



HAL
open science

Modélisation de l'incinération sur grille d'ordures ménagères et approche thermodynamique du comportement des métaux lourds

Y. Menard

► **To cite this version:**

Y. Menard. Modélisation de l'incinération sur grille d'ordures ménagères et approche thermodynamique du comportement des métaux lourds. Sciences de l'ingénieur [physics]. Institut National Polytechnique de Lorraine - INPL, 2003. Français. NNT: . tel-00298415

HAL Id: tel-00298415

<https://theses.hal.science/tel-00298415>

Submitted on 16 Jul 2008

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

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

Institut National Polytechnique de Lorraine

**MODELISATION DE L'INCINERATION SUR GRILLE D'ORDURES
MENAGERES ET APPROCHE THERMODYNAMIQUE DU
COMPORTEMENT DES METAUX LOURDS**

THESE

Présentée par
Yannick MENARD

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : Science et Ingénierie des Matériaux

Soutenue publiquement le 17 juillet 2003

COMPOSITION DU JURY

M. G. FLAMANT, Institut SGMP, Font Remeu	Rapporteur
M. G. ANTONINI, UTC, Compiègne,	Rapporteur
M. J. VELHOW, ITC-TAB, Karlsruhe	Examinateur
M. D. ABLITZER, LSG2M, Nancy	Examinateur
M. F. PATISSON, LSG2M, Nancy	Examinateur
M. Ph. SESSIECQ, LSG2M, Nancy	Examinateur
M. A. KUNEGEL, ADEME, Angers	Examinateur
M. G. PIERROTI, TIRU SA, Paris	Examinateur

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au sein du Laboratoire de Science et Génie des Matériaux et de Métallurgie (UMR 7584 CNRS–INPL–UMP). Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Messieurs André Simon et Jean-Marie Dubois directeurs successifs du LSG2M pour m’y avoir accueilli.

J’exprime ma sincère gratitude envers Messieurs Denis ABLITZER, Professeur, Fabrice Patisson, Chargé de recherche au CNRS et Philippe Sessiecq, Maître de conférences, pour leur encadrement et pour l’aide qu’ils m’ont dispensée tout au long de cette étude.

Ce travail a été réalisé dans le cadre d’une Action de Recherche Concertée ECODEV-CNRS/ADEME. Je remercie vivement l’ADEME et le CNRS pour leur soutien financier. J’adresse également mes remerciements à Mademoiselle Elisabeth Poncelet et Monsieur André Kunegel, Ingénieurs à l’ADEME, qui ont successivement assuré le suivi de mes travaux de recherche.

Monsieur Gilles Flamant, Directeur de recherche au CNRS et Monsieur Gérard Atonini, Professeur à l’UT de Compiègne, m’ont fait un grand honneur en acceptant de consacrer une partie importante de leur temps à l’examen de ce mémoire et d’en être rapporteurs, je les en remercie vivement.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers Monsieur Jürgen Velhow, ingénieur de recherche au Laboratoire ITC-TAB du centre de recherche de Karlsruhe pour avoir accepté d’examiner ce travail ainsi qu’à Monsieur Helmut Seifert, directeur du Laboratoire ITC-TAB, pour son accueil et la qualité de ces critiques riches en enseignements.

Pour sa collaboration tout au long de cette étude, sa participation aux différentes réunions d’avancement ainsi qu’au jury de thèse, je remercie Monsieur Guy Pierotti (TIRU S.A.).

Mon travail à l’Ecole des Mines de Nancy a été grandement facilité par les compétences techniques et la disponibilité de Monsieur Olivier Devisme, qu’il soit assuré de ma reconnaissance.

Enfin, mes pensées vont à toutes celles et ceux qui m'ont soutenu et qui, à leur manière, ont contribué à la réussite de ce projet.

Table des matières

INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 CONTEXTE DE L'ETUDE	5
1.1 - La gestion des déchets ménagers en France	5
1.1.1. La production de déchets ménagers	5
1.1.1.a) Définition du déchet.....	5
1.1.1.b) Réglementation	6
1.1.1.c) Quantités de déchets produites	6
1.1.2. Modes de traitement et d'élimination	8
1.1.3. Techniques de traitements thermiques.....	9
1.2 - L'incinération sur grille des ordures ménagères	10
1.2.1. Caractérisation du combustible	10
1.2.2. Phénomènes intervenants lors de la combustion.....	12
1.2.3. Fonctionnement d'un four d'incinération à grille.....	13
1.2.4. Récupération de chaleur et dispositif de traitement des gaz	15
1.2.5. Flux de matière générés par l'incinération	16
1.3 - Métaux lourds et incinération : mécanismes de transformation et répartition dans les différents résidus	19
1.3.1. Origine et forme chimique des ML dans les OM.....	20
1.3.2. Evolution générale d'un métal dans le procédé d'incinération	21
1.3.3. Capture des ML par des adsorbants	23
1.3.4. Flux des ML dans le procédé d'incinération	23
1.3.5. Effet des ML sur la santé.....	25
1.4 - Démarche adoptée	26
1.5 - Conclusion	26
CHAPITRE 2 ETUDE EXPERIMENTALE DE LA PYROLYSE ET DE LA COMBUSTION D'ORDURES MENAGERES	29

2.1 - Introduction	29
2.2 - Expériences de laboratoire de thermogravimétrie et d'analyse des gaz couplées	29
2.2.1. Dispositif et protocole expérimentaux.....	29
2.2.2. Etude thermogravimétrique de la dégradation thermique d'échantillons d'OM	31
2.2.2.a) Echantillons étudiés et essais réalisés.....	31
2.2.2.b) Analyse des courbes de perte de masse.....	31
2.2.2.c) Influence de la vitesse de chauffe	34
2.2.2.d) Influence de la nature du gaz de balayage.....	35
2.2.2.e) Détermination des constantes cinétiques de pyrolyse d'échantillons d'OM.....	36
2.2.2.f) Conclusion	41
2.2.3. Analyse des gaz de pyrolyse.....	42
2.2.3.a) Quantification des gaz primaires de pyrolyse.....	43
2.2.3.b) Craquage des goudrons	46
2.2.3.c) Conclusion.....	47
2.3 - Etude expérimentale de la combustion d'une charge d'OM sur pilote batch	48
2.3.1. Introduction.....	48
2.3.2. Description du pilote	49
2.3.3. Types de combustibles étudiés, conditions de fonctionnement.....	51
2.3.4. Mode opératoire.....	53
2.3.5. Analyse des relevés de températures au sein de la charge et des mesures de concentrations gazeuses au-dessus du réacteur à lit fixe.....	55
2.3.5.a) Cas de la combustion d'une charge de copeaux de bois	55
2.3.5.b) Cas de la combustion d'une charge d'OM	57
2.3.6. Influence des paramètres opératoires	62
2.3.6.a) Effet du PCI de la charge	62
2.3.6.b) Effet de l'humidité de la charge.....	63
2.3.6.c) Effet de la température de l'air primaire.....	65
2.3.6.d) Effet du débit d'air primaire.....	65
2.3.6.e) Effet de l'étagement du débit d'air primaire	67
2.4 - Conclusion	70

CHAPITRE 3 MODELISATION DE LA COMBUSTION D'UNE CHARGE D'OM EN REGIME TRANSITOIRE	71
3.1 - Phénomènes physico-chimiques et thermiques intervenant lors de la combustion des ordures ménagères.....	71
3.1.1. Processus de dégradation thermique du lit	71
3.1.1.a) Séchage	73
3.1.1.b) Pyrolyse	74
3.1.2. Phénomènes de combustion	76
3.1.2.a) Combustion des gaz légers issus de la pyrolyse.....	76
3.1.2.b) Combustion du résidu carboné	77
3.1.2.c) Gazéification du résidu carboné	82
3.1.2.d) Ecoulement de Stefan	83
3.1.3. Représentation de l'évolution des particules	85
3.1.3.a) Evolution du diamètre des particules de combustible.....	85
3.1.3.b) Correction de surface réactive.....	86
3.1.3.c) Représentation mathématique de l'évolution de la masse volumique d'une particule au cours de la combustion	87
3.1.4. Transferts thermiques.....	89
3.1.4.a) Echanges de chaleur par convection	90
3.1.4.b) Echanges de chaleur par conduction et rayonnement.....	90
3.2 - Modèle numérique	93
3.2.1. Etude bibliographique.....	93
3.2.2. Equations du modèle en régime transitoire et coordonnées cylindriques.....	102
3.2.2.a) Choix d'une représentation et hypothèses du modèle	102
3.2.2.b) Transformations physico-chimiques	103
3.2.2.c) Bilans thermiques.....	106
3.2.2.d) Bilans de matière	107
3.2.2.e) Bilan de quantité de mouvement	109
3.2.2.f) Equation d'état (fermeture des équations)	109
3.2.2.g) Conditions initiales et conditions aux limites	109
3.2.2.h) Bilans globaux	110
3.2.2.i) Résolution des équations par la méthode des volumes finis.....	111
3.2.2.j) Couplage champ de pression-champ de vitesse.....	112
3.2.3. Résultats du modèle et validation expérimentale.....	114
3.2.3.a) Représentation schématique des zones de combustion au sein de la charge ...	114

3.2.3.b) Evolution des températures au sein du lit en combustion	115
3.2.3.c) Evolution des concentrations gazeuses en aval de la chambre de combustion .	116
3.2.3.d) Comparaison des courbes de pertes de masse	119
3.2.3.e) Influence du débit d'air primaire sur la vitesse de propagation du front de combustion.....	120
3.3 - Conclusion	123
 CHAPITRE 4 SIMULATION NUMERIQUE DE LA COMBUSTION DANS UN INCINERATEUR INDUSTRIEL	125
 4.1 - Introduction	125
 4.2 - Modèle mathématique de combustion sur grille d'une charge d'OM.....	125
4.2.1. Equations du modèle en régime permanent et en coordonnées cartésiennes	126
4.2.2. Représentation du brassage mécanique de la charge par la grille	127
4.2.3. Résultats du modèle.....	128
4.2.3.a) Analyse d'ensemble des résultats des calculs	128
4.2.3.b) Cartes des températures	129
4.2.3.c) Cartes des concentrations.....	130
4.2.3.d) Apport de la représentation bidimensionnelle de la couche d'OM.....	132
4.2.3.e) Cas particulier : le débit d'air est uniformément réparti sur la grille.....	133
4.2.3.f) Cas particulier : l'air primaire est non préchauffé	134
4.2.3.g) Mise en évidence de l'effet du brassage de la charge.....	135
4.2.3.h) Etude du brassage de la charge	137
4.2.4. Conclusion	139
 4.3 - Simulation numérique de l'écoulement réactif des gaz dans la chambre de combustion d'un incinérateur et sa chaudière	139
4.3.1. Etude bibliographique.....	139
4.3.2. Géométrie et maillage du four étudié.....	141
4.3.3. Modélisation mathématique de la combustion en écoulement turbulent.....	142
4.3.3.a) Equations de conservation	143
4.3.3.b) Modèle de turbulence.....	144
4.3.3.c) Modèle de combustion.....	145
4.3.3.d) Modèle de rayonnement.....	146
4.3.3.e) Fonctions de parois	149
4.3.4. Conditions aux limites	150

4.3.5. Prises en compte de pertes thermiques dans les échangeurs	152
4.3.6. Résultats des simulations.....	153
4.3.6.a) Hypothèse de pyrolyse immédiate des OM avec production de CH ₄	153
4.3.6.b) Cartes des températures et des concentrations gazeuses obtenues à l'aide des données de sortie du modèle de combustion d'OM sur grille.....	155
4.3.6.c) Etude de cas de fonctionnement anormal : débit d'air secondaire insuffisant ..	157
4.3.6.d) Augmentation du débit d'air primaire.....	159
4.3.6.e) Distribution des temps de séjour des fumées.....	160
4.4 - Conclusion	162
CHAPITRE 5 ETUDE THERMODYNAMIQUE DU COMPORTEMENT DES METAUX LOURDS DANS UN INCINERATEUR.....	163
5.1 - Introduction	163
5.2 - Théorie de l'approche thermodynamique	164
5.2.1. Minimisation de l'énergie libre totale d'un système complexe.....	164
5.2.2. Le logiciel GEMINI.....	165
5.3 - Démarche suivie	166
5.4 - Spéciation des métaux lourds au sein du lit d'OM en combustion : approche globale	166
5.4.1. Calcul des compositions initiales du système chimique étudié	166
5.4.2. Spéciation du plomb	167
5.4.3. Spéciation du cadmium.....	169
5.4.4. Spéciation du zinc.....	171
5.4.5. Spéciation du chrome.....	172
5.4.6. Influence de la teneur en chlore des OM sur la spéciation des ML	173
5.5 - Approche locale de la spéciation des ML pendant l'incinération	174
5.5.1. Au sein de la charge	175
5.5.1.a) Comportement du cadmium	176
5.5.1.b) Comportement du plomb.....	177
5.5.1.c) Comportement du zinc.....	178
5.5.1.d) Comportement du chrome	179

5.5.2. Distribution à l'équilibre des ML dans la chambre de combustion et la chaudière	180
5.5.2.a) Spéciation du cadmium.....	182
5.5.2.b) Spéciation du plomb	184
5.5.2.c) Spéciation du zinc	184
5.5.2.d) Spéciation du chrome.....	186
5.6 - Comparaison des résultats des calculs thermodynamiques aux analyses expérimentales.....	188
5.7 - Conclusion	192
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	193
BIBLIOGRAPHIE	199
ANNEXE A.....	213
ANNEXE B	215
ANNEXE C.....	217
ANNEXE D.....	219

Liste des abréviations

BL : Boues de Lavage
C : Chaudière
CV : Cendres Volantes
DNS : Direct Numerical Simulation
DTRM : Discrete Transfer Radiation Model
DTS : Distribution des Temps de Séjour
EDM : Eddy Dissipation Model
EF : Electrofiltres
EG : Emissions Gazeuses
FO : Fonction Objectif
KLEAA : Karlsruher Laboranlage zur Ermittlung des Abbrandverhaltens von Abfällen
LES : Large Eddy Simulation
ML : Métaux Lourds
OM : Ordures Ménagères
PCI : Pouvoir Calorifique Inférieur
PCS : Pouvoir Calorifique Supérieur
RANS : Reynolds-Averaged Navier-Stokes equations
REFIOM : Résidus d'Épuration des Fumées d'Incinération d'Ordures Ménagères
UDF : User Defined Function
UIOM : Usine d'Incinération d'Ordures Ménagères
WSGGM : Weighed Sum of Gray Gases Model

Notations

Symbole	Définition	Unités (S.I.)
a	absorbance pour le rayonnement	m^{-1}
a_i	activité de l'espèce chimique i	-
A	constante de Van Driest (= 26 pour une paroi lisse)	-
A	facteur pré-exponentiel	s^{-1}
a_g	surface spécifique	$m^2 m^{-3}$ de lit
b	nombre adimensionnel caractéristique de l'écoulement de Stefan (cf. 3.1.2.d))	
c	concentration molaire	$mol m^{-3}$
c_p	chaleur massique à pression constante	$J kg^{-1} K^{-1}$
C	coefficient de fonction de phase anisotrope linéaire	-
D	coefficient de diffusion	$m^2 s^{-1}$
\mathcal{D}	débit volumique	$Nm^3 h^{-1}$
d	diamètre	m
E	énergie d'activation	$J mol^{-1}$
\hat{E}	énergie d'activation normalement distribuée	$J mol^{-1}$
f	rapport de concentrations c_{CO} / c_{CO_2}	-
G	enthalpie libre	J
G_k	terme source de création d'énergie cinétique turbulente due aux gradients de vitesses moyennes	$kg m^{-1} s^{-3}$
G_b	terme source de création et de dissipation d'énergie cinétique turbulente dues aux gradients thermiques	$kg m^{-1} s^{-3}$
G_s	rapport du volume instantané et initial d'une particule V_p/V_p^0	-
$\Delta_r g^*$	enthalpie libre de réaction	$J mol^{-1}$
$\Delta_r g^{*,0}$	enthalpie libre standard de réaction	$J mol^{-1}$
\mathcal{G}	densité de flux de rayonnement incident	$W m^{-2}$
H	hauteur de lit	m
H	enthalpie	J
$\Delta_r h^*$	enthalpie molaire de réaction	$J mol^{-1}$
$\Delta_f h^{*,0}$	enthalpie molaire de formation	$J mol^{-1}$
h	coefficient de transfert de chaleur par convection	$W m^{-2} K^{-1}$
h	enthalpie par unité de masse	$J kg^{-1}$
$\Delta_r h$	enthalpie massique de réaction	$J kg^{-1}$
$\Delta_f h$	enthalpie massique de formation	$J kg^{-1}$

I	densité de flux de rayonnement	W m^{-2}
\mathcal{I}	puissance rayonnée	W
J_i	densité de flux de diffusion massique de i	$\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$
K	perméabilité	m^2
k_0	facteur pré-exponentiel	s^{-1}
k	constante de vitesse de réaction	s^{-1}
k	énergie cinétique turbulente	$\text{m}^2 \text{s}^{-2}$
k_d	conductance de transfert de matière externe	$\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$
k_g	densité de flux molaire de diffusion	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
k_m	coefficient de transfert de matière	m s^{-1}
L	longueur caractéristique	m
L_v	chaleur latente d'évaporation de l'eau	J kg^{-1}
M	masse molaire	kg mol^{-1}
m	masse	kg
N	densité de flux molaire	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
Nu	nombre de Nusselt	-
n	indice de réfraction	-
n	nombre de mole	mol
n	ordre de réaction	-
Pe	nombre de Péclet	-
Pr	nombre de Prandtl	-
p	pression	Pa
Π	constante de la loi d'action de masse	-
q	densité de flux thermique	W m^{-2}
q_{ray}	densité de flux de rayonnement	W m^{-2}
\dot{Q}	puissance	W
Q	énergie	J
\Re	réflectivité	-
R	constante des gaz parfaits	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
R	rayon	m
Re	nombre de Reynolds	-
R_i	terme source de création de i par les réactions chimiques	$\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$
r	vitesse de réaction	$\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-3}$
r_s	vitesse surfacique de réaction	$\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-2}$
r'	vitesse corrigée en y incluant l'écoulement de Stefan	$\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-3}$ de lit
r°	vitesse corrigée par la surface réactive	$\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-3}$ de lit
r_{Vl}	vitesse par unité de volume de lit	$\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-3}$ de lit
r_{Vg}	vitesse par unité de volume de grain	$\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-3}$ de grain

r	coordonnée radiale	m
s	longueur de chemin optique	m
S	surface	m ²
S	module du tenseur des vitesses de déformation	s ⁻¹
S_ϕ	terme source relatif à l'extensité ϕ	W m ⁻³ , kg m ⁻³
Sc	nombre de Schmidt	-
Sh	nombre de Sherwood	-
S_{ij}	vitesse de déformation moyenne	s ⁻¹
t	temps	s
T	température absolue	K
T_m	température absolue moyenne de la phase gazeuse et du solide	K
T_{max}	température absolue correspondant au maximum de la vitesse de pyrolyse	K
v	vitesse des gaz	m s ⁻¹
v_r	vitesse radiale des gaz	m s ⁻¹
v_z	vitesse axiale des gaz	m s ⁻¹
U	différence entre la masse instantanée et la masse initiale du composé considéré	kg
V	volume	m ³
x	titre molaire (composés gazeux)	-
y	titre massique (composé gazeux)	-
w	titre massique (constituant solide)	-
\bar{w}	albedo de dispersion	-

Lettres grecques

α	fraction de solide décomposée	-
α_i	masse de composé i produit par kg de matière pyrolysée	-
β	vitesse de chauffe	°C min ⁻¹
β	absorbance	m ⁻¹
β	coefficient de dilatation thermique	K ⁻¹
γ	coefficient stœchiométrique de l'oxygène dans la réaction d'oxydation du carbone éq. (2.13)	-
δ	épaisseur de film BIRD et coll., 1962	m
δ_{ij}	symbole de Kronecker	-
ε	vitesse de dissipation de l'énergie cinétique turbulente	m ² s ⁻³
ε	émissivité	-

ε_i	porosité du lit	-
κ	constante de Von Karman (= 0,42)	-
κ_i	coefficient d'absorption relatif à l'espèce i	$\text{Pa}^{-1} \text{ m}^{-1}$
λ	conductivité thermique	$\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
η	exposant relatif à l'espèce i	-
μ	viscosité dynamique	Pa s
ν	viscosité cinématique de la phase gazeuse	$\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$
ν_i	coefficient stoechiométrique relatif à l'espèce i	-
τ	coordonnée optique	-
ρ	concentration massique des solides, masse volumique des gaz	kg m^{-3}
σ	constante de Stephan-Boltzmann (= $5,672 \cdot 10^{-8}$)	$\text{W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$
σ_k	nombre de Prandtl relatif à l'énergie cinétique turbulente	-
σ_ε	nombre de Prandtl relatif à la vitesse de dissipation de l'énergie cinétique turbulente	-
σ_s	coefficient de dispersion pour le rayonnement	m^{-1}
τ	contrainte de cisaillement	Pa
ζ	indice de gonflement d'une particule	-

Indices

<i>all</i>	allumage
<i>AP</i>	air primaire
<i>AS</i>	air secondaire
<i>a</i>	adsorption
<i>app</i>	apparent
<i>b</i>	black body
<i>C</i>	cellulosique, carbone
<i>calc</i>	calculé
<i>chim</i>	relatif au régime chimique
<i>comb</i>	combustion, partie combustible
<i>d</i>	désorption
<i>diff</i>	relatif au régime diffusionnel
<i>e</i>	équivalent
<i>eff</i>	effective
<i>exp</i>	expérimental
<i>f</i>	état final
<i>g</i>	gaz
<i>gaz</i>	gazéification

<i>I</i>	inertes
<i>i, j</i>	relatif au constituant i ou j
<i>l, m, n</i>	relatif à la composante l, m ou n d'un vecteur
<i>NC</i>	non-cellulosique
<i>p</i>	particule
<i>pyro</i>	pyrolyse
<i>R</i>	à une distance égale au rayon de la particule
<i>r</i>	radial
<i>ray</i>	rayonnement
<i>rh</i>	réactions hétérogènes
<i>S</i>	surfacique
<i>s</i>	solide
<i>séch</i>	séchage
<i>surf</i>	surface de la particule
<i>t</i>	total
<i>t</i>	turbulent
<i>te</i>	en régime de transfert externe
<i>vap</i>	vapeur
<i>v, vol</i>	composés volatils
<i>w</i>	paroi
<i>z</i>	axial
χ	chimique
∞	fin de combustion ou de pyrolyse, loin de la surface de la particule
<i>0</i>	état initial

Exposants

<i>0</i>	Référence, initial
<i>e</i>	entrée
<i>EDM</i>	Eddy Dissipation Model
<i>eq</i>	à l'équilibre
<i>sat</i>	saturante
<i>s</i>	sortie
*	molaire
*	adimensionnel
<i>liq</i>	liquide
<i>vap</i>	vapeur

Liste des figures

Fig. 1-1 : Composition moyenne nationale des ordures ménagères en 1998 (ADEME, 2000, en pourcentages de la masse humide).....	11
Fig. 1-2 : Composition élémentaire des OM en pourcent massique sur produit sec (synthèse réalisée d'après les données de TIRU, 1999).....	12
Fig. 1-3 : Schéma d'ensemble de l'UIOM de Strasbourg	14
Fig. 1-4 : Evolution physico-chimique d'un métal au cours de l'incinération d'après BARTON et coll., 1988 ; BARTON et coll., 1990 ; SEEKER, 1992	21
Fig. 2-1 : Dispositif expérimental de mesures thermogravimétriques et d'analyses des gaz couplées.....	30
Fig. 2-2 : Courbe de perte de masse d'un échantillon d'OM reconstituées soumis à un programme de chauffe de 20°C à 900°C à 5°C min ⁻¹ sous atmosphère inerte d'argon puis injection d'air reconstitué sur le palier à 900°C (débit d'argon : 40 cm ³ min ⁻¹ , débit d'air reconstitué : 40 cm ³ min ⁻¹)	32
Fig. 2-3 : Cinétiques de pyrolyse de différents constituants d'OM reconstituées (vitesse de chauffe : 20 °C min ⁻¹ , gaz de balayage : Ar, débit : 40 cm ³ min ⁻¹)	33
Fig. 2-4 : Influence de la vitesse de chauffe sur la cinétique de pyrolyse des OM (gaz de balayage : argon, débit : 40 cm ³ min ⁻¹)	34
Fig. 2-5 : Influence de la nature du gaz de balayage sur la dégradation thermique d'OM reconstituées (débit de gaz de balayage : 40 cm ³ min ⁻¹ , injection d'air reconstitué sur palier à 900°C pour l'expérience réalisée sous atmosphère inerte)	36
Fig. 2-6 : Comparaison des courbes de pertes de masses expérimentales et de la perte de masse d'un échantillon "modèle" calculée à partir des valeurs moyennes des paramètres cinétiques, pour différentes vitesses de chauffe	40
Fig. 2-7 : Comparaison des pertes de masses d'échantillons d'OM reconstituées au cours de la pyrolyse, calculées à partir des paramètres cinétiques optimisés par la méthode du Simplex, et obtenues à partir de l'expérience, à différentes vitesses de chauffe.....	41
Fig. 2-8 : Analyse chromatographique des gaz émis pendant la pyrolyse d'un échantillon d'OM reconstituées (masse = 61,8 mg, vitesse de chauffe = 20°C min ⁻¹).....	44
Fig. 2-9 : Photographie de l'installation expérimentale pilote KLEAA du laboratoire ITC-TAB du centre de recherche de Karlsruhe.....	48
Fig. 2-10 : Du four d'incinération à grille au réacteur à lit fixe à contre courant.....	49
Fig. 2-11 : Schéma de fonctionnement du pilote batch KLEAA (laboratoire ITC-TAB, Forschungszentrum Karlsruhe).....	50
Fig. 2-12 : Emplacement des thermocouples de mesure au sein du réacteur à lit fixe.....	50

Fig. 2-13 : Photographies du réacteur à lit fixe avant introduction de la charge et après combustion de celle-ci, caractéristiques géométriques du four et position des thermocouples	54
Fig. 2-14a, b : Evolution des températures au sein d'une charge de copeaux de bois (a) et de la composition de la phase gazeuse en aval de la chambre de combustion (b) (expérience W0, cf. Tab. 2-8)	56
Fig. 2-15a, b : Evolution des températures au sein d'une charge d'OM (a) et de la composition de la phase gazeuse en aval de la chambre de combustion (b), air primaire injecté à température ambiante (expérience OM2, cf. Tab. 2-7)	58
Fig. 2-16a, b : Evolution des températures au sein d'une charge d'OM (a) et de la composition de la phase gazeuse en aval de la chambre de combustion (b), air primaire injecté à 320°C (expérience OM1, cf. Tab. 2-7).....	59
Fig. 2-17a, b : Evolution des températures au sein d'une charge d'OM (a) et de la composition de la phase gazeuse en aval de la chambre de combustion (b), air primaire préchauffé et débit d'air primaire étagé (expérience OM4, cf. Tab. 2-7)	61
Fig. 2-18 : Evolution de la perte de masse du combustible en fonction de son humidité (conditions des expériences, voir tableau Tab. 2-8)	63
Fig. 2-19 : Evolution de la perte de masse du combustible en fonction du débit d'air primaire de combustion (conditions des expériences voir tableau Tab. 2-8)	66
Fig. 2-20 : Effet d'un étagement de l'air primaire de combustion sur la vitesse de combustion (conditions des expériences voir tableau Tab. 2-8)	67
Fig. 2-21 : Effet d'une modification de l'étagement de l'air primaire sur la vitesse de combustion (conditions des expériences voir tableau Tab. 2-8).....	68
Fig. 3-1 : Représentation schématique de l'évolution d'une particule de charbon au cours de son parcours dans un four (d'après ROSENDAHL, 1998).....	72
Fig. 3-2 : Représentation schématique d'un écoulement de Stefan. L'écoulement secondaire, perpendiculaire à la surface du solide, influence l'écoulement primaire à la traversée de cette surface (d'après ROSENDAHL, 1998).....	84
Fig. 3-3 : Représentation schématique des processus de transformation d'une charge combustible circulant sur une grille mobile (d'après ROGERS et coll., 1972).....	94
Fig. 3-4 : Représentation schématique de l'évolution de la couche d'OM suite à une diminution du débit d'air primaire (d'après le schéma de BEHRENDT et coll., 1992)	95
Fig. 3-5 : Représentation schématique du modèle de propagation des fronts d'inflammation et de combustion d'après le modèle de ZHOU et coll., 1995	97
Fig. 3-6 : Processus de transformation de la couche d'OM d'après le schéma de GOH et coll., 1998	98
Fig. 3-7 : Evolution de la position des différents fronts et de la distribution de températures dans la couche d'OM en fonction du temps (GOH et coll., 1998)	99

Fig. 3-8 : Représentation schématique de la combustion dans la couche d'OM d'après le modèle de SHIN et CHOI, 2000	99
Fig. 3-9 : Schémas de brassage imaginés par SHIN et CHOI, 2000 (a) sans brassage, (b) avec chargement supérieur, (c) avec échange de 2 couches, (d) avec échanges multi-couches.	100
Fig. 3-10 : Schéma du modèle de combustion développé en géométrie cylindrique axisymétrique et en régime transitoire destiné à reproduire le fonctionnement du pilote batch KLEAA.....	102
Fig. 3-11 : Représentation schématique des zones de combustion au sein de la charge.....	114
Fig. 3-12 : Evolutions des températures au sein de la charge, (a) mesurées expérimentalement au moyen de thermocouples, (b) calculées par le modèle.....	116
Fig. 3-13 : Evolution de la composition de la phase gazeuse, (a) mesurée expérimentalement en amont de l'étage de post-combustion, (b) calculée en surface du lit.....	118
Fig. 3-14 : Courbes de pertes de masse de la charge en fonction du temps pour différents débits d'air primaire	119
Fig. 3-15 : Effet du débit d'air primaire sur les régimes de combustion	120
Fig. 3-16 : Evolution de la vitesse du front de combustion en fonction du débit d'air primaire pour différents diamètres de particules	122
Fig. 4-1 : Représentation schématique du brassage de la charge	127
Fig. 4-2 : Représentation schématique des zones de transformation de la charge, réalisée à partir des résultats des simulations	128
Fig. 4-3 : Cartes des températures de la charge, °C	129
Fig. 4-4 : Carte des températures des gaz, °C	130
Fig. 4-5 : Carte des titres molaires en O ₂	131
Fig. 4-6 : Carte des titres molaires en vapeur d'eau	131
Fig. 4-7 : Carte des titres molaires en CO ₂	132
Fig. 4-8 : Carte des titres molaires en CO.....	132
Fig. 4-9 : Orientation des vecteurs vitesses et cartes des températures (°C) des gaz au sein de la charge	133
Fig. 4-10 : Cartes des titres massiques en carbone résiduel (a) air primaire réparti, (b) injection uniforme de l'air primaire sous la grille.....	134
Fig. 4-11 : Carte des titres massiques en carbone résiduel, air primaire réparti mais non préchauffé (Débit = 25 000 Nm ³ h ⁻¹ , T = 25°C).....	135
Fig. 4-12 : Carte des titres massiques en eau du combustible (séchage seul considéré, pas de brassage).....	136
Fig. 4-13 : Carte des titres massiques en eau du combustible (séchage seul considéré, prise en compte du brassage)	136

Fig. 4-14 : Carte des titres massiques en carbone résiduel, prise en compte du brassage, air primaire réparti et préchauffé (Débit = 25 000 Nm ³ h ⁻¹ , T = 100°C).....	138
Fig. 4-15 : Carte des températures de la charge (°C), prise en compte du brassage, air primaire réparti et préchauffé (Débit = 25 000 Nm ³ h ⁻¹ , T = 100°C).....	138
Fig. 4-16 : Représentation de la géométrie tridimensionnelle de l'incinérateur étudié (UIOM de Strasbourg)	142
Fig. 4-17 : Représentation des processus de transfert de l'intensité rayonnante dans un milieu absorbant, émetteur et dispersant	148
Fig. 4-18 : Représentation schématique de l'utilisation des résultats des simulations numériques de la combustion du lit d'OM comme conditions aux limites d'entrée pour les calculs réalisés avec FLUENT	151
Fig. 4-19 : Cartes des titres molaires en CH ₄ (a), CO (b), CO ₂ (c), O ₂ (d) calculées en supposant une pyrolyse immédiate des OM.....	154
Fig. 4-20 : Cartes des titres molaires en H ₂ O (a), CH ₄ (b), H ₂ (c), CO (d), CO ₂ (e) et O ₂ (f), obtenues à partir des données d'entrée fournies par le modèle de lit.....	156
Fig. 4-21 : Cartes des températures (a) dans le plan médian, (b) dans un plan situé à 10 cm de la paroi latérale gauche du four, K	157
Fig. 4-22 : Cartes des titres molaires en H ₂ O (a), O ₂ (b), CO (c), CO ₂ (d), calculées pour un débit d'air secondaire égal à 18 500 Nm ³ h ⁻¹	158
Fig. 4-23 : Carte des températures, K, calculées pour un débit d'air secondaire égal à 18 500 Nm ³ h ⁻¹	159
Fig. 4-24 : Cartes des titres molaires en CO ₂ (a), O ₂ (b) pour un débit d'air primaire augmenté de 14 % et égal à 28 500 Nm ³ h ⁻¹	160
Fig. 4-25 : Distribution des temps de séjour des fumées dans la chambre de post-combustion et la chaudière de l'UIOM de Strasbourg	161
Fig. 5-1 : Spéciation de Pb en fonction de la température	168
Fig. 5-2 : Spéciation de Pb en fonction de la température pour une concentration en chlore égale à 10 fois la concentration en chlore moyenne des OM.....	169
Fig. 5-3 : Spéciation de Cd en fonction de la température	170
Fig. 5-4 : Spéciation de Cd en fonction de la température pour une concentration en chlore égale à 10 fois la concentration en chlore moyenne des OM.....	170
Fig. 5-5 : Spéciation de Zn en fonction de la température.....	171
Fig. 5-6 : Spéciation de Zn en fonction de la température pour une concentration en chlore égale à 10 fois la concentration en chlore moyenne des OM.....	172
Fig. 5-7 : Spéciation de Cr en fonction de la température.....	172
Fig. 5-8 : Spéciation de Pb (a), Cd (b), Zn (c), Cr (d) à 1200 K en fonction de la teneur en chlore du milieu	173
Fig. 5-9 : Représentation de la progression d'un volume élémentaire d'OM sur la grille	176

Fig. 5-10 : Spéciation du Cd au sein du lit d'OM en combustion.....	177
Fig. 5-11 : Spéciation du Pb au sein du lit d'OM en combustion.....	178
Fig. 5-12 : Spéciation du Zn au sein du lit d'OM en combustion	179
Fig. 5-13 : Spéciation du Cr au sein du lit d'OM en combustion	179
Fig. 5-14 : Lignes de courant considérées pour le calcul de la spéciation des ML dans la chambre de post-combustion et la chaudière de l'incinérateur de Strasbourg	180
Fig. 5-15 : Evolution de la température (a) et de la concentration en O ₂ (b) le long des lignes de courant.....	181
Fig. 5-16 : Spéciation du Cd dans la chambre de post-combustion et la chaudière.....	183
Fig. 5-17 : Spéciation du Pb dans la chambre de post-combustion et la chaudière.....	185
Fig. 5-18 : Spéciation du Zn dans la chambre de post-combustion et la chaudière	186
Fig. 5-19 : Spéciation du Cr dans la chambre de post-combustion et la chaudière	187

Liste des tableaux

Tab. 1-1 : Production française de résidus urbains en millions de tonnes, estimation pour 1998 (ADEME, 2000)	7
Tab. 1-2 : Composition des fumées d'incinération d'ordures ménagères en sortie de chaudière (LE GOUX et LE DOUCE, 1995).....	17
Tab. 1-3 : Valeurs limites d'émission relatives aux UIOM (concentrations exprimées en mg Nm ³ et rapportées au Nm ³ de gaz sec à 11 % d'O ₂ ou 9 % de CO ₂).....	18
Tab. 1-4 : Répartition des ML dans les rejets solides d'UIOM d'après BRUNNER et MÖNCH, 1986 ; MORF et coll., 2000 ; REIMANN, 1989 ; CLAPP et coll., 1988 (CV : cendres volantes, C : chaudière, EF : électrofiltre, BL : boues de lavage, EG : émissions gazeuses).....	24
Tab. 1-5 : Teneur des rejets solides d'UIOM en ML d'après BRUNNER et MÖNCH, 1986 ; MORF et coll., 2000 ; REIMANN, 1989 ; CLAPP et coll., 1988.....	25
Tab. 2-1 : Constantes cinétiques et énergies d'activation de réaction de pyrolyse d'échantillons d'OM, fractions massiques des parties pyrolysables des constituants de type cellulosique (C) et de type non-cellulosique (NC) dans ces échantillons.....	39
Tab. 2-2 : Effet de la vitesse de chauffe sur la production de gaz de pyrolyse	45
Tab. 2-3 : Composition du flux gazeux issu de la pyrolyse d'échantillons d'OM reconstituées, comparaison aux analyses de GARCIA et coll., 1992	45
Tab. 2-4 : Composition du gaz issu du craquage de goudrons obtenus par pyrolyse de sciure de bois, d'après RATH et STAUNDINGER, 2001, (% massique).....	46
Tab. 2-5 : Composition des gaz de pyrolyse (gaz primaires + secondaires) analysés par GARCIA et coll., 1995a (% massique sur produit sec).....	47
Tab. 2-6 : Composition élémentaire de la partie combustible des solides étudiés et des OM en France (% massique sur produit sec).....	51
Tab. 2-7 : Conditions expérimentales étudiées dans le cas de la combustion d'OM.....	52
Tab. 2-8 : Conditions expérimentales étudiées lors de la combustion de copeaux de bois.....	53
Tab. 2-9 : Effet du PCI de la charge sur le temps de combustion.....	62
Tab. 2-10 : Effet de l'humidité de la charge sur le temps de combustion.....	64
Tab. 2-11 : Effet de la température de l'air primaire sur le temps de combustion	65
Tab. 2-12 : Effet du débit d'air primaire sur le temps de combustion.....	66
Tab. 2-13 : Effet de l'étagement de l'air primaire sur le temps de combustion	69
Tab. 3-1 : Lois cinétiques de combustion de CO, CH ₄ et H ₂	77
Tab. 3-2 : Données cinétiques de vitesse de combustion du carbone ($C + O_2 \rightarrow CO_2$) (TOMEKZEK, 1994).....	78

Tab. 3-3 : Mesures expérimentales de l'évolution des rapports c_{CO} / c_{CO_2} lors de la combustion de carbone de différentes natures	81
Tab. 3-4 : Composition de la fraction pyrolysable des combustibles	104
Tab. 5-1 : Composition élémentaire molaire du système OM + air primaire (composition calculée à partir de données fournies par la société TIRU)	167
Tab. 5-2 : Répartition de Cd, Pb, Zn et Cr dans les constituants des OM	189

Introduction

Nous vivons une révolution dans la gestion des déchets. Dans le passé, la grande majorité des déchets ménagers était mise en décharge sans distinction de leur nature. Aujourd'hui, face aux changements de nature des déchets et à l'accroissement des quantités produites, les réglementations évoluent rapidement et une nouvelle stratégie se met en place. Elle est basée sur un frein au gaspillage, sur l'écoconception des produits, le tri des déchets à la source et sur une approche industrielle du traitement des déchets. Cela se traduit par la mise en place de technologies de traitement innovantes, toujours plus performantes avec le plus souvent une valorisation énergétique, et dont le fonctionnement se doit d'être constamment optimisé et contrôlé afin de respecter les seuils réglementaires d'émissions polluantes.

