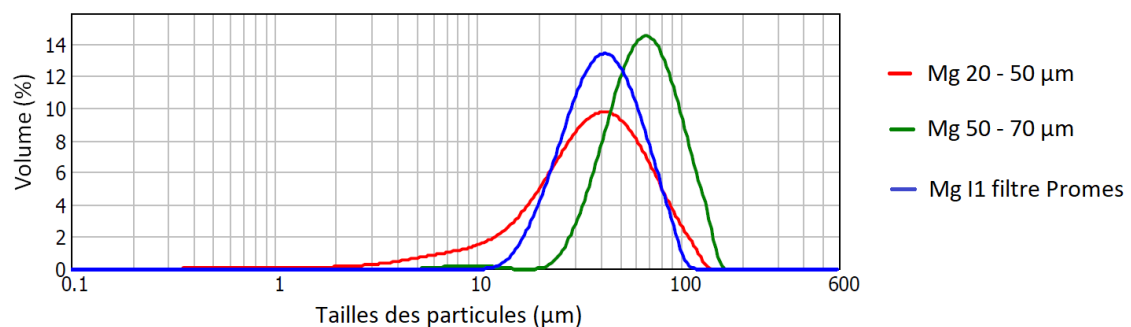


FIGURE C.6 – Distribution en taille, mesurée par granulométrie laser, pour des particules de magnésium régénérés par PROMES et des particules de magnésium commercial de fraction 20-50 µm et 50-70 µm

## C.6 Analyse par microscopie électronique à transmission

L'échantillon de magnésium régénéré a également été analysé par microscopie électronique à transmission. Les particules, de taille granulométrique importante, n'auraient pas dû être observables au MET, comme c'est le cas du magnésium commercial. Cependant, à l'instar de la magnésie récoltée dans le système, le magnésium régénéré est également bien composé d'agglomérats d'agrégat. Les particules élémentaires sont en réalité de taille nanométrique. Les agglomérats sont alors cassables pour permettre une observation au MET. La figure C.7 montre les clichés MET avec une échelle de 0,5  $\mu\text{m}$  et 10 nm.

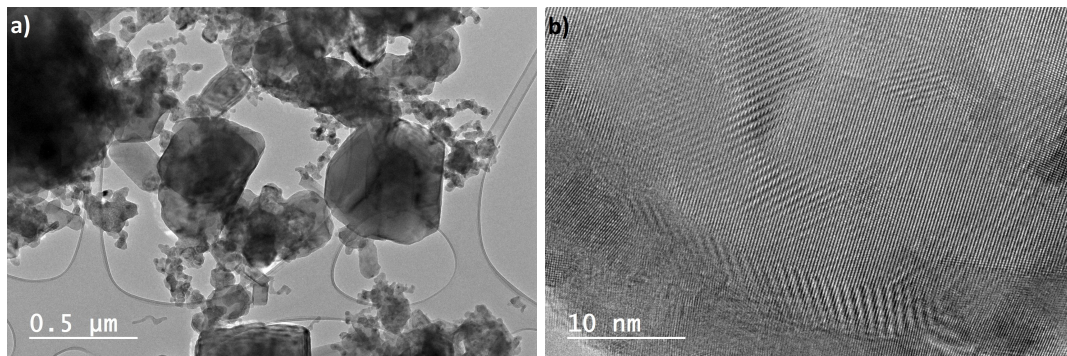


FIGURE C.7 – Clichés obtenus par MET avec une échelle de a) 0,5  $\mu\text{m}$  et b) 10 nm pour le magnésium régénéré par PROMES

Il apparaît alors que les particules élémentaires de magnésium peuvent atteindre une taille de l'ordre de 0,5  $\mu\text{m}$ .

Les cristaux de magnésium régénérés ne sont pas sous forme géométrique comme peut l'être la magnésie collectée. Cependant, il est visible sur la figure C.7b) qu'il forme des monocristaux avec des plans réticulaires droits. Il est visible également qu'une couronne se forme autour du monocristal. Cette couronne est sous forme polycristalline.