Avec un accroissement annuel régulier de 2 % et une production d'ordures ménagères (OM) supérieure à 1,2 kg/hab/an en 2000, la France est confrontée à la question épineuse de la gestion des déchets. La loi du 13 juillet 1992, qui prévoyait à partir du 1^{er} juillet 2002 le stockage en centres d'enfouissement technique des seuls déchets ultimes, a impulsé une dynamique au sein des collectivités locales orientée vers la réduction de la production de déchets et le développement de la valorisation par recyclage, compostage ou sous forme d'énergie.

L'incinération* apparaît en premier lieu comme un procédé permettant de traiter de grandes quantités de déchets en réduisant significativement leur volume. Cependant, elle ne doit pas être limitée qu'à la réduction des déchets en cendres mais doit également prendre en compte les aspects de valorisation (récupération d'énergie sous forme d'eau chaude ou d'électricité et valorisation de certains résidus d'incinération : les mâchefers*), de rentabilité économique et d'impact environnemental. Les rejets polluants de ce procédé font en effet l'objet d'une attention particulière, qu'il s'agisse des composés gazeux (CO, NO_x, dioxines, furanes), solides (REFIOM*, mâchefers) ou de constituants métalliques, car ils présentent un danger pour la santé.

* Tous ces termes seront définis au chapitre 1

Une des préoccupations majeures dans le domaine de l'incinération des ordures ménagères concerne la limitation des émissions de métaux toxiques dans l'environnement. Les métaux lourds (ML) présents dans les ordures ménagères incinérées subissent des transformations physico-chimiques qui conduisent à leur dispersion dans les différents résidus solides et dans l'effluent gazeux. Les conditions de combustion peuvent avoir une influence sur la répartition finale et la forme de ces métaux dans les résidus. Il apparaît donc particulièrement intéressant de savoir prédire le comportement des métaux lourds pendant l'incinération des OM en fonction des conditions opératoires.

L'étude que nous avons menée au LSG2M s'inscrit dans une démarche globale dont l'objectif premier est de mieux comprendre le comportement des ML dans le procédé d'incinération sur grille d'OM. Elle a été réalisée dans le cadre d'une Action de Recherche Coordonnée (ARC) ECODEV-CNRS/ADEME consacrée au cycle des ML dans les incinérateurs d'OM, qui regroupe quatre laboratoires dont les rôles sont :

- LSG2M, Nancy : Modélisation de l'incinération sur grille d'une charge d'OM, étude thermodynamique du comportement des ML ;
- IMP, Odeillo : Etude expérimentale et théorique de la vaporisation des ML ;
- LGRE, Mulhouse : Adsorption de vapeurs métalliques de ML sur des substrats minéraux ;
- Thermodata, Grenoble : Thermodynamique des systèmes complexes.

Le premier chapitre de ce mémoire présente la problématique générale de la gestion des déchets en France ainsi que les différentes techniques de traitement et d'élimination. Une attention particulière est portée au cas des incinérateurs à grille qui nous intéressent ici. Les flux de matière dans le procédé d'incinération sont analysés et les émissions polluantes relatives à ce mode de traitement sont présentées. Enfin, le cas des métaux lourds est traité en précisant les mécanismes de leur transformation au cours de la combustion, leur répartition dans les effluents et leurs effets sur la santé.

Le deuxième chapitre est consacré à la caractérisation de la dégradation thermique des OM, ainsi qu'à l'identification des phénomènes physico-chimiques mis en jeu lors de leur combustion. Nous y présentons des travaux expérimentaux menés à deux échelles : des expériences de laboratoire (thermogravimétrie, spectrométrie de masse et chromatographie en phase gazeuse) et des essais sur une installation pilote instrumentée. Ce travail expérimental vise à recueillir des informations indispensables à la connaissance de l'évolution des OM au cours de la combustion et à la représentation de celle-ci dans un modèle mathématique simulant la combustion d'une charge d'OM.

Le troisième chapitre est consacré au développement d'un modèle de combustion d'un lit d'OM en régime transitoire, destiné à représenter la combustion d'une charge d'OM telle que celle observée sur l'installation pilote décrite au chapitre 2. La validation de ce modèle repose ainsi sur les expériences menées sur ce pilote batch.

Le quatrième chapitre concerne la simulation numérique de la combustion dans un incinérateur à grille industriel. Le modèle mathématique développé est adapté au cas de la combustion d'une charge circulant sur la grille d'un incinérateur. Il fournit, entre autres, les données d'entrée nécessaires à la simulation numérique de l'écoulement réactif des fumées dans la chambre de post-combustion et la chaudière d'un incinérateur. Les résultats de ces simulations numériques sont présentés et interprétés.

Le dernier chapitre du mémoire est consacré à l'étude thermodynamique du comportement des ML dans un incinérateur industriel. Cette étude présente une approche originale des calculs d'équilibres thermodynamiques, utilisant les conditions locales de température et de composition gazeuse au sein de la couche d'OM en combustion ainsi que dans la chambre de post-combustion et la chaudière d'un incinérateur, afin de prédire la spéciation des espèces métalliques considérées dans le cadre de ce travail, à savoir : le cadmium, le plomb, le zinc et le chrome. Enfin, les résultats de ces calculs sont discutés et comparés aux résultats d'analyse et de caractérisation des résidus solides d'incinération.

Chapitre 1

Contexte de l'étude

Ce chapitre introductif est consacré aux déchets urbains (définition, composition), à leurs modes de traitement, aux résidus associés, ainsi qu'aux métaux lourds présents dans les ordures ménagères, métaux lourds dont le comportement au cours de l'incinération a motivé cette étude.

1.1 - La gestion des déchets ménagers en France

1.1.1. La production de déchets ménagers

Discuter de manière scientifique de la question des déchets, de leur production à leur élimination suppose que l'on sache les définir, les caractériser, quantifier leur production. Nous verrons cependant qu'en dépit de repères simples, tant juridiques que pratiques, il est difficile de donner une définition précise du terme "déchet". De plus, les déchets constituent souvent des mélanges hétérogènes mal définis, complexes et variables rendant leur caractérisation délicate. La quantification de la production de déchets se heurte ainsi à des problèmes de définition et de caractérisation, auxquels s'ajoute l'influence de trois paramètres principaux que sont la prise en compte ou non de la teneur en eau des déchets (on parlera d'"assiette sèche" ou d'"assiette humide"), le mode de calcul retenu (en masse ou en volume) et le secteur géographique considéré.

1.1.1.a) Définition du déchet

A quel moment un objet devient-il un déchet et à quel moment cesse-t-il de l'être ? La dégradation ultime survient systématiquement mais dans des délais extrêmement variables, entre quelques semaines (déchets verts) et plusieurs milliers d'années (verre). Par ailleurs, la notion de déchet est toute relative puisqu'un objet peut être un déchet pour celui qui s'en débarrasse, et un produit financièrement valorisable pour celui qui le collecte (les huiles de

vidanges sont un déchet pour les automobilistes mais peuvent être revendues en tant que combustibles).

Le terme de déchet ménager est également à différencier de celui d'ordures ménagères. Le partage est délicat entre ces deux notions ; les déchets ménagers sont ceux produits uniquement par les ménages tandis que les ordures ménagères regroupent les déchets collectés dans le cadre des ramassages organisés par les collectivités. Les deux termes ne se recouvrent pas totalement. Certains déchets ménagers sont éliminés par les habitants eux-mêmes, tandis que les collectivités locales collectent des déchets ne provenant pas exclusivement des ménages, mais également de commerçants et artisans.

1.1.1.b) Réglementation

Si le principe des plans d'élimination des déchets avait été posé par la loi du 15 juillet 1975, la loi du 13 juillet 1992 a précisé le contenu et les procédures de ce plan. Le principe de prévention, l'obligation "de fin de mise en décharge" ainsi que les définitions relatives aux déchets, explicités dans la loi de 1992 sont ici rapportés :

Principe de prévention : les dispositions de la loi ont pour objet de prévenir ou réduire la production et la nocivité des déchets.

Obligation : depuis le 1^{er} juillet 2002, les centres d'enfouissement techniques (décharges) auraient dus être autorisés à n'accueillir que des déchets ultimes. Dans les faits, la loi de 1992, connue pour être celle qui "met fin à la mise en décharge", n'est, au lendemain de cette date butoir, appliquée que dans quelques départements. Peu de collectivités locales ont effectivement réalisé les investissements nécessaires à la mise en place de cette politique de gestion des déchets.

Trois définitions :

- la **valorisation des déchets** consiste dans le "*réemploi, le recyclage ou toute autre action visant à obtenir, à partir de déchets, des matériaux réutilisables ou de l'énergie*" ;
- les **déchets industriels spéciaux** sont ceux qui, en raison de leurs propriétés dangereuses, figurent sur "*une liste fixée par décret, et ne peuvent être déposés dans des installations de stockage recevant d'autres catégories de déchets*" ;
- les **déchets ultimes** sont "*les déchets résultants ou non du traitement d'un déchet qui n'est plus susceptible d'être traité dans les conditions techniques et économiques du moment, notamment par extraction de la part valorisable ou par réduction de son caractère polluant et dangereux*".

1.1.1.c) Quantités de déchets produites

Les évaluations courantes sur la production de déchets en France varient entre 28 millions de

tonnes par an pour les déchets des ménages et 600 millions de tonnes par an pour l'ensemble des déchets (déchet des ménages + déchets des communes + déchets des artisans et commerçants + déchets industriels¹ + déchets agricoles²). Nous ne nous intéressons pour la suite qu'aux déchets ménagers et assimilés.

Les déchets des ménages correspondent aux déchets de l'activité domestique. Ils se composent des ordures ménagères au sens strict, collectées sélectivement ou en mélange (22 millions de tonnes) et des déchets encombrants (6 millions de tonnes). L'ensemble représente environ 28 millions de tonnes par an, soit 467 kg par habitant par an, soit encore 1,2 kg par habitant et par jour.

Les déchets assimilés aux déchets des ménages (issus des commerces, de l'artisanat, des bureaux et de l'industrie), collectés dans les mêmes conditions que les déchets ménagers, représentent 5 millions de tonnes par an.

Les **ordures ménagères** (au sens traditionnel du terme) représentent la somme des deux données précédentes (28 millions de tonnes + 5 millions de tonnes) de laquelle est retranchée la part des déchets encombrants (6 millions de tonnes). L'ensemble représente environ 27 millions de tonnes, soit **455 kg/hab./an** (520 kg/hab./an en milieu urbain et 320 kg/hab./an en milieu rural). Cette production connaît un accroissement annuel régulier estimé à 2 % (MALLAVAN et coll., 1985), la France occupe une position moyenne parmi les pays développés. Un Français produit deux fois moins de déchets qu'un Américain (755 kg par an) et dix fois plus qu'un habitant d'un pays en voie de développement. Le tableau Tab. 1-1 fait une synthèse de ces données.

Déchets des communes (espaces verts, marchés, nettoyage, assainissement) <i>13,8</i>	Déchets des ménages <i>28</i>		Déchets des artisans, commerçants... collectés avec les OM <i>5</i>	
	Déchets encombrants <i>6</i>	Ordures ménagères (sens strict) <i>22</i>		
		Fraction collectée sélectivement <i>2,2</i>		Fraction collectée en mélange <i>19,8</i>
		Ordures ménagères et assimilées (sens traditionnel) <i>27</i>		
Déchets municipaux <i>46,8</i>				

Tab. 1-1 : Production française de résidus urbains en millions de tonnes, estimation pour 1998 (ADEME, 2000)

¹ Déchets industriels : 150 millions de tonnes par an

² Déchets agricoles : 400 millions de tonnes par an

1.1.2. Modes de traitement et d'élimination

Après leur collecte, les OM sont actuellement soit mises en décharge, soit traitées par différents procédés. Les principaux modes de traitement et d'élimination (au regard du tonnage traité, répartition en 2001) sont :

- la mise en décharge contrôlée (45 %) qui représente toujours le principal mode d'élimination des déchets municipaux,
- l'incinération avec ou sans récupération d'énergie (31 %),
- le tri-compostage (12-13 %),
- la thermolyse, la méthanisation, le recyclage...

Les procédés de traitement thermique (incinération et thermolyse) seront décrits dans la section suivante. La méthanisation correspond à la production d'un gaz (biogaz) à haute teneur en méthane provenant de la décomposition biologique de la partie fermentescible des OM. Ce procédé est mis en œuvre dans des "digesteurs" ou "méthaniseurs" dans lesquels la matière organique est soumise à l'action des bactéries. La production de biogaz avoisine 500 Nm³ par tonne de déchets.

Le compostage "industriel" est un procédé biologique qui consiste à traiter des déchets organiques (déchets fermentescibles, déchets verts, boues de stations d'épuration) afin de produire un résidu solide, riche en humus, semblable à du terreau : le compost. Le compostage industriel se différencie du compostage naturel par une accélération de la fermentation qui consiste, pour les déchets ménagers, à éliminer les matières non fermentescibles (métaux, verre, plastiques, gravas...) et à broyer la matière fermentescible ainsi débarrassée des matériaux non oxydables. Le compostage est un procédé de traitement aérobie au cours duquel la matière organique s'oxyde rapidement en dégageant du CO₂ et se transforme en compost. Ce compost, riche en minéraux et en matières organiques, est utilisé comme engrais pour améliorer les caractéristiques chimiques et physiques des sols cultivés.

Parmi ces modes de traitement, l'incinération permet une réduction de 70 % de la masse et de 90 % du volume des OM ainsi que leur minéralisation (production de mâchefers et de cendres). C'est aujourd'hui une des solutions les plus rentables pour traiter à l'échelle industrielle de grandes quantités de déchets en les valorisant (récupération d'énergie thermique et éventuellement production d'électricité). Cependant, l'incinération apparaît souvent aux yeux des citoyens comme un procédé ayant un impact environnemental important. Le syndrome NIMBY, acronyme de "Not In My Back Yard" ou "pas de ça près de chez moi" est une conséquence de ces appréhensions et se traduit par une réaction de rejet de toute nouvelle implantation d'usine d'incinération à proximité des agglomérations. Il faut cependant mettre les citoyens devant leurs responsabilités. Le mode de vie dans les pays industrialisés a de lourdes conséquences en terme de politique de gestion des déchets et avec plus de 500 kg de déchets produits par habitant et par an en zone urbaine il est nécessaire de

trouver une solution en vue de leur élimination.

En 1996, avec près de 30 % des quantités traitées dans 276 installations, dont 93 avec valorisation énergétique, l'incinération constituait le second mode de traitement des OM. Ces dernières années, des efforts importants ont été entrepris afin de fermer les installations polluantes (souvent les plus petites unités) et la tendance est à la concentration des flux d'OM dans les grandes unités d'incinération disposant de systèmes de récupération d'énergie. Ainsi, fin janvier 2002, le parc d'usines d'incinération des ordures ménagères en fonctionnement comptait 161 installations dont 77 usines d'une capacité supérieure à 6 tonnes par heure. Dans les prochaines années, avec la mise en application de la loi de juillet 1992, réservant le stockage en décharge aux déchets ultimes (depuis le 1^{er} juillet 2002), l'accroissement du tonnage traité par incinération devrait s'accroître. Les installations conservées ou nouvellement créées seront de taille plus importante et devront être plus performantes afin de satisfaire au renforcement des normes de rejets.

1.1.3. Techniques de traitements thermiques

Le traitement thermique des OM, ainsi d'ailleurs que celle d'autres déchets, peut être mis en œuvre dans divers procédés et équipements. On distingue deux grandes familles de procédés :

1. La thermolyse qui correspond à une transformation physico-chimique de la partie organique des déchets, réalisée dans une gamme de température comprise entre 450 et 600°C environ et en l'absence d'oxygène. Au cours de la thermolyse, la partie organique des déchets est pyrolysée et fournit des hydrocarbures gazeux, des huiles et du charbon, produits pouvant par la suite être valorisés. Plusieurs variantes du procédé ont été développées par des sociétés allemandes (PKA, Siemens, Thermoselect) ou françaises (Nexus, Tide, Traidec). Sauf quelques exceptions, les expériences européennes sont hésitantes ou en sont encore au stade expérimental. Les sociétés françaises ne disposent encore que de pilotes industriels de taille modeste et souffrent du manque de retour d'expérience mais le marché semble mûr pour le changement.
2. L'incinération qui peut être mise en œuvre dans trois grands types de fours :
 - *Les fours rotatifs ou oscillants* (société Cyclergie en France) sont constitués d'un cylindre incliné par rapport à l'horizontale dans lequel les déchets progressent sous l'effet de la gravité et de la rotation. L'efficacité du procédé repose sur le retournement et le brassage des solides et de l'air comburant. Les températures de fonctionnement avoisinent 1100°C – 1300°C. Ces fours peuvent traiter une grande variété de déchets et sont bien adaptés au traitement des déchets industriels et toxiques du fait du brassage permanent du combustible et de la présence de nombreux orifices d'injection d'air assurant une combustion efficace et la formation

de mâchefers de bonne qualité (pauvres en carbone résiduel imbrûlé).

- *Les fours à lits fluidisés* (denses, rotatifs ou circulants) assurent la combustion des produits solides dans un lit de matériaux inertes mis en suspension par une injection d'air chaud. Il s'agit, le plus souvent, d'un mélange de sable auquel est ajoutée une petite fraction de déchets (5 %) qui forme la base du lit. L'ensemble est fluidisé par injection d'air (injection verticale, horizontale, à la base ou au niveau des parois du four). La technique du lit fluidisé, mise au point pour brûler du charbon, a été adaptée depuis quelques années au traitement des déchets ménagers. Ces fours ont un rendement de combustion élevé (99 %) et acceptent des déchets de natures très différentes (même à bas pouvoir calorifique). Ils offrent l'avantage de fonctionner à plus basse température (650 – 850°C), avec un faible excès d'air par rapport aux autres systèmes de combustion, ce qui assure un meilleur rendement thermique et une émission limitée de NO_x. La préparation (tri, déferrailage, broyage) des déchets avant incinération et l'émission importante de cendres volantes représentent les inconvénients majeurs de cette technique. Cinq installations utilisent ce type de four pour traiter les ordures ménagères en France.
- *Les fours à grilles fixes ou mécaniques* sont les fours les plus utilisés pour la combustion des OM. Les fours à grilles fixes fonctionnent généralement en discontinu et permettent de traiter des petites quantités de déchets. Parmi les fours à grilles mécaniques, on distingue les fours à barreaux animés d'un mouvement de translation (poussoir, grille à recul, grille à mouvements alternatifs), les fours à rouleaux fonctionnant à l'aide de cylindres en rotation et disposés en escalier et les fours à gradins. Tous ces systèmes ont pour objectif d'assurer le brassage du lit d'OM et sa progression sur la grille. La modélisation de la combustion dans un four d'incinération à grille mécanique fait l'objet du quatrième chapitre de ce mémoire, aussi, une attention particulière sera portée sur le fonctionnement de ce type de four dans la partie suivante.

1.2 - L'incinération sur grille des ordures ménagères

1.2.1. Caractérisation du combustible

Bien connaître la composition des ordures ménagères est capital pour déterminer les modes de tri et de traitement qui seront les mieux adaptés. Plus de la moitié des OM est constituée de déchets putrescibles et de papiers et cartons. Les emballages représentent 40 % des OM, le verre, fait unique en Europe, plus de 13 % (cf. Fig. 1-1).

La teneur en humidité des OM est de l'ordre de 35 % en masse (± 10 %). Les matières inertes et les matières combustibles représentent respectivement environ 24 % et 46 % de la

masse du déchet brut. Le Pouvoir Calorifique Inférieur (PCI) des OM est de l'ordre de 7820 kJ kg^{-1} selon l'ADEME, 2000 (L'équivalent énergétique d'une tonne d'OM correspond environ à 150 litres de fioul). La densité des OM est de 150 à 200 kg m^{-3} quand elles sont dans des sacs ou des poubelles, et de 400 à 600 kg m^{-3} une fois compactées en bennes avec tassement ou dans la fosse de stockage d'une UIOM³. Les OM se caractérisent en outre par une forte hétérogénéité des formes et des tailles de leurs différents constituants. Certaines particules, de dimension inférieure à 20 mm , sont rassemblées sous le vocable "fines", d'autres éléments, beaucoup plus volumineux, peuvent avoir des dimensions de plusieurs dizaines de centimètres. Il serait donc audacieux de parler ici de "granulométrie des OM".

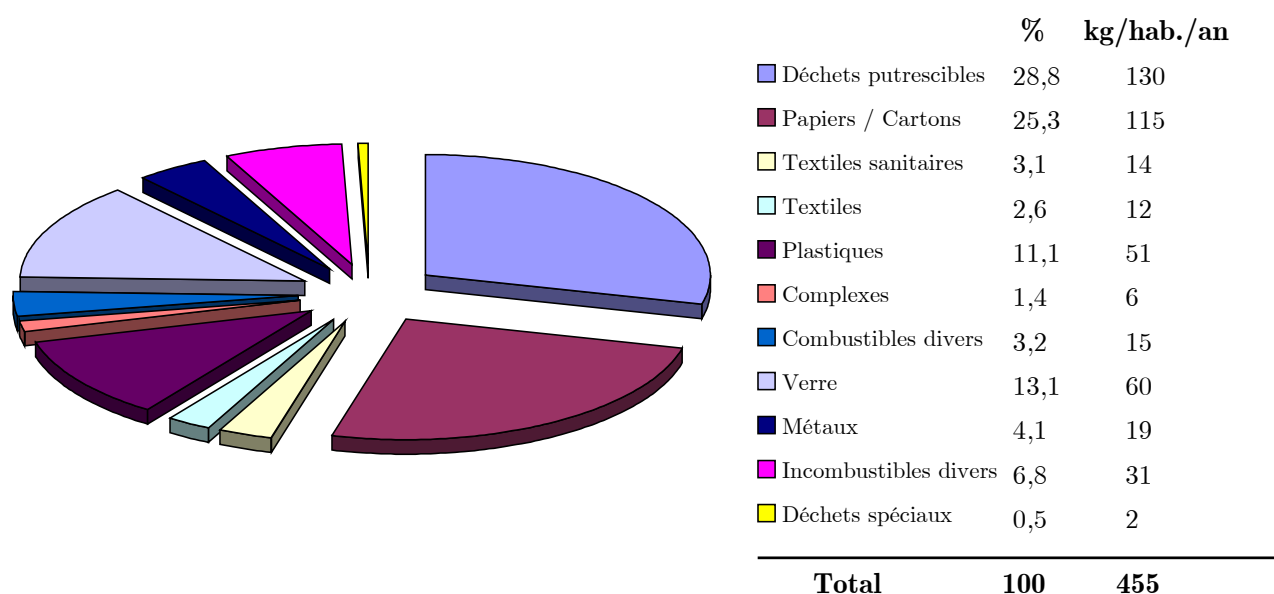


Fig. 1-1 : Composition moyenne nationale des ordures ménagères en 1998 (ADEME, 2000, en pourcentages de la masse humide)

Enfin, l'analyse élémentaire donne les teneurs massiques des principaux éléments de la matière organique des OM : carbone, oxygène, hydrogène, chlore, soufre, azote. Une synthèse (cf. Fig. 1-2) a été réalisée à partir des résultats d'analyses effectuées par la société TIRU (exploitant d'UIOM). Le poste cendres/inertes représente la somme des matières inertes initialement présentes dans les OM et des cendres issues de la combustion.

³ UIOM : Usine d'Incineration d'Ordures Ménagères

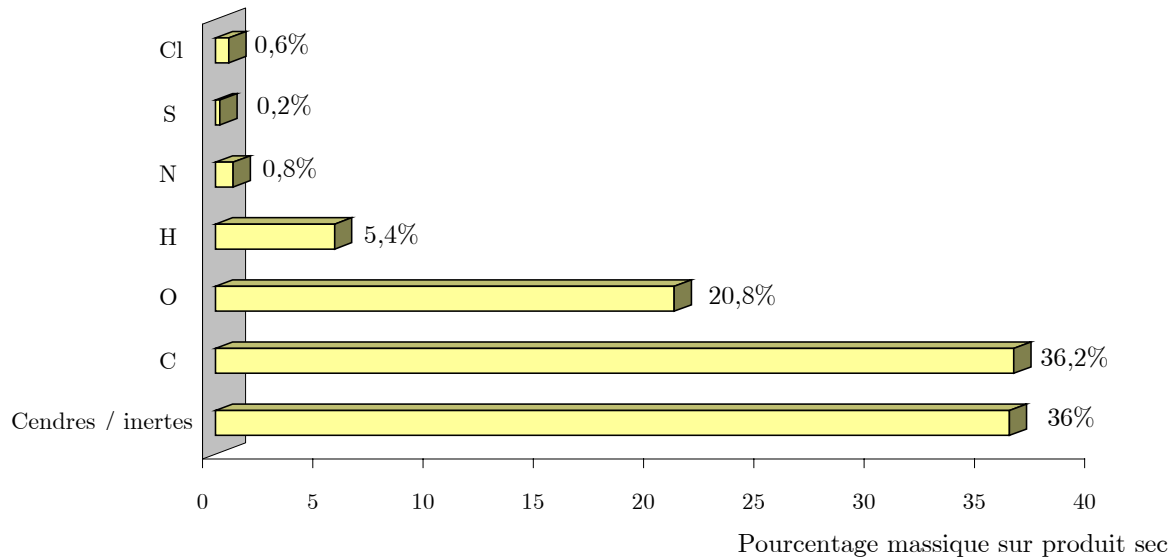


Fig. 1-2 : Composition élémentaire des OM en pourcent massique sur produit sec (synthèse réalisée d'après les données de TIRU, 1999)

1.2.2. Phénomènes intervenants lors de la combustion

La combustion des OM est plus complexe que celle des combustibles solides courants du fait de leur forte hétérogénéité (taille et composition) et de leur faible pouvoir calorifique. Le PCI des OM varie ainsi dans une fourchette de 5800 à 10500 kJ kg⁻¹ suivant l'origine et la qualité des OM. Il peut varier significativement pendant une journée de fonctionnement, notamment par suite des variations d'humidité. Les OM sont globalement constituées d'une partie organique combustible, d'humidité et d'eau de constitution et d'une partie inerte (minéraux et combustibles divers : verre, ferrailles...).

L'incinération correspond à l'oxydation de la partie combustible du déchet. Les produits de l'incinération sont des solides (mâchefers⁴ et cendres⁵) et des gaz (principalement CO₂, H₂O). L'incinération met en jeu une succession de processus physico-chimiques et thermiques dont certains peuvent avoir lieu simultanément :

- Le combustible s'échauffe, l'apport d'énergie provient à la fois du rayonnement des parois du four et des flammes, de l'échange convectif avec l'air primaire préchauffé et de l'échange par conduction directe des solides en combustion. L'eau d'humidité contenue dans la charge se vaporise au cours de cette étape, c'est le séchage ;

⁴ mâchefers : scories récupérées en bout de grille et pouvant par la suite être valorisées en tant que remblai routier. Les mâchefers sont constitués des matériaux incombustibles initialement présents dans les OM.

⁵ cendres : fines particules collectées sous la grille, au niveau de la chaudière et des systèmes de dépoussiérage des fumées. Les cendres correspondent aux résidus solides de combustion. Toxiques, elles sont inertées puis stockées en décharge de classe I.

- Quand la température du déchet est suffisante, ce dernier se pyrolyse : la décomposition thermique de sa fraction organique conduit à la libération de gaz combustibles (hydrocarbures, CO, H₂), de composés chlorés (HCl), soufrés et azotés (pyridine, pyrroles, amines) et de goudrons qui pourront par la suite être craqués. Si la température est suffisante et qu'il y a de l'oxygène, certains de ces gaz s'oxydent instantanément. Après pyrolyse, le solide se présente sous la forme d'un résidu carboné ;
- Ce résidu carboné est à son tour oxydé par O₂, ou gazéifié par H₂O ou CO₂. Ces réactions hétérogènes parachèvent la transformation de la partie combustible des OM, dont il ne subsiste que des cendres ;
- Les matériaux inertes (minéraux et métaux), partiellement fondus, sous forme d'oxydes et de sels, refroidissent et forment les mâchefers.

1.2.3. Fonctionnement d'un four d'incinération à grille

Une usine d'incinération d'ordures ménagères comprend les blocs suivants (Fig. 1-3) :

- une fosse de réception et de stockage des déchets,
- un ensemble trémie-goulotte de chargement et d'alimentation du four,
- un dispositif de chargement des déchets dans le four (poussoir pneumatique ou alimenteur à tiroirs),
- une surface de chauffe (grille), le plus souvent inclinée et équipée de dispositifs de brassage de la charge et de décendrage,
- un ensemble de ventilateurs, assurant l'injection d'air primaire (sous la grille), d'air secondaire (chambre de post-combustion) et éventuellement d'air de refroidissement latéral (chambre primaire de combustion),
- un dispositif d'évacuation des mâchefers en extrémité de grille,
- une chambre de post-combustion en parois réfractaires située au-dessus de la grille,
- une chaudière permettant de récupérer une partie de la chaleur dégagée par la combustion,
- un système d'épuration des fumées et de traitement des gaz de combustion (électrofiltres, tours de lavage...),
- une cheminée.

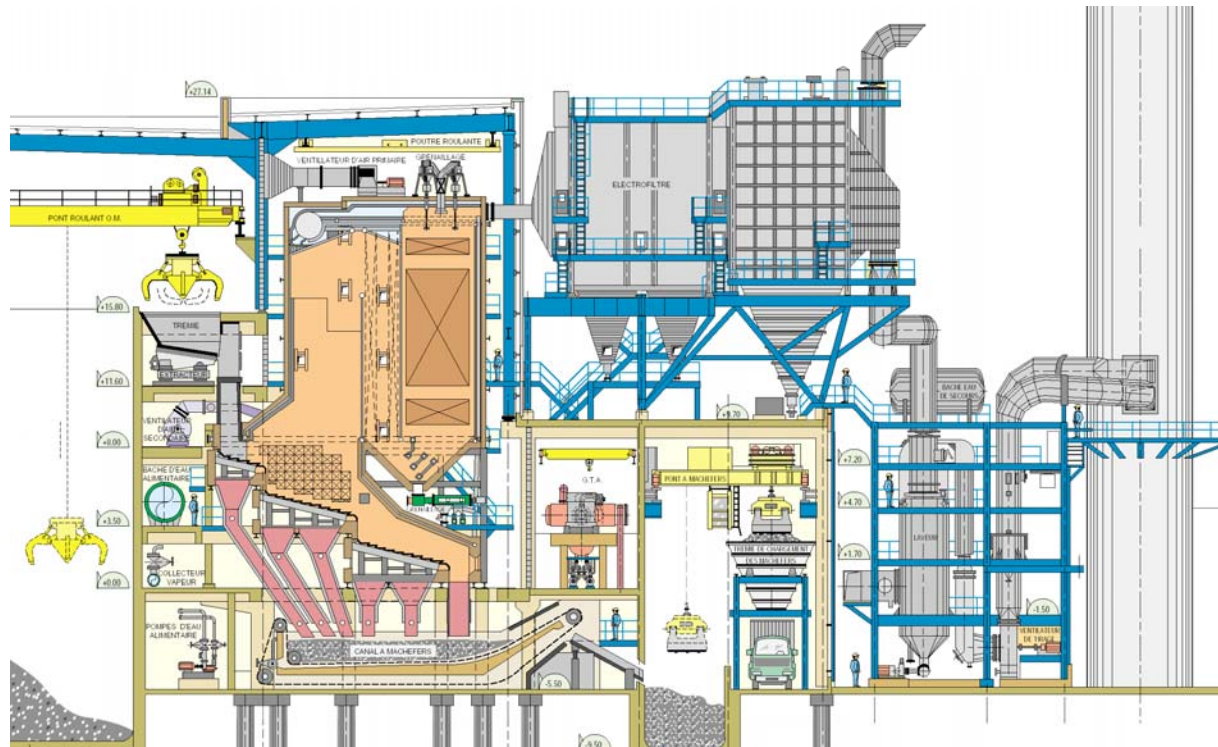


Fig. 1-3 : Schéma d'ensemble de l'UIOM de Strasbourg

L'obtention d'une bonne qualité de combustion repose sur la qualité de la répartition des déchets sur la grille, sur l'efficacité de retournement, afin d'assurer le meilleur contact combustible/comburant, sur une température suffisante en zone de séchage-pyrolyse (préchauffage de l'air primaire et rayonnement intense) ainsi qu'une température suffisante dans la chambre de post-combustion. La "règle des 3 T" résume les 3 paramètres fondamentaux devant être respectés :

- La **T**empérature de combustion doit être régulée et adéquate (comprise entre 850 et 1200°C) dans la chambre de post-combustion afin de détruire les polluants gazeux. La température de combustion doit être suffisante pour permettre le séchage puis l'inflammation des OM à leur arrivée sur la grille mais ne doit en général pas dépasser 1200°C pour des considérations de tenue mécanique de la grille, des matériaux réfractaires constituant la chambre de combustion ainsi que des différents éléments de la chaudière (vaporisateur, surchauffeur, économiseur). La puissance thermique dissipée par ces échangeurs étant fixée, des dépassements de températures en zone de post-combustion se répercutent inévitablement en sortie de chaudière et peuvent endommager les systèmes d'épuration des fumées qui fonctionnent à des températures proches ou inférieures à 200°C ;
- Le **T**emps de séjour doit être suffisant dans le four (de 45 minutes à 1 heure pour les déchets et de 2 à 4 secondes pour les gaz à partir de la zone de post-combustion). La réglementation impose pour les fumées un temps de séjour minimal de 2 secondes à

une température minimale de 850°C avec une concentration minimale de 6 % en oxygène, de façon contrôlée et homogène, dans les conditions les plus défavorables de fonctionnement, après la dernière injection d'air de combustion ;

- L'écoulement des gaz dans la chambre de post-combustion doit être fortement turbulent. Cette Turbulence est garantie par l'injection à grande vitesse d'air secondaire (50 à 80 m s⁻¹) dans le foyer au moyen de buses de quelques centimètres de diamètre. Cette injection assure le mélange intime des gaz de combustion et de l'air frais, ce qui théoriquement permet tant l'oxydation des imbrûlés que des polluants gazeux.

En pratique, la mesure de température de combustion est réalisée grâce à un thermocouple placé à quelques dizaines de centimètres d'une paroi située à plusieurs mètres au-dessus de la zone de post-combustion (c'est le cas dans la plupart des fours dont celui de l'UIOM de Strasbourg même si certains constructeurs comme CNIM ou Von Roll mettent au point des systèmes de conduites de four assistée par caméra infrarouge). Il s'agit donc d'une mesure ponctuelle qui ne saurait détecter la présence éventuelle de points chauds ou de zones de "combustion froide". Quant au temps de séjour moyen des gaz, il est calculé en divisant le volume de la chambre de combustion par le débit volumique des fumées. Cette estimation ne rend évidemment pas compte de la réalité de l'aérodynamique des gaz dans la chambre de combustion et, en particulier, de la présence de courts-circuits dans l'écoulement. Ajoutons enfin que la réglementation peut difficilement être respectée lors des phases transitoires de démarrage ou d'arrêt d'un four.

1.2.4. Récupération de chaleur et dispositif de traitement des gaz

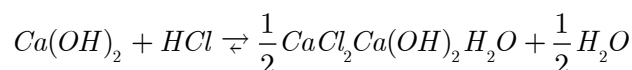
Les fumées de combustion sont refroidies par passage dans une chaudière composée de conduites d'eau insérées dans les parois du four, d'un ou plusieurs vaporisateurs, d'un surchauffeur et d'un économiseur directement placés dans l'écoulement gazeux. Ces échangeurs permettent de produire de la vapeur d'eau surchauffée (30 bars et 340°C dans le cas de l'UIOM de Strasbourg), qui est ensuite détendue dans un turbo-alternateur pour produire de l'électricité. L'eau chaude récupérée en sortie du turbo-alternateur peut éventuellement alimenter un réseau de chauffage urbain (cogénération).

Les fumées subissent un dépoussiérage par séparation électrique en phase sèche ou humide, par filtration mécanique (filtres à manches) ou par lavage. L'équipement le plus répandu est l'électrofiltre, mode de dépoussiérage par séparation électrique qui consiste à faire passer les gaz entre deux électrodes soumises à une différence de potentiel.

Une fois refroidies, les fumées acides sont neutralisées au moyen d'une base (CaOH, Na₂CO₃). Les procédés de neutralisation se différencient les uns des autres essentiellement par la température des fumées et le taux d'humidité du milieu dans lequel a lieu la réaction de

neutralisation des gaz. Quatre procédés principaux de neutralisation sont utilisés (LE GOUX et LE DOUCE, 1995) :

- *Le procédé sec* : il consiste à injecter dans les fumées de la chaux pulvérulente ou du bicarbonate de sodium (procédé NEUTREC de SOLVAY) qui réagissent avec HCl, HF et SO₂ pour former des résidus solides captés ensuite dans le dépoussiéreur.
- *Le procédé semi-humide* : il consiste à pulvériser à l'intérieur d'un réacteur une solution de lait de chaux, celle-ci réagissant avec les différents polluants acides contenus dans le gaz. Les gouttelettes de lait de chaux jouent dans un premier temps le rôle d'absorbant liquide. Elles sont ensuite séchées par les fumées chaudes et transformées en particules sur lesquelles les polluants gazeux viennent s'adsorber. La réaction de neutralisation des gaz acides s'effectue donc soit en phase liquide soit à la surface des particules de chaux. Par exemple, la réaction de neutralisation du chlorure d'hydrogène par la chaux conduit à la formation d'un sel hydraté :



- *Le procédé humide* : il vise à capturer les polluants en favorisant le contact intime entre les fumées et une solution de lavage. Les laveurs sont des contacteurs gaz-liquide à contre-courant munis de garnissage et/ou de plateaux perforés. Ce procédé génère une grande quantité d'eau qu'il faut traiter (les produits de neutralisation étant évacués avec les eaux de lavage).
- *Le procédé humide sans effluents liquides* ou *procédé mixte* permet de ne plus engendrer d'effluents liquides : ces effluents, après avoir été neutralisés, sont réinjectés en tête du traitement des fumées pour être évaporés dans une tour raccordée directement à la sortie de la chaudière. Les sels cristallins qui se forment sont alors récupérés en aval du procédé de neutralisation par voie humide en même temps que les poussières.

Pour faire face aux nouvelles réglementations, la mise en place d'une épuration supplémentaire des gaz s'impose souvent. Elle concerne la réduction des NO_x (dénox) par ajout d'ammoniaque ou d'urée et le piégeage des métaux lourds sur du charbon actif. Notons qu'il est possible de combiner la réduction des NO_x avec celle des dioxines et furanes par la mise en place, en aval, d'un procédé de traitement par voie catalytique (SCR).

Les cendres collectées sous la chaudière, les poussières récupérées sous les filtres et les résidus d'épuration des gaz constituent les Résidus d'Épuration des Fumées d'Incinération d'Ordures Ménagères ou REFIOM.

1.2.5. Flux de matière générés par l'incinération

Les résidus solides de l'incinération d'une tonne d'ordures ménagères sont constitués de 250 à

300 kg de mâchefers et de 25 à 50 kg de REFIOM selon le procédé d'épuration des gaz utilisé.

Les mâchefers, majoritairement composés de SiO_2 (25 à 50 %), d' Al_2O_3 (11 à 27 %) et de CaO (10 à 15 %) et dans une moindre mesure de Fe_2O_3 (2 à 10 %), MgO (2 à 5 %), Na_2O (2 à 4 %), K_2O (1 à 4 %) et P_2O_5 (1 à 6 %), ont un caractère basique (LE GOUX et LE DOUCE, 1995). Ils subissent des tests de lixiviation permettant de les classer en catégorie V (mâchefers valorisables immédiatement essentiellement en technique routière), M (mâchefers valorisables après stockage temporaire en centre de maturation et après de nouveaux tests de lixiviation) ou S (stockage définitif en décharge de classe II).

Les REFIOM présentent un fort potentiel polluant, dû notamment à la présence, souvent sous la forme de sels solubles, de métaux lourds fortement lixiviables et en concentration importante. Ils subissent des traitements physico-chimiques ou thermiques visant à les stabiliser (enrobage dans du ciment, du bitume ou vitrification), puis sont généralement stockés dans des décharges de classe I.

70 % de la masse initiale du déchet se retrouve sous forme gazeuse, essentiellement CO_2 et H_2O , espèces qui représentent les produits finaux des réactions de combustion. Le tableau Tab. 1-2 donne les compositions moyennes des fumées d'incinération et leurs teneurs en polluants en sortie de chaudière, avant tout système de dépollution.

<i>Composés</i>	<i>Concentration volumique %</i>
N_2	65 à 70
O_2	7 à 13
CO_2	6 à 12
H_2O	10 à 16
<i>Polluants</i>	<i>mg Nm⁻³</i>
CO	40 à 100
<i>Poussières, suies</i>	1500 à 7000
HCl	800 à 2000
HF	0,5 à 2
SO_x	20 à 200
NO_x	150 à 500
<i>Organochlorés</i>	0,0001
<i>Métaux lourds</i>	5 à 10

Tab. 1-2 : Composition des fumées d'incinération d'ordures ménagères en sortie de chaudière (LE GOUX et LE DOUCE, 1995)

La réglementation française relative aux rejets atmosphériques des installations d'incinération et de co-incinération de déchets non dangereux et aux installations incinérant des déchets

d'activités de soins à risques infectieux (Arrêté ministériel du 20 septembre 2002) impose les valeurs limites d'émission rapportées dans le tableau Tab. 1-3.

Polluant	Concentration moyenne journalière	Concentration moyenne sur une ½ heure
<i>CO</i>	50	100
<i>Poussières</i>	10	30
<i>Carbone organique Total (COT)</i>	10	20
<i>HCl</i>	10	60
<i>HF</i>	1	4
<i>SO₂</i>	50	200
<i>NO + NO₂</i> (<i>installation > 6 th⁻¹</i>)	200	
<i>NO + NO₂</i> (<i>installation < 6 th⁻¹</i>)	400	
Valeurs limites		
<i>Cd + Tl</i>	0,05	
<i>Hg</i>	0,05	
<i>Total autres ML (Sb, As, Pb, Cr, Cu, Mn, Ni, V)</i>	0,5	
<i>Dioxine et Furane en TEQ</i>	0,1 ng Nm ⁻³	

Tab. 1-3 : Valeurs limites d'émission relatives aux UIOM (concentrations exprimées en mg Nm³ et rapportées au Nm³ de gaz sec à 11 % d'O₂ ou 9 % de CO₂)

Ce nouvel arrêté impose donc une limite pour les rejets NO_x, ce qui n'était pas le cas en France jusqu'à présent. La situation concernant les dioxines et furanes est la même. La législation française s'est alignée sur les directives européennes qui fixaient ces rejets à une valeur limite de 0,1 ng Nm⁻³ (équivalent toxique par rapport à la dioxine dite "dioxine de Seveso").

La formation de CO est classiquement liée au fonctionnement du four de combustion en défaut d'air c'est-à-dire à de mauvaises conditions opératoires ou à un régime de fonctionnement transitoire (mise en marche, arrêt d'un four). La concentration en CO peut être réduite par augmentation des débits en air primaire ou secondaire. Cependant, cet ajout d'air ne doit pas provoquer une chute importante de la température, le résultat obtenu serait alors contraire à celui escompté du fait d'une combustion froide. Pour minimiser au mieux la formation de CO, il est nécessaire d'asservir l'excès d'air et la température de combustion, et

d'assurer un bon mélange des OM sur la grille afin d'éviter les hétérogénéités de combustion. Les émissions de HCl proviennent, pour partie, du chlore organique (notamment du PVC = $[\text{CH}_2\text{CHCl}]_n$) et pour partie du chlore minéral (NaCl, KCl...) présent dans la partie putrescible des ordures ménagères (WANG et coll., 1999). On estime en général qu'une tonne d'OM contient 7 à 12 kg de chlore. La majeure partie est émise sous forme d'HCl (70 %), mais une quantité non négligeable reste dans les mâchefers (10 %) et les cendres (20 %).

Les SO_x , famille de polluants regroupant SO_2 et SO_3 , sont le plus souvent des produits de l'incinération de plâtre et de panneaux muraux. Dans l'atmosphère, SO_2 peut s'oxyder en acide sulfurique sous l'effet du rayonnement UV et contribuer au phénomène de pluies acides. Les NO_x se forment par oxydation de l'azote de l'air et de l'azote présent dans les déchets. Cette famille comprend NO (majoritaire), NO_2 et le protoxyde d'azote N_2O . Ce dernier est aujourd'hui très surveillé car, d'une part, il contribue à l'effet de serre et, d'autre part, il catalyse la destruction de l'ozone stratosphérique. Les NO_x sont en outre, comme les SO_x , en grande partie responsables de l'acidification des pluies.

Les PolyChloro-DibenzoDioxines (PCDD) et les PolyChloro-DibenzoFuranes (PCDF) sont deux familles regroupant 210 congénères faisant l'objet d'une attention particulière en raison de la grande toxicité de 17 d'entre eux (dibenzo-dioxine et dibenzo-furane chlorés en position 2, 3, 7, 8). Ces composés se forment, après la combustion, à des températures de l'ordre de 250 à 400°C, par recombinaison à partir des imbrûlés présents dans les cendres volantes (HUANG et BUEKENS, 1995). Les PCDD/PCDF se décomposent rapidement (1 s) à des températures proches de 700°C. Les systèmes de déchloruration permettent de capter 60 à 90 % des PCDD/F formés. Ceux restants peuvent être adsorbés sur du charbon actif. Notons qu'il est possible de conjuguer la réduction des NO_x avec la destruction des PCDD/F. Ainsi, par la voie catalytique (SCR) la destruction des dioxines s'effectue entre 270 et 350°C, par la voie non catalytique (SNCR), l'ammoniaque injectée au niveau de la chaudière permettrait de limiter la formation de leur précurseurs (LE GOUX et LE DOUCE, 1995).

Les métaux lourds contenus dans les OM se retrouvent majoritairement dans les mâchefers, mais des quantités importantes d'oxydes, de chlorures métalliques et de métaux volatils sont évacuées dans les fumées. L'étude de ces polluants fait l'objet de la partie suivante.

1.3 - Métaux lourds et incinération : mécanismes de transformation et répartition dans les différents résidus

Contrairement à la partie organique des déchets ménagers, les métaux lourds contenus dans les OM ne sont pas détruits au cours de l'incinération. Ils se concentrent dans les résidus (mâchefers et REFIOM) après avoir subi différentes transformations physico-chimiques. Les métaux les plus volatils peuvent se vaporiser dans les conditions de température rencontrées

dans un incinérateur (BARTON et coll., 1988). Lors du refroidissement des fumées, les vapeurs peuvent se condenser de façon homogène pour former des aérosols ou de façon hétérogène à la surface des cendres volantes. Une fraction de ces particules peut échapper aux différents systèmes d'épuration des gaz, dont les rendements de capture diminuent fortement avec la taille des particules, et être émise à l'atmosphère, présentant alors un risque en terme de santé publique. Les métaux toxiques les plus couramment rencontrés sont le plomb, le zinc, le cadmium, l'étain, le mercure.

1.3.1. Origine et forme chimique des ML dans les OM

Il n'existe pas de définition précise du terme "métaux lourds". NIES, 1999, range sous ce vocable 53 métaux dont les densités sont supérieures à 5. JOUAN, 1987, définit les métaux lourds comme étant "des produits minéraux qui, en présence d'hydrogène sulfuré, précipitent sous forme de sulfates insolubles". Sur la base de cette définition, sont inclus dans cette catégorie la plupart des métaux dits de transition et par extension des métalloïdes comme l'arsenic ou le sélénium.

L'origine des ML dans les déchets ménagers est très variée. Le cuivre provient essentiellement des produits de protection du bois, des encres d'imprimerie, des fils électriques, du matériel électronique. Le zinc est issu principalement des piles, du cuir et du caoutchouc. Les sources de plomb sont les batteries, les fils électriques, les pigments de peintures ou de colorants pour plastiques, le PVC. Le cadmium est surtout utilisé comme stabilisant lors de la fabrication du PVC, il est également présent dans les électrodes de batterie, les semi-conducteurs, le matériel photographique, dans les appareillages électriques (NAKAMURA et coll., 1996).

Ces éléments métalliques peuvent se présenter dans les OM sous forme de métaux ou d'alliages mais aussi sous forme de stéarates (le stéarate de plomb est utilisé comme stabilisant dans la fabrication du PVC), d'acétates, de molybdates, de sulfures, de chlorures ou sous forme d'oxydes (c'est par exemple le cas de PbO rencontré dans le cristal et dans certains verres optiques ou de SbO₃ utilisé comme retardant de flamme ou comme catalyseur dans la fabrication du polyester).

PRUDENT, 1992, a réalisé un bilan des espèces métalliques susceptibles d'être apportées par les diverses catégories d'OM :

- fongicides et additifs de peintures pour bois : CuSO₄, ZnCl₂, ZnCrO₄, CdS et ZnO
- encres d'imprimeries : PbCrO₄, PbMoO₄, CrSO₄
- agents de blanchiment pour papier : ZnS₂O₄
- textiles : Na₂Cr₂O₇, MnCrO₄
- plastiques : pigments à base de Zn, Cr, Pb, Cd, catalyseurs de polymérisation (composés organométalliques)
- métaux ferreux : éléments d'alliage (Cr, Ni), de traitement de surface (Zn, Cr)

- verres : PbO , Cr_2O_3 , CrO_3
- batteries : PbO_2 , Cd-Ni

Une autre étude réalisée par RIGO et CHANDLER, 1994, dans le cadre du programme WASTE sur l'UIOM de Burnaby (Vancouver, Canada), permet d'identifier les principales sources de métaux parmi les différentes catégories de déchets (papiers, plastiques, déchets organiques, déchets inorganiques...). Il apparaît que les flux de Hg, As, Cd, Pb, Cu et Cr en entrée de l'incinérateur proviennent majoritairement des déchets organiques et des plastiques, faiblement concentrés en espèces métalliques mais présents en quantités importantes dans les OM.

1.3.2. Evolution générale d'un métal dans le procédé d'incinération

Une espèce métallique est susceptible de subir différentes transformations au cours de sa progression dans un incinérateur (Fig. 1-4). Son évolution débute avec la destruction éventuelle de la matrice dans laquelle elle est incluse. A cet instant, l'espèce métallique se trouve dans un environnement gazeux chaud, éventuellement réducteur, entourant la particule en combustion. En fonction de sa forme chimique, elle peut soit ne pas subir de transformation, soit se vaporiser, soit réagir avec d'autres espèces pour former un nouveau composé.

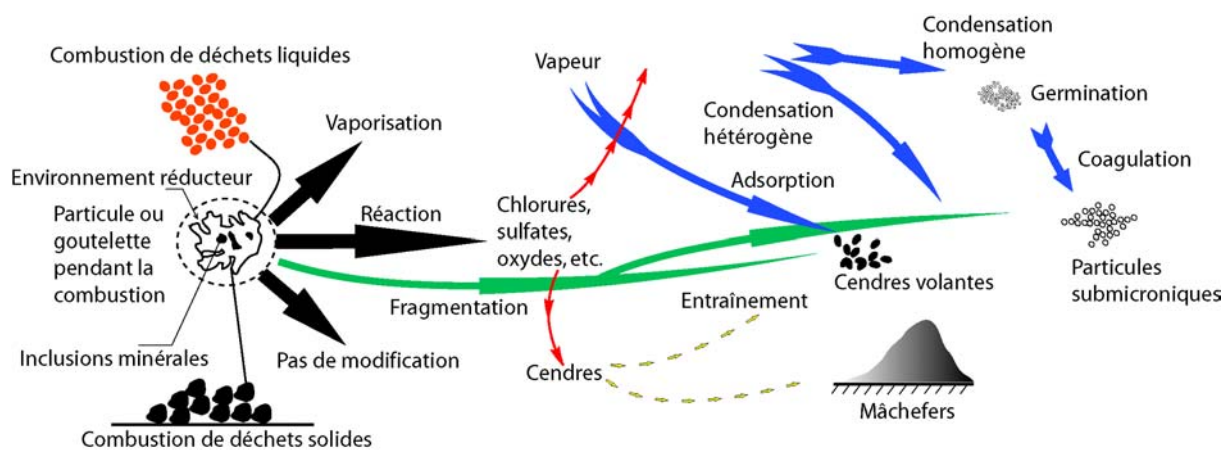


Fig. 1-4 : Evolution physico-chimique d'un métal au cours de l'incinération d'après BARTON et coll., 1988 ; BARTON et coll., 1990 ; SEEKER, 1992

Dans le cas où l'espèce métallique ne subit pas de transformation physico-chimique, elle se retrouve majoritairement dans les mâchefers. Toutefois, une fraction des fines particules peut être entraînée dans l'écoulement gazeux. Comme indiqué sur la figure Fig. 1-4, certaines espèces métalliques peuvent réagir avec certains composés libérés lors de la pyrolyse de la matière organique (Cl, S). Les oxydes métalliques peuvent, quant à eux, être réduits dans des

zones de combustion vive où règne un déficit local en oxygène. Ces réactions conduisent à la formation de nouvelles espèces souvent plus volatiles que les espèces initiales (c'est en particulier le cas des chlorures).

Les principaux facteurs contrôlant le comportement des métaux lourds dans un four d'incinération sont la température (NÜSSLEIN et coll., 1994), la composition de l'environnement gazeux et en particulier la présence de chlore (CHEN et coll., 1999b ; WEY et coll., 1999), la vitesse des gaz dans la chambre de combustion, leur temps de séjour, la teneur en cendres volantes dans les fumées (BARTON et coll., 1990), la présence d'espèces minérales (Si) qui influent sur la volatilité des espèces métalliques le plus souvent dans le sens d'une diminution et la présence d'autres métaux de transition volatils (Na, Mg, K) ou de composés organométalliques (BARTON et coll., 1990 ; SEEKER, 1992).

Notons que l'incinération conduit à la concentration des métaux dans les résidus (REFIOM ou mâchefers) et dans la majorité des cas, à la modification de leur degré d'oxydation (exemple du Cr VI, KASHIRENINOV et FONTIJN, 1998) les rendant d'autant plus toxiques qu'ils se trouvent sous la forme de particules de taille proche du micromètre (LEE, 1988). La conjugaison de ces phénomènes justifie la mise en place de réglementations strictes concernant les seuils d'émission de métaux lourds et le stockage des résidus.

Intéressons-nous à présent aux phénomènes de vaporisation et de condensation des ML dans le procédé d'incinération.

Vaporisation des ML

Les vapeurs métalliques sont formées par volatilisation, décomposition et réaction à haute température. Le processus global de vaporisation est fonction de la température, des transferts de matière et de chaleur et des cinétiques de réaction. A haute température, les cinétiques étant très rapides, l'hypothèse d'un équilibre thermodynamique local peut suffire à déterminer qualitativement la forme d'un métal dans la chambre de combustion (LEE, 1988 ; OWENS et coll., 1995). Ces calculs sont basés sur la comparaison de la pression partielle de l'espèce considérée et de sa pression de vapeur saturante. Il y a vaporisation lorsque la première est inférieure à la seconde.

Condensation des vapeurs de ML

Lors du refroidissement des fumées d'incinération (chaudière puis système d'épuration des gaz), les vapeurs métalliques se condensent pour former un aérosol (taille de l'ordre de 0,01-0,02 μm , SEEKER, 1992 ; LEE, 1988). Ce phénomène se produit lorsque la pression partielle de l'espèce métallique considérée devient supérieure à sa pression de vapeur saturante. Deux mécanismes simultanés peuvent se produire. Il peut y avoir condensation homogène et formation de nouvelles particules par germination ou condensation hétérogène de la vapeur sursaturée sur la surface des particules en suspension dans le gaz. Ce deuxième mode de

condensation est favorisé du fait du grand nombre de particules de petite taille offrant une surface d'adsorption très importante. L'aérosol peut ensuite continuer à évoluer dans l'installation par agglomération, frittage, coalescence ou inversement par fragmentation et attrition. Les particules peuvent se déposer sur les parois de la chaudière ou être captées par les différents systèmes d'épuration des gaz. Alors que la quasi totalité de la masse de l'aérosol se trouve dans la fraction supermicronique (95 %), la majeure partie des particules (99,9 % en nombre) est de taille submicronique (LINAÏK et WENDT, 1993). Les dispositifs de capture n'étant pas assez efficaces pour piéger les très fines particules ($< 2 \mu\text{m}$ BRUNNER et MÖNCH, 1986), celles-ci sont émises dans l'atmosphère.

1.3.3. Capture des ML par des adsorbants

Les techniques de capture des ML actuellement utilisées sont constituées des équipements standards d'épuration des gaz des unités d'incinération, à savoir des filtres électrostatiques, des filtres à manche, des épurateurs humides (WEY et coll., 1996 ; CHEN et WEY, 1996). La majeure partie des ML est piégée par ces systèmes, qui restent cependant inefficaces pour retenir les particules de taille submicroniques (CHEN et WEY, 1996 ; CHEN et coll., 1997 ; CHEN et coll., 1999a).

Les recherches actuelles se concentrent sur l'injection d'adsorbants permettant la fixation par déposition et adsorption physique et chimique des ML. Cette technique vise à empêcher la formation d'aérosol métallique de taille submicronique par germination homogène (en modifiant la distribution de tailles des particules) et à former des grosses particules chargées en ML facilement piégeables par les systèmes d'épurations des fumées (OWENS et BISWAS, 1996). Expérimentalement, la méthode a été évaluée au niveau du laboratoire dans des lits fluidisés assurant des transferts efficaces de matière et de chaleur (CHEN et coll., 1997 ; CHEN et coll., 1999a). Les adsorbants utilisés sont des matériaux tels que la chaux, l'alumine ou des aluminosilicates (kaolinite, bauxite).

1.3.4. Flux des ML dans le procédé d'incinération

Les tableaux suivants (Tab. 1-4, Tab. 1-5) regroupent les résultats d'analyses des rejets solides d'usines d'incinération d'OM. A partir de ces données, on peut déduire les tendances générales traduisant le comportement des ML dans ces procédés d'incinération. Le premier critère est la volatilité : un métal ira d'autant plus loin dans l'installation qu'il est très volatil. Ainsi, le mercure ($T_{\text{eb}} = 356,6^\circ\text{C}$) se vaporise très facilement au cours de l'incinération et, transporté dans les fumées, ne se condense qu'en sortie de chaudière. Il n'est donc pas surprenant de trouver plus des trois quarts du mercure dans les REFIOM. De plus, ce métal comme beaucoup d'autres d'ailleurs, peut réagir avec des halogènes et en particulier avec le chlore, présent dans les OM et libéré au cours de la combustion, pour former des

chlorures métalliques. Les pressions de vapeur de ces chlorures sont plus élevées que celles des oxydes respectifs. La volatilité d'une espèce métallique est ainsi fortement influencée par la teneur en chlore de l'environnement gazeux. Le cas du cadmium est semblable à celui du mercure. Celui-ci possède une température d'ébullition également très basse ($T_{eb} = 765^{\circ}\text{C}$). Il est donc vaporisé en grande partie au cours de la combustion, puis les vapeurs de cadmium (sous la forme de l'espèce métallique gazeuse, de chlorures ou d'oxydes) se condensent et se déposent à la surface des cendres volantes collectées par les systèmes d'épuration des fumées. Ajoutons que, d'une façon générale, plus les températures de combustion des OM sont élevées, plus les fumées, et par suite les cendres volantes, sont enrichies en ML.

	<i>Mâchefers</i>	<i>CV (C + EF)</i>	<i>BL</i>	<i>EG</i>
<i>Hg</i>	2 – 5 %	10 – 13 %	70 – 80 %	< 10 %
<i>Cd</i>	10 – 12 %	80 – 85 %	3 %	2,5 %
<i>As</i>	45 – 60 %	35 %	< 1 %	< 1 %
<i>Pb</i>	60 – 65 %	30 – 35 %	< 1 %	< 1 %
<i>Zn</i>	70 %	30 %	< 1 %	< 1 %
<i>Cr</i>	> 90 %	5 – 6 %	< 1 %	< 1 %
<i>Cu</i>	> 90 %	5 – 7 %	< 1 %	< 1 %
<i>Ni</i>	> 90 %	5 %	< 1 %	< 1 %

Tab. 1-4 : Répartition des ML dans les rejets solides d'UIOM d'après BRUNNER et MÖNCH, 1986 ; MORF et coll., 2000 ; REIMANN, 1989 ; CLAPP et coll., 1988 (*CV* : cendres volantes, *C* : chaudière, *EF* : électrofiltre, *BL* : boues de lavage, *EG* : émissions gazeuses)

Les métaux possédant une pression de vapeur saturante plus faible comme le zinc ou le plomb sont aux deux tiers transférés dans les mâchefers, le tiers restant étant collecté dans les cendres sous chaudière et électrofiltre. Enfin, les métaux les moins volatils comme le fer, le nickel, le cuivre ou le chrome restent à plus de 90 % dans les mâchefers. En dépit de ces différences importantes de comportement, on remarque que chacun des ML est présent dans tous les résidus, même en très faible quantité.

	<i>Mâchefers, ppm</i>	<i>CV (C + EF), ppm</i>	<i>BL, mg L⁻¹</i>	<i>EG, mg m⁻³</i>
<i>Hg</i>	0,03 – 4	0,1 – 25	6,6	< 0,02
<i>Cd</i>	4 – 100	100 – 800	0,5	0,03 – 0,08
<i>As</i>	70 – 120	12 – 80	0,02	0,001 – 0,01
<i>Pb</i>	650 – 1000	4000 – 5500	6,8	0,3 – 2,1
<i>Zn</i>	4000 – 5000	11.10 ³ – 24.10 ³	14,1	1,7
<i>Cr</i>	35 – 1000	30 – 1900	0,7	< 0,001
<i>Cu</i>	1000 – 2000	700 – 1500	1,3	0,06
<i>Ni</i>	100 – 300	25 – 900	3,7	< 0,008

Tab. 1-5 : Teneur des rejets solides d'UIOM en ML d'après BRUNNER et MÖNCH, 1986 ; MORF et coll., 2000 ; REIMANN, 1989 ; CLAPP et coll., 1988

1.3.5. Effet des ML sur la santé

L'activité industrielle et l'incinération en particulier contribuent à accroître la teneur en ML de certains écosystèmes. Ces émissions anthropiques constituent une menace à long terme pour l'environnement du fait de leur persistance dans les sols, l'eau ou l'air. Chez l'homme, l'effet de la bioaccumulation de ML diffère selon le type de métal considéré, sa spéciation chimique (par exemple son degré d'oxydation) et les quantités absorbées. De nombreux métaux sont connus pour avoir des effets mutagènes, cancérogènes ou d'altération d'organes (foie, reins) ou des systèmes nerveux et immunitaires. GOYER, 1991, classe les métaux en quatre catégories selon leur degré de toxicité décroissante :

- les métaux les plus toxiques : As, Be, Cd, Cr, Pb, Hg, Ni ;
- les métaux essentiels à la vie (oligo-éléments) avec une toxicité potentielle : Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Se, Zn ;
- les métaux présentant une toxicité liée à une thérapie médicale : Al, Bi, Ga, Li, Pt ;
- les métaux ayant une toxicité mineure : Sb, Ba, In, Mg, Ag, Te, Sn, Ti, V.

En France, huit métaux présents dans les résidus d'incinération d'OM sont soumis à réglementation. Il s'agit de Hg, Cd, Pb, Cr, Cu, Mn, Ni, As. Les réglementations en terme d'émission de ML émanant des directives européennes sont de plus en plus sévères, aussi les constructeurs et exploitants d'UIOM travaillent sur la filtration des gaz de combustion à chaud. Cet effort est d'autant plus nécessaire que certains ML peuvent jouer le rôle de catalyseur dans la fabrication d'autres polluants comme les dioxines et les furanes par synthèse *de novo* (réaction de surface ayant lieu lors du refroidissement des fumées à des températures proches de 350°C) ou par réaction hétéro-homogène catalysée à la surface des

suies ou des poussières vers 400–500°C.

1.4 - Démarche adoptée

L'objectif de cette étude est de comprendre les processus physico-chimiques contrôlant l'évolution des métaux lourds dans les incinérateurs à grille et d'étudier le rôle des conditions de fonctionnement de ces derniers sur la formation des vapeurs métalliques à partir du lit d'OM. Ceci passe par la connaissance des conditions physico-chimiques et thermiques locales gouvernant la transformation des espèces métalliques, aussi bien dans la couche de déchets en combustion circulant sur la grille de l'incinérateur d'où ces dernières sont émises, qu'au niveau de la chambre de post-combustion et de la chaudière où elles vont progresser, transportées dans les fumées. La démarche adoptée s'organise en quatre parties, qui correspondent aux différents chapitres de ce mémoire.

En premier lieu, l'étude expérimentale de la dégradation thermique d'échantillons d'OM en laboratoire, d'une part, et de la combustion d'une charge d'OM au moyen d'une installation pilote, d'autre part, fournit des données relatives au comportement thermique des particules d'OM et sur les processus physico-chimiques mis en jeu lors de la combustion d'un lit d'OM (Chapitre 2).

Le développement d'un modèle spécifique de la combustion d'une charge d'OM nous permet d'accéder à la connaissance des températures et concentrations gazeuses locales à l'intérieur du lit d'OM (Chapitre 3).

La simulation numérique de l'écoulement réactif des gaz dans la chambre de post-combustion et la chaudière d'un incinérateur industriel, couplée aux résultats du modèle de combustion sur grille d'un lit d'OM, nous renseigne quant à l'environnement thermique et chimique des ML dans l'installation d'incinération (Chapitre 4).

Enfin, le dernier chapitre (Chapitre 5) est consacré à l'étude du comportement spécifique des métaux lourds à partir des résultats issus des chapitres précédents, cette étude faisant appel aux calculs d'équilibre thermodynamique.

1.5 - Conclusion

Les informations issues de cette étude bibliographique relative aux OM, aux procédés d'incinération d'OM et au cycle des ML dans ces procédés, ont mis en évidence la diversité et la complexité des phénomènes physiques mis en jeu lors de la transformation des ML dans une unité d'incinération d'OM. On a montré qu'avant et afin de prédire le comportement de ces métaux lourds, il était essentiel de connaître en tout point les conditions physico-chimiques et thermiques locales (température, concentrations gazeuses, éventuellement temps de séjour, vitesse des gaz, *etc.*), qui sont déterminantes pour l'évolution des ML. Ces

conditions locales sont difficilement mesurables directement sur une installation industrielle. Quelques résultats obtenus à partir de bilans macroscopiques ou de mesures ponctuelles ne sauraient suffire à décrire en détail la réalité des processus de combustion. L'approche retenue est donc de déterminer ces conditions locales, aussi bien au niveau de la couche de déchets en combustion que dans la chambre de post-combustion et la chaudière d'un incinérateur, par simulation numérique, en s'appuyant sur des études expérimentales spécifiques. Les résultats des simulations, couplés à des calculs d'équilibre thermodynamique, nous renseigneront sur la spéciation des ML dans le procédé d'incinération et permettront de prévoir le comportement de ces derniers au cours de la combustion.

Chapitre 2

Etude expérimentale de la pyrolyse et de la combustion d'ordures ménagères

2.1 - Introduction

Ce chapitre est consacré à la caractérisation de la dégradation thermique des OM, ainsi qu'à l'identification des phénomènes physico-chimiques mis en jeu lors de leur combustion. Pour y parvenir, nous avons mis en œuvre des investigations à deux échelles : des expériences de laboratoire (thermogravimétrie, spectrométrie de masse et chromatographie en phase gazeuse) et des essais sur une installation pilote instrumentée. Ce travail expérimental vise à recueillir des informations indispensables à la connaissance de l'évolution des OM au cours de la combustion et à la représentation de celle-ci dans un modèle mathématique simulant la combustion d'une charge d'OM. Il fournit également des données expérimentales utilisables dans un tel modèle et permet la validation de ce dernier par comparaison des résultats expérimentaux et des simulations numériques (ce dernier point fera l'objet d'une partie du chapitre 3).

2.2 - Expériences de laboratoire de thermogravimétrie et d'analyse des gaz couplées

2.2.1. Dispositif et protocole expérimentaux

Le dispositif de mesure (cf. Fig. 2-1) comprend une thermobalance à fours symétriques (modèle TAG 24 SETARAM) balayés par un gaz inerte (étude de la pyrolyse) ou par de l'air (étude de la combustion). Lors d'expériences réalisées sous atmosphère inerte, il est possible d'injecter directement dans les fours un gaz oxydant en complément du gaz de balayage, par l'intermédiaire d'une entrée de gaz auxiliaire. La combustion d'un résidu carboné formé au

cours de la pyrolyse peut ainsi être observée par injection d'oxygène à haute température dans les fours. Afin d'analyser le dégagement des matières volatiles au cours de la pyrolyse, il faut éviter que celles-ci ne s'oxydent et, par conséquent, éliminer toute trace d'oxygène dans l'installation. Il a été vérifié qu'un balayage prolongé de la thermobalance par un gaz inerte ne suffisait pas à éliminer totalement le risque de combustion de ces gaz de pyrolyse. Le vide est donc réalisé dans l'installation avant toute expérience, la pression est ensuite ramenée à la pression atmosphérique par balayage du gaz vecteur (Ar). L'analyse des gaz par spectrométrie de masse est réalisée en sortie de thermobalance, l'échantillonnage destiné aux analyses chromatographiques est effectué par piquage gazeux à l'intérieur du four de mesure, à proximité du creuset, comme indiqué sur la figure Fig. 2-1.

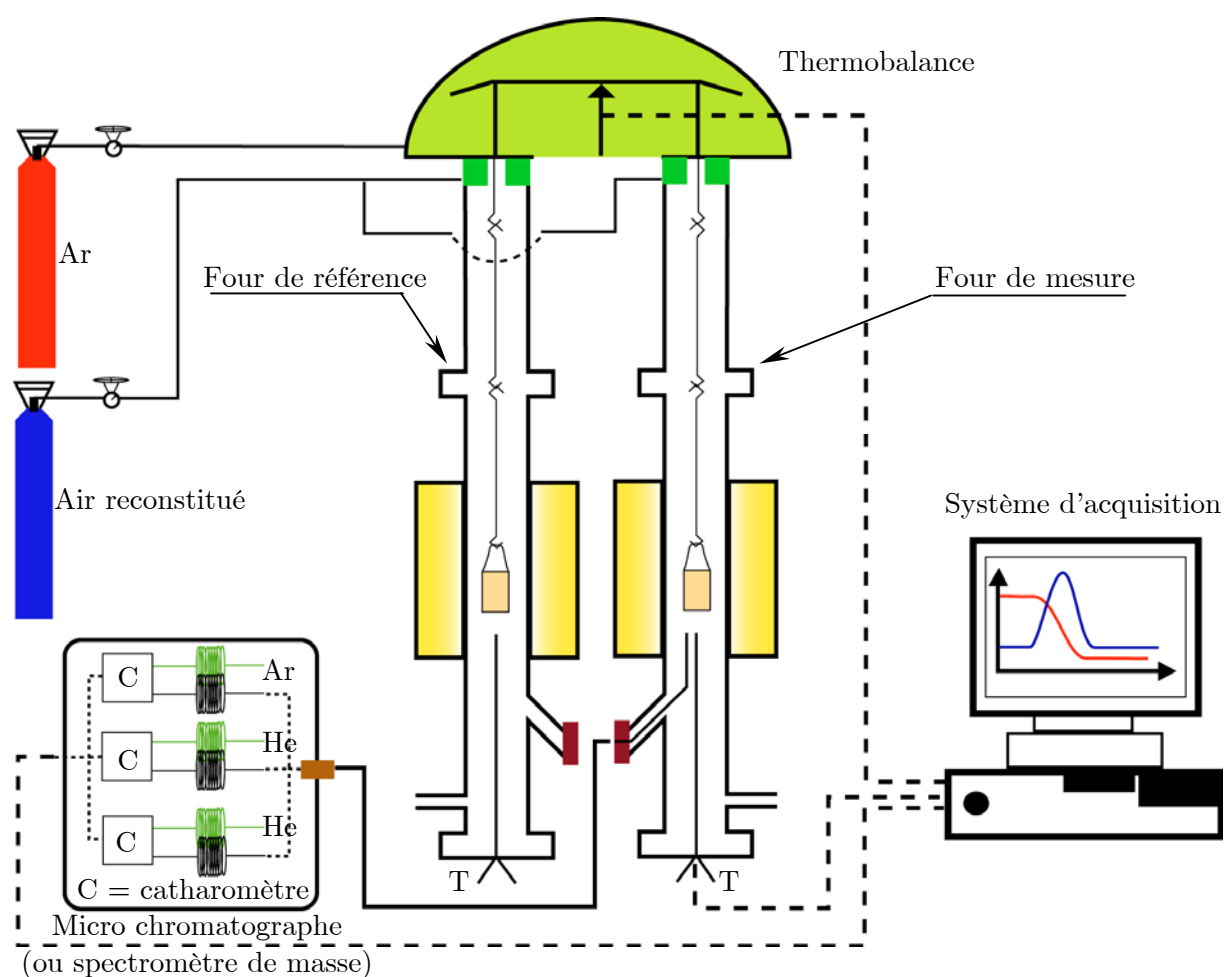


Fig. 2-1 : Dispositif expérimental de mesures thermogravimétriques et d'analyses des gaz couplées

Le spectromètre de masse utilisé est le modèle Balzers MSC 200 et le chromatographe est, quant à lui, un micro chromatographe QUAD Agilent équipé de trois modules analytiques (un tamis moléculaire fonctionnant sous argon, une colonne PPU et une colonne OV1 utilisant l'hélium comme gaz vecteur). Ces trois modules, reliés à trois catharomètres,

permettent de quantifier simultanément les gaz permanents et les hydrocarbures en minimisant les temps d'analyse (une analyse complète comprenant l'échantillonnage, l'injection de l'échantillon, la séparation des composés gazeux et leur quantification dure environ 70 s). La masse de l'échantillon, la température mesurée par un thermocouple située à 5 mm sous le creuset (que nous supposons pour la suite être égale à la température de l'échantillon) sont mesurées en continu. Connaissant le débit de gaz vecteur, les concentrations en gaz de pyrolyse peuvent ensuite être converties en débits massiques.

2.2.2. Etude thermogravimétrique de la dégradation thermique d'échantillons d'OM

2.2.2.a) Echantillons étudiés et essais réalisés

La faible contenance (quelques mm^3) des creusets habituellement utilisés en thermogravimétrie contraint à disposer d'échantillons de taille adaptée (quelques millimètres). Les tailles caractéristiques des OM rencontrées dans un incinérateur s'échelonnent du centimètre à quelques dizaines de centimètres, il est ainsi nécessaire de les broyer. Ce pré-traitement a été entrepris par le laboratoire d'analyse de la société TIRU, habilité à analyser la composition des OM en région parisienne selon un protocole bien établi. Lors de campagnes d'échantillonnages qui ont lieu tous les 18 mois, la société TIRU réalise les opérations de tri, de séchage et de broyage des composants séparés à partir d'une tonne d'OM. Nous avons ainsi reçu un lot de 10 kg de déchets broyés et séchés, dont la composition (cf. Fig. 1-2) est représentative de celle des OM de la région parisienne.

Les expériences de thermogravimétrie portent sur des échantillons de 40 à 70 mg. L'hétérogénéité des OM est telle qu'il faut renoncer à en obtenir des échantillons véritablement représentatifs par la mise en œuvre de si faibles quantités. Nos expériences ont toutefois montré à posteriori que la dégradation thermique en thermobalance de chacun des constituants des déchets, sélectionnés manuellement et analysés individuellement, était reproductible et que différents échantillons reconstituant un mélange d'OM préparé manuellement montraient également des comportements similaires.

Les analyses thermogravimétriques sont conduites sous atmosphère inerte ou oxydante et à différentes vitesses de chauffe afin d'évaluer l'influence de ces différentes conditions sur le comportement des échantillons d'OM.

2.2.2.b) Analyse des courbes de perte de masse

Une expérience de thermogravimétrie réalisée sous atmosphère inerte (gaz de balayage : argon) se traduit par une courbe telle que celle figurant sur la figure Fig. 2-2. On remarque en premier lieu une faible perte de masse (égale à environ 1 % de la masse initiale de

l'échantillon), de la température ambiante jusqu'à une température d'environ 150°C, caractéristique du séchage des échantillons. Cette perte de masse correspond à la reprise en eau des OM dans leur lieu de stockage du fait de l'humidité de l'air ambiant.

La perte de masse principale débute à une température de 240-250°C et s'achève vers 550°C. Elle correspond à l'étape de pyrolyse de l'échantillon, étape au cours de laquelle sont émis des gaz permanents (H_2 , CO , CO_2), des hydrocarbures ainsi que des composés azotés. Ces gaz, auxquels il faut ajouter les goudrons et le carbone résiduel formé lors de la pyrolyse, constituent les produits primaires de pyrolyse. Le craquage des goudrons conduit à la formation des produits secondaires de pyrolyse.