Un cliché en diffraction a été réalisé à partir des analyses MET. La figure C.8 montre le cliché de diffraction obtenu.

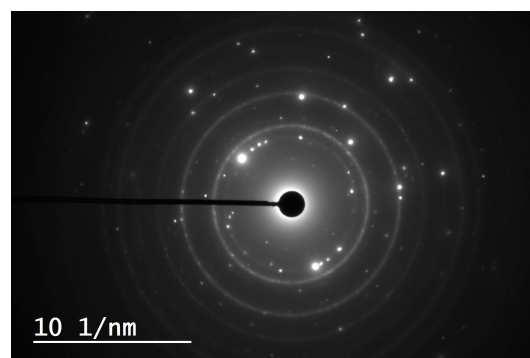


FIGURE C.8 – Clichés de diffraction obtenus par MET pour le magnésium régénéré par PROMES

Sur ce cliché, les anneaux représentent les phases polycristallines et les taches lumineuses représentent des monocristaux. Les taches n'étant pas intégrées dans les anneaux ici, il y a bien la présence de deux types de cristaux différents de nature chimique différente. La distance interréticulaire des anneaux et des taches a été mesurée et comparée

aux distances théoriques connues pour le magnésium et la magnésie. Il apparaît que tous les anneaux présents ont des distances interréticulaires correspondants à celles de la magnésie et que toutes les taches présentes ont des distances interréticulaires correspondant à celles du magnésium. Le magnésium est donc sous forme monocristalline et la magnésie est sous forme polycristalline. Ainsi, les particules monocristallines de magnésium semblent entourées d'une couronne de magnésie polycristalline.

De plus, une analyse EDX a montré qu'il y a une présence de 80% de magnésium et 20% d'oxygène en masse, 72% de magnésium et 28% d'oxygène en pourcentage atomique.

## C.7 Analyse par thermogravimétrie

Une étude par thermogravimétrie a été menée pour étudier la réoxydation du magnésium régénéré. Cette oxydation est donc réalisée par oxydation lente du magnésium. Les conditions expérimentales sélectionnées pour cette étude sont les mêmes que celles de Moser et al. [32]. Ces expériences sont réalisées sous un débit d'air de  $100 \text{ mL min}^{-1}$  avec une rampe de montée en température de  $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  jusqu'à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , où environ 3 mg de magnésium sont déposés dans le creuset.

Trois échantillons différents de magnésium régénéré au laboratoire PROMES ont été testés. Les échantillons dénommés I1 et I2 correspondent respectivement au magnésium régénéré à partir d'un échantillon de magnésie provenant d'une expérience à fort swirl et faible richesse pour I1 et d'une expérience à fort swirl et grande richesse pour I2. Tandis que l'échantillon dénommé B2 correspond au magnésium régénéré à partir de magnésie commerciale.

De plus, suite à la régénération, dans le réacteur solaire de PROMES le magnésium obtenu peut être récolté à deux endroits du système. Ainsi, les échantillons récoltés dans le filtre et ceux récoltés dans le réacteur sont différenciés et dénommés filtre et réacteur.

Les thermogrammes des échantillons I1 et I2 sont comparés à celui du magnésium commercial de granulométrie brut et présentés figure C.9

Trois observations peuvent être faites. Tout d'abord, le magnésium régénéré ne prend lors de sa réoxydation que 35% en masse en moyenne au lieu de 60% en masse pour le magnésium commercial. Le magnésium régénéré s'oxyde à une température bien plus basse que le magnésium commercial (en moyenne vers  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  au lieu de  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Et pour finir, le magnésium régénéré, lors de la montée en température, perd en masse dans l'intervalle de température de 0 à  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  (environ 10%) avant de prendre en masse.