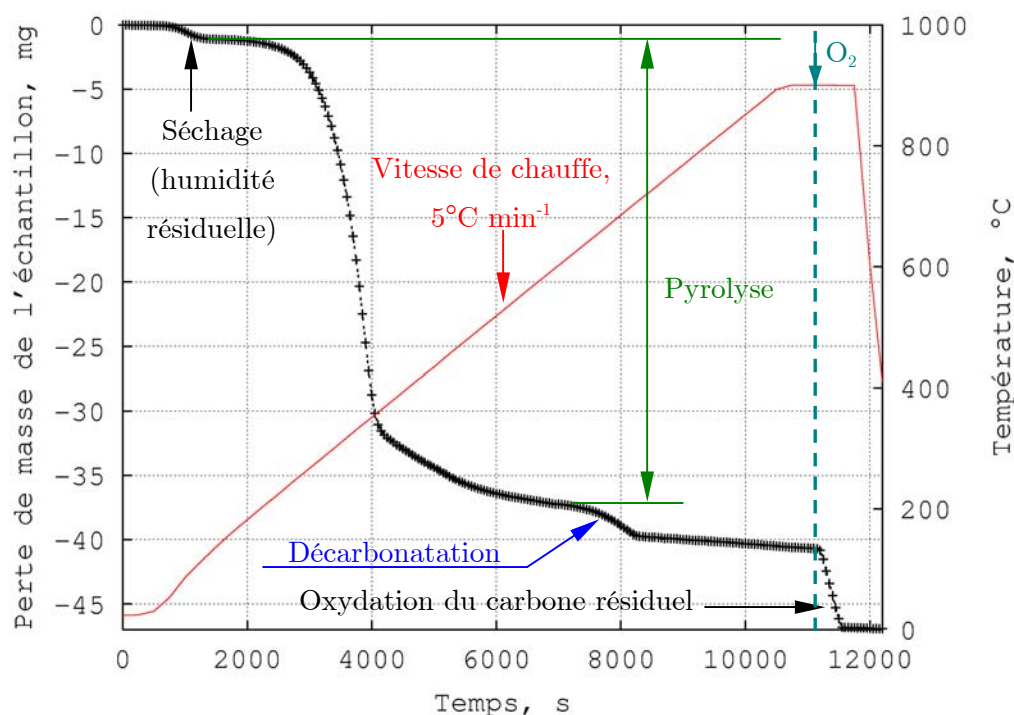


Fig. 2-2 : Courbe de perte de masse d'un échantillon d'OM reconstituées soumis à un programme de chauffe de 20°C à 900°C à 5°C min⁻¹ sous atmosphère inerte d'argon puis injection d'air reconstitué sur le palier à 900°C (débit d'argon : 40 cm³ min⁻¹, débit d'air reconstitué : 40 cm³ min⁻¹)

Les expériences indiquent une perte de masse égale à environ 6,5 à 8 % de la masse initiale de l'échantillon pour le domaine de température allant de 650 à 750°C. La décomposition de la partie organique des OM étant normalement achevée à ce niveau thermique (cf. travaux de GARCIA et coll., 1995b ; FONT et coll., 1995a ; REYES et coll., 2001 ; FRITSKY et coll., 1994), on peut attribuer cette perte de masse à la décomposition thermique des carbonates présents dans les OM et en particulier à la décomposition du carbonate de calcium $CaCO_3$ présents en quantité non négligeable (jusqu'à 15 % en masse selon WU et coll., 1997) dans les papiers. Afin de mettre en évidence ce résultat, GARCIA et coll., 1995b, après avoir observé le même

phénomène (de même que WU et coll.), ont quantifié par spectrométrie de masse les émissions gazeuses correspondant à cette décomposition. Ils en ont conclu que la décomposition de CaCO_3 intervient effectivement à cette température. Les échantillons dont nous disposons au laboratoire contenaient 3,8 % en masse de calcium sur produit sec (analyse effectuée par la société TIRU). En supposant que tout le calcium ait été sous la forme de carbonate CaCO_3 , ceci aurait été équivalent à la présence de 9,5 % de carbonate de calcium dans les échantillons, suffisamment donc pour observer la perte de masse visible sur la figure Fig. 2-2. D'autres éléments tels que Mg, K, ou Na peuvent en outre être rencontrés dans les OM sous la forme de carbonates ou d'hydrogencarbonates et se décomposent à des températures de l'ordre de 650-700°C.

Enfin, la dernière perte de masse, lors du palier de température à 900°C, est consécutive à l'injection d'air reconstitué et correspond à l'oxydation du carbone résiduel formé lors de l'étape de pyrolyse réalisée quant à elle sous atmosphère inerte.

La description fine du comportement thermique des OM passe par l'étude des constituants les plus représentatifs. Une série d'expériences a donc été consacrée à pyrolyser séparément chacun des composés suivants : plastiques, cartons, papier, textiles, bois. Pour chaque expérience, la vitesse de chauffe était fixée à $20^\circ\text{C min}^{-1}$ et l'argon était employé comme gaz de balayage. La figure Fig. 2-3 regroupe les résultats de 7 essais, sous la forme de la vitesse de perte de masse en fonction de la température.

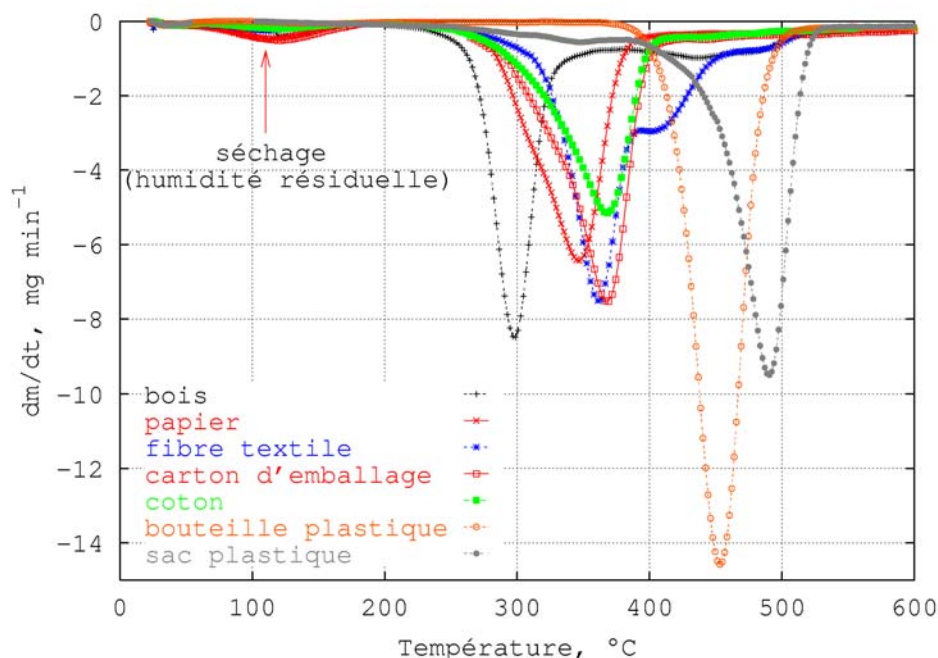


Fig. 2-3 : Cinétiques de pyrolyse de différents constituants d'OM reconstituées (vitesse de chauffe : $20^\circ\text{C min}^{-1}$, gaz de balayage : Ar, débit : $40\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$)

Ces expériences montrent clairement que les vitesses de pyrolyse sont très différentes d'un constituant à l'autre. Les constituants de nature cellulosique tels que le papier, le carton, le bois sont les premiers à se décomposer sous l'effet de la chaleur (250-375°C), les autres constituants, essentiellement les plastiques, se décomposent à plus haute température (375-550°C). Ces observations expérimentales justifient la représentation de la pyrolyse des OM que nous proposerons plus loin, basée sur un mécanisme en deux étapes : une première étape correspondant à la pyrolyse de la partie cellulosique des OM et une deuxième étape à celle de la partie dite non-cellulosique des OM, c'est-à-dire les plastiques et les constituants organiques combustibles restants.

2.2.2.c) Influence de la vitesse de chauffe

Comme on peut l'observer sur la figure Fig. 2-4, où sont rapportées les pertes de masse relatives à six expériences de pyrolyse d'échantillons d'OM reconstituées, réalisées sous atmosphère inerte à différentes vitesses de chauffe, une augmentation de la vitesse de montée en température de l'échantillon semble retarder les départs de matière.

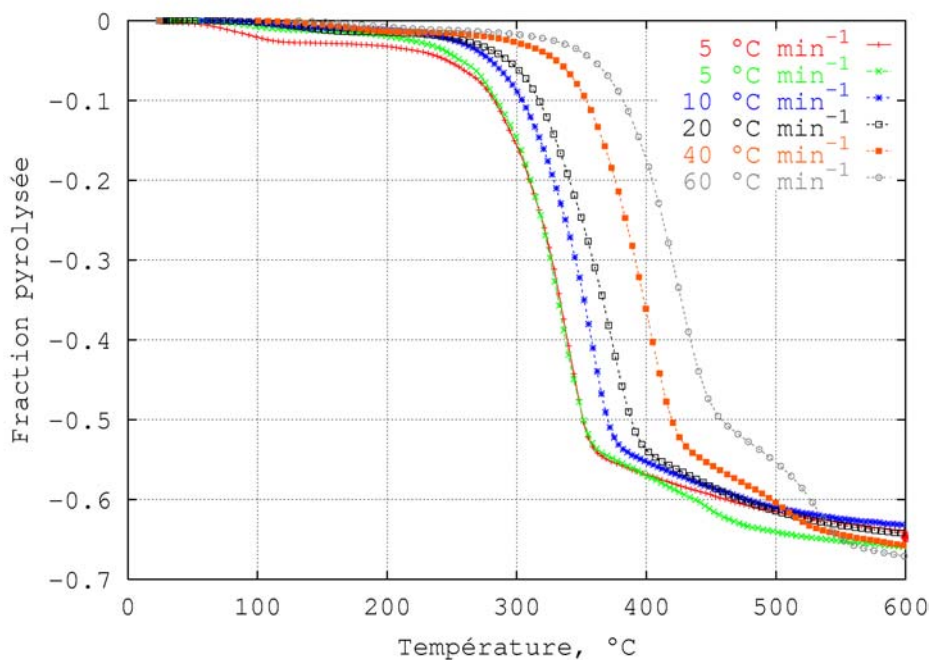


Fig. 2-4 : Influence de la vitesse de chauffe sur la cinétique de pyrolyse des OM (gaz de balayage : argon, débit : $40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$)

Plusieurs auteurs font état du même effet (GARCIA et coll., 1995b ; WU et coll., 1997 ; KIM, 2001 ; GUPTA et MÜLLER, 1999 ; KASHIWAGI et NAMBU, 1992 ; REYES et coll., 2001) résultant à la fois des transferts thermiques au sein du four de la thermobalance (plus la vitesse de chauffe est importante plus la différence entre la température mesurée par le thermocouple et la température réelle de l'échantillon est importante) et d'une modification

des processus des transformations (du fait du couplage pyrolyse / transport de matière / oxydation par l'oxygène de constitution) de l'échantillon. Par ailleurs, les 2 essais réalisés à $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ illustrent la reproductibilité des expériences : les vitesses de pyrolyse sont égales durant la majeure partie de la décomposition. Expérimentalement, les vitesses de montée en température locales enregistrées en lit fixe (cf. partie 2.3), sont voisines de 200 à $250^{\circ}\text{C min}^{-1}$ en ce qui concerne la combustion de copeaux de bois et de l'ordre de 60 à $110^{\circ}\text{C min}^{-1}$ pour les OM reconstituées. La gamme de vitesse de chauffe étudiée reproduit donc correctement l'évolution thermique des OM au cours de la combustion. L'inertie thermique de la thermobalance utilisée ne permet cependant pas de reproduire fidèlement la montée en température des copeaux de bois, celle-ci étant beaucoup plus rapide.

2.2.2.d) Influence de la nature du gaz de balayage

Comme le montrera la partie 2.3 de ce chapitre, la combustion d'un lit d'OM est caractérisée par la progression de fronts (front de séchage, de pyrolyse, de combustion) qui matérialisent des frontières entre des domaines de température et de composition gazeuse très différents. Lors de leur progression dans la chambre de combustion, les OM se voient ainsi plongées dans un environnement thermique et chimique changeant. De plus, le brassage mécanique de la charge contribue sensiblement à cette évolution. Il est donc important d'évaluer l'incidence de la nature du gaz de balayage utilisé dans la thermobalance sur le comportement thermique des OM. La figure Fig. 2-5 montre l'influence de l'emploi d'un gaz oxydant (air reconstitué) sur le processus de dégradation thermique par rapport à l'emploi d'un gaz inerte (Ar). Le processus de décomposition se déroule à température sensiblement plus basse lors de l'emploi d'air reconstitué, effet également mis en évidence par REYES et coll., 2001, dans leur étude portant sur la pyrolyse et la combustion de cartons d'emballages. Cet effet peut être expliqué par l'oxydation des composés gazeux issus de la pyrolyse ainsi que celle du carbone résiduel à l'intérieur du creuset. Cette combustion *in-situ* entraîne une augmentation locale de la température activant le processus global de décomposition thermique. On note des pertes de masses reproductibles, tant au stade de la décarbonatation qu'après combustion totale (dans l'expérience réalisée sous atmosphère inerte le carbone résiduel est brûlé par injection d'air reconstitué en fin d'expérience). Les deux courbes finissent par se rejoindre ce qui indique une composition des échantillons voisine en éléments inertes.

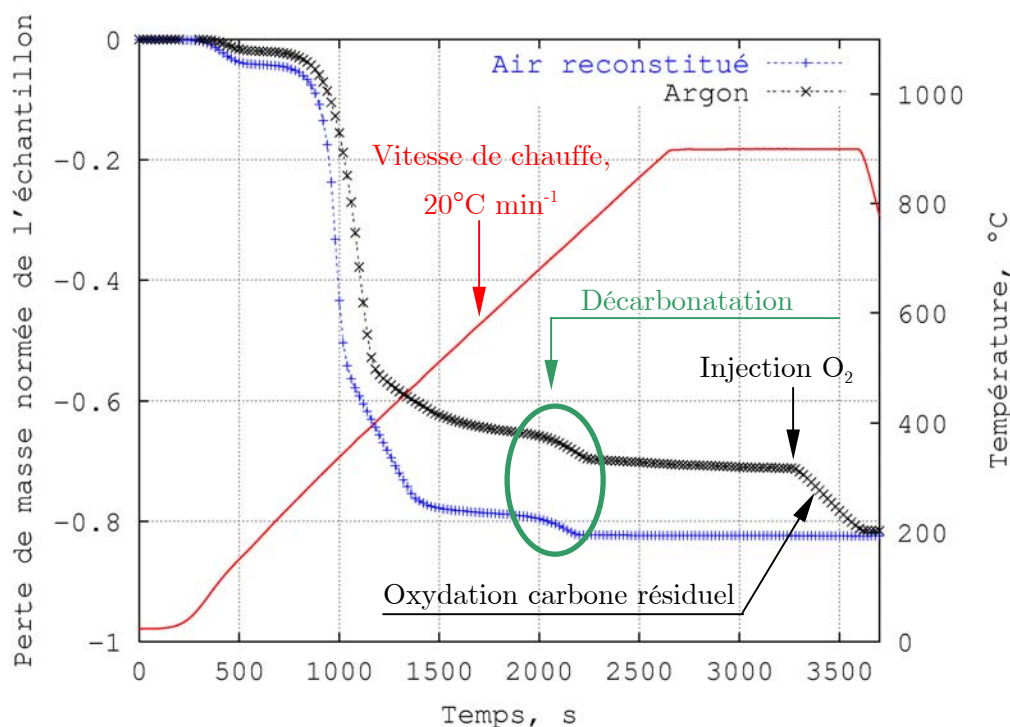


Fig. 2-5 : Influence de la nature du gaz de balayage sur la dégradation thermique d'OM reconstituées (débit de gaz de balayage : $40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, injection d'air reconstitué sur palier à 900°C pour l'expérience réalisée sous atmosphère inerte)

2.2.2.e) Détermination des constantes cinétiques de pyrolyse d'échantillons d'OM

L'analyse des expériences de thermogravimétrie conduites de façon isotherme ou non-isotherme renseigne sur la composition de l'échantillon étudié, permet d'étudier la cinétique d'une réaction hétérogène, de déterminer les processus intervenant au cours d'une telle réaction ou encore d'en obtenir les constantes cinétiques. L'objectif ici n'est pas l'étude approfondie des mécanismes réactionnels, d'ailleurs trop complexes pour être complètement élucidés par la seule approche thermogravimétrique, mais est plutôt de déterminer des lois cinétiques simples, utilisables pour prédire la cinétique de pyrolyse des OM en fonction de la température.

La technique de détermination de la cinétique de décomposition d'un solide la plus répandue est proposée par Friedman (cité par GARCIA et coll., 1995b). Elle consiste à étudier l'influence de la vitesse de chauffe sur le comportement de plusieurs échantillons du solide considéré. La valeur de l'énergie d'activation de la réaction est obtenue à partir de la valeur de la pente de la courbe représentant le logarithme népérien de la perte de masse (obtenue à différentes vitesses de chauffe) en fonction de l'inverse de la température pour une conversion

du solide donnée. Une autre méthode proposée par KISSINGER, 1957, consiste à analyser le déplacement du maximum de la vitesse de réaction observé à la température T_{\max} et à la vitesse de montée en température β . L'énergie d'activation de la réaction est alors obtenue par une régression linéaire du tracé de $\ln(\beta/T_{\max}^2)$ en fonction de $1/T_{\max}$ (KASHIWAGI et NAMBU, 1992). Une méthode similaire proposée par OZAWA permet d'obtenir l'énergie d'activation à partir de la pente de la droite représentant le mieux l'évolution de $\log(\beta)$ en fonction de $1/T_{\max}$ (CHEN et coll., 1993). Ces méthodes sont en général simples à mettre en oeuvre mais présentent l'inconvénient de devoir localiser précisément, exercice rarement aisé, les maxima des courbes de vitesse de perte de masse. De plus, elles ne sont théoriquement valables que lorsque l'échantillon analysé est pur et homogène, que les expériences sont parfaitement reproductibles et qu'un seul processus de décomposition intervient au cours de la réaction de transformation du solide. FRITSKY et coll., 1994, présentent une méthodologie de calcul des paramètres cinétiques de pyrolyse de différents constituants pris séparément permettant de représenter la pyrolyse d'un mélange de ces constituants par combinaison de leurs contributions. Cependant, l'obtention des paramètres cinétiques d'une réaction de décomposition où plusieurs processus interviennent en se superposant n'est, par cette méthode, pas très aisée. Or, c'est le cas de la pyrolyse des OM. C'est pourquoi, après avoir mis en oeuvre la méthode de FRITSKY dans un premier temps, nous avons finalement préféré retenir l'approche proposée par GARCIA et coll., 1995b.

Ces auteurs soulignent que différents échantillons de nature cellulosique (papier, carton, bois...) se décomposent dans la même gamme de température et avec des vitesses comparables. En conséquence, au cours d'un processus de décomposition thermique, la partie cellulosique des OM ne nécessite pas un traitement individuel de chacun de ses composants. Ces derniers génèrent les mêmes quantités de produits (solide, liquide, gaz) et leurs compositions sont voisines. Le domaine de température de décomposition de la cellulose s'étend de 300 à 400°C (pour une vitesse de chauffe de 10°C min⁻¹). Lorsque le déchet cellulosique contient un pourcentage élevé d'impuretés telles que des minéraux ou de la lignine, c'est en particulier le cas des journaux, il se pyrolyse entre 250 et 375°C. Nos expériences ont mis en évidence les mêmes tendances (cf. Fig. 2-3). Les plastiques se décomposent quant à eux à des niveaux thermiques plus élevés, de l'ordre de 400 à 470°C pour le polystyrène et de 400 à 500°C pour le polyéthylène. De façon à prendre en compte relativement simplement l'hétérogénéité des OM, on supposera donc que deux processus différents sont nécessaires et suffisants pour représenter le processus global de pyrolyse : (a) un processus de décomposition de la partie cellulosique des OM et (b) un processus de décomposition des autres déchets organiques qui s'étend sur une gamme de température plus étendue que celle des constituants cellulosiques des OM. Ce modèle considère ainsi l'existence de deux fractions : une fraction cellulosique (C) et une fraction non cellulosique (NC) correspondant aux plastiques et aux autres constituants organiques des OM. En supposant

que les réactions de décomposition sont d'ordre 1 par rapport à chacune des fractions, il est possible de décrire l'évolution de la masse de ces dernières selon :

$$\frac{dm_C}{dt} = -k_C (m_C - m_{C,\infty}) \quad (1.1)$$

$$\frac{dm_{NC}}{dt} = -k_{NC} (m_{NC} - m_{NC,\infty}) \quad (1.2)$$

où k_C et k_{NC} sont les constantes cinétiques de chacun des processus et $m_{C,\infty}$ et $m_{NC,\infty}$ représentent les masses résiduelles de chacune des fractions après pyrolyse. Pour s'affranchir de l'évolution du facteur pré-exponentiel avec l'énergie d'activation de la constante de vitesse, les équations (1.1) et (1.2) sont mises par GARCIA et coll., 1995b sous la forme :

$$\frac{dm_i}{dt} = -k_{i,1000K} \exp\left[-\left(\frac{E_i}{R}\right)\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{1000}\right)\right] (m_i - m_{i,\infty}) \quad i = C, NC \quad (1.3)$$

Ces équations s'appuient sur un modèle isotherme de pyrolyse. Les vitesses d'écoulement des gaz autour du creuset sont de l'ordre de 1 à 2 mm s⁻¹. En considérant une conductivité thermique des gaz de 0,03 W m⁻¹ K⁻¹, une viscosité de 10⁻⁵ Pa s et une capacité calorifique de 1000 J kg⁻¹ K⁻¹, le nombre de Reynolds vaut 0,04 et le nombre de Prandtl 0,3. Le nombre de Nusselt est alors proche de 2 ($Nu = 2 + 1,1 Re^{0,6} Pr^{1/3}$), d'où un coefficient de transfert de chaleur convectif égal à 50 W m⁻¹ K⁻¹. En considérant une conductivité thermique des solide de 0,5 W m⁻¹ K⁻¹, le nombre de Biot est proche de 0,1 ce qui autorise l'utilisation d'un tel modèle isotherme.

Les conditions initiales et finales s'écrivent :

$$m_0 = m_{C,0} + m_{NC,0} \quad (1.4)$$

$$m_\infty = m_{C,\infty} + m_{NC,\infty} \quad (1.5)$$

On utilise une méthode d'optimisation pour déterminer les paramètres cinétiques du modèle tout en vérifiant que ce dernier permet de simuler les courbes cinétiques expérimentales. Les paramètres inconnus sont les paramètres cinétiques ($k_{C,1000K}, k_{NC,1000K}, E_C, E_{NC}$) et les masses $m_{C,0}, m_{C,\infty}, m_{C,0}, m_{C,\infty}$. En pratique, compte tenu des relations (1.4) et (1.5), et en utilisant les variables $U_i = m_i - m_{i,0}$, telles que

$$\frac{dU_i}{dt} = -k_{i,1000K} \exp\left[-\left(\frac{E_i}{R}\right)\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{1000}\right)\right] (U_i + (m_{i,0} - m_{i,\infty})) \quad i = C, NC \quad (1.6)$$

il suffit d'optimiser le quintuplet ($k_{C,1000K}, k_{NC,1000K}, E_C, E_{NC}, m_C - m_{C,0}$) qui minimise la fonction objectif :

$$F.O. = \sum_{\text{points}} \left[\frac{\left((m_C + m_{NC})_{\text{calc}} - (m_C + m_{NC})_{\text{exp}} \right)^2}{\left((m_C + m_{NC})_{\text{calc}} + (m_C + m_{NC})_{\text{exp}} \right)^2} \right] \quad (1.7)$$

où calc et exp représentent respectivement les valeurs calculées par le modèle et les valeurs expérimentales. Les équations (1.6) (pour $i = C, NC$) sont intégrées numériquement par une méthode de Runge-Kutta d'ordre 4 donnant ainsi l'évolution de chaque fraction (cellulosique et non-cellulosique) en fonction de la température sans avoir à connaître $m_{i,0}$ et $m_{i,\infty}$ de façon indépendante. La technique d'optimisation utilisée est la méthode du SIMPLEX (PRESS et coll., 1986). Cette méthode présente l'avantage, par rapport aux méthodes de gradients, de ne nécessiter que l'évaluation des fonctions et non de leurs dérivées.

Les constantes cinétiques et les valeurs des énergies d'activation calculées des réactions de pyrolyse réalisées à différentes vitesses de chauffe (cf. Tab. 2-1) rendent alors parfaitement compte du comportement thermique des échantillons (comme on le montrera plus loin cf. Fig. 2-7).

Vitesse de chauffe, $^{\circ}\text{C min}^{-1}$	$k_{C,1000K}, \text{s}^{-1}$	$E_C / R, \text{K}$	$\frac{m_{C,0} - m_{C,\infty}}{m_{C,0} + m_{NC,0}}$
	$k_{NC,1000K}, \text{s}^{-1}$	$E_{NC} / R, \text{K}$	$\frac{m_{NC,0} - m_{NC,\infty}}{m_{C,0} + m_{NC,0}}$
5	196	15830	0,445
	0,0021	2320	0,173
10	97	15550	0,459
	0,0051	3005	0,164
20	190	16850	0,429
	0,0012	3200	0,20
40	201	17475	0,481
	0,014	3250	0,252
60	258	18680	0,394
	0,0835	3090	0,291
<i>Valeurs moyennes</i>	<i>188,4</i>	<i>16875</i>	<i>0,442</i>
	<i>0,0212</i>	<i>2975</i>	<i>0,216</i>

Tab. 2-1 : Constantes cinétiques et énergies d'activation de réaction de pyrolyse d'échantillons d'OM, fractions massiques des parties pyrolysables des constituants de type cellulosique (C) et de type non-cellulosique (NC) dans ces échantillons

La légère dispersion des résultats (Tab. 2-1) est cependant plus prononcée pour la partie non-cellulosique que pour la partie cellulosique du fait de sa plus grande hétérogénéité. De plus, l'hétérogénéité globale de l'échantillon, c'est-à-dire le pourcentage de constituants de nature cellulosique et non-cellulosique, ne permet pas de représenter toutes les expériences avec les

mêmes valeurs de paramètres cinétiques. Si l'on retient comme unique jeu de paramètres cinétiques les valeurs moyennes des paramètres optimisés (dernière ligne du tableau), on constate que l'on rend bien compte du comportement thermique moyen des échantillons à différentes vitesses de montée en température (cf. Fig. 2-6). Les courbes de perte de masse calculées (notées "calc" sur la figure Fig. 2-6) sont obtenues en considérant la composition moyenne des échantillons donnée dans le tableau Tab. 2-1 et une teneur en humidité des échantillons de 0,8 % en masse. L'évolution des courbes de perte de masse expérimentales au-delà des courbes calculées correspond à l'étape de décarbonatation qui ne doit pas être prise en compte ici.

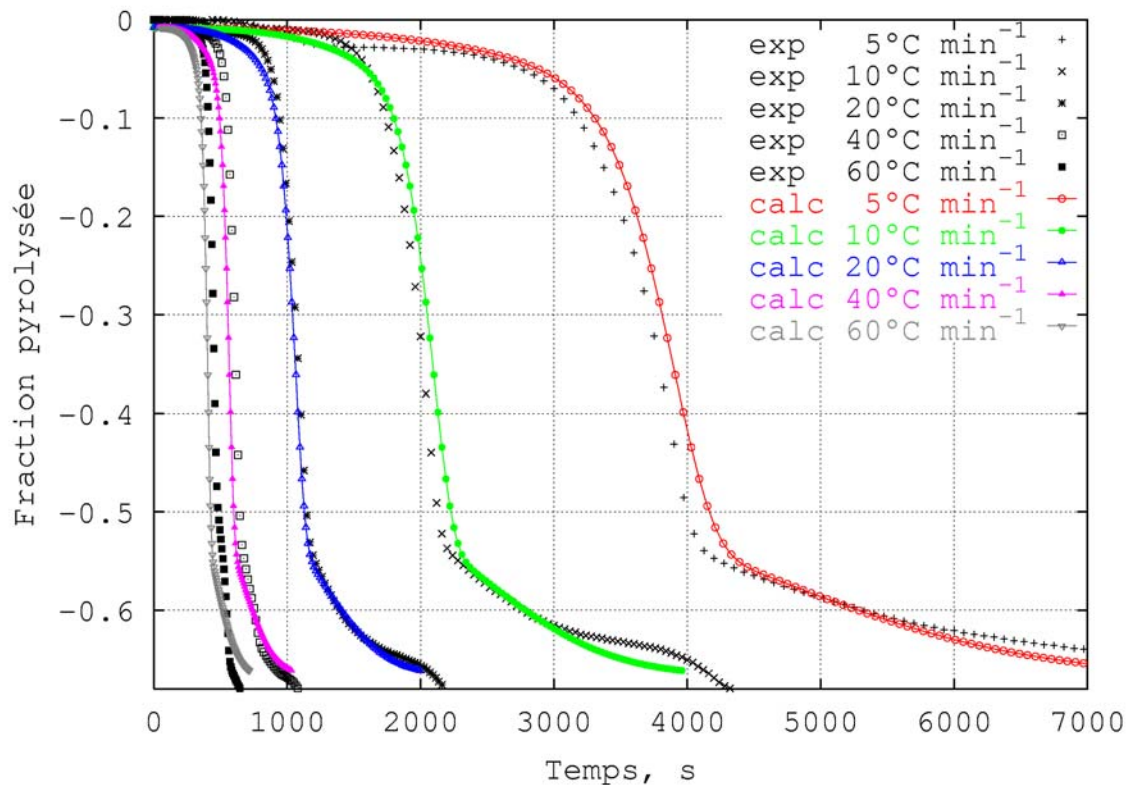


Fig. 2-6 : Comparaison des courbes de pertes de masses expérimentales et de la perte de masse d'un échantillon "modèle" calculée à partir des valeurs moyennes des paramètres cinétiques, pour différentes vitesses de chauffe

Un bon accord peut également être observé entre les pertes de masses expérimentales et les pertes de masses calculées à l'aide des paramètres cinétiques optimisés pour chaque vitesse de chauffe (cf. Fig. 2-7). Le calcul des pertes de masses n'est évidemment réalisé que pour l'étape de pyrolyse ce qui explique que les courbes en trait continu ne couvrent pas l'intégralité du domaine de température relatif à chacune des expériences. Les paramètres cinétiques moyens calculés sont en outre très proches de ceux obtenus par GARCIA et coll., 1995b, qui, pour le même type d'échantillons, obtiennent $k_{C,1000K} = 225,7 \text{ s}^{-1}$,

$k_{NC,1000K} = 0,045 \text{ s}^{-1}$, $E_C / R = 16375 \text{ K}$ et pour $E_{NC} / R = 3230 \text{ K}$.

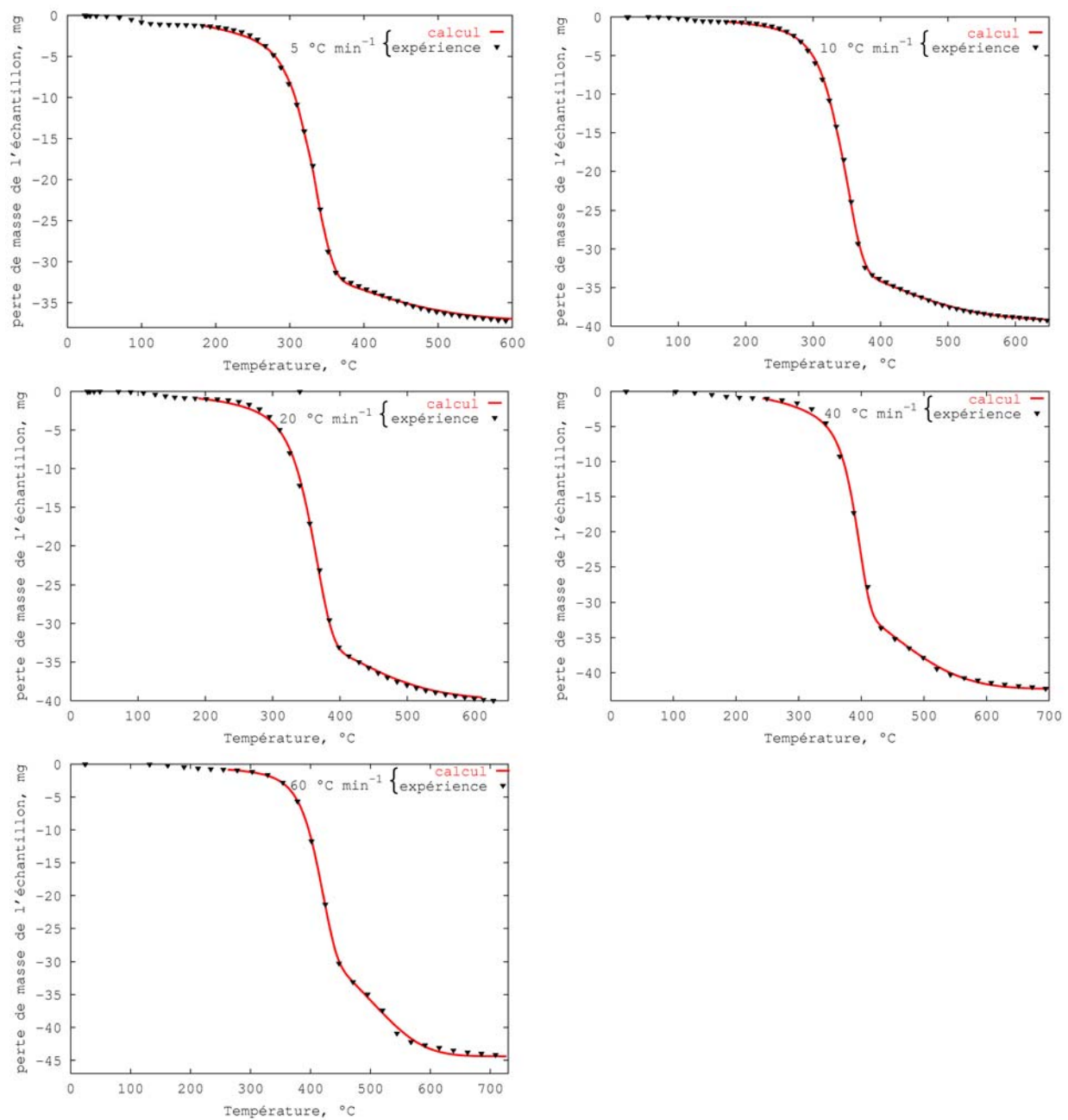


Fig. 2-7 : Comparaison des pertes de masses d'échantillons d'OM reconstituées au cours de la pyrolyse, calculées à partir des paramètres cinétiques optimisés par la méthode du Simplex, et obtenues à partir de l'expérience, à différentes vitesses de chauffe

2.2.2.f) Conclusion

La combustion et la pyrolyse d'échantillons d'OM ont tout d'abord été étudiées

expérimentalement. Des échantillons d'OM reconstituées (quelques dizaines de mg) ont été soumis à différents programmes de chauffe sous argon et/ou sous air dans une thermobalance, et nous avons observé leur dégradation thermique. Les mesures de perte de masse de ces échantillons en fonction de la température nous renseignent sur leur comportement thermique et nous permettent d'accéder, en particulier, aux cinétiques de pyrolyse lorsque le gaz de balayage utilisé est un gaz inerte. Un modèle de pyrolyse à deux réactions (décomposition de la fraction cellulosique et de la fraction non-cellulosique) a été retenu comme rendant bien compte des cinétiques expérimentales aux différentes vitesses de chauffe. Ce modèle à deux réactions avec ses paramètres cinétiques moyens, sera utilisé dans le modèle mathématique de combustion d'un lit d'OM pour représenter la perte de masse de la charge relative à l'étape de pyrolyse.

Il est également nécessaire d'analyser et de quantifier les gaz émis lors de cette étape dont dépendent les processus de combustion homogène au sein de la charge. Ce travail fait l'objet de la partie suivante.

2.2.3. Analyse des gaz de pyrolyse

La pyrolyse d'un matériau organique peut être représentée par la succession de deux ensembles de réactions :

- les réactions primaires de décomposition qui conduisent à la production de composés gazeux, de solides et de liquides appelés goudrons. Selon RATH et STAUNDINGER, 2001, les goudrons sont généralement les composés majoritaires des réactions primaires de pyrolyse de matériaux organiques. ;
- les réactions secondaires de décomposition au cours desquelles les goudrons se dégradent thermiquement en composés plus légers.

Ces réactions secondaires ont lieu à hautes températures ($>500^{\circ}\text{C}$). Comme le précisent GARCIA et coll., 1992 ou LI et coll., 1999, elles sont favorisées par des vitesses de chauffe importantes (les goudrons formés pendant la première étape n'ont ainsi pas le temps de diffuser hors du solide et y sont craqués) et de longs temps de séjour des produits primaires de pyrolyse à ces températures.

La pyrolyse d'échantillons d'OM peut être mise en œuvre dans différents dispositifs expérimentaux. LI et coll., 1999, l'ont étudiée en four tournant et GARCIA et coll., 1992, en thermobalance (Pyroprobe 1000 de DSC-Instruments). ROGAUME, 2001 et DESROCHES-DUCARNE, 1997 ont quant-à-eux utilisé un four tubulaire à chauffage électrique équipé d'un réacteur en quartz à l'intérieur duquel est placé l'échantillon.

Tous ces auteurs mettent en évidence les difficultés rencontrées quant à la quantification des espèces volatiles émises lors de la pyrolyse. ROGAUME insiste sur le fait que l'analyse des différentes espèces libérées au cours de la pyrolyse d'OM reconstituées (mélange de 41 % de

bois, 37 % de carton, 19 % PET, 3 % de polyamide 6,6), ne permet de connaître la répartition que de 49 % du carbone dévolatilisé. Ce manque d'information tient à la formation inévitable de goudrons difficilement analysables. Afin d'obtenir la composition et les débits de gaz produits par la dévolatilisation d'OM, DESROCHES-DUCARNE s'appuie sur les travaux de BRUN, 1988, réalisés en réacteur à lit fluidisé circulant pour obtenir la répartition suivante (% molaire) du carbone et de l'hydrogène libérés lors de la pyrolyse : $\text{CH}_4 = 5,6 \%$, $\text{CO}_2 = 38,8 \%$, $\text{CO} = 15,2 \%$, $\text{H}_2\text{O} = 40 \%$, $\text{H}_2 = 0,4 \%$. En supposant que tout l'oxygène du déchet est émis lors de la pyrolyse, ce qui donne accès au nombre total de moles de gaz émis pendant la pyrolyse, elle obtient les débits de gaz suivants (en moles/g de déchets) : $\text{CH}_4 = 8,26 \cdot 10^{-4}$, $\text{CO}_2 = 5,72 \cdot 10^{-3}$, $\text{CO} = 2,24 \cdot 10^{-3}$, $\text{H}_2\text{O} = 5,9 \cdot 10^{-3}$, $\text{H}_2 = 5,9 \cdot 10^{-4}$. Le carbone et l'hydrogène restants constituent le coke obtenu après pyrolyse. Toutefois, cette composition du flux gazeux de pyrolyse ne tient pas compte du PCI de la charge et conduit à une sous-estimation de celui-ci.

LEBAS, 1995, met également en évidence les difficultés de l'analyse quantitative des gaz de pyrolyse liées à la production de goudrons. Son étude porte sur la pyrolyse de grains de charbon pour lesquels il donne la composition des matières volatiles (% massique sur charbon sec) : eau de constitution 5,9 %, gaz analysés par chromatographie 7,3 %, autres (benzols, NH_3 , H_2S , SO_2) 2,4 %, goudrons 19,2 % (valeur obtenue par différence entre la perte de masse du grain de charbon et la somme des masses des autres composés volatils). Lors de cette étude, seuls 7,3 % de la masse de grains de charbon sec ont été analysés par chromatographie, la quantification des autres composés ayant fait appel à d'autres techniques comme l'analyse en cornue Jenker.

2.2.3.a) Quantification des gaz primaires de pyrolyse

Dans un premier temps, nous avons analysé qualitativement les gaz émis lors de la pyrolyse d'échantillons d'OM reconstituées au moyen d'un spectromètre de masse. Ces expériences ont permis d'identifier les gaz majoritaires (CO , CO_2 , H_2 , hydrocarbures en C_1 à C_6) et de choisir les types de colonnes chromatographiques les mieux adaptées afin de quantifier, dans un deuxième temps, la production de ces derniers.

La figure Fig. 2-8 représente l'évolution des émissions de gaz, analysées par chromatographie en phase gazeuse, lors de la pyrolyse (vitesse de chauffe = $20^\circ\text{C min}^{-1}$ de 25°C à 900°C puis palier à 900°C) d'un échantillon d'OM puis de l'oxydation du carbone résiduel (injection d' O_2 à $t = 5800 \text{ s}$ et $T = 900^\circ\text{C}$). Le groupe des hydrocarbures en C_4 est représenté par le butane C_4H_{10} . Le pentane et l'hexane jouent le même rôle pour leurs groupes respectifs. Les hydrocarbures, excepté le méthane, sont les premiers gaz produits lors de la pyrolyse. Leur émission s'effectue entre $t = 800 \text{ s}$ et $t = 1700 \text{ s}$ ce qui correspond à des températures comprises entre 280°C et 590°C . Les gaz permanents CO et CO_2 sont produits en plus grande

quantité que les hydrocarbures. CH_4 et H_2 sont essentiellement émis en fin de pyrolyse de l'échantillon. Le deuxième pic de CO_2 , visible à $t = 2300$ s ($T = 750^\circ\text{C}$), est attribuable au processus de décarbonatation de l'échantillon déjà observé sur les signaux de perte de masse. Selon GARCIA et coll., 1995b, cette production de CO_2 s'accompagne de la formation de CO par la réaction $\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2 \text{CO}$. Enfin, le troisième pic d'émission de CO_2 observé à $t = 6100$ s correspond à l'oxydation, par injection au sein du réacteur d'air reconstitué (débit = $40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$), à $T = 900^\circ\text{C}$, du carbone résiduel formé au cours de la pyrolyse.

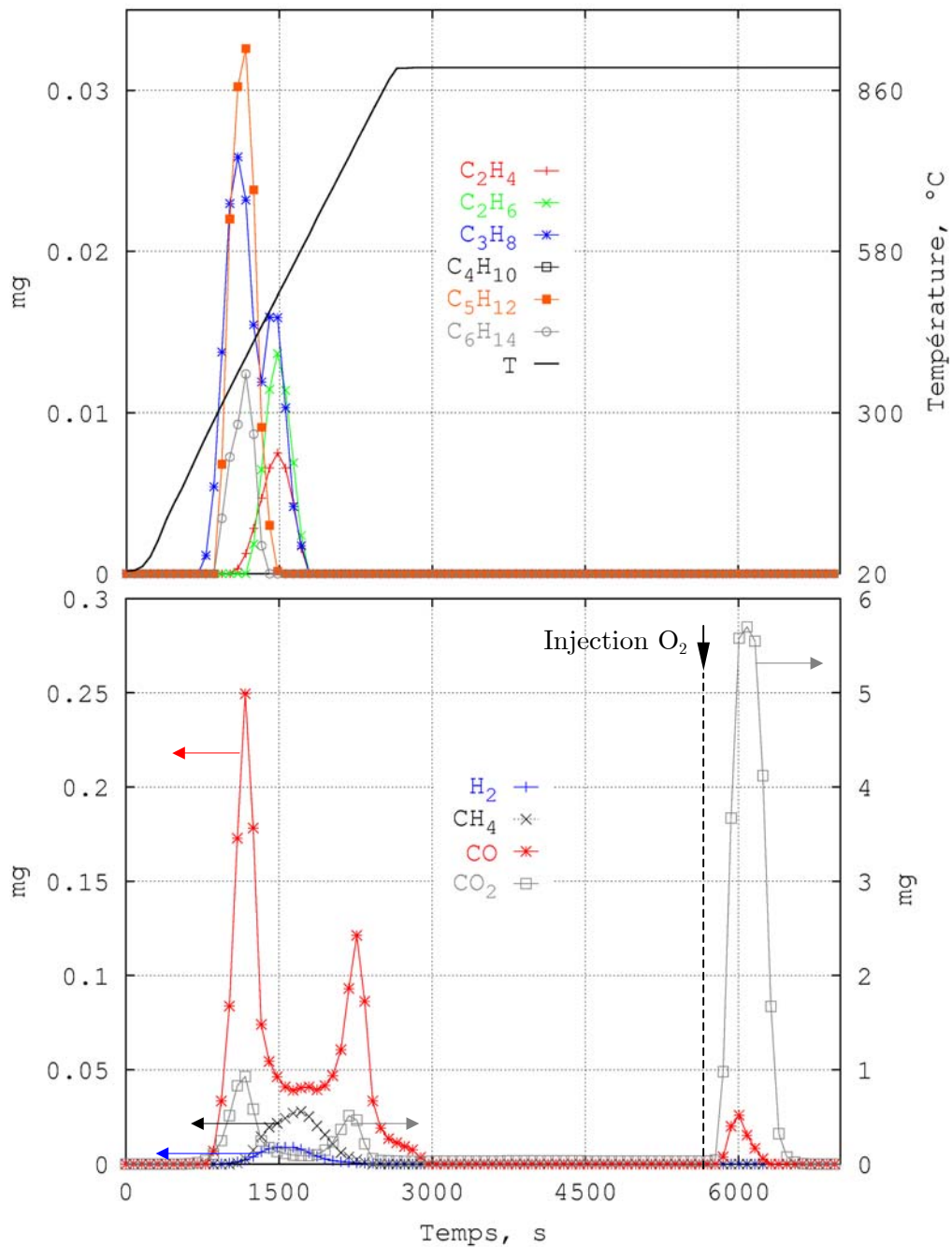


Fig. 2-8 : Analyse chromatographique des gaz émis pendant la pyrolyse d'un échantillon d'OM reconstituées (masse = 61,8 mg, vitesse de chauffe = $20^\circ\text{C min}^{-1}$)

Nous avons également cherché à déterminer l'évolution des quantités de gaz produits en fonction de la vitesse de chauffe des échantillons. L'étude des résultats de ces analyses, donnés dans le tableau Tab. 2-2, montre qu'une augmentation de la vitesse de chauffe conduit à la production d'une quantité plus importante de gaz par les réactions primaires de pyrolyse, qui résulte sans doute d'un meilleur craquage des goudrons formés.

Vitesse de chauffe, °C min ⁻¹	5	20	60
Production de gaz, % par rapport à la masse de solide sec et sans cendres	20,1	23,2	26,7

Tab. 2-2 : Effet de la vitesse de chauffe sur la production de gaz de pyrolyse

Une augmentation de la vitesse de chauffe conduit également à une modification de la composition du flux gazeux de dévolatilisation comme le montrent les résultats figurant dans le tableau Tab. 2-3. Les résultats obtenus par GARCIA et coll., 1992 pour des températures de pyrolyse égales à 500 et 600°C sont proches de ceux de nos analyses tant du point de vue des quantités de gaz produits, comprises entre 18 et 25 % (eau de constitution et goudrons non compris) de la masse de solide sec et sans cendres, que de la composition du flux gazeux de pyrolyse (cf. Tab. 2-3).

		Vitesse de chauffe, °C min ⁻¹			Garcia et coll.
		5	20	60	
Composition du flux de dévolatilisation analysé, % molaire	H ₂	6,72	13,58	10,74	$T = \begin{cases} 500^{\circ}\text{C} \\ 600^{\circ}\text{C} \end{cases}$
	CH ₄	6,76	2,47	3,66	non analysé
	CO	27,29	18,40	17,73	0,8 – 5,3
	CO ₂	57,35	63,10	63,34	23 – 19
	C ₂ H ₄	0,40	0,13	1,04	62 – 75
	C ₂ H ₆	0,46	0,13	0,69	0,3 – 1,5
	C ₃ H ₈	0,49	0,94	1,31	0,2 – 2
	C4 (eq. C ₄ H ₁₀)	0,53	0,32	0,80	0,3 – 1,7
	C5 (eq. C ₅ H ₁₂)	-	0,88	0,54	0,3 – 2,1
	C6 (eq. C ₆ H ₁₄)	-	0,05	0,15	non analysé

Tab. 2-3 : Composition du flux gazeux issu de la pyrolyse d'échantillons d'OM reconstituées, comparaison aux analyses de GARCIA et coll., 1992

Leurs expériences montrent de plus que l'eau de constitution représente 9 à 11 % de la masse des OM (% sur produit sec), que les goudrons émis pendant la pyrolyse représente une quantité comprise entre 25 et 30 % de la masse des OM (% sur produit sec) et que d'autres espèces condensables telles que le méthanol, le formaldéhyde, l'acétaldéhyde ou encore l'acide acétique sont présentes dans les gaz de pyrolyse.

2.2.3.b) Craquage des goudrons

Nous avons tenté d'adapter notre dispositif expérimental en vue de craquer les goudrons formés au cours des réactions primaires de pyrolyse, en introduisant l'échantillon au sein du four préalablement chauffé à des températures voisines de 900°C et en diminuant le débit de gaz vecteur afin d'augmenter les temps de séjour de ces composés dans le réacteur. Ces expériences n'ont cependant pas fourni des résultats exploitables. En effet, la thermobalance utilisée (TAG24, SETARAM) ne permet pas de maintenir les goudrons à des températures élevées pendant une durée suffisamment longue (plusieurs secondes). L'étroitesse de la zone chaude du four conduit à la condensation quasi immédiate (dès 250°C) des goudrons en aval de la zone de pyrolyse.

Nous terminons cette partie en faisant référence aux travaux de FONT et coll., 1995b, GARCIA et coll., 1995a, et RATH et STAUNDINGER, 2001, portant sur l'analyse des gaz produits par craquage des goudrons obtenus par pyrolyse d'échantillons d'OM pour les deux premiers, et de sciure de bois pour les derniers. RATH et STAUNDINGER ont mis en œuvre ces expériences dans un dispositif constitué d'une thermobalance, où sont pyrolysés les échantillons, couplée à un four tubulaire où se poursuit le craquage. FONT et coll. ainsi que GARCIA et coll. ont utilisé un réacteur à lit fluidisé où sont pyrolysés les échantillons d'OM et où les goudrons formés par les réactions primaires de pyrolyse sont craqués.

Le tableau Tab. 2-4 reprend la composition massique du flux gazeux issu du craquage des goudrons calculée par RATH et STAUNDINGER.

CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₃ H ₆	H ₂	H ₂ O
53,4	8,5	4,2	6,9	4,5	1,0	4,3	0,2	17,0

Tab. 2-4 : Composition du gaz issu du craquage de goudrons obtenus par pyrolyse de sciure de bois, d'après RATH et STAUNDINGER, 2001, (% massique)

FONT et coll. mettent en évidence une augmentation de la quantité de gaz produit par le craquage des goudrons selon la séquence de réactions : goudrons → hydrocarbures → carbone + hydrocarbures légers. Leurs résultats montrent qu'à des températures de l'ordre de 850°C,

47 % de la masse initiale des échantillons d'OM (% sur produit sec) est transformé en composés gazeux (produits primaires de pyrolyse + produits de craquage des goudrons). Le tableau Tab. 2-5 donnent les quantités maximales de gaz analysées (gaz primaires + secondaires) à 850°C par GARCIA et coll., 1995a.

CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	C ₂ H ₂	C ₄ H ₈	CO	CO ₂	H ₂	TOTAL
6,1	0,32	4,5	0,001	0,079	0,19	0,002	26,1	15,7	2,4	55,4

Tab. 2-5 : Composition des gaz de pyrolyse (gaz primaires + secondaires) analysés par GARCIA et coll., 1995a (% massique sur produit sec)

Tous ces auteurs mettent en évidence que les résultats de ces analyses varient en fonction, par exemple, du temps de séjour des gaz dans le réacteur et de la température à laquelle est réalisée l'expérience.

2.2.3.c) Conclusion

L'objectif de ce travail portant sur l'analyse des gaz de pyrolyse était double : il devait permettre, d'une part, d'identifier les espèces gazeuses émises lors de la pyrolyse d'échantillons d'OM reconstituées et, d'autre part, de connaître les quantités de chacune de ces espèces. Ces composés gazeux ont été identifiés qualitativement au moyen d'un spectromètre de masse puis la production de dix d'entre eux a été analysée quantitativement (gaz permanents + hydrocarbures en C1 à C6) par chromatographie en phase gazeuse. Cette analyse quantitative n'a pu être réalisée que sur les gaz issus des réactions primaires de pyrolyse. L'analyse des gaz produits par le craquage des goudrons demanderait qu'un nouveau dispositif expérimental soit mis en place. La bibliographie montre cependant que ces analyses sont délicates à réaliser et qu'elles ne conduisent qu'à une quantification partielle du flux de dévolatilisation. Au vu de ce manque d'informations, la composition du flux gazeux de pyrolyse à laquelle il sera fait référence dans le chapitre 3 pour décrire la pyrolyse de grains de déchets dans le modèle mathématique de combustion d'une charge d'OM, sera calculée de façon à respecter à la fois le PCI des charges simulées et leurs compositions élémentaires.

2.3 - Etude expérimentale de la combustion d'une charge d'OM sur pilote batch

2.3.1. Introduction

En complément des expériences de thermogravimétrie qui permettent d'obtenir des informations sur la dégradation thermique de quelques milligrammes d'OM, il est nécessaire d'observer la combustion d'une quantité plus importante, à la fois par souci de représentativité et pour analyser les phénomènes mis en jeu à l'échelle d'un lit de déchets. Le laboratoire ITC-TAB, dirigé par le professeur H. SEIFERT du centre de recherche de Karlsruhe dispose d'une installation pilote adaptée où ces expériences ont pu être réalisées.

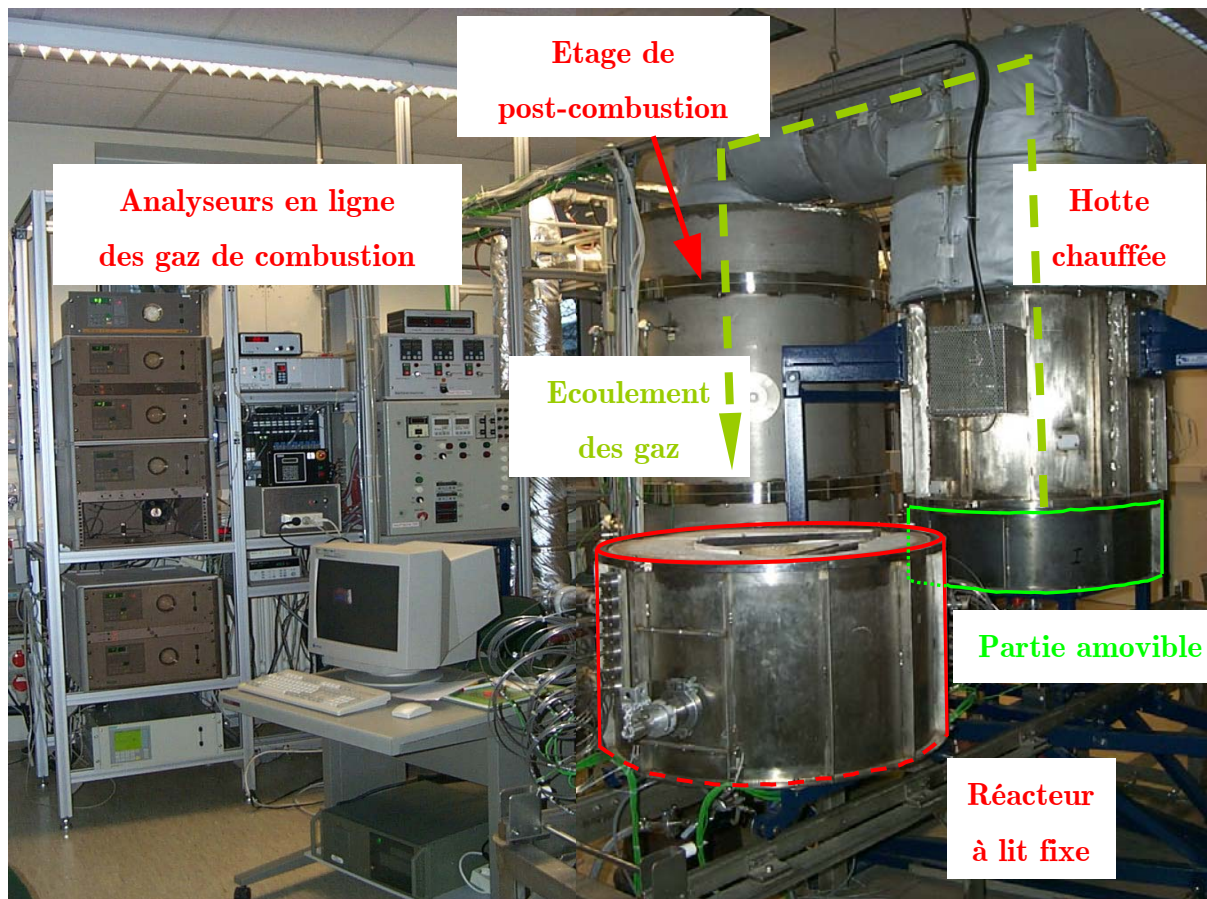


Fig. 2-9 : Photographie de l'installation expérimentale pilote KLEAA du laboratoire ITC-TAB du centre de recherche de Karlsruhe

Le principe de ce type de réacteur consiste à étudier la combustion d'une "tranche verticale équivalente" de combustible au cours du temps ce qui permet de retracer l'historique de cette

dernière au cours de sa progression sur la grille d'un four industriel comme l'illustre la figure Fig. 2-10. Dans ce type d'expérience, le temps est ainsi directement relié à la position des OM sur la grille par l'intermédiaire de la vitesse moyenne d'avancée des OM dans le four.

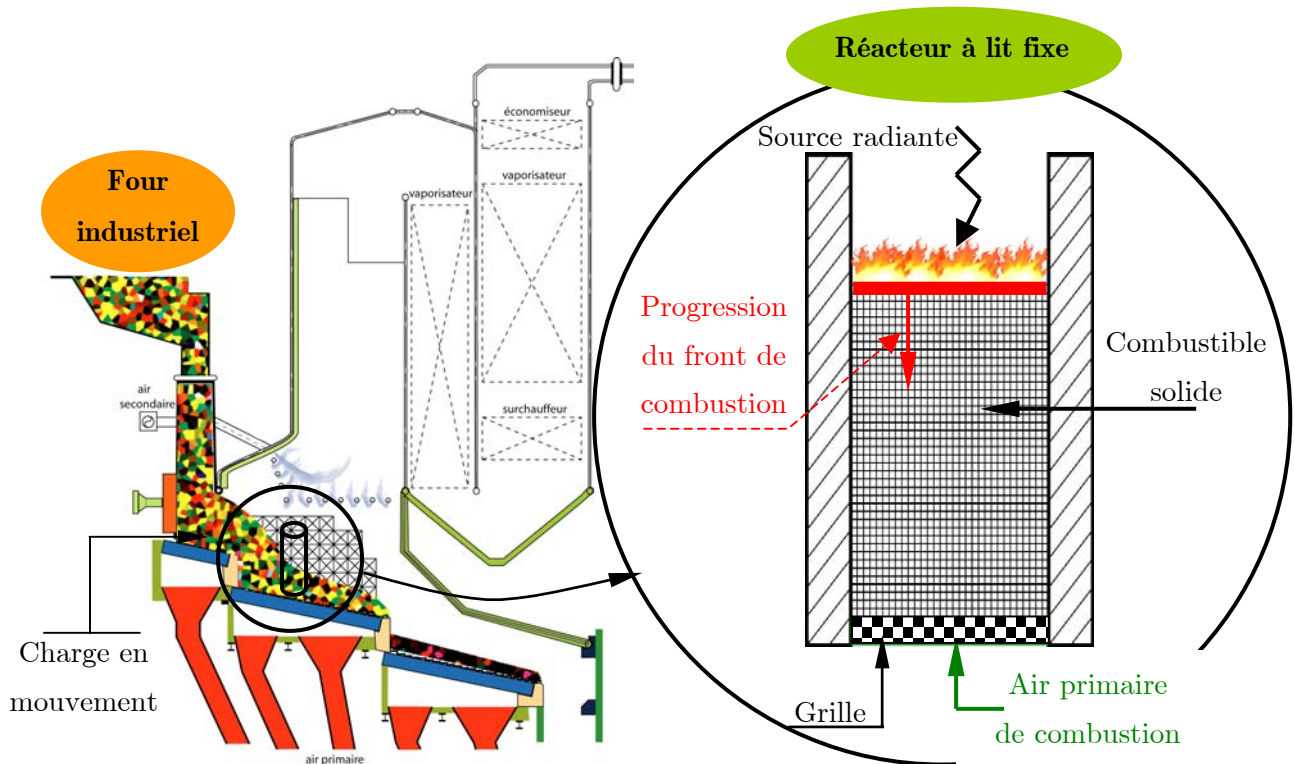


Fig. 2-10 : Du four d'incinération à grille au réacteur à lit fixe à contre courant

2.3.2. Description du pilote

Le pilote batch **KLEAA** (**K**arlsruher **L**aboranlage zur **E**rmittlung des **A**brandverhaltens von **A**bfällen) est composé d'une chambre primaire de combustion, d'un étage de postcombustion, d'un échangeur de chaleur, d'un filtre à particules, d'un adsorbant à charbon actif et d'un régulateur de pression haute fréquence (cf. Fig. 2-11). La chambre primaire de combustion est divisée en deux parties : la partie inférieure, mobile, constitue le réacteur de combustion où l'on place la charge (environ 5 kg), la partie supérieure en réfractaire est maintenue à température fixée (850°C). La température de l'étage de postcombustion est elle aussi régulée, à une valeur de 950°C. Treize thermocouples, de type K, placés dans le lit de déchets et espacés d'environ 1,5 cm (cf. Fig. 2-12) mesurent l'évolution de la température locale de la charge en fonction de la hauteur du lit. Plusieurs dispositifs d'analyse des gaz enregistrent en continu les concentrations en O₂, CO, CO₂, imbrûlés gazeux et H₂O, avant et après le passage des fumées dans la chambre de postcombustion. Le régulateur de pression permet de simuler les conditions réelles de fonctionnement d'un incinérateur industriel et d'imposer une dépression dans l'installation d'environ 50 Pa. Ajoutons enfin que la partie four repose sur

une balance qui indique l'évolution de la masse de combustible imbrûlé au cours du temps avec une précision de ± 10 grammes.

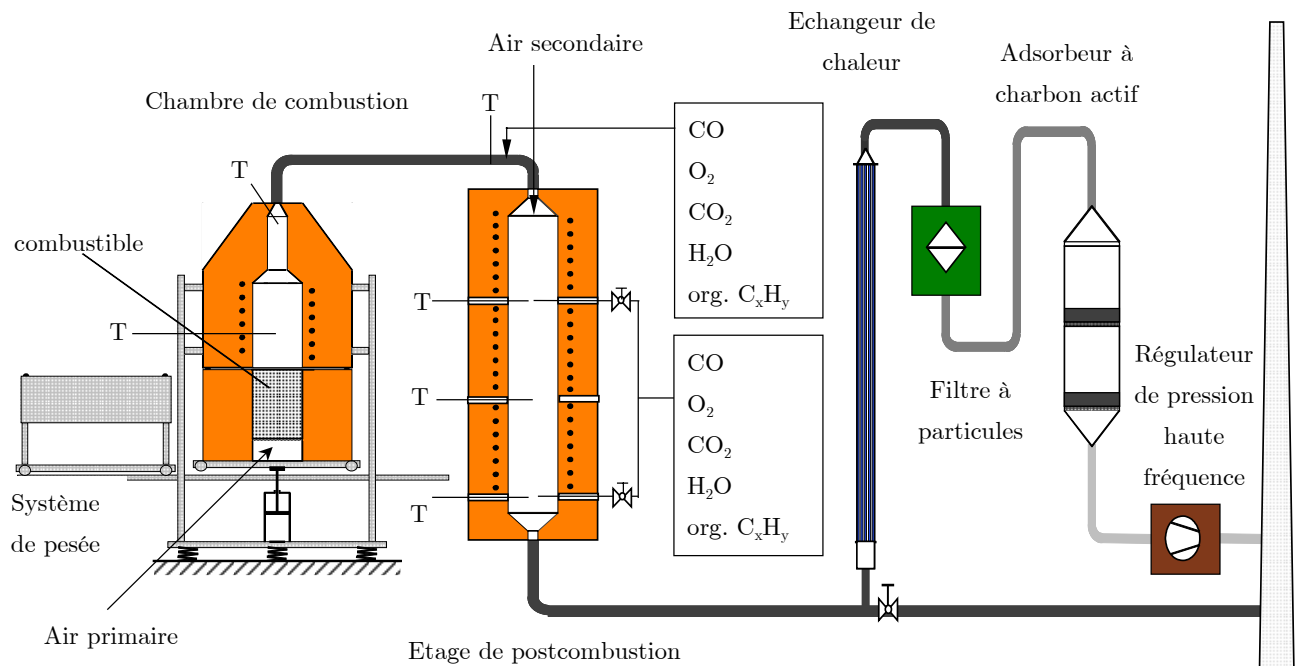


Fig. 2-11 : Schéma de fonctionnement du pilote batch KLEAA (laboratoire ITC-TAB, Forschungszentrum Karlsruhe)

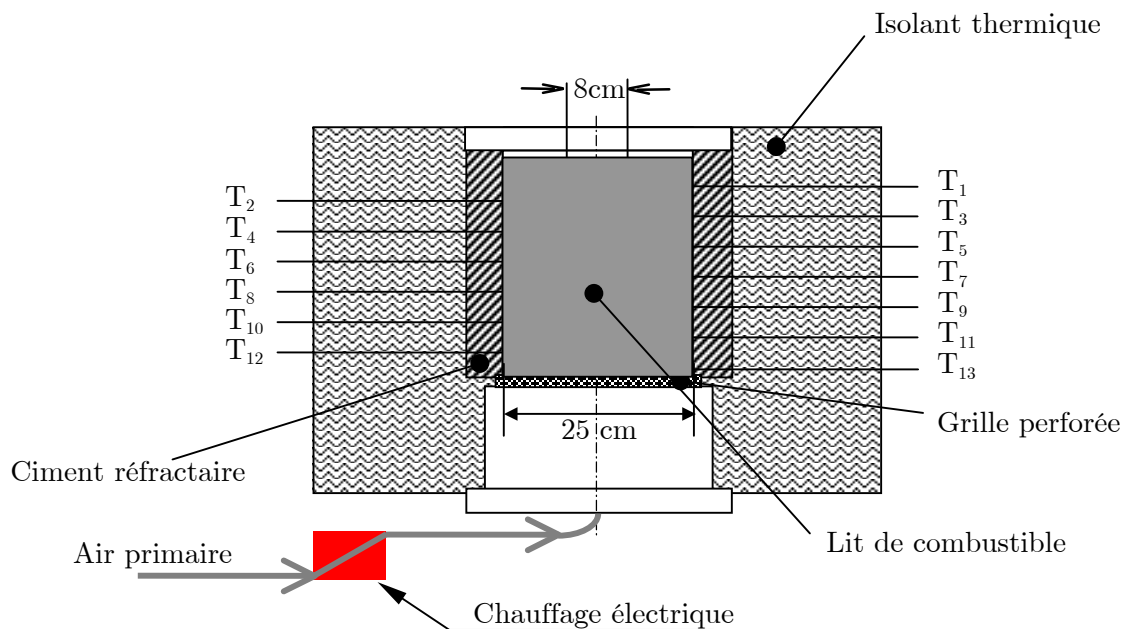


Fig. 2-12 : Emplacement des thermocouples de mesure au sein du réacteur à lit fixe

L'allumage est réalisé à la surface supérieure de la charge par le rayonnement des parois d'une hotte préchauffée (le flux thermique par rayonnement est constant et imposé par la température fixée de la hotte). Le front de combustion ainsi initié se propage au sein du combustible dans le sens descendant. Ce front est alimenté en comburant par apport d'air primaire injecté à la base du réacteur et progresse de façon descendante à contre-courant de l'écoulement gazeux. Ce dispositif permet d'étudier la vitesse de propagation du front d'inflammation au sein de la charge ainsi que les transferts de chaleur et de matière associés à la combustion. L'influence sur la combustion des conditions de fonctionnement telles que le débit d'air primaire, son étagement dans le temps, sa température mais également des paramètres propres au combustible (humidité, PCI, teneur en cendres...), peut être analysée.

2.3.3. Types de combustibles étudiés, conditions de fonctionnement

Les expériences ont été réalisées avec des copeaux de bois (parallélépipèdes de $3 \times 10 \times 15 \text{ mm}^3$) d'une part et d'autre part avec un mélange de combustibles représentant la composition moyenne des OM en Allemagne. L'analyse élémentaire de ces deux combustibles est donnée dans le tableau Tab. 2-6.

	Bois	OM (Allemagne)	OM (France)
C	47,3	42,4	45,9
H	5,7	5,8	6,5
O	45,3	34,5	30,5
N	0,33	0,9	1
S	0,17	0,6	0,3
Cendres	1,2	15,8	15,8

Tab. 2-6 : Composition élémentaire de la partie combustible des solides étudiés et des OM en France (% massique sur produit sec)

Précisons qu'il s'agit de la composition de la partie combustible des mélanges "bois" et "OM" utilisés lors de ces expériences. L'humidité et la teneur en incombustibles n'entrent pas dans cette composition. La composition élémentaire des OM en France (cf. Chapitre 1), rapportée à 15,8 % de cendres (pourcentage massique de cendres des OM utilisées pour ces expériences), est donnée à titre de comparaison. On observe qu'elle est très proche de la composition élémentaire des OM outre Rhin. On peut donc considérer que les deux types d'OM présentent le même comportement lors de leur combustion.

Les tableaux Tab. 2-7 et Tab. 2-8 font une synthèse des conditions expérimentales étudiées. J'ai personnellement participé à la réalisation des essais OM1 à OM4 et W0 au cours d'une

campagne, les autres expériences ont été réalisées par la suite par l'équipe du laboratoire ITC-TAB. L'influence de la nature du combustible, du PCI de la charge, de la température et de la répartition du débit d'air primaire (\mathcal{D}_{AP}) de combustion au cours du temps ainsi que de la teneur en eau sur la combustion peut ainsi être analysée. L'étude de la répartition du débit d'air primaire au cours du temps a pour but de reproduire les conditions réelles de combustion dans un four à grille industriel, où chaque portion de grille (le plus souvent 3 à 4 portions) correspond à une zone de combustion plus ou moins intense nécessitant un apport plus ou moins important de comburant.

Combustible : ordures ménagères		
PCI = 8720 kJ kg ⁻¹ , Masse de la charge = 5 kg Masse volumique apparente = 340 kg m ⁻³ Composition (% massique) : humidité 37,4/ partie combustible 45,4/ inertes+cendres 17,2 Débit air secondaire : 10 Nm ³ h ⁻¹		
Expérience	Température air primaire (°C)	\mathcal{D}_{AP} , Nm ³ h ⁻¹ entre (t ₁ -t ₂), min
OM1	320	14(0-t _{fin})
OM2	30	14(0-t _{fin})
OM3	200	8(0-30), 24(30-60), 8(60-t _{fin})
OM4	320	12(0-35), 16(35-60), 12(60-t _{fin})

Tab. 2-7 : Conditions expérimentales étudiées dans le cas de la combustion d'OM

Les débits d'air primaire et secondaire employés sont calculés à partir du PCI de la charge, de sa teneur en cendres et en matériaux inertes et de façon à obtenir un excès d'air primaire égal à 1,5 pour toutes les expériences détaillées dans les tableaux Tab. 2-7 et Tab. 2-8. L'humidité de la charge peut être modifiée de plusieurs façons. Celle des copeaux de bois est ajustée en les faisant séjourner plusieurs heures dans l'eau puis en les plaçant dans une étuve à une température de 90°C où ces copeaux vont sécher, jusqu'à obtenir la teneur en eau désirée. Les OM, dont la teneur massique en eau est initialement égale à 6,5 %, sont humidifiées artificiellement par ajout d'un composé végétal lui-même composé à 95 % d'eau.

Combustible : copeaux de bois						
Masse volumique apparente $\approx 250 \text{ kg m}^{-3}$						
Température air primaire : 25°C						
Expérience	\mathcal{D}_{AS} ($\text{Nm}^3 \text{ h}^{-1}$)	\mathcal{D}_{AP} , $\text{Nm}^3 \text{ h}^{-1}$ entre (t_1-t_2), min	PCI de la charge (kJ kg^{-1})	Masse de copeaux (g)	Humidité (% massique)	Inertes + cendres (g)
W0	10	15 (0- t_{fin})	9200	3000	30	775
W1	15	15 (0- t_{fin})	11000	2360	20	620
W2	15	15 (0- t_{fin})	11000	2033	7	1025
W3	15	15 (0- t_{fin})	11000	2700	30	210
W4	15	15 (0- t_{fin})	11000	2851	33,7	22
W5	7	18 (0- t_{fin})	11000	2700	30	210
W6	18	7 (0- t_{fin})	11000	2700	30	210
W7	15	10 (0- t_{fin})	11000	2700	30	210
W8	15	10 (0-7,35), 20 (7,35- 14,7), 20 (14,7-22,05), 10 (22,05- t_{fin})	11000	2700	30	210
W9	15	10 (0-7,35), 10 (7,35- 14,7), 30 (14,7-22,05), 10 (22,05- t_{fin})	11000	2700	30	210
W10	15	6,6 (0-10,1), 13,3 (10,1-20,2), 13,3 (20,2-30,3), 6,6 (30,3- t_{fin})	11000	2700	30	210
W11	15	6,6 (0-10,1), 6,6 (10,1-20,2), 20 (20,2-30,3), 6,6 (30,3- t_{fin})	11000	2700	30	210
W12	15	10 (0-8,3), 20 (8,3- 16,6), 20 (16,6-24,9), 10 (24,9- t_{fin})	11000	2851	33,7	22

Tab. 2-8 : Conditions expérimentales étudiées lors de la combustion de copeaux de bois

2.3.4. Mode opératoire

Le déroulement d'une expérience est le suivant :

Le réacteur (partie basse placée sur deux rails en avant du pilote, Fig. 2-9) est tout d'abord chargé avec le combustible étudié. L'enceinte de combustion est un cylindre de 30 cm de haut

et 25 cm de diamètre (cf. Fig. 2-13). En fonction de la masse volumique apparente du combustible à l'étude, ce volume de réacteur représente une masse de solide égale à 3,75 kg (remplissage du réacteur sur une hauteur de 30 cm) ou 3 kg (remplissage du réacteur sur une hauteur de 25 cm) dans le cas des copeaux de bois utilisés et égale à 5 kg dans le cas des OM (remplissage du réacteur sur une hauteur de 30 cm).

La partie inférieure amovible de la chambre de combustion servant à protéger le système des pertes thermiques lorsque le réacteur n'est pas en place, s'abaisse et coulisse sur les rails derrière le pilote.

Le réacteur est alors placé sous la hotte préchauffée à 850°C de la chambre de combustion.

L'air primaire est immédiatement soufflé sous la grille du réacteur supportant la charge. La perte de charge occasionnée lors du passage de l'air primaire à travers la grille est suffisamment importante pour assurer, juste au-dessus de la grille, une répartition uniforme du comburant.

Sous l'effet du rayonnement des parois de la hotte, la charge s'échauffe. Différents processus physico-chimiques vont alors se succéder (séchage, pyrolyse, combustion) et conduire à la réduction du volume de la charge. Cette dernière est, à l'issue de ces processus, réduite à l'état de cendres et de matériaux incombustibles (cf. Fig. 2-13). Les résultats présentés ci-après permettent de mieux comprendre les différents phénomènes ayant lieu lors de la combustion du lit et de la progression du front de combustion au sein de la charge.

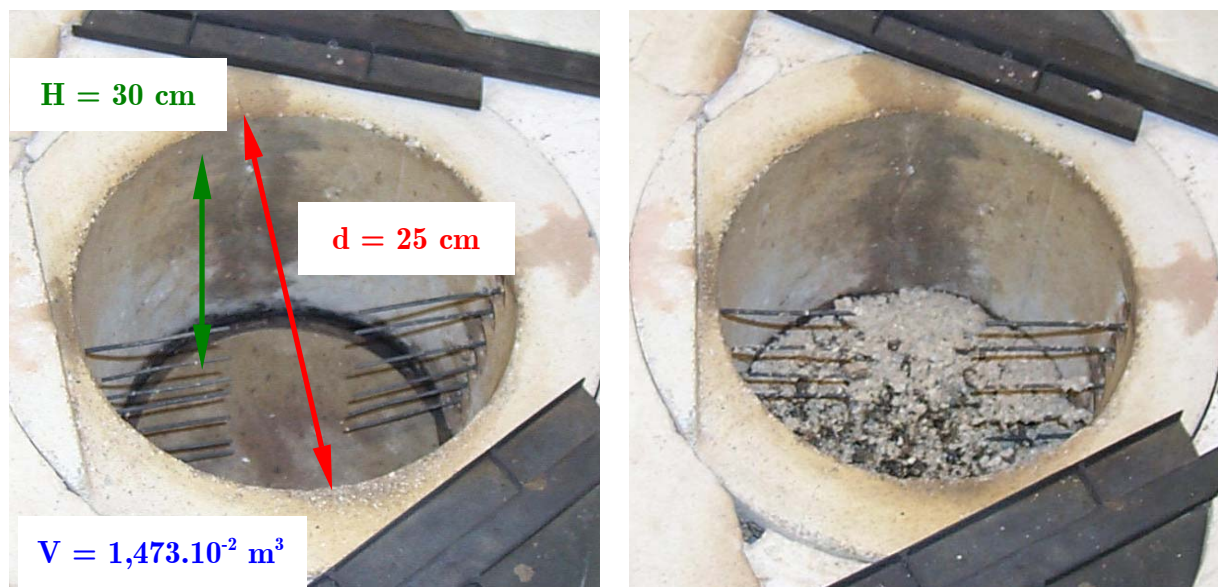


Fig. 2-13 : Photographies du réacteur à lit fixe avant introduction de la charge et après combustion de celle-ci, caractéristiques géométriques du four et position des thermocouples

2.3.5. Analyse des relevés de températures au sein de la charge et des mesures de concentrations gazeuses au-dessus du réacteur à lit fixe

L'analyse des relevés de températures au sein d'une charge et des mesures des concentrations gazeuses en aval de la chambre de combustion (cf. Fig. 2-11, point de mesure situé en amont de l'étage de post-combustion) fournit des données locales qui nous renseignent très finement sur les différents processus de combustion. Le cas de la combustion d'une charge de copeaux de bois ainsi que quatre expériences réalisées avec des OM reconstituées sont ici analysées.