La figure C.10 compare les thermogrammes des échantillons I1 et I2 à celui de l'échantillon B2 correspondant au magnésium régénéré à partir de magnésie commerciale. Le magnésium issu de ces régénérations est collecté dans le filtre.

Sur cette figure, il est possible de voir que l'échantillon B2 n'a pas une prise en masse plus importante que les deux autres échantillons. Le type de magnésie n'influence donc pas sur le procédé de réduction. Selon l'analyse EDX réalisée sur ces échantillons de magnésium régénéré, il y a une présence de 80% de magnésium et 20% d'oxygène en masse, ce qui amène à une prise en masse maximale d'environ 146% en TGA.

Pour expliquer la prise en masse en fonction de la température, décalée vers les basses températures dans le cas du magnésium régénéré, l'influence de la granulométrie

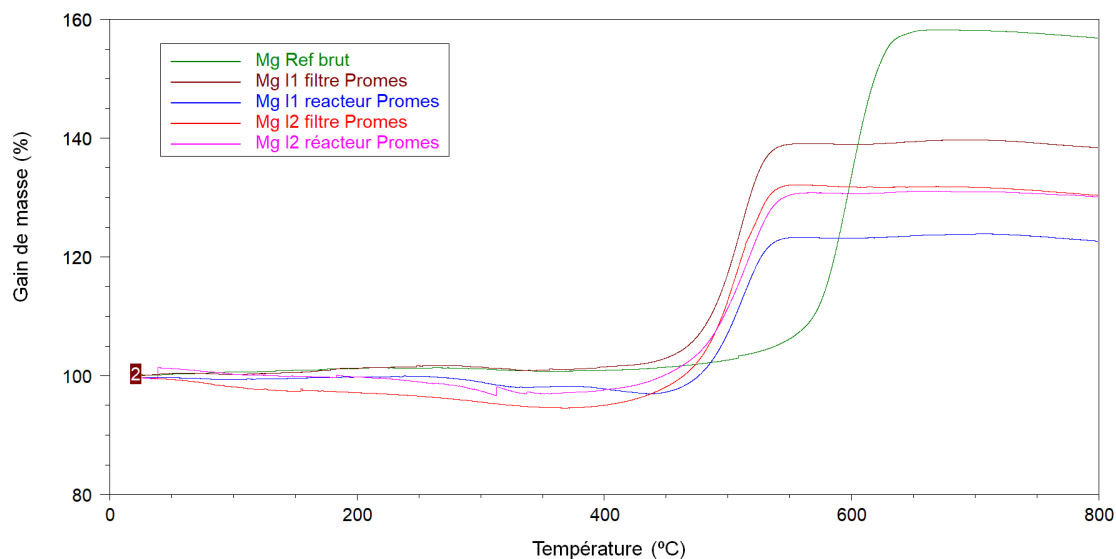


FIGURE C.9 – Thermogrammes des différents échantillons de magnésium régénéré et du magnésium commercial