2.3.5.a) Cas de la combustion d'une charge de copeaux de bois

Les figures Fig. 2-14a et b sont à observer en parallèle. Elles correspondent à l'expérience W0. Dans les premiers instants de l'expérience, la charge s'échauffe. Les températures restent constantes et égales à la température ambiante et la concentration en oxygène reste égale à 20,5%. A l'instant $t \cong 230$ s, la partie supérieure de la charge, préalablement séchée et chauffée par rayonnement, se pyrolyse. Le débit de gaz de pyrolyse ainsi que la température des copeaux sont suffisamment élevés pour permettre l'allumage local de la charge. La concentration en oxygène en aval du réacteur chute alors brutalement (cf. Fig. 2-14b). La faible conductivité thermique de la charge permet d'observer une augmentation locale de température de plus de 800°C au niveau du front de combustion alors que la température enregistrée par un thermocouple située à 2,5 cm sous ce front reste égale à la température ambiante : le front de combustion est ainsi, comme son nom l'indique, le siège de très forts gradients de températures et de concentrations. Il s'ensuit une courte période transitoire durant laquelle la combustion semble tarder à se mettre en place, avec une concentration en oxygène qui diminue légèrement. A l'instant $t \cong 600$ s, la teneur en oxygène des fumées devient nulle. Le front de combustion progresse ensuite au sein de la charge provoquant l'élévation successive des températures mesurées par les treize thermocouples. Notons que du fait de l'inhomogénéité du combustible et de l'anisotropie du milieu poreux entraînant l'établissement de chemins préférentiels d'écoulement des gaz, le front de combustion progresse irrégulièrement au sein de la charge. Ainsi, par exemple, les températures relevées par les thermocouples T_2 et T_3 s'élèvent simultanément et le passage du front de combustion à la hauteur du thermocouple T_8 se fait avant son passage au niveau du thermocouple T_7 . Les températures locales oscillent entre 800 et 1000°C avant l'instant $t \cong 1650$ s. A partir de cet instant, on note une élévation des températures qu'il est possible d'attribuer à l'oxydation violente du carbone résiduel formé au cours de l'expérience à laquelle s'ajoute la combustion rapide d'une faible quantité de la charge, située dans le bas du réacteur, séchée par l'air primaire et qui est par conséquent très facilement inflammable. Cette dernière étape de la

combustion est également visible sur la figure Fig. 2-14b, sur laquelle la concentration en imbrûlés gazeux augmente fortement pour atteindre son maximum à $t \cong 1700$ s, et la concentration en CO_2 augmente brutalement en fin d'expérience à $t \cong 1950$ s.

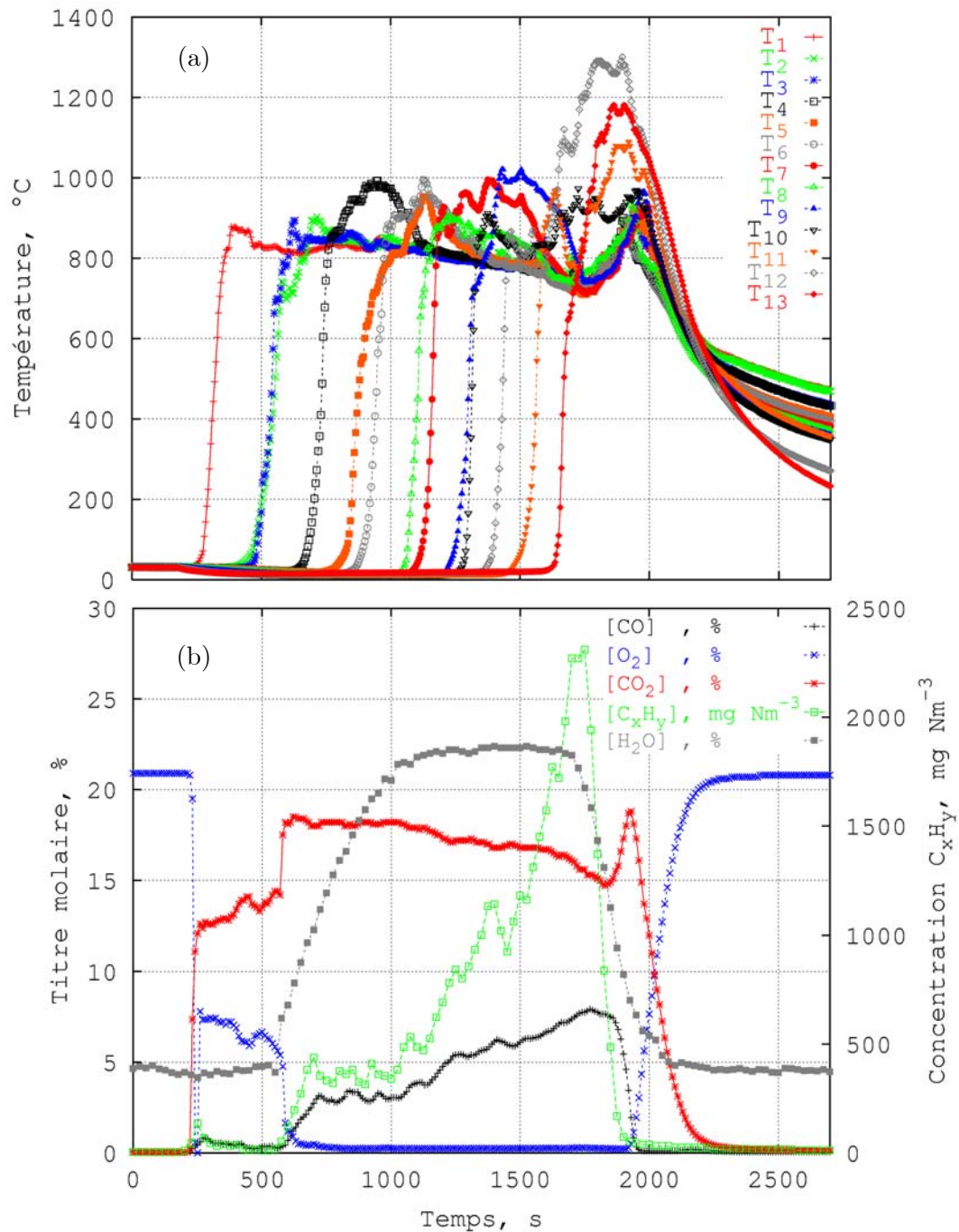


Fig. 2-14a, b : Evolution des températures au sein d'une charge de copeaux de bois (a) et de la composition de la phase gazeuse en aval de la chambre de combustion (b) (expérience W0, cf. Tab. 2-8)

Si l'évolution de la concentration en oxygène est facile à expliquer par sa consommation

totale par les réactions de combustion, celle des autres espèces gazeuses est plus complexe. Les concentrations en imbrûlés gazeux (CO et C_xH_y) augmentent régulièrement en l'absence d'oxygène disponible pour les oxyder en CO_2 et H_2O . Ces imbrûlés sont naturellement issus de la pyrolyse. Il est également possible d'attribuer l'augmentation de la concentration en CO à la gazéification du carbone résiduel par le CO_2 . Cette réaction produit en effet du monoxyde de carbone. La thermodynamique montre que cette réaction peut avoir lieu dans certains domaines de température et de concentrations rencontrés au cours de la combustion et son rôle est loin d'être négligeable. Comme la quantité de carbone formée par la pyrolyse s'accumule au cours de la combustion, cette réaction, malgré sa cinétique lente, a le temps de transformer une partie du carbone résiduel, entraînant ainsi une augmentation de la teneur en CO dans les fumées. Les mêmes conclusions pourraient être formulées pour la réaction de gazéification du carbone résiduel par la vapeur d'eau. Cette réaction produit de l'hydrogène, autre imbrûlé gazeux, non analysé par le dispositif de mesures. En fin d'expérience, les concentrations en CO , CO_2 , C_xH_y tendent vers zéro et le titre en O_2 rejoint logiquement son niveau de départ égal à 20,5 %.

2.3.5.b) Cas de la combustion d'une charge d'OM

2.3.5.b(i) Sans préchauffage de l'air primaire de combustion

Le cas de la combustion d'une charge d'OM est ici analysé (cf. Fig. 2-15a, b). L'expérience OM2 est réalisée avec un débit d'air primaire égal à $14 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$ injecté à température ambiante. Avec un PCI de 8700 kJ kg^{-1} et une teneur massique en eau de 37,4%, ce combustible présente un comportement différent du comportement des copeaux de bois. Le temps total de combustion est de l'ordre de 6000 s, les températures locales mesurées sont globalement plus basses que lors de la combustion de copeaux de bois et la teneur en oxygène ne s'annule que brièvement à $t \cong 4300 \text{ s}$. On remarque également des similitudes avec le cas précédent. En fin d'expérience, les températures atteignent des niveaux nettement supérieurs à ceux mesurés jusqu'à $t \cong 3700 \text{ s}$. La consommation complète de l'oxygène au sein du lit entraîne l'émission de CO et d'imbrûlés gazeux dans les fumées à $t \cong 4300 \text{ s}$.

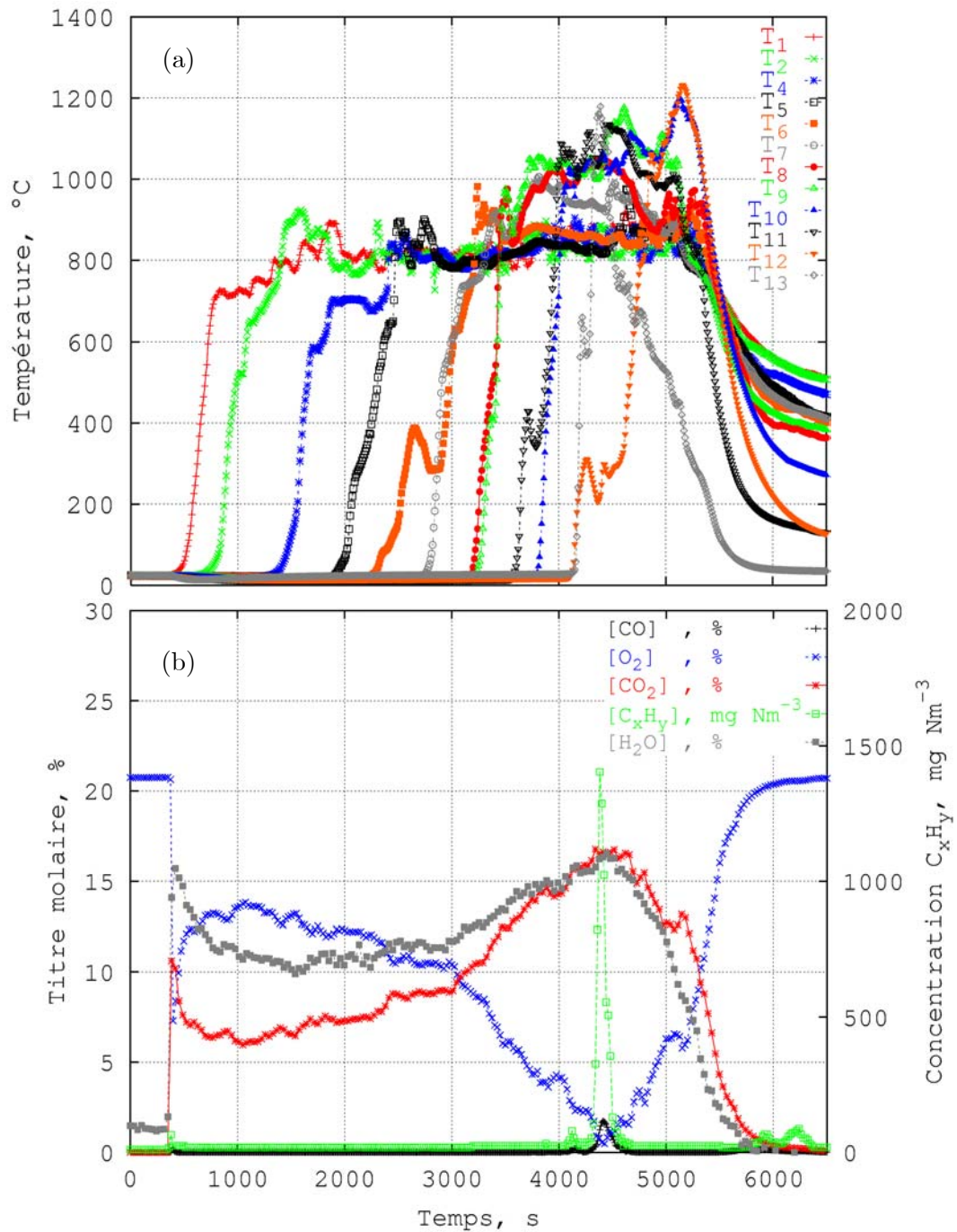


Fig. 2-15a, b : Evolution des températures au sein d'une charge d'OM (a) et de la composition de la phase gazeuse en aval de la chambre de combustion (b), air primaire injecté à température ambiante (expérience OM2, cf. Tab. 2-7)

2.3.5.b(ii) Avec préchauffage de l'air primaire de combustion

Fréquemment employé industriellement, le préchauffage de l'air primaire s'avère être efficace pour aider à la combustion, et ce d'autant plus que la charge est humide. La seule modification différenciant l'expérience OM1 ici analysée de l'expérience OM2, réside dans le

préchauffage de l'air primaire, injecté à 320°C. La comparaison des figures Fig. 2-15a et Fig. 2-16a montre l'influence de ce préchauffage en terme d'accélération de la combustion.

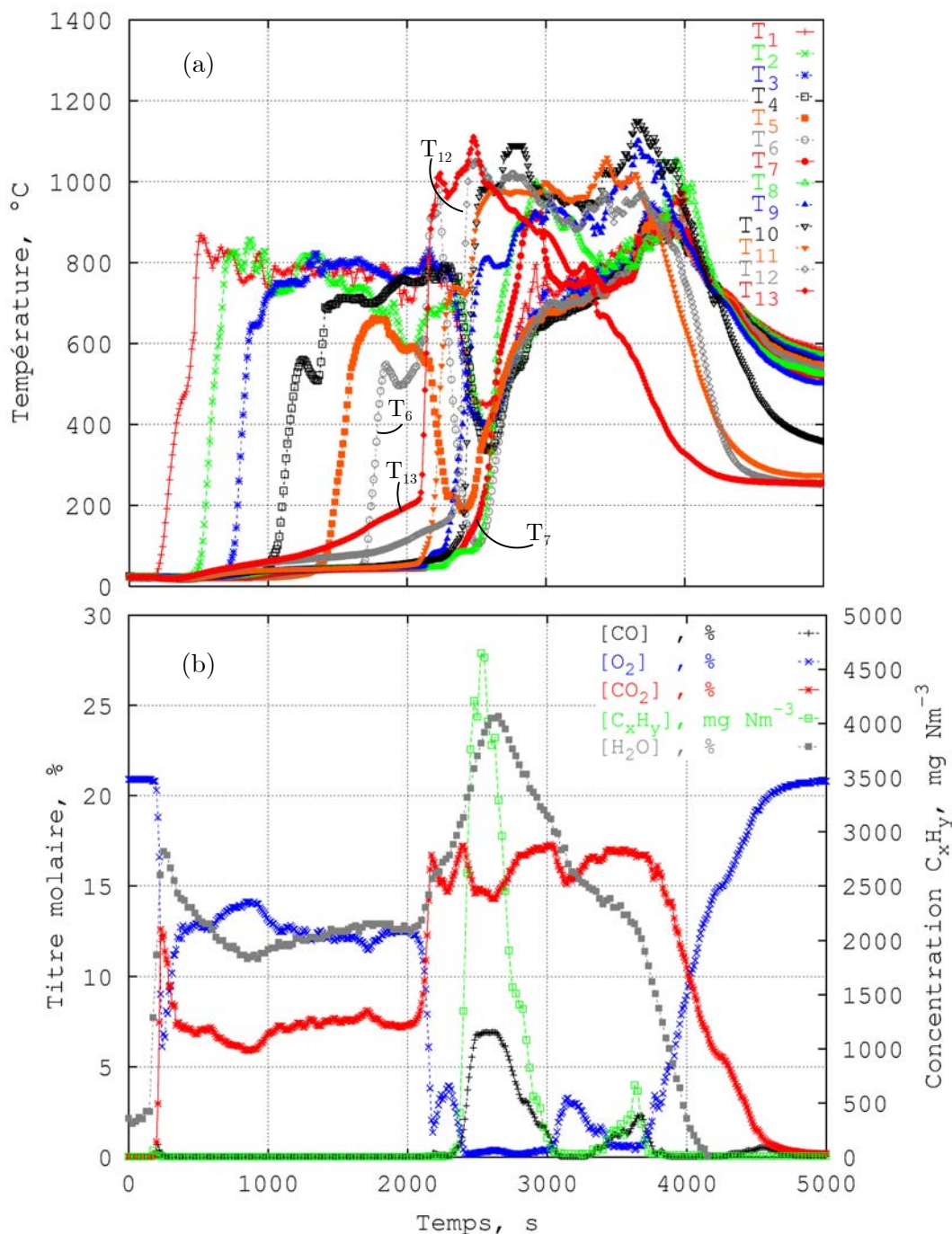


Fig. 2-16a, b : Evolution des températures au sein d'une charge d'OM (a) et de la composition de la phase gazeuse en aval de la chambre de combustion (b), air primaire injecté à 320°C (expérience OM1, cf. Tab. 2-7)

L'effet du préchauffage de l'air primaire n'est pas forcément visible dans les premières minutes de combustion où les situations sont quasiment identiques, que l'air primaire soit préchauffé ou non. Seule la phase gazeuse s'enrichit en vapeur d'eau. Par contre, lorsque le

front de combustion initié à la surface supérieure de la charge et progressant à contre-courant de l'écoulement gazeux rencontre un solide séché par l'air primaire préchauffé, une partie de l'enthalpie jusqu'alors employée au séchage de la charge participe uniquement à son échauffement (puisque l'humidité a disparu) ce qui a pour conséquence d'augmenter la vitesse de progression du front de combustion au sein de la charge et d'accélérer la combustion d'une façon générale.

Si l'on prend comme repère la courbe de relevé de la température du thermocouple T_5 , on s'aperçoit que 2000 secondes sont nécessaires dans l'expérience OM2 pour observer le passage du front de combustion à la cote de ce thermocouple, alors que seulement 1400 secondes sont nécessaires dans les conditions de l'expérience OM1. Jusqu'à l'instant $t = 2100$ s, la concentration en O_2 se stabilise aux alentours de 12-13 % (cf. Fig. 2-16b). A $t = 2100$ s, on observe une brusque augmentation de la température à hauteur de T_{13} , thermocouple situé le plus bas dans le réacteur (cf. Fig. 2-12). Parallèlement, la concentration en oxygène dans le lit chute brutalement. Cette étape correspond à la naissance d'un front de combustion au niveau du pied du réacteur en plus de celui en surface de la charge. Ce front est initié par le chauffage convectif de la charge par l'air primaire préchauffé. Ce deuxième front de combustion progresse de bas en haut du réacteur, à co-courant de l'écoulement gazeux et entraîne l'élévation successive des températures mesurées par les thermocouples T_{13} puis T_{12} , T_{11} , T_{10} , T_9 et enfin T_8 . Le front de combustion ascendant progresse plus rapidement au sein de la charge que le front descendant comme le montre l'élévation rapide (≈ 400 s) des températures relevées par les six thermocouples situés dans la partie basse du réacteur.

2.3.5.b(iii) Avec préchauffage et étagement de l'air primaire de combustion

Industriellement, les OM progressent dans le four sur une grille à travers laquelle est soufflé l'air primaire de combustion. Afin d'optimiser l'apport de comburant, le débit d'air primaire n'est pas uniforme le long de la grille mais dépend de la zone de combustion dans laquelle se situent les OM. Par exemple, à leur arrivée sur la grille, les OM commencent par sécher. Cette étape se fait essentiellement par rayonnement des parois du four sur la surface supérieure de la charge. Dans cette zone (d'une longueur de 1 à 2 mètres), les OM ne brûlent pas, il n'est donc pas nécessaire que l'apport d'oxygène soit important. Ainsi, industriellement, le débit d'air primaire soufflé dans cette zone est souvent minimum. Ce débit est ensuite augmenté pour atteindre un maximum dans la zone de combustion vive, puis est réduit à nouveau en fin de grille car, ni le peu de carbone résiduel restant éventuellement à brûler ni le refroidissement des matériaux inertes, ne nécessitent un apport d'air primaire important.

Pour cette expérience, l'air primaire est soufflé à 320°C à la base du réacteur et son débit suit la répartition donnée dans le tableau Tab. 2-7. Pendant les 35 premières minutes de combustion, ce débit est égal à $12 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$, soit légèrement inférieur à celui utilisé pour

l'expérience OM1. Le front de combustion progresse de ce fait plus lentement au sein de la charge (cf. Fig. 2-16a et Fig. 2-17a).

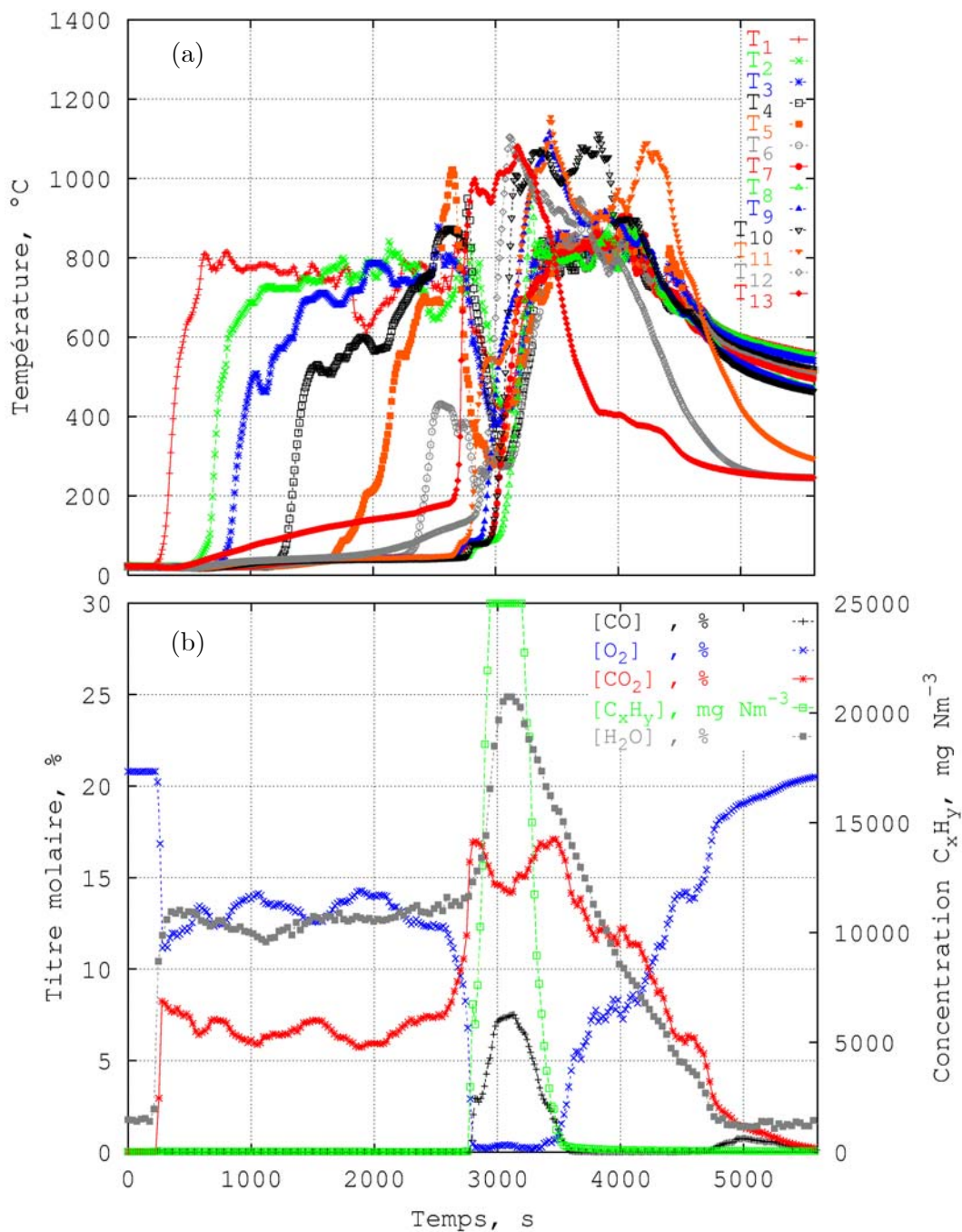


Fig. 2-17a, b : Evolution des températures au sein d'une charge d'OM (a) et de la composition de la phase gazeuse en aval de la chambre de combustion (b), air primaire préchauffé et débit d'air primaire étagé (expérience OM4, cf. Tab. 2-7)

A $t = 2350$ s, le débit est augmenté et passe de $14\ Nm^3\ h^{-1}$ à $16\ Nm^3\ h^{-1}$. Le séchage se fait plus intense dans la partie basse de la charge et à $t = 2700$ s, un deuxième front de

combustion se forme au pied du lit. La température augmente alors brutalement au niveau du thermocouple T_{13} . Ce deuxième front de combustion progresse rapidement dans la charge préalablement séchée et consomme tout l'oxygène disponible (cf. Fig. 2-17b). Cette absence d'oxygène entraîne une augmentation des teneurs en CO et imbrûlés gazeux dans les fumées. Le temps de combustion total de l'expérience OM4 est supérieur à celui de l'expérience OM1, ce qui montre l'inefficacité de l'étagement du débit d'air primaire choisi pour cette expérience et la difficulté d'optimiser l'apport de ce dernier.

2.3.6. Influence des paramètres opératoires

L'analyse des courbes de pertes de masse du combustible solide et des temps totaux de combustion sont des indices globaux pertinents permettant de juger de la qualité de la combustion. Les temps de combustion sont calculés en évaluant la durée qui sépare l'instant à partir duquel la charge est amenée sous la hotte préchauffée de l'instant repéré par le retour de la concentration en O_2 à son niveau de départ, c'est-à-dire à 20,5 % (fin de la combustion). Ces temps sont comparés en considérant tous les autres paramètres égaux par ailleurs.

2.3.6.a) Effet du PCI de la charge

Les expériences W0 et W3 (cf. Tab. 2-8) réalisées toutes deux avec des copeaux de bois permettent de juger de l'effet du PCI de la charge sur la vitesse de combustion. Pour ces deux expériences, seule la quantité de matériaux inertes change, ce qui permet de modifier le PCI. Pour une masse de copeaux de bois donnée, plus la quantité de matériaux inertes est importante, plus le PCI de la charge (humidité + matériaux combustibles + matériaux inertes) est faible à teneur en eau égale. Bien que les masses totales de combustible mises en oeuvre pour ces deux essais soient différentes, nous avons comparé les temps de combustion en les rapportant à la masse de combustible mise en oeuvre pour l'expérience W3.

Le PCI d'un combustible caractérise sa "capacité à brûler", il mesure l'enthalpie moyenne dégagée par la combustion d'une quantité donnée de combustible. On peut donc s'attendre à ce que plus le PCI d'un combustible est élevé, plus le temps nécessaire à la combustion d'une quantité donnée de ce combustible est faible. Ceci est effectivement confirmé par les expériences (cf. Tab. 2-9).

Expérience	PCI (kJ kg^{-1})	Temps de combustion rapporté à la masse de combustible mise en oeuvre pour l'expérience W3 (s)
W0	9200	1890
W3	11000	1760

Tab. 2-9 : Effet du PCI de la charge sur le temps de combustion

2.3.6.b) Effet de l'humidité de la charge

La teneur en eau de la charge a une influence directe sur la combustion. Généralement, plus la quantité d'eau présente dans une quantité donnée totale de combustible est élevée, plus le PCI de ce dernier est faible. Ainsi cette caractéristique est fréquemment résumée par "plus le combustible contient d'eau plus sa combustion est difficile et prend du temps". Le séchage constitue, en effet, un des postes thermiques les plus importants de la combustion de charges humides. Ici, les expériences réalisées sont différentes puisque, comme il a été mentionné précédemment, on étudie l'influence de la teneur en eau du combustible sur le temps de combustion, toutes choses égales par ailleurs et en particulier à PCI constant, égal à 11000 kJ kg^{-1} . En effet, la masse de bois sec est constante et égale à $1,89 \text{ kg}$, la teneur en eau du combustible varie mais sa teneur en matériaux inertes varie également, ce qui permet de conserver une valeur constante du PCI (cf. Tab. 2-8). L'enthalpie moyenne libérée par la combustion est donc la même pour toutes les expériences. L'analyse des courbes de pertes de masse relatives aux expériences W1, W3 et W4 réalisées à débit d'air primaire constant, égal à $15 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$ (cf. Tab. 2-8) montre l'effet de la teneur en eau de la charge sur son comportement combustible. La vitesse de progression du front de combustion au sein de la charge est d'autant plus grande que l'humidité est faible. Le temps d'allumage est d'autant plus important que la teneur en eau du combustible est élevée (cf. Fig. 2-18).

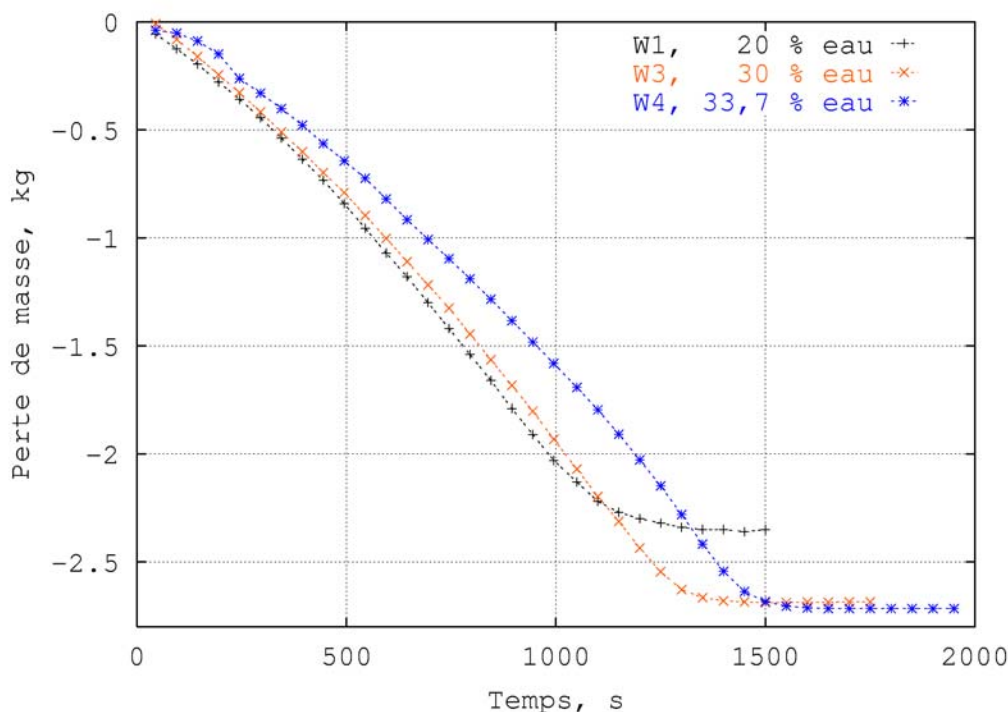


Fig. 2-18 : Evolution de la perte de masse du combustible en fonction de son humidité (conditions des expériences, voir tableau Tab. 2-8)

L'évolution des temps de combustion s'en déduit logiquement : ces temps augmentent avec une augmentation de la teneur en eau du combustible et ceci aussi bien pour les expériences réalisées à débit constant d'air primaire ou en modifiant ce débit sur des plages de temps données afin de reproduire les conditions industrielles comme le montrent les résultats du tableau Tab. 2-10.

Expérience	Humidité (% en masse)	Temps de combustion (s)
$\mathcal{D}_{AP} = 15 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$		
W2	7	1520
W1	20	1540
W3	30	1760
W4	33,7	1960
Répartition équivalente à $\mathcal{D}_{AP} = 15 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$ $\mathcal{D}_{AP}, \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$ entre (t_1-t_2) , min 10(0-8,3), 20(8,3-16,6), 20(16,6-24,9), 10(24,9- t_{fin})		
W8	30	1675
W12	33,7	1815

Tab. 2-10 : Effet de l'humidité de la charge sur le temps de combustion

La seule donnée du PCI d'une charge combustible solide ne suffit donc pas à juger de sa propension à brûler, la connaissance de sa teneur en eau est essentielle. Si l'on considère par exemple les expériences W2 (humidité = 7 % en masse) et W4 (humidité = 33,7 % en masse) on constate que la durée nécessaire à la combustion de la charge dans le cas W4 est environ 30 % supérieure à la durée nécessaire à la combustion de la charge dans le cas W2. Plusieurs raisons peuvent expliquer ces différences de comportement. Premièrement, le temps total de combustion dépend fortement du temps d'allumage, c'est-à-dire le temps nécessaire à la formation d'un front de combustion auto-entretenu. Rappelons ici que l'initiation d'un front de combustion est une étape qui succède, dans le cas du réacteur à lit fixe étudié, au chauffage de la charge par rayonnement des parois de la hotte, à son séchage, à sa pyrolyse lorsque la température est suffisante, puis à son allumage à niveau thermique supérieur. Avant l'instant coïncidant avec l'allumage, le seul apport énergétique correspond donc au rayonnement incident des parois sur la surface supérieure de la charge. Pour une masse donnée de charge, l'énergie apportée avant l'allumage doit être d'autant plus importante que la charge est humide. Cette énergie est essentiellement employée, dans les premiers instants de l'expérience, à sécher le combustible. La température des parois de la hotte étant régulée à 850°C, la puissance rayonnée vers la charge est la même, quelle que soit l'expérience considérée. Ainsi, le temps d'allumage et par conséquent le temps total de combustion est d'autant plus important que la charge est humide. Deuxièmement, l'eau contenue dans le solide est transférée sous forme de vapeur dans la phase gazeuse au cours d'un ensemble

d'étapes consécutives pour certaines, simultanées pour d'autres (échauffement, séchage, pyrolyse, réactions en phase gazeuse, réactions hétérogènes) désignées par le terme générique combustion. Cet enrichissement de la phase gazeuse en vapeur d'eau perturbe à la fois les réactions homogènes en diluant les réactifs gazeux, les réactions hétérogènes pour les mêmes raisons et favorise les réactions hétérogènes endothermiques à cinétiques lentes telles que la réaction de gazéification du carbone par la vapeur d'eau.

2.3.6.c) Effet de la température de l'air primaire

Les expériences OM1 et OM2 (cf. Tab. 2-11) mettent en évidence l'effet d'un préchauffage de l'air primaire. Le temps de combustion diminue avec une augmentation de la température de l'air primaire, celui-ci participant au séchage de la charge dans sa partie inférieure. Les températures locales atteintes au sein du combustible sont, en général, plus importantes qu'elles ne le sont lorsque l'on utilise un air primaire non préchauffé. Lorsque la température de l'air primaire est très élevée (industriellement, cette température avoisine 110°C) un second front de combustion peut être initié au pied de la charge (cas de l'expérience OM1 cf. 2.3.5.b(ii)).

Expérience	Température air primaire (°C)	Temps de combustion pour 5 kg d'OM (s)
OM1	320	4625
OM2	30	5775

Tab. 2-11 : Effet de la température de l'air primaire sur le temps de combustion

2.3.6.d) Effet du débit d'air primaire

L'air primaire apporte l'oxygène nécessaire à la combustion. Plus le débit d'air primaire est élevé, plus l'apport de comburant est important et plus la combustion est vive. La figure Fig. 2-19 montre l'influence du débit d'air primaire sur la vitesse de combustion. En particulier, elle met en évidence l'écart important existant entre les différents temps d'allumage relatifs aux trois expériences W5, W6 et W7.

L'expérience W5, pour laquelle le débit d'air primaire est le plus important (18 Nm³ h⁻¹), est la plus courte des trois expériences précédemment citées bien que le temps d'allumage correspondant soit le plus long. En effet, plus le débit d'air primaire est élevé, plus le refroidissement par convection forcée de la surface supérieure de la charge est prononcé. L'ensemble des processus conduisant à l'allumage (échauffement par rayonnement, séchage, pyrolyse) est donc retardé. Par la suite, l'apport important d'oxygène conduit à accélérer la combustion qui prend fin en un temps inférieur aux deux autres expériences. On note également le caractère "traînant", à la fin de la combustion, de la courbe de perte de masse

relative à l'expérience W6. Cette étape finale de l'expérience, correspond à la combustion du carbone résiduel restant. L'effet d'une variation du débit d'air primaire y est d'autant plus marqué que la vitesse de perte de masse correspond uniquement à l'oxydation du carbone résiduel par l'oxygène et non plus à la somme des processus de séchage, pyrolyse et gazéification du carbone par la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone.

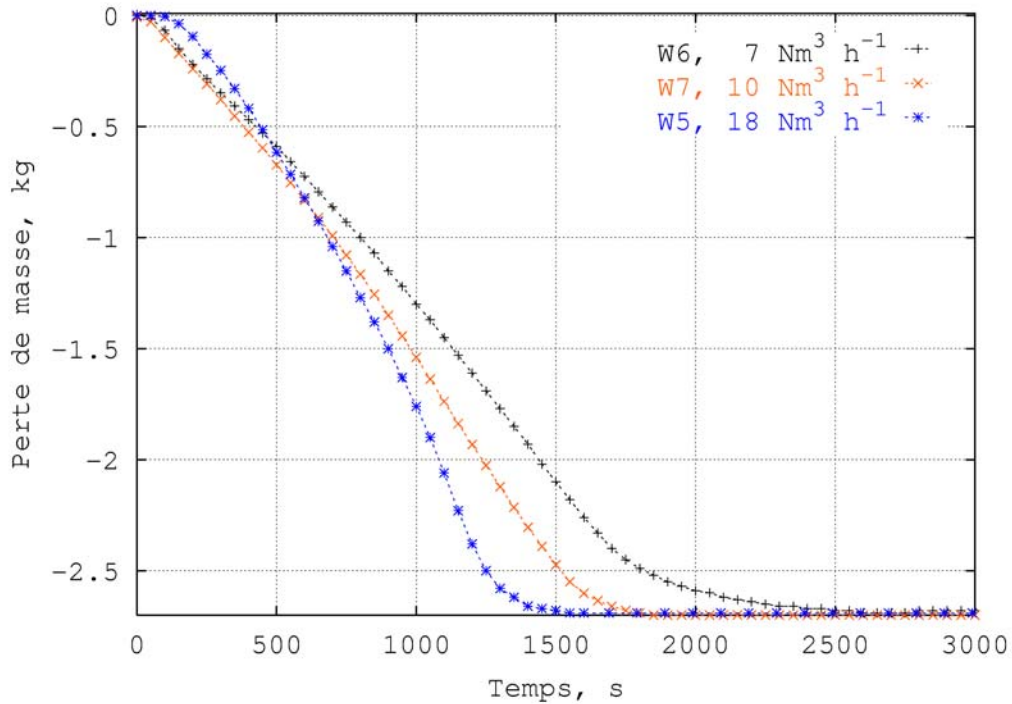


Fig. 2-19 : Evolution de la perte de masse du combustible en fonction du débit d'air primaire de combustion (conditions des expériences voir tableau Tab. 2-8)

Le tableau Tab. 2-12 met en évidence l'effet d'une augmentation du débit d'air primaire, de $7 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$ à $18 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$ qui a pour conséquence de diminuer de moitié le temps de combustion.

Expérience	\mathcal{D}_{AP} ($\text{Nm}^3 \text{ h}^{-1}$)	Temps de combustion (s)
W6	7	3060
W7	10	2400
W3	15	1760
W5	18	1625

Tab. 2-12 : Effet du débit d'air primaire sur le temps de combustion

Ceci ne constitue pas cependant la solution miracle à l'augmentation des tonnages annuels incinérés industriellement et ce, pour deux raisons essentielles. Premièrement, une augmentation du débit d'air primaire a, le plus souvent, pour conséquence directe une

augmentation des températures de combustion pouvant être à l'origine d'une détérioration des fours. Deuxièmement, à l'inverse de l'effet escompté précédemment, il est possible de provoquer l'extinction de la charge lorsque ce débit est trop important. On parle alors d'extinction par convection forcée. L'enthalpie libérée par la combustion est insuffisante pour compenser l'enthalpie emportée par l'écoulement gazeux et la combustion s'arrête.

2.3.6.e) Effet de l'étagement du débit d'air primaire

La figure Fig. 2-20 présente les résultats de quatre expériences de combustion sous la forme de perte de masse de la charge en fonction du temps avec ou sans étagement du débit d'air primaire.

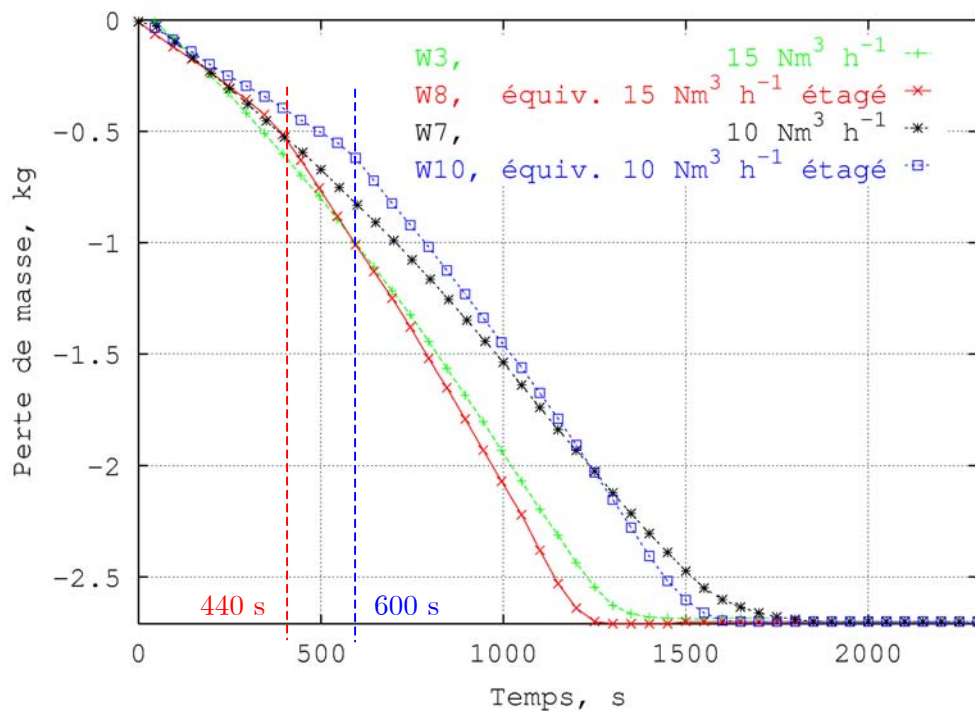


Fig. 2-20 : Effet d'un étagement de l'air primaire de combustion sur la vitesse de combustion (conditions des expériences voir tableau Tab. 2-8)

Il est possible de comparer d'une part les expériences W8 et W3 et d'autre part les expériences W10 et W7. Les deux premières sont réalisées avec un débit d'air primaire soit constant et égal à 15 Nm³ h⁻¹ pour l'expérience W3 soit réparti pour l'expérience W8 (cf. Tab. 2-8) afin de fournir à la charge un volume d'air de combustion équivalent à un débit de 15 Nm³ h⁻¹, soufflé pendant 1760 s (durée qui correspond au temps de combustion relatif à l'expérience W3). Les mêmes remarques peuvent être formulées pour les expériences W10 et W7 avec cette fois, un débit d'air primaire égal à 10 Nm³ h⁻¹ et un temps de combustion égale à environ 2400 s (durée qui correspond au temps de combustion relatif à l'expérience W7). Les expériences, pour lesquelles le débit d'air primaire est réparti au cours du temps afin de

suivre un schéma de répartition industrielle, sont facilement identifiables par les ruptures de pentes visibles, pour l'expérience W8, à $t = 440$ s (instant à partir duquel le débit d'air primaire passe de $10 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$ à $20 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$) et pour l'expérience W10, à $t = 600$ s (instant à partir duquel le débit d'air primaire passe de $6,6 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$ à $13,3 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$). On note l'efficacité d'une répartition du volume total d'air injecté. En effet, dans les deux cas (volume total équivalent à un débit de $10 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$ et $15 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$) les temps totaux de combustion sont plus faibles lorsque le débit d'air primaire suit un schéma de répartition visant à optimiser l'apport d'oxygène au cours de la combustion. On remarque à nouveau l'influence du débit d'air primaire (réparti ou non) sur la vitesse de la combustion. Les temps de combustion relatifs aux expériences W8 et W3 ($\mathcal{D}_{AP} = 15 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$) sont bien inférieurs à ceux des expériences W10 et W7 ($\mathcal{D}_{AP} = 10 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$).

La figure Fig. 2-21 met en évidence l'effet d'une modification de la répartition du débit d'air primaire. Jusqu'à l'instant $t = 600$ s, les courbes relatives aux expériences W10 et W11 sont logiquement confondues puisque les conditions sont strictement les mêmes. A $t = 600$ s, on modifie le débit d'air primaire pour W10, celui-ci passant de $6,6 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$ à $13,3 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$. On observe alors un premier changement de pente. A $t = 1200$ s, le débit d'air primaire passe de $6,6 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$ à $20 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$ pour W11.

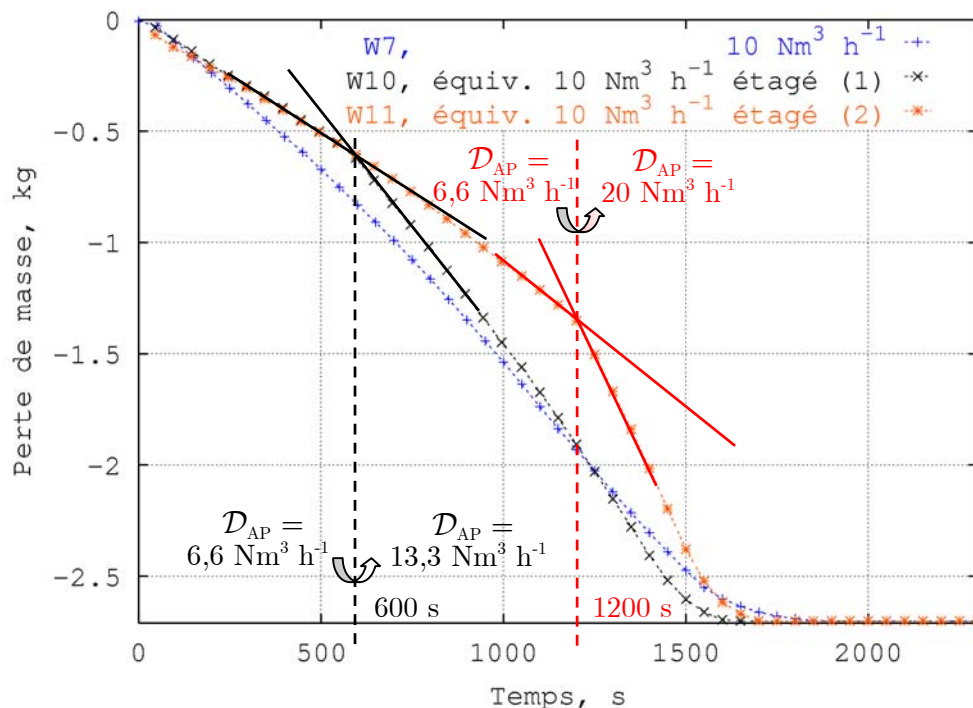


Fig. 2-21 : Effet d'une modification de l'étagement de l'air primaire sur la vitesse de combustion (conditions des expériences voir tableau Tab. 2-8)

Un deuxième changement de pente, plus marqué que le premier, est ainsi visible à cet instant. La comparaison des courbes de pertes de masse permet d'affirmer que la répartition

utilisée pour l'expérience W11 est moins "efficace", en termes de temps de combustion, que celle utilisée pour l'expérience W10. Le processus de combustion est globalement accéléré par un étagement de l'air primaire (par comparaison à la courbe de perte de masse relative à l'expérience W7, cf. Fig. 2-21).

Le tableau Tab. 2-13 rapporte les résultats de quatre expériences réalisées avec des charges similaires (cf. Tab. 2-8) mais pour des volumes d'air soufflé différents mais équivalents à un débit moyen de $15 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$ pour les expériences W8 et W9 et de $10 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$ pour les expériences W10 et W11.

Expérience	\mathcal{D}_{AP} , $\text{Nm}^3 \text{ h}^{-1}$ entre (t_1 - t_2), min	Temps de combustion (s)
Répartition équivalente à un débit de $15 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$		
W8	10(0-7,35), 20(7,35-14,7), 20(14,7-22,05), 10(22,05- t_{fin})	1675
W9	10(0-7,35), 10(7,35-14,7), 30(14,7-22,05), 10(22,05- t_{fin})	1900
Répartition équivalente à un débit de $10 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$		
W10	6,6(0-10,1), 13,3(10,1-20,2), 13,3(20,2-30,3), 6,6(30,3- t_{fin})	2290
W11	6,6(0-10,1), 6,6(10,1-20,2), 20(20,2-30,3), 6,6(30,3- t_{fin})	2200

Tab. 2-13 : Effet de l'étagement de l'air primaire sur le temps de combustion

La comparaison de ces deux groupes d'expériences montre de nouveau l'effet d'une augmentation du débit d'air primaire. Les temps de combustion correspondant aux expériences W8 et W9 sont en effet inférieurs aux temps de combustion des expériences W10 et W11. L'interprétation des différences au sein de chacun des groupes est plus délicate.

Les expériences W8 et W9 montrent qu'une répartition "symétrique" du débit d'air primaire (10/20/20/10 sur des intervalles de temps égaux à 7,35 minutes) semble minimiser le temps de combustion. Lorsque l'étagement du débit est réalisé de façon "asymétrique" (10/10/30/10 sur des intervalles de temps égaux à 7,35 minutes), le temps de combustion s'en trouve augmenté. Ceci peut s'expliquer par le fait que le régime quasi-permanent atteint par l'ensemble des processus physico-chimiques qui constituent la combustion, est perturbé par le caractère fortement transitoire d'une violente augmentation du débit d'air primaire. De plus, l'apport plus important de comburant au niveau du front de combustion entraîne localement une augmentation des températures par rapport à celles atteintes à un débit d'air primaire plus faible. Ceci a pour effet d'accélérer globalement la progression du front de combustion, les puissances dégagées par les réactions exothermiques étant plus importantes. La zone de la charge située immédiatement sous le front de combustion est donc plus rapidement pyrolysée

et l'oxygène apporté par l'air primaire participe essentiellement à la combustion des gaz de pyrolyse. Les concentrations en composés organiques sont donc plus faibles mais en contre partie, cette combustion violente produit du CO et laisse une quantité importante de carbone résiduel. Le temps de combustion se trouve alors augmenté de la durée nécessaire à la combustion de ce résidu carboné. Cette étape est d'autant plus longue qu'elle se déroule en fin d'expérience avec un débit d'air primaire plus faible ($10 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$).

L'écart existant entre les temps de combustion des expériences W10 et W11 est trop faible pour juger de l'efficacité d'une répartition par rapport à l'autre. On peut cependant noter que l'expérience W11 suit le même schéma de répartition du débit d'air primaire que l'expérience W9 mais avec un débit au plus égal à $20 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$. Ce débit est bien plus faible que le débit maximum employé dans l'expérience W9 ($30 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$) et semble moins perturber la combustion.

2.4 - Conclusion

Ce travail expérimental a permis d'approfondir nos connaissances sur la combustion d'une charge en réacteur batch. Les résultats présentés sont issus d'expériences réalisées au laboratoire ITC-TAB dirigé par le professeur H. SEIFERT et situé au centre de recherche de Karlsruhe.

Pour ces expériences, deux types de combustibles ont été mis en oeuvre : des copeaux de bois, d'une part, et des OM reconstituées d'autre part. Nous avons mis en évidence l'influence sur la combustion des caractéristiques de la charge à savoir son humidité, sa teneur en matériaux inertes, son PCI, mais aussi l'influence des conditions opératoires (débit d'air primaire de combustion, étagement du débit d'air primaire, réchauffage de l'air primaire).

Cette étude nous renseigne non seulement sur les températures atteintes pendant la combustion dont nous avons vu qu'elles pouvaient dépasser 1200°C , mais aussi sur les réactions qui ont effectivement lieu au sein de la charge. En particulier, nous avons mis en évidence que les réactions d'oxydation pouvaient consommer la totalité de l'oxygène apporté par l'air primaire de combustion au sein même de la charge. Enfin, ces expériences nous ont donné accès aux évolutions des pertes de masse de combustible en fonction des conditions opératoires et, par leur intermédiaire, aux temps totaux de combustion.

Forts de ces informations, nous avons développé un modèle mathématique visant à simuler le fonctionnement en régime transitoire d'un tel réacteur et dont la validation s'appuie sur les résultats de ces expériences. Ce modèle fait l'objet du chapitre 3 que nous abordons à présent.

Chapitre 3

Modélisation de la combustion d'une charge d'OM en régime transitoire

Comme il a été expliqué au chapitre 1, la démarche pour laquelle nous avons opté pour connaître l'environnement physico-chimique et thermique gouvernant l'évolution des ML au cours de l'incinération, fait appel au développement d'un modèle spécifique de la combustion d'une charge d'OM.

Le but de ce modèle est de rendre compte des principaux phénomènes de transformation de la charge pour accéder aux conditions locales précédemment citées. La description des phénomènes et les hypothèses retenues pour la modélisation sont pour partie issues d'une analyse bibliographique présentée au paragraphe 3.1. Dans sa version en régime transitoire, objet du présent chapitre, le modèle est destiné à représenter la combustion d'une charge d'OM telle que celle observée sur le pilote batch KLEAA et décrite au chapitre 2. La validation de ce modèle repose ainsi sur les expériences menées sur ce pilote. Les équations du modèle et les résultats obtenus sont exposés au paragraphe 3.2. La même modélisation a ensuite été reprise pour développer une deuxième version du programme informatique, destinée à représenter la combustion en régime permanent d'un lit d'OM circulant sur la grille d'une UIOM. Ce dernier point fera l'objet d'une partie du chapitre 4.

3.1 - Phénomènes physico-chimiques et thermiques

intervenant lors de la combustion des ordures ménagères

3.1.1. Processus de dégradation thermique du lit

Les modèles décrivant les différents processus de dégradation thermique des combustibles solides ou plus généralement des systèmes solide-gaz datent de plusieurs années. Le plus utilisé de ces combustibles solides reste le charbon. Il a ainsi bénéficié d'une attention

particulière depuis plusieurs décennies et la littérature est très riche en travaux relatifs tant à sa chimie qu'à sa combustion (cf. par exemple TOMECZEK, 1994 ou GAVALAS, 1982). De nombreux autres combustibles solides subissent des étapes de dégradation thermique similaires à celles de particules de charbon. C'est par exemple le cas de composés tels que la paille, les copeaux de bois, les boues de station d'épuration, utilisés comme combustibles alternatifs au charbon. Les ordures ménagères, dont le comportement nous intéressent tout particulièrement, font partie de cette catégorie.

Au cours de sa progression sur la grille, un grain de déchet, dont le comportement est similaire à celui d'un grain de charbon, sèche, se pyrolyse puis brûle en présence d'oxygène ou est gazéifié par la vapeur d'eau ou le CO_2 , ce qui achève son évolution (cf. Fig. 3-1). Comme il a été mentionné ci-dessus, l'essentiel des modèles et données physico-chimiques de réactions de combustion de particules concerne le charbon ou le carbone. Concernant la biomasse ou les déchets ménagers, on trouve peu d'informations dans la littérature sur les modèles décrivant les réactions homogènes et hétérogènes qui ont lieu à la surface et dans la particule d'OM. Ainsi, dans ce qui suit, les modèles de combustion hétérogène présentés sont des modèles éprouvés, relatifs à des particules de carbone. La forme des expressions des vitesses de pyrolyse est le plus souvent empruntée à l'étude de charbons très volatils. Les constantes de vitesse et les énergies d'activation de l'étape de pyrolyse sont, quant à elles, tirées de la littérature (KUNG et KALELKAR, 1973) dans le cas de la simulation de la combustion de copeaux de bois, ou issues de mesures thermogravimétriques (cf. paragraphe 2.2.2.e)) réalisées au LSG2M, en ce qui concerne les OM.

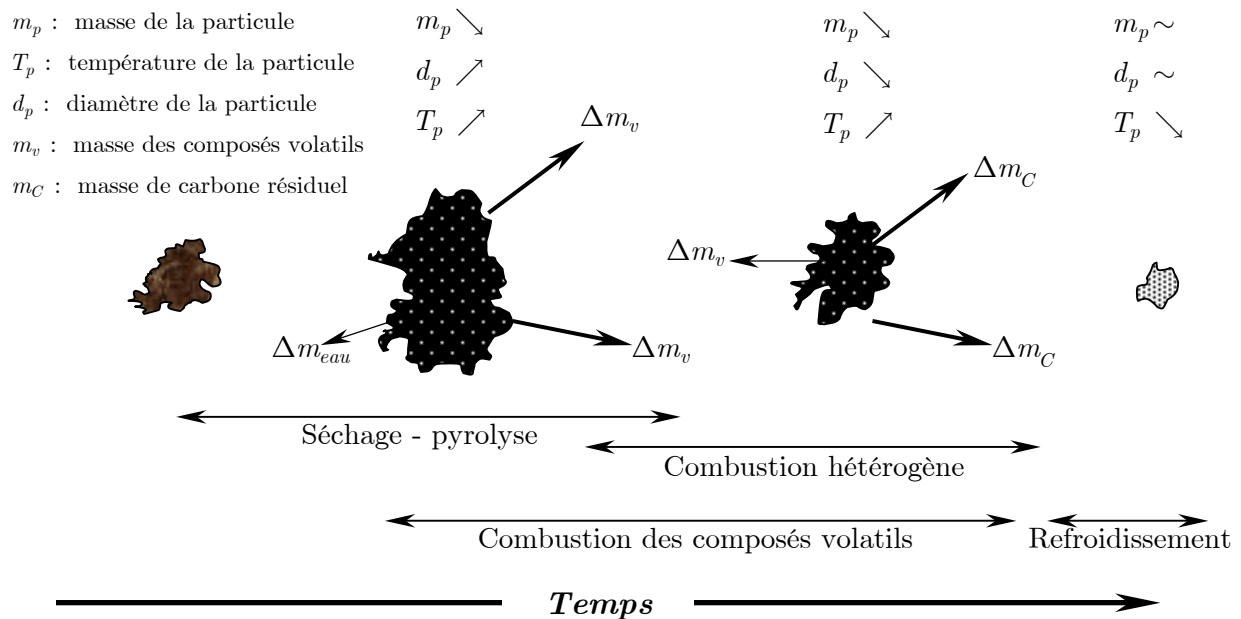


Fig. 3-1 : Représentation schématique de l'évolution d'une particule de charbon au cours de son parcours dans un four (d'après ROSENDAHL, 1998)

3.1.1.a) Séchage

Le séchage d'une particule de déchet fait appel, comme le séchage de tout solide poreux humide, à différents processus de transport de matière et de chaleur couplés. L'eau liquide peut être déplacée par capillarité, par diffusion, par évaporation-condensation (avec vapeur intermédiaire) ; la vapeur d'eau est, quant à elle transportée par diffusion ou sous l'effet d'un gradient de pression totale. Au début du séchage, le transport interne de l'eau est suffisamment rapide pour que le séchage se limite à un processus de vaporisation de l'eau liquide en surface, cinétiquement contrôlé par l'apport de chaleur du gaz et le transfert externe convectif de la vapeur : c'est l'étape dite de séchage à vitesse constante. En dessous d'une humidité dite critique, le séchage se poursuit à vitesse décroissante, contrôlée par la cinétique des différents processus de transport interne de l'eau.

Pour simplifier la description, nous supposons comme SHIN et CHOI, 2000 que le séchage de la charge d'OM a lieu à vitesse constante, et nous écrivons la vitesse de séchage du lit $r_{séch}$ (en kg d'eau par seconde et par m³ de lit) en introduisant un coefficient de transfert de matière gaz-particule k_m .

$$r_{séch} = \frac{k_m a_g M_{H_2O}}{R T_g} (p_{eau,surf} - p_{eau,\infty}) \quad (2.1)$$

a_g : surface spécifique [m² m⁻³ de lit]

k_m : coefficient de transfert de masse [m s⁻¹]

M_{H_2O} : masse molaire de l'eau [kg mol⁻¹]

R : constante des gaz parfaits [J mol⁻¹ K⁻¹]

T_g : température du gaz [K]

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

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

Le coefficient de transfert de masse k_m est calculé à l'aide de la corrélation (WAKAO et KAGUEI, 1982) :

$$Sh = 2 + 1,1 Re^{0,6} Sc^{\frac{1}{3}} \quad (2.2)$$

Sh : nombre de Sherwood, $= \frac{k_m d_p}{D}$

Re : nombre de Reynolds, $= \frac{\rho v d_p}{\mu}$

Sc : nombre de Schmidt, $= \frac{\mu}{\rho D}$

v : vitesse du gaz en fût vide (m s⁻¹)

La concentration en eau à la surface de la particule est supposée être la concentration à

saturation à la température du solide. La pression de vapeur correspondante est calculée par (KEEY, 1978) :

$$\ln(p_{eau}^{sat}) = 25,541 - \frac{5211}{T_s} \quad 284 \leq T_s \leq 441 \text{ K} \quad (2.3)$$

La teneur moyenne en eau des OM s'élève à 35% en masse (entre 25% et 45%) aussi le séchage constitue-t-il un poste thermique important du procédé d'incinération. L'enthalpie de vaporisation de l'eau est calculée en fonction de la température :

$$L_v(T_s) = L_v(373 \text{ K}) + \int_{T_s}^{373 \text{ K}} c_{peau}^{liq} dT - \int_{T_s}^{373 \text{ K}} c_{peau}^{vap} dT \quad (2.4)$$

où T_s correspond à la température du solide.

3.1.1.b) Pyrolyse

Au cours de l'étape de pyrolyse la matière organique est d'abord fragilisée puis, à mesure que la température augmente, décomposée en matières volatiles d'une part, et en un résidu carboné, d'autre part. Durant la pyrolyse, les particules de déchets peuvent, comme les grains de charbon, voir leur taille augmenter et devenir plus poreuses.

Le terme générique de "matières volatiles" recouvre tout un ensemble d'espèces chimiques, comprenant essentiellement deux grandes catégories : des espèces chimiques condensables à température et pression ambiantes et dénommés goudrons, et des gaz légers (H_2 , CO , CO_2 , hydrocarbures légers en C_1 , C_2 , C_3 , C_4). A ces composés s'ajoute de l'eau et quelques autres constituants tels que des benzols, des acides (formique, acétique), des alcools et des espèces azotées tels que NH_3 et HCN . Les goudrons sont à leur tour craqués en gaz combustibles légers à plus haute température. En présence d'oxygène les espèces gazeuses combustibles issues de la pyrolyse et du craquage des goudrons peuvent ensuite (où simultanément à la pyrolyse) brûler. Cette étape de combustion est traitée plus loin (cf. paragraphe 3.1.2.a).

Quant au résidu carboné solide, il peut également s'oxyder (paragraphe 3.1.2.b), mais aussi être gazéifié par la vapeur d'eau ou le dioxyde de carbone (paragraphe 3.1.2.c).

Dans un premier temps, intéressons-nous aux principaux modèles cinétiques de la pyrolyse

3.1.1.b(i) Equation simple de pyrolyse de type Arrhenius

Le modèle de pyrolyse avec une équation unique de type Arrhenius est un des modèles les plus simples. On suppose que le débit de gaz de pyrolyse peut être décrit par une même vitesse pour l'ensemble des composés à l'aide d'un facteur pré-exponentiel et d'une énergie d'activation selon (cf. par exemple TURNS, 1996) :

$$r_{pyro} = k_0 \exp\left(-\frac{E_{pyro}}{RT_s}\right) \rho_{pyro} \quad (2.5)$$

r_{pyro} : vitesse de pyrolyse [$\text{kg s}^{-1} \text{ m}^{-3}$]

k_0 : facteur pré-exponentiel [s^{-1}]

E_{pyro} : énergie d'activation [J mol^{-1}]

R : constante des gaz parfaits [$\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$]

T_s : température du solide [K]

ρ_{pyro} : concentration massique apparente des composés pyrolysables [kg m^{-3} de lit]

En dépit de sa simplicité, cette loi possède les caractéristiques de lois plus complexes. Son inconvénient principal est qu'elle suppose un comportement semblable des différents gaz de pyrolyse émis par le grain de combustible, alors que, chimiquement, les étapes réactionnelles qui mènent à la dévolatilisation de gaz différents n'ont aucune raison d'être en tout point similaires (GUPTA et MÜLLER, 1999). Elles peuvent par exemple être décalées en température comme l'indiquent les expériences de pyrolyse avec analyses gazeuses réalisées par LEBAS, 1995 du charbon de La Houve.

3.1.1.b(ii) Equation de pyrolyse à énergie d'activation distribuée

Le modèle DAE (Distributed Activation Energy, ZACHARIASSEN et ROSENDAHL, 1994), correspond à une extension du modèle précédent. Il introduit une grandeur stochastique dans l'expression de la loi de vitesse sous la forme d'une distribution d'énergies d'activation. Quoique simplificateur, il est souvent utilisé pour rendre compte soit de variations de composition d'un combustible, soit d'un mélange de plusieurs combustibles (YANG et coll., 2002), soit pour un combustible donné, de la différence de comportement des différents gaz émis au cours de la pyrolyse.

$$r_{pyro,i} = k_{0,i} \exp\left(-\frac{\hat{E}_{pyro,i}}{RT_s}\right) \rho_{pyro,i} \quad (2.6)$$

indice i : caractérise le combustible ou le composé volatil considéré

$\hat{E}_{pyro,i}$: énergie d'activation normalement distribuée [J mol^{-1}], d'écart type σ_i de moyenne E_i

3.1.1.b(iii) Modèle à réactions distinctes

Dans le cas où les espèces volatiles ont été clairement identifiées et quantifiées, il est possible de modéliser une pyrolyse comme un ensemble de réactions de dévolatilisation (une réaction par espèce produite) dont les cinétiques suivent des lois d'Arrhenius du type (2.5) :

$$r_{pyro,i} = k_{0,i} \exp\left(-\frac{E_i}{RT_s}\right) \rho_{pyro,i} \quad i = 1 \text{ à } n : \text{ composé volatil} \quad (2.7)$$

LEBAS, 1995 a utilisé ce modèle pour simuler la pyrolyse de charbon de La Houve, chauffé de

8 à 30 K min⁻¹, en considérant 9 espèces volatiles : eau de constitution, goudrons, C₂H₄, C₂H₆, C₂H₂, CO₂, CH₄, CO et H₂.

Cette approche, qui permet de séparer finement la volatilisation de chaque espèce gazeuse, n'est cependant pas applicable aux ordures ménagères, dont les émissions dépendent en premier lieu de la nature des différents composés qu'elles renferment.

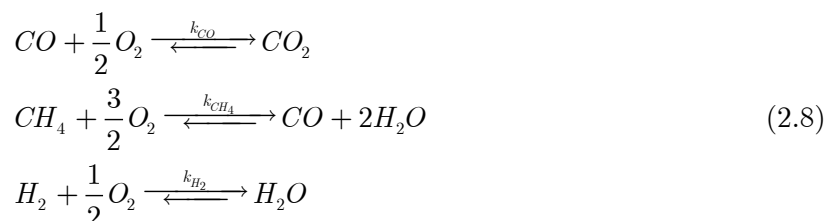
3.1.1.b(iv) Modèle de pyrolyse à deux équations de dévolatilisation

Il s'agit du modèle de GARCIA et coll., 1995b exposé au paragraphe 2.2.2.e). Celui-ci permet de bien rendre compte de la pyrolyse des OM que l'on considère comme globalement composées d'une partie cellulosique et d'une partie non-cellulosique. C'est cette description que nous avons retenue pour simuler la cinétique de pyrolyse dans le modèle de combustion d'une charge d'OM que nous avons développé.

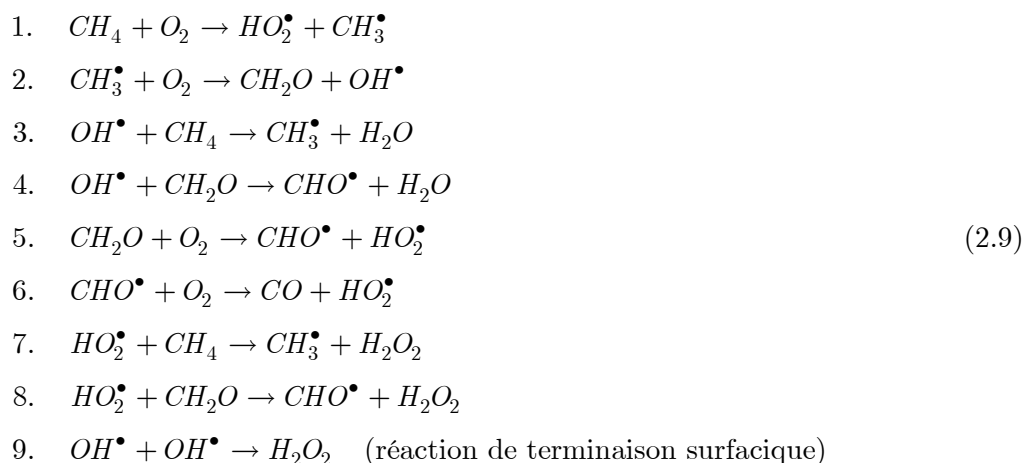
3.1.2. Phénomènes de combustion

3.1.2.a) Combustion des gaz légers issus de la pyrolyse

Les espèces gazeuses combustibles issues de la pyrolyse et du craquage des goudrons, essentiellement H₂, CH₄ et CO peuvent être oxydées par l'oxygène de l'air suivant les réactions :



Ces réactions de combustion en phase gazeuse sont formées d'une succession de réactions radicalaires qui font intervenir un très grand nombre d'intermédiaires réactionnels. Pour l'oxydation du méthane, LAIDLER, 1985, cite le mécanisme suivant :



Ce mécanisme constitue déjà une simplification importante puisque 835 réactions et 42 intermédiaires réactionnels semblent, selon BARBE et coll., 1995, intervenir dans l'oxydation du méthane. Ces mécanismes détaillés ne seront pas modélisés de façon rigoureuse dans notre modèle global de combustion de façon à ce que les temps de calcul restent raisonnables. Une connaissance aussi fine de la chimie de combustion n'est de toute façon pas utile en ce qui concerne ce travail de modélisation. Son intérêt est en outre limité dans le cas des OM du fait de l'incertitude importante liée à la quantification des émissions de gaz de pyrolyse. Simplement, la modélisation retenue de ces réactions fait donc appel à l'utilisation de lois cinétiques reliant directement les vitesses de réactions à la température et aux concentrations des réactifs en présence. De nombreuses lois de vitesse sont proposées par la littérature pour l'oxydation de ces gaz en phase homogène. Les lois cinétiques données dans le tableau Tab. 3-1 ne sont, dans l'absolu, valables que dans le domaine de températures et la gamme de concentrations pour lesquels elles ont été déterminées.

Oxydation du CO			
Référence	Vitesse de réaction, mol m ⁻³ s ⁻¹	k _{0,CO}	E _{CO} , kJ mol ⁻¹
HOWARD et coll., 1973	$k_{CO} c_{CO} c_{O_2}^{0,5} c_{H_2O}^{0,5}$	1,3.10 ⁸	125,5
HOTTEL et coll., 1963	$k_{CO} c_{CO} c_{O_2}^{0,3} c_{H_2O}^{0,5}$	1,9.10 ⁶	66,9
DRYER et GLASSMAN, 1973	$k_{CO} c_{CO} c_{O_2}^{0,25} c_{H_2O}^{0,5}$	1,3.10 ¹⁰	167,4
YETTER et coll., 1986	$k_{CO} c_{CO} c_{O_2}^{0,25} c_{H_2O}^{0,5}$	7,2.10 ¹⁴	288,8
Oxydation du CH₄			
Référence	Vitesse de réaction, mol m ⁻³ s ⁻¹	k _{0,CH₄}	E _{CH₄} , kJ mol ⁻¹
DRYER et GLASSMAN, 1973	$k_{CH_4} c_{CH_4}^{0,7} c_{O_2}^{0,8}$	1,5.10 ⁸	200,8
Oxydation du H₂			
Référence	Vitesse de réaction, mol m ⁻³ s ⁻¹	k _{0,H₂}	E _{H₂} , kJ mol ⁻¹
VAN TIGELLEN, 1968	$k_{H_2} c_{H_2} c_{O_2}$	1,1.10 ¹³	75

Tab. 3-1 : Lois cinétiques de combustion de CO, CH₄ et H₂

3.1.2.b) Combustion du résidu carboné

Les modèles qui suivent sont relatifs à des particules de forme sphérique et considèrent presque tous que la vitesse de réaction est proportionnelle à la surface externe de la particule. Le processus global de combustion peut être décrit de manière exhaustive par le schéma suivant :

- diffusion de l'oxygène dans la couche limite entourant la particule jusqu'à sa surface ;

- diffusion de l'oxygène dans les pores de la particule ;
- réaction chimique de l'oxygène avec le carbone au niveau des surfaces internes et externes de la particule ; cette étape peut elle-même être décomposée en une étape d'adsorption, une étape de réaction chimique proprement dite et une étape de désorption ;
- diffusion des produits de réaction de l'intérieur de la particule vers sa surface ;
- diffusion des produits de réaction dans la couche limite jusqu'à la phase gazeuse entourant la particule ;
- réaction éventuelle des produits gazeux dans la couche limite avec l'oxygène diffusant à la surface de la particule.

3.1.2.b(i) Régime mixte

Parmi les processus précédents, l'étape intrinsèquement la plus lente fixe la vitesse apparente de la réaction et définit le type de régime cinétique. Les plus couramment observés sont le régime diffusionnel externe (vitesse de diffusion de l'oxygène vers la surface de la particule limitante), le régime chimique (loi de vitesse de type Arrhenius), et le régime mixte intermédiaire entre ces deux régimes.

Le régime chimique est décrit par :

$$r_{S,C,chim} = k_C p_{O_2,\infty}^n = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_s}\right) p_{O_2,\infty}^n \quad (2.10)$$

$r_{S,C,chim}$: vitesse de combustion du carbone en régime chimique par unité de surface [kg de C m⁻² s⁻¹]

k_C : constante de vitesse [kg m⁻² s⁻¹ Pa⁻ⁿ]

k_0 : facteur préexponentiel [kg m⁻² s⁻¹ Pa⁻ⁿ]

$p_{O_2,\infty}$: pression partielle d'oxygène dans l'écoulement gazeux [Pa]

n : ordre de la réaction par rapport à l'oxygène

La littérature propose un grand nombre de données cinétiques de combustion correspondant à différents types de charbon (cf. Tab. 3-2).

Combustible	k_0 [kg m ⁻² s ⁻¹ kPa ⁻ⁿ]	E [kJ mol ⁻¹]	n
Anthracite	1,91	79,6	1
Bitume	0,79	67,0	1
Lignite	9,24	67	1
Coke de pétrole	7	82,4	0,5
Coke de pétrole	5,4	65,6	0,5
Charbon	51,2	86,5	0,5
Charbon	28	80,2	0,5

Tab. 3-2 : Données cinétiques de vitesse de combustion du carbone ($C + O_2 \rightarrow CO_2$)
(TOMECEK, 1994)

Le régime diffusionnel externe se traduit par :

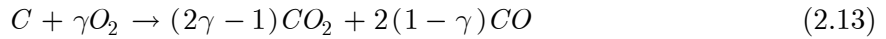
$$r_{S,C,diff} = k_d p_{O_2,\infty} \quad (2.11)$$

où k_d est la conductance de transfert de matière externe [$\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$], donnée par (VAN DER LANS et coll., 2000) :

$$k_d = \frac{D^{\frac{2}{3}} v}{\nu^{\frac{2}{3}} \varepsilon_l} \left[\frac{0,765}{\text{Re}^{0,82}} + \frac{0,365}{\text{Re}^{0,386}} \right] \frac{M_C}{\gamma R T_m} \quad (2.12)$$

M_C : masse molaire du carbone [kg mol^{-1}]

γ : coefficient stoechiométrique de la réaction (2.13)



Si $\gamma = 1$ le produit de réaction est CO_2 , si $\gamma = 0,5$, le produit de réaction est CO .