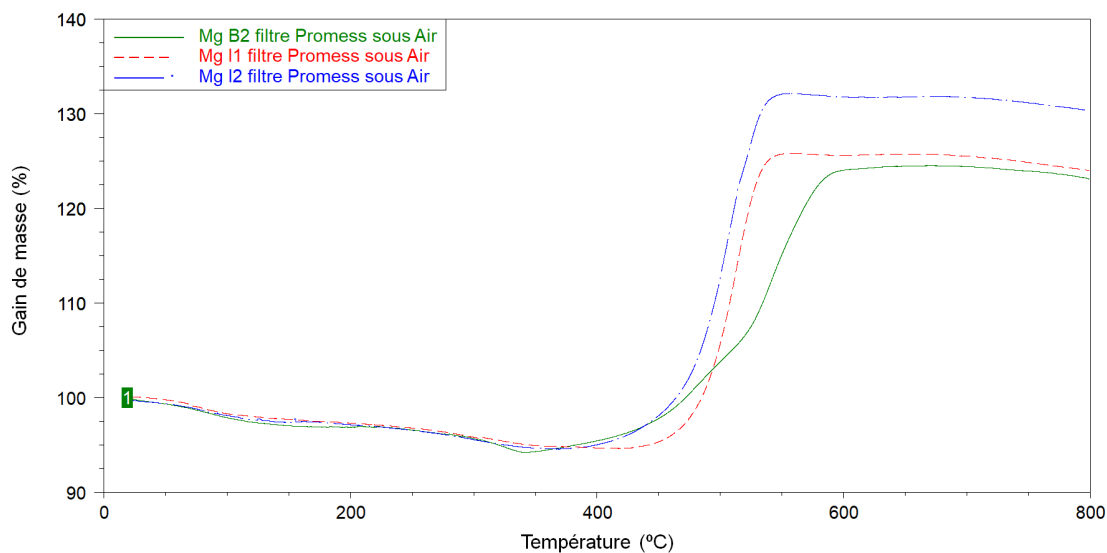


FIGURE C.10 – Thermogrammes des deux échantillons de magnésium régénéré à partir de magnésie produite dans le système de combustion et un échantillon de magnésium régénéré à partir de magnésie commerciale

du magnésium a été étudiée. La figure C.11 montre les thermogrammes d'oxydation obtenus avec quatre magnésiums commerciaux différents, le magnésium à granulométrie brut, celui à granulométrie inférieure à 20  $\mu\text{m}$ , un magnésium sphérique à granulométrie brute et un magnésium sphérique à granulométrie inférieure à 20  $\mu\text{m}$ .

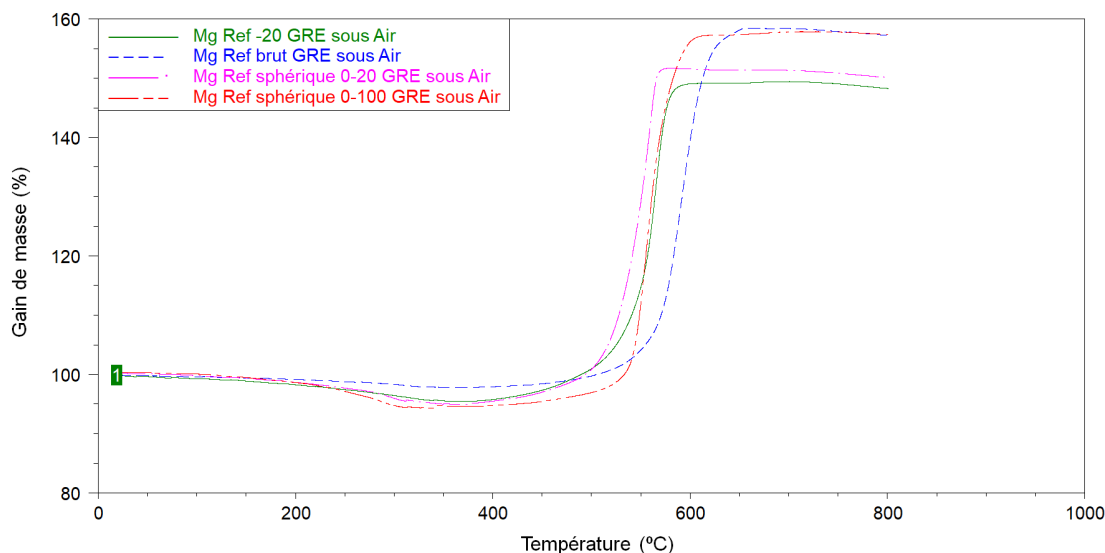


FIGURE C.11 – Thermogrammes des échantillons de magnésium commercial de plusieurs granulométries différentes

Plus la granulométrie est petite et plus le magnésium est réactif. En superposant maintenant le thermogramme d'un magnésium régénéré et celui du magnésium brut et du magnésium possédant la plus petite granulométrie (figure C.12), il apparaît que la température de début d'oxydation du magnésium régénéré se rapproche fortement de celle du magnésium à plus petite granulométrie.

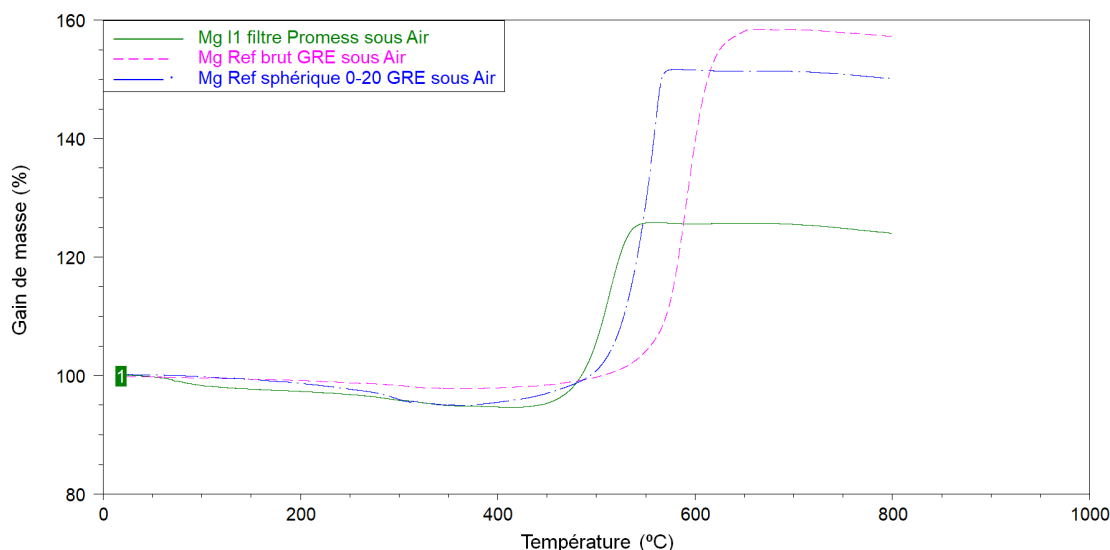


FIGURE C.12 – Thermogrammes de l'échantillon de magnésium régénéré comparé aux échantillons de magnésium commercial de deux granulométries différentes

Étant donné que la taille des particules élémentaires de magnésium régénéré est



de l'ordre du nanomètre, formant des agglomérats cassables, il est logique que la température d'oxydation plus basse.

Finalement, la dernière observation de ces thermogrammes indique une perte en masse avant 400 °C pour le magnésium régénéré avant l'oxydation de celui-ci. La figure C.13 sélectionne deux thermogrammes de magnésium régénéré comparés au thermogramme de référence du magnésium commercial afin de bien visualiser cette perte en masse.

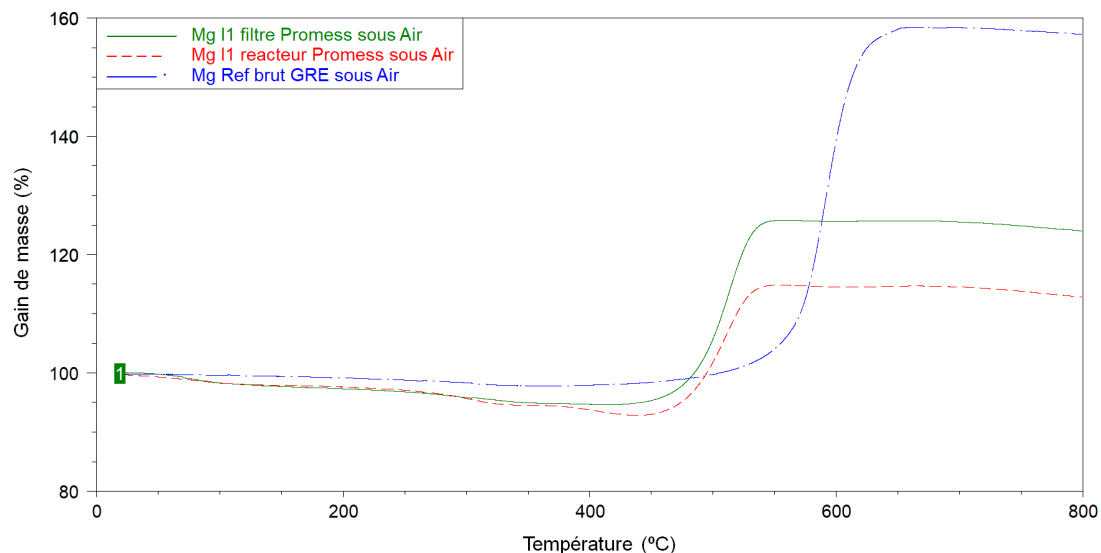


FIGURE C.13 – Thermogrammes de deux échantillons de magnésium régénéré comparés à l'échantillon de magnésium commercial

Cette perte est en moyenne égale à 5%. Pour établir la raison de cette perte en masse, une micro-chromatographie en phase gazeuse a été placée en sortie de thermogravimétrie. Une analyse de la présence de  $\text{CO}_2$  a été effectuée. La figure C.14 montre les résultats chromatographiques d'une expérience réalisée avec du magnésium commercial et avec le magnésium régénéré.

Il est alors possible de constater la présence de  $\text{CO}_2$  qui s'échappe lors de l'oxydation du magnésium régénéré qui n'a pas lieu avec le magnésium commercial. Cette émission de  $\text{CO}_2$  a lieu entre 350 et 550 °C.

Il y a donc présence de carbone dans les échantillons de magnésium régénéré. Cela ne paraît pas surprenant étant donné que la réduction de la magnésie se fait en présence d'un catalyseur qui est un carbone solide. Cependant, aucun carbone n'a été constaté lors des analyses DRX des différents échantillons. L'hypothèse serait donc que du carbonate de magnésium amorphe serait présent dans les échantillons.

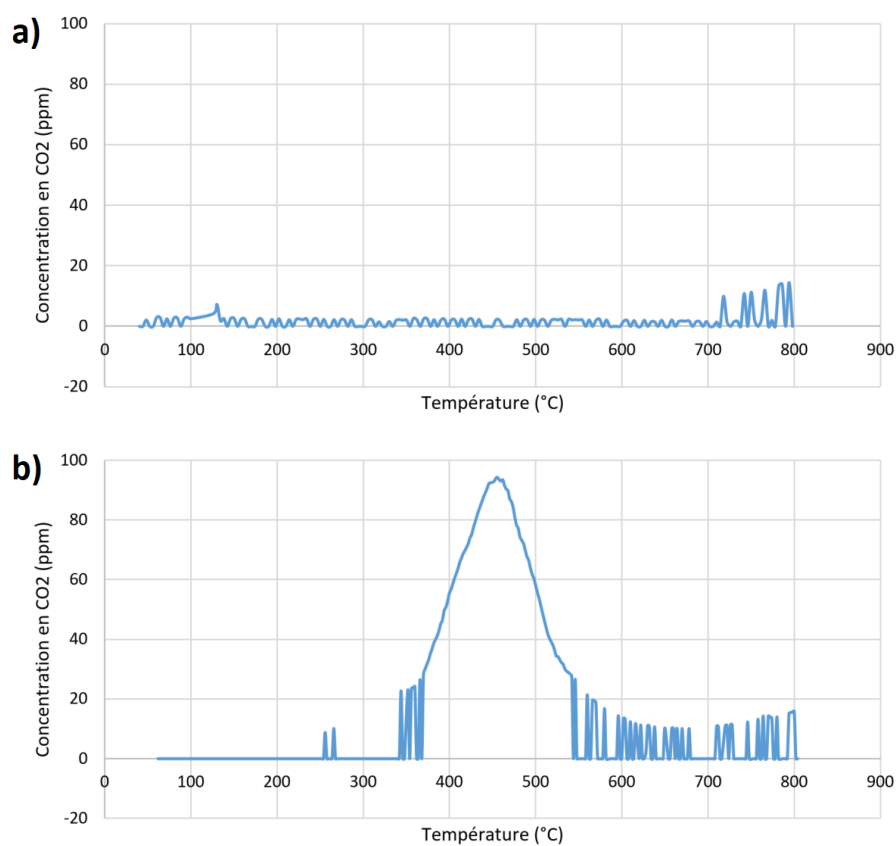


FIGURE C.14 – Émissions de CO<sub>2</sub> mesurées par chromatographie lors d'une rampe de montée en température obtenue a) pour le magnésium commercial et b) pour le magnésium régénéré



**COMBUSTION DE MÉTAUX DANS UN BRÛLEUR TURBULENT : ÉTUDE DE LA STABILISATION DE LA FLAMME ET RÉDUCTION DES POLLUANTS****Résumé**

De nouvelles sources d'énergies propres avec des émissions de gaz à effet de serre réduites doivent être envisagées en raison du réchauffement climatique. Parmi ces sources alternatives, les combustibles métalliques comme l'aluminium ou le magnésium sont prometteurs. C'est pourquoi l'ANR STELLAR (ANR-18-CE05-0040) s'intéresse à la combustion de métaux dans un cycle fermé. Des poudres métalliques sont brûlées dans une chambre de combustion où la flamme est stabilisée par swirl afin de produire de l'énergie convertissable en électricité. Puis le métal est régénéré à partir de l'oxyde métallique produit lors de la combustion, via de l'énergie solaire. Cependant, la combustion de magnésium, bien que décarboné, produit des oxydes d'azote et des particules fines. Cette thèse a donc permis d'aborder et d'étudier ces verrous technologiques. Des bilans énergétiques ont établis que 80% de la puissance dissipée pourront être récupérés. Un mécanisme de formation des oxydes d'azote est établi pour identifier les paramètres clefs afin d'obtenir des concentrations en NOx faible voir nulle. Les conditions optimales ainsi identifiées correspondent à une dilution à l'azote de 50% associée à une richesse de combustion de 1. Les particules d'oxydes de magnésium sont piégées à hauteur de 93% en masse et des pistes de progrès sont proposées afin d'envisager une solution pour piéger 100% des particules.

**Mots clés :** combustion métallique ; magnésium ; vecteur énergétique décarboné ; flamme turbulente ; nox ; particules de magnésie

---

**Abstract**

New sources of clean energy with reduced greenhouse gas emissions must be considered because of global warming. Among these alternative sources, metal fuels such as aluminium or magnesium are promising. This is why the ANR STELLAR (ANR-18-CE05-0040) is interested in the combustion of metals in a closed cycle. Metal powders are burned in a combustion chamber where the flame is stabilized by swirl to produce energy that can be converted into electricity. Then the metal is regenerated from the oxide product by the combustion, via solar energy. However, the combustion of magnesium produces nitrogen oxides and fine particles. This thesis has therefore made it possible to study these technological obstacles. It has been established by heat flux analysis that 80% of the dissipated power can be recovered. A nitrogen oxide formation mechanism is established to identify the key parameters in order to obtain low or even zero NOx concentrations. The optimal conditions thus identified correspond to a dilution with nitrogen of 50% associated with a global equivalence ratio of 1. Up to 93% of the magnesium oxide particles are trapped in the system and avenues for progress are proposed in order to consider a solution to trap 100% of the particles.

**Keywords:** metal combustion; magnesium; clean power source; turbulent flame; nox; magnesium particles

---