T_m : Température moyenne entre le solide et le gaz [K]

$$T_m = \frac{T_s + T_g}{2} \text{ [K]}$$

D : coefficient de diffusion de l'oxygène dans la phase gazeuse à pression constante [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]

v : vitesse du gaz en fût vide [m s^{-1}]

ν : viscosité cinématique de la phase gazeuse [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]

ε_l : porosité du lit [-]

Ces lois de vitesse se combinent facilement dans le cas où $n=1$, pour obtenir la loi de vitesse effective en régime mixte (CODA et TOGNOTTI, 2000) :

$$r_{S,C} = \left(\frac{1}{r_{S,C,chim}} + \frac{1}{r_{S,C,diff}} \right)^{-1} \quad (2.14)$$

$r_{S,C}$: vitesse surfacique d'oxydation du carbone [$\text{kg de C m}^{-2} \text{s}^{-1}$]

Dans le cas où les particules forment un lit de grains, la vitesse de combustion par unité de volume de lit s'écrit,

$$r_C = a_g r_{S,C} \quad (2.15)$$

où a_g [$\text{m}^2 \text{m}^{-3}$ de lit] est l'aire spécifique de la surface réactionnelle. Avant toute évolution géométrique des particules on a $a_g = \frac{6(1 - \varepsilon_l)}{d_p^0}$ où d_p^0 représente le diamètre initial moyen des particules supposées sphériques.

3.1.2.b(ii) Modèle d'Essenhigh

Basé sur des expériences réalisées par Tu (1934), ce modèle fait intervenir trois phénomènes potentiellement limitants : le transfert externe, l'adsorption des réactifs, la désorption des

produits de réaction. Les étapes d'adsorption et désorption correspondent au régime chimique vu précédemment, explicité de façon plus précise. La vitesse apparente de combustion des grains est ainsi représentée par la somme de trois résistances en série (LEBAS, 1995) :

$$r_{V_{g,C}}^* = \left(\frac{1}{r_a^*} + \frac{1}{r_d^*} + \frac{1}{r_{te}^*} \right)^{-1} \quad (2.16)$$

$r_{V_{g,C}}^*$: vitesse de combustion du carbone par unité de volume de grain [$\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-3}$ de grain]

r_a^* : vitesse d'adsorption (cinétique d'ordre 1) : $r_a = k_{0a} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) p_{O_2}$

r_d^* : vitesse de désorption (cinétique d'ordre 0) : $r_d = k_{0d} \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right)$

r_{te}^* : vitesse apparente en régime de transfert externe : $r_{te} = \frac{6k_{te}}{d_p} c_{O_2}$

Le coefficient de transfert externe k_{te} utilisé par LEBAS, 1995 est calculé à partir de la corrélation de HAYHURST, 2000.

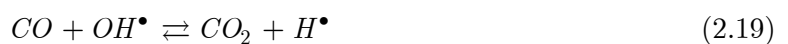
D'autres modèles tels que le modèle de Gibb (cité par ROSENDAHL, 1998) prennent en compte la diffusion des réactifs et des produits dans les pores du solide pour exprimer la vitesse de conversion du carbone. La vitesse de combustion est fonction de la vitesse de diffusion de l'oxygène vers la surface de la particule, de la vitesse de réaction en régime chimique et du transport interne diffusionnel.

3.1.2.b(iii) Produits de combustion du résidu carboné

Le mécanisme de combustion du carbone selon lequel seul CO_2 est produit, est trop simplifié. Parce que la mesure puis l'identification du ou des produits de réaction du carbone avec l'oxygène n'est pas une tâche facile, la question "Le carbone brûle-t-il en présence d'oxygène pour donner le produit intermédiaire CO ou directement CO_2 ?", a intéressé les chercheurs pendant plusieurs décennies (TOMECEK, 1994) et des études sont encore menées à l'heure actuelle (HAYHURST et PARMAR, 1998). Si l'on considère que ces deux espèces sont formées au cours de la réaction, on peut considérer deux réactions hétérogènes distinctes :



La difficulté apparaît lorsque l'on cherche à savoir s'il existe un intermédiaire réactionnel. Si tel est le cas pour CO, il s'oxyde très rapidement en phase gazeuse pour donner CO_2 , au cours des étapes :



Au-dessus de 1370 K, ces dernières réactions sont à l'équilibre. CO et CO₂ peuvent alors être inter convertis très rapidement. Cependant, tous les auteurs s'accordent pour dire que le rapport c_{CO} / c_{CO_2} des gaz produits à la surface de la particule augmente avec la température. La loi d'ARTHUR, 1951, fournit, pour des températures comprises entre 730 et 1170 K, une expression de ce rapport :

$$\frac{c_{CO}}{c_{CO_2}} = 2500 \exp\left(-\frac{6250}{T_s}\right) \quad (2.21)$$

Selon la nature du carbone, la forme de cette équation ainsi que ses coefficients peuvent être modifiés (cf. HAYHURST et PARMAR, 1998 et Tab. 3-3). Pour des températures supérieures à 1200 K, ce rapport est parfois pris égal à 12 (TOMEKZEK, 1994).

Référence	Type de carbone	Domaine de validité [K]	% de O ₂ (vol.)	$\frac{c_{CO}}{c_{CO_2}}$
ROSSBERG, 1956	Graphite	730-1170	5-25	$2510 \exp\left(-\frac{6240}{T_s}\right)$
WALKER et coll., 1959	Electrode en carbone	790-1690	5-25	$1870 \exp\left(-\frac{7200}{T_s}\right)$
PRINS, 1987	Graphite	985-1110	20	0,17 – 0,5
MITCHELL et coll. ,1990	Charbon	1500-1800	6-12	$8,5 \cdot 10^9 \exp\left(-\frac{33200}{T_s}\right)$
Du et coll. (1991)	Particules de suie	670-890	5-100	$120 \exp\left(-\frac{3200}{T_s}\right)$
Linjewille et coll. (1995)	Coke de pétrole	850-970	21	$1340 \exp\left(-\frac{7640}{T_s}\right)$
		970-1220	21	$0,00472 \exp\left(-\frac{4540}{T_s}\right)$
		1220-1650	21	$12,4 \exp\left(-\frac{5060}{T_s}\right)$

Tab. 3-3 : Mesures expérimentales de l'évolution des rapports c_{CO} / c_{CO_2} lors de la combustion de carbone de différentes natures

Ajoutons que les impuretés présentes dans les charbons jouent le rôle de catalyseur et favorisent globalement la formation de CO₂.

Si l'on suppose connu le rapport $f = \frac{c_{CO}}{c_{CO_2}}$ obtenu par exemple à partir de la loi d'Arthur, il est possible de calculer le paramètre γ de l'équation (2.13) que l'on peut considérer comme l'équation globale de l'oxydation du carbone en CO et CO₂ :

$$\gamma = \frac{2 + f}{2(1 + f)} \quad (2.22)$$

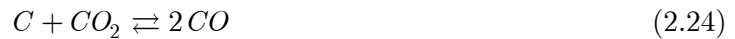
Les enthalpies des réactions hétérogènes (2.17) et (2.18) sont respectivement égales à $-110,1$ et $-393,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ à 298 K . On prendra comme enthalpie moyenne de la réaction globale (2.13) :

$$\Delta_r h_{comb}^{*,C} = (2\gamma - 1)\Delta_f h^{*,CO_{2(g)}} + (2 - 2\gamma)\Delta_f h^{*,CO(g)} - \gamma\Delta_f h^{*,O_{2(g)}} - \Delta_f h^{*,C(s)}$$

où les enthalpies de formation des réactifs et des produits sont calculées à la température du solide.

3.1.2.c) Gazéification du résidu carboné

Les réactions de la vapeur d'eau et du dioxyde de carbone avec le carbone résiduel influent de façon importante sur la combustion et en particulier dans les zones où l'oxygène fait défaut. Ces deux réactions s'écrivent :



Selon LAURENDEAU, 1978, la réaction de gazéification du carbone résiduel à proprement parler (équation (2.23)) est trois fois plus rapide que la réaction de Boudouard (équation (2.24)). Une troisième réaction, celle de méthanation, $C + 2H_2 \rightarrow CH_4$, a peu de chance de se produire puisque, toujours selon LAURENDEAU, 1978, elle est 300 fois moins rapide que la réaction de Boudouard.

La thermodynamique ne prévoit pas que ces réactions aient lieu dans tous les domaines de températures et de concentrations rencontrées au cours de la combustion. Aussi, il est nécessaire d'en évaluer les enthalpies libres correspondantes :

$$\begin{aligned} \Delta_r g_{gaz,CO_2}^*(T_s, x_i) &= \Delta_r g_{gaz,CO_2}^{*,0}(T_s) + RT_s \ln(\Pi_{gaz,CO_2}) \\ \Delta_r g_{gaz,H_2O}^*(T_s, x_i) &= \Delta_r g_{gaz,H_2O}^{*,0}(T_s) + RT_s \ln(\Pi_{gaz,H_2O}) \end{aligned} \quad (2.25)$$

avec,

$$\Pi_{gaz,CO_2} = \frac{x_{CO}^2 p}{x_{CO_2} p^0} \quad \text{et} \quad \Pi_{gaz,H_2O} = \frac{x_{CO} x_{H_2} p}{x_{H_2O} p^0} \quad (2.26)$$

Les tables de données thermodynamiques THERMODYNAMICS donnent des expressions des enthalpies libres standard des réactions (en J mol^{-1}) :

$$\begin{aligned} \Delta_r g_{gaz,CO_2}^{*,0}(T) &= 4,8 \cdot 10^{-4} T^2 - 141,62T + 134,4 \cdot 10^3 \\ \Delta_r g_{gaz,H_2O}^{*,0}(T) &= 5,5 \cdot 10^{-4} T^2 - 143,69T + 135,1 \cdot 10^3 \end{aligned} \quad (2.27)$$

Dans les zones de combustion où les concentrations en vapeur d'eau et en dioxyde de carbone

sont importantes et où les températures sont élevées, le calcul montre que les enthalpies libres de ces réactions sont négatives. Elles peuvent donc avoir lieu, en particulier, au-dessus du front de combustion où ces conditions sont réunies, entraînant la formation de H_2 et de CO . Cette région étant également caractérisée par l'absence d'oxygène disponible, celui-ci étant consommé au niveau du front de combustion, les produits gazeux H_2 et CO sont émis à la surface du lit sans être oxydés en CO_2 et H_2O .

Les lois de vitesse de ces réactions (en kg de C $m^{-2} s^{-1}$), en tenant compte de l'écoulement de STEFAN (cf. paragraphe 3.1.2.d), prennent la forme suivante :

$$\begin{aligned} r_{S,C}^{',gaz,CO_2} &= \left(\frac{\exp(b_{CO_2})}{r_{S,C,chim}^{',gaz,CO_2}} + \frac{\exp(b_{CO_2}) - 1}{b_{CO_2} r_{S,C,diff}^{',gaz,CO_2}} \right)^{-1} \\ r_{S,C}^{',gaz,H_2O} &= \left(\frac{\exp(b_{H_2O})}{r_{S,C,chim}^{',gaz,H_2O}} + \frac{\exp(b_{H_2O}) - 1}{b_{H_2O} r_{S,C,diff}^{',gaz,H_2O}} \right)^{-1} \end{aligned} \quad (2.28)$$

où b_i est un coefficient adimensionnel relatif à l'écoulement de STEFAN (cf. équation (2.32)).

Les vitesses des réactions en régime chimiques s'écrivent (CHELLIAH et coll., 1996) :

$$\begin{aligned} r_{S,C,chim}^{',gaz,CO_2} &= 28,3 \cdot 10^2 \exp\left(-\frac{284,6 \cdot 10^3}{RT_s}\right) \left(p_{CO_2}^{0,5} - (p_{CO_2}^{eq})^{0,5} \right) \\ r_{S,C,chim}^{',gaz,H_2O} &= 1,5 \cdot 10^3 \exp\left(-\frac{287,5 \cdot 10^3}{RT_s}\right) \left(p_{H_2O}^{0,5} - (p_{H_2O}^{eq})^{0,5} \right) \end{aligned} \quad (2.29)$$

Les valeurs des constantes cinétiques ont été obtenues à partir d'expériences réalisées sur des particules non-poreuses de carbone de diamètre moyen égal à $5 \mu m$ et pour des températures comprises entre 800 et 2000 K.

Le régime de diffusion externe est représenté par les équations :

$$\begin{aligned} r_{S,C,diff}^{',gaz,CO_2} &= \frac{k_{m,CO_2} M_C (p_{CO_2} - p_{CO_2}^{eq})}{RT_m} \\ r_{S,C,diff}^{',gaz,H_2O} &= \frac{k_{m,H_2O} M_C (p_{H_2O} - p_{H_2O}^{eq})}{RT_m} \end{aligned} \quad (2.30)$$

où les coefficients de transfert de matière k_{m,CO_2} et k_{m,H_2O} sont calculés à partir de l'équation (2.2). Les pressions partielles à l'équilibre ($\Delta_r G(T_s, x_i) = 0$) en vapeur d'eau $p_{H_2O}^{eq}$ et en dioxyde de carbone $p_{CO_2}^{eq}$ sont calculées à partir des équations (2.25) et (2.27).

3.1.2.d) Ecoulement de Stefan

L'écoulement de Stefan est associé à l'écoulement de l'eau au voisinage de la glace immergée. Il se définit comme étant un deuxième flux, émis par la surface du solide et pénétrant le premier à angle droit. La situation est exactement la même dans le cas de la combustion

d'une particule, lorsque la vapeur d'eau, les gaz de pyrolyse ou les produits d'oxydation du carbone quittent la particule et entrent dans l'écoulement gazeux principal (cf. Fig. 3-2). Cet écoulement secondaire perturbe l'écoulement primaire des gaz au voisinage de la particule et gêne en particulier le transfert des réactifs gazeux à la surface de cette dernière.

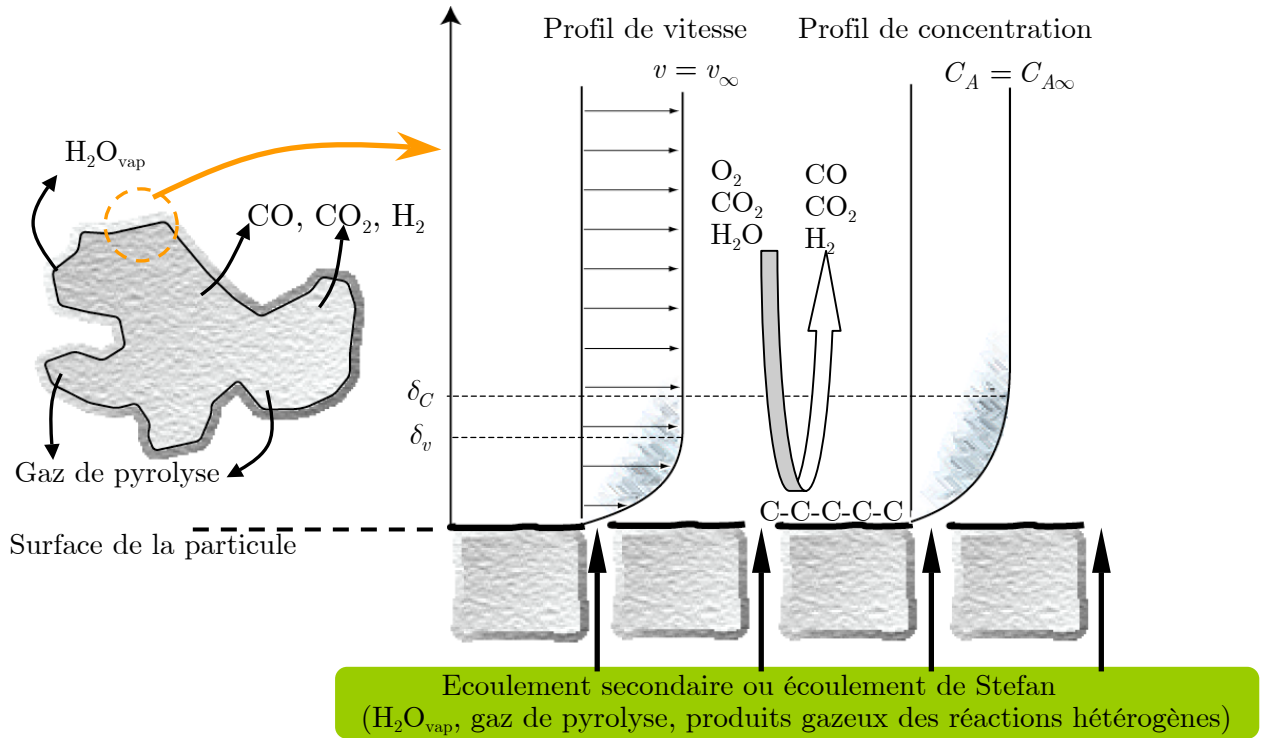
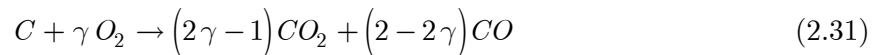


Fig. 3-2 : Représentation schématique d'un écoulement de Stefan. L'écoulement secondaire, perpendiculaire à la surface du solide, influence l'écoulement primaire à la traversée de cette surface (d'après ROSENDAHL, 1998)

A partir de la théorie du film développée par BIRD et coll., 1962, pour représenter les écoulements caractérisés par des vitesses de transfert de chaleur et de matières élevées, il est possible d'incorporer l'écoulement de Stefan pour une particule en combustion dans la formulation de la loi de vitesse relative à l'oxydation ou à la gazéification du carbone résiduel.

Considérons par exemple le cas de l'oxydation du carbone résiduel par l'oxygène :



Le calcul explicité à l'annexe A aboutit à l'expression suivante pour la vitesse d'oxydation :

$$\frac{1}{S} \frac{dm_C}{dt} = r'_{S,C} = \left[\frac{\exp(b_{O_2})}{r_{S,C,chim}} + \frac{\exp(b_{O_2}) - 1}{b_{O_2} r_{S,C,diff}} \right]^{-1} \quad (2.32)$$

$$\text{avec } b_{O_2} = \frac{N_{vol,R} d_p}{2 D_{O_2-mél} c_t}, r_{S,C,chim} = \frac{k_\chi c_t M_C x_{O_2,\infty}}{\gamma}, r_{S,C,diff} = \frac{k_g M_C x_{O_2,\infty}}{\gamma}$$

L'équation (2.32) correspond à l'équation (2.14) de consommation du carbone résiduel par l'oxygène en régime mixte à laquelle est ajouté l'effet de l'écoulement de STEFAN par l'intermédiaire du paramètre adimensionnel b . Ce paramètre est équivalent à un nombre de Péclet pour le transfert de matière. La densité de flux molaire des composés volatils $N_{vol,R}$ est égale à la somme des densités de flux molaire $N_{séch,R} + N_{pyro,R} + N_{rh,R}$ correspondant respectivement au séchage, à la pyrolyse et aux réactions hétérogènes. Plus l'émission de gaz à la surface de la particule est importante, plus b est grand et la vitesse de consommation du carbone est petite, le transfert de l'oxygène étant freiné par l'écoulement secondaire. Cet effet est applicable à toute réaction hétérogène de consommation du carbone résiduel et l'est donc également à sa gazéification par la vapeur d'eau et le CO_2 .

3.1.3. Représentation de l'évolution des particules

3.1.3.a) Evolution du diamètre des particules de combustible

3.1.3.a(i) Gonflement

Au cours de la pyrolyse du charbon, certains grains gonflent jusqu'à une taille deux fois plus importante que leur taille originale. Il est possible d'étendre ce phénomène à des particules de biomasse ou aux OM en introduisant un indice de gonflement caractéristique du combustible solide considéré. L'évolution du diamètre des particules est alors donné par ROSENDAHL, 1998 :

$$d_p = d_{p,0} \left[1 + (\zeta - 1) \frac{m_{pyro,0} - m_{pyro}}{m_{pyro,0}} \right] \quad (2.33)$$

ζ : indice de gonflement de la particule [-]

$m_{pyro}, m_{pyro,0}$: masse de la partie pyrolysable de la particule à l'instant t (resp. à $t=0$) [kg]

$d_p, d_{p,0}$: diamètre de la particule à l'instant t (resp. à $t=0$) [m]

3.1.3.a(ii) Modèle à cœur rétrécissant étendu

Le modèle de combustion à cœur rétrécissant est un des deux modèles communément employés pour représenter la combustion d'une particule (cf. par exemple LEVENSPIEL, 1979), le second étant le modèle de conversion uniforme (ou modèle UCM : Uniform Conversion Model) qui n'est applicable, en toute rigueur, qu'à des températures modérées. Le modèle UCM suppose que l'oxygène et le carbone réagissent de façon uniforme dans la particule et considère que la réaction chimique est l'étape déterminant la vitesse. Ainsi, la particule brûle de façon homogène. Contrairement à sa composition, son diamètre ne varie pas au cours du temps. Au final, on obtient une particule de taille égale à la particule initiale mais

uniquement composée de cendres.

D'autres modèles, comme le modèle des grains (ou GPM : Grainy Pellet Model) ou les modèles avec évolution de la porosité, souvent employés dans le cas des réactions gaz-solide, le sont moins dans le domaine de la combustion.

Dans la plupart des fours, les températures sont suffisamment élevées pour que la réaction chimique ne soit pas l'étape limitant la vitesse de réaction, qui est alors plutôt contrôlée par la diffusion de l'oxygène ou tout autre réactif vers la surface de la particule. Ainsi, la réaction carbone-oxygène a lieu à la surface de la particule, avec une cinétique contrôlée par la diffusion de l'oxygène vers la particule dont le diamètre diminue à mesure que le carbone brûle. *In fine*, il ne reste que des cendres et la réaction s'arrête.

Le diamètre instantané de la particule est relié à son diamètre initial par :

$$\frac{d_p}{d_{p,0}} = \left(\frac{V_p}{V_{p,0}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.34)$$

V_p : volume de la particule [m³]

$V_{p,0}$: volume initial de la particule [m³]

Si l'on suppose que la masse volumique de la particule ne varie pas au cours de la combustion du carbone, il est possible d'exprimer la relation (2.34) en fonction des fractions massiques et, en y incluant l'équation (2.33), on obtient la forme finale de l'équation exprimant l'évolution du diamètre d'une particule en fonction des fractions massiques des différentes parties solides qui la composent (partie pyrolysable, carbone résiduel et cendres) (ROSENDAHL, 1998) :

$$d_p = d_{p0} \left[1 + (\zeta - 1) \frac{m_{pyro,0} - m_v}{m_{pyro,0}} \right] \left(\frac{m_{cendres} + m_C}{m_{cendres} + m_{C,0}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.35)$$

$m_{cendres}$: masse de cendres contenue dans le combustible [kg]

$m_C, m_{C,0}$: masse instantée (resp. à t=0) de carbone dans la particule de combustible [kg]

$m_{pyro}, m_{pyro,0}$: masse instantée (resp. à t=0) de matériaux pyrolysables dans la particule [kg]

3.1.3.b) Correction de surface réactive

Au fur et à mesure de la combustion du carbone, le solide voit sa composition chimique évoluer. La fraction massique des cendres devient plus importante, laissant de ce fait des parties de solide non-réactives. Ceci entraîne un ralentissement de la vitesse apparente de réaction d'oxydation du carbone. Il est possible d'introduire le paramètre adimensionnel suivant tenant compte de ce phénomène (ROSENDAHL, 1998) :

$$\Omega_{act} = \frac{m_C}{m_C + m_{cendres}} \quad (2.36)$$

Les vitesses ou les constantes de vitesse des réactions chimiques sont alors multipliées par Ω_{act} ,

$$\begin{aligned} r_{S,C,chim}^{\circ} &= r_{S,C,chim} \Omega_{act} \\ r_{S,C,chim}^{\circ gaz,CO_2} &= r_{S,C,chim}^{gaz,CO_2} \Omega_{act} \\ r_{S,C,chim}^{\circ gaz,H_2O} &= r_{S,C,chim}^{gaz,H_2O} \Omega_{act} \end{aligned} \quad (2.37)$$

pour donner les formes finales des lois de vitesse de combustion du résidu carboné.

3.1.3.c) Représentation mathématique de l'évolution de la masse volumique d'une particule au cours de la combustion

Comme il a été mentionné, l'équation (2.35) n'est valable que si l'on considère que la masse volumique de la particule reste constante durant l'étape de combustion du carbone résiduel. Si l'on veut prendre en compte l'évolution de la masse volumique de la particule avec l'évolution de sa composition (les masses volumiques des constituants eau, matière organique, carbone résiduel, matériaux inertes et cendres sont très différentes), il est nécessaire de procéder d'une autre façon. Si l'on note w_{H_2O}, w_{comb}, w_I les titres massiques en eau, en matériaux combustibles (supposés sans cendres), en matériaux inertes (dont les cendres) de la particule et $\rho_{H_2O}, \rho_{comb}, \rho_I$ les masses volumiques correspondantes alors la masse volumique ρ_p de la particule est égale à :

$$\rho_p = \frac{1}{\frac{w_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} + \frac{w_{comb}}{\rho_{comb}} + \frac{w_I}{\rho_I}} \quad (w_{H_2O} + w_{comb} + w_I = 1) \quad (2.38)$$

La partie combustible de la particule est elle-même formée d'une fraction pyrolysable et de carbone fixe. Ainsi,

$$w_{comb} = w_{pyro} + w_C^{fixe} \quad \text{et} \quad \rho_{comb} = \left(\frac{w_{pyro} + w_C^{fixe}}{\frac{w_{pyro}}{\rho_{pyro}} + \frac{w_C^{fixe}}{\rho_C}} \right) \quad (2.39)$$

Le titre massique en carbone de la particule, initialement nul, augmente à mesure que la particule se dévolatilise et est à différencier du titre massique en carbone fixe. Le volume de la particule est égal à la somme des volumes des matériaux qui la compose, auxquels s'ajoute un volume de pores désigné par V_{pores} . Ce volume correspond au volume laissé vacant après le départ de l'eau et des gaz de pyrolyse. Il ne possède ni masse ni enthalpie, il est en outre bien distinct du volume inter-granulaire caractérisant un milieu poreux où circule les gaz. Il disparaît totalement avec la consommation du carbone résiduel.

L'expression de V_{pores} est la suivante :

$$V_{pores} = \left[\underbrace{\left(\frac{w_{H_2O}^0}{\rho_{H_2O}} + \frac{w_{pyro}^0}{\rho_{pyro}} \right) \rho_p^0 V_p^0}_{\text{volume initialement occupé par l'eau et les gaz de pyrolyse}} - \underbrace{\left(\frac{w_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} + \frac{w_{pyro}}{\rho_{pyro}} \frac{w_{comb}}{w_{comb}^0} \right) \rho_p V_p}_{\text{volume occupé par l'eau et les gaz de pyrolyse au temps t}} \right] \frac{\left(\frac{w_C}{\rho_C} + \frac{w_C^{fixe}}{\rho_C} \frac{w_{comb}}{w_{comb}^0} \right) \rho_p V_p}{\underbrace{\frac{w_C^{fixe}}{\rho_C} \rho_p^0 V_p^0}_{\text{volume de carbone dans la particule}} \underbrace{\rho_p^0 V_p^0}_{\text{volume initial de carbone fixe dans la particule}}} \quad (2.40)$$

Le volume des autres matériaux s'écrit simplement :

$$\begin{aligned} V_{H_2O} &= \frac{w_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} \rho_p V_p \\ V_{comb} &= \frac{w_{comb}}{\rho_{comb}} \rho_p V_p \\ V_C &= \frac{w_C}{\rho_C} \rho_p V_p \\ V_I &= V_I^0 = \frac{w_I^0}{\rho_I} \rho_p^0 V_p^0 \end{aligned} \quad (2.41)$$

et le volume de la particule est égal à la somme des volumes des éléments qui la compose :

$$V_p = V_{H_2O} + V_{comb} + V_C + V_I + V_{pores} \quad (2.42)$$

L'évolution de la masse de la particule est directement reliée à son titre massique en matériaux inertes car la masse de ces matériaux ne varie pas au cours de la combustion :

$$\frac{\rho_p V_p}{\rho_p^0 V_p^0} = \frac{w_I}{w_I^0} \quad (2.43)$$

La combinaison des équations (2.43), (2.42) et (2.40) permet d'obtenir l'évolution de la masse volumique de la particule à partir de sa composition :

$$\rho_p = \frac{1}{G_s} \frac{w_I^0}{w_I} \rho_p^0 \quad (2.44)$$

où,

$$G_s = \frac{V_p}{V_p^0} = A + BC \quad (2.45)$$

$$\begin{aligned}
A &= \left[\left(\frac{w_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} + \frac{w_{comb}}{\rho_{comb}} + \frac{w_C}{\rho_C} \right) \frac{w_I^0}{w_I} + \frac{w_I^0}{\rho_I} \right] \rho_p^0 \\
B &= \left[\left(\frac{w_{H_2O}^0}{\rho_{H_2O}} + \frac{w_{pyro}^0}{\rho_{pyro}} \right) - \left(\frac{w_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} + \frac{w_{pyro}^0}{\rho_{pyro}} \frac{w_{comb}}{w_{comb}^0} \right) \frac{w_I^0}{w_I} \right] \rho_p^0 \\
C &= \frac{\left(\frac{w_C}{\rho_C} + \frac{w_C^{fixe}}{\rho_C} \frac{w_{comb}}{w_{comb}^0} \right) \frac{w_I^0}{w_I}}{\frac{w_C^{fixe}}{\rho_C}}
\end{aligned} \tag{2.46}$$

En fin de combustion $w_{H_2O} \rightarrow 0, w_{comb} \rightarrow 0, w_C \rightarrow 0, w_I \rightarrow 1$ et $A \rightarrow \frac{w_I^0}{\rho_I} \rho_p^0, BC \rightarrow 0$ d'où :

$$\rho_p \xrightarrow{w_I \rightarrow 1} \rho_I \tag{2.47}$$

La masse volumique de la particule tend vers la masse volumique de la partie inerte qu'elle renferme.

3.1.4. Transferts thermiques

Les particules du lit d'OM échangent de la chaleur avec leurs voisines par conduction et rayonnement. Le rayonnement représente le mode de transfert de chaleur principal dans les couches en combustion. Le bilan thermique relatif au solide doit donc tenir compte de ces deux modes d'échange thermique. En outre, les particules sont considérées être homogènes en température. En effet, pour des vitesses d'écoulement des gaz de l'ordre de 0.4 m s^{-1} et une conductivité thermique des solides égale à $0,5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, le nombre de Biot reste inférieur à 0,1 pour des diamètres de particules inférieurs ou égaux à 0,6 m. Pour une conductivité thermique de l'ordre de $0,2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, cette même conduction est remplie pour des diamètres inférieurs à 0,005 m. Dans les conditions de l'incinération, le nombre de Biot reste donc inférieur à 0,1.

En ce qui concerne la phase gazeuse, on néglige le transport de chaleur par conduction devant le terme de convection. On peut justifier cette hypothèse en calculant le nombre de Péclet thermique. Le nombre de Péclet de particule s'exprime comme :

$$Pe_{th} = \frac{\rho_g v d_p c_{pg}}{\lambda_g} \tag{2.48}$$

$$0,5 \leq \rho_g \leq 1,2 \text{ [kg m}^{-3}\text{]}$$

$$0,1 \leq v \leq 0,4 \text{ [m s}^{-1}\text{]}$$

$$0,01 \leq \lambda_g \leq 0,02 \text{ [W m}^{-1} \text{ K}^{-1}\text{]}$$

$$c_{pg} \simeq 1000 \text{ [J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}\text{]}$$

Dans le cas des expériences réalisées sur le pilote batch à Karlsruhe, et en particulier avec le bois ($d_p \simeq 1 \text{ cm}$), le nombre de Péclet thermique de particule varie de 50 à 150 selon que le

fluide traverse une couche en combustion ou non. Pour des particules de taille supérieure (cas des OM où $d_p \cong 7 \text{ cm}$) ce nombre est encore plus élevé.

3.1.4.a) Echanges de chaleur par convection

Il est possible de modéliser les échanges de chaleur convectifs solide-gaz par l'intermédiaire d'un coefficient h représentant l'efficacité du transfert et calculé à l'aide de la relation (WAKAO et KAGUEI, 1982) :

$$Nu = 2 + 1,1 Re_p^{0,6} Pr^{\frac{1}{3}} \quad \text{pour } 10 < Re_p < 1000 \quad (2.49)$$

$$Nu = \frac{hd_p}{\lambda_g} : \text{nombre de Nusselt [-]}$$

$$Re_p = \frac{\rho v d_p}{\mu_g} : \text{nombre de Reynolds de particule [-]}$$

$$Pr = \frac{c_{pg} \mu_g}{\lambda_g} : \text{nombre de Prandtl [-]}$$

3.1.4.b) Echanges de chaleur par conduction et rayonnement

Le rayonnement est le mode de transfert de chaleur prépondérant sur, et au sein du lit d'OM. Le rayonnement provenant des parois du four et des flammes permet aux couches supérieures du lit d'OM de sécher, de se pyrolyser et d'initier la combustion. Le transfert de chaleur par rayonnement dans le lit de déchets entretient la combustion en permettant au front de flamme de progresser en profondeur.

Afin de représenter l'évolution du rayonnement à l'intérieur du lit, certains auteurs recommandent d'utiliser un modèle de rayonnement à deux flux (SHIN et CHOI, 2000) ou à quatre flux (YANG et coll., 2002), basé sur l'approximation de Schuster-Schwarzschild (cf. (2.51)), (HOTTEL et SAROFIM, 1967). Dans le modèle à deux flux, la puissance rayonnée vaut :

$$\dot{Q}_{ray} = \Omega(I^+ - I^-) \quad (2.50)$$

avec,

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \frac{dI^+}{d\tau} &= (1 - \varpi) I_b - I^+ + \frac{\varpi}{2} (I^- + I^+) \\ -\frac{1}{2} \frac{dI^-}{d\tau} &= (1 - \varpi) I_b - I^- + \frac{\varpi}{2} (I^- + I^+) \end{aligned} \quad (2.51)$$

Ω : surface [m^2]

I^-, I^+ : densités de flux rayonnées (dans le sens opposé à l'écoulement du fluide dans le lit, resp. dans le même sens) [W m^{-2}]

I_b : densité de flux rayonnée par le corps noir [W m^{-2}]

ϖ : albedo de dispersion du solide, $\varpi = \frac{\sigma_s}{\beta + \sigma_s}$, [-]

τ : coordonnée optique, $\tau = \int_0^z \kappa_t dz$, [-]

z : coordonnée spatiale orthogonale à la surface du lit, [m]

κ_t : coefficient d'extinction, $\kappa_t = \beta + \sigma_s$, [m^{-1}]

β : absorbance [m^{-1}]

σ_s : diffusion [m^{-1}]

Il est possible, à partir de considérations géométriques portant sur un lit de billes parfaitement arrangées en couches et en supposant qu'il n'y a pas de diffusion du rayonnement au sein du lit ($\sigma_s = 0$), de relier l'absorbance β au diamètre des billes d_p et à la porosité du lit ε_l (SHIN et CHOI, 2000) :

$$\beta = -\frac{1}{d_p} \ln(\varepsilon_l) \quad (2.52)$$

Une alternative à cette première méthode consiste à considérer que l'absorption du rayonnement incident par le lit d'OM, peut être représenté par l'intermédiaire d'une loi de type loi de Beer (KASHIWAGI, 1974) :

$$\frac{dI^{in}}{dz} = \beta I_0 (1 - \Re) e^{\beta z} \quad (2.53)$$

I^{in} : densité de flux de rayonnement absorbée (par unité de surface de lit) [W m^{-2}]

I_0 : densité de flux de rayonnement incident [W m^{-2}]

z : coordonnée spatiale orthogonale à la surface du lit [m] ($z < 0$, $z = 0$ à la surface de la charge)

\Re : réflectivité [-]

β : absorbance [m^{-1}]

Les parois du four sont considérées être des corps noirs, la réflectivité des particules est prise égale à 0. Le transfert radiatif entre particules à l'intérieur du lit est quant à lui représenté par l'intermédiaire d'une conductivité efficace du milieu poreux incluant un terme de rayonnement. Différentes corrélations ont été proposées pour calculer cette conductivité efficace (cf. par exemple ZEHNER et SCHLUNDER, 1970 et 1972). Nous avons retenu celle employée par ZHOU et coll., 1995, dans le cas d'un lit d'OM. Les deux modes d'échanges thermiques solide-solide à l'intérieur du lit sont alors pris en compte de la façon suivante :

$$\lambda_{eff} = (1 - \varepsilon_l) \lambda_s + \lambda_{ray} \quad (2.54)$$

expression dans laquelle une équivalence est utilisée pour quantifier le transfert de chaleur par rayonnement dans un milieu optiquement dense (HOTTEL et SAROFIM, 1967) :

$$\lambda_{ray} = \frac{16\sigma d_e T_s^3}{3} \quad (2.55)$$

avec d_e diamètre équivalent des particules [m] définit par :

$$d_e = \frac{d_p \varepsilon_l}{\frac{3}{2}(1 - \varepsilon_l)} \quad (2.56)$$

σ : constante de Stefan-Boltzmann, = $5,67 \cdot 10^{-8}$ [W m⁻² K⁻⁴]

T_s : température du solide [K]

Dans le modèle que nous avons développé, l'absorption du rayonnement à la surface du lit est représenté par l'équation (2.53) et l'évolution du rayonnement à l'intérieur du lit est pris en compte en utilisant la notion de conductivité efficace (cf. équation (2.54)). Enfin, la température en surface de la charge est supposée constante et égale à 850°C pour le modèle en régime transitoire et de 1000°C pour le modèle de combustion sur grille d'un lit d'OM. Ces températures imposent le flux thermique par rayonnement.

3.2 - Modèle numérique

Deux approches principales peuvent être envisagées pour modéliser le transport et la transformation de la couche d'OM parcourant la grille d'un incinérateur. La première est l'approche lagrangienne, dans laquelle on calcule le mouvement individuel de chacune des particules constitutives du lit de déchets, en considérant que celles-ci restent toujours en contact avec leurs voisines, et en leur appliquant les forces associées. Cette méthode présente l'avantage de ne faire appel à aucune hypothèse a priori pour, par exemple, décrire le transport de la charge ou son tassement mécanique. Par contre, elle nécessite de posséder des renseignements très précis sur la composition et les propriétés physico-chimiques de chacun des constituants de la charge qui ne sont, malheureusement, généralement pas disponibles. En outre, pour donner des résultats représentatifs, une telle méthode imposerait de considérer un très grand nombre de particules, ce qui est très coûteux en termes de temps de calcul.

En transformant le mouvement de chacun des constituants de la charge le long de la grille en un mouvement d'ensemble, la description de la couche d'OM peut être réalisée par une approche eulerienne. Le combustible est alors considéré dans son ensemble, comme un continuum, caractérisé par des grandeurs physiques macroscopiques tels que sa porosité, sa masse volumique apparente, son diamètre de grain moyen, *etc.* L'ensemble des modèles présentés ci-après ne font jamais appel à la première approche sans doute parce que son principal bénéfice, une détermination fine du mouvement des particules, est de moindre intérêt dans le cas de l'incinération devant la description des transformations physico-chimiques. Ils sont basés sur la seconde approche.

3.2.1. Etude bibliographique

On trouve dans la littérature différents types de modèles numériques, plus ou moins sophistiqués, ayant pour objectif de fournir un outil efficace au dimensionnement des grilles de combustion et d'aider à la compréhension des phénomènes physico-chimiques mis en jeu lors de la combustion des OM. A partir d'expériences de combustion réalisées dans un réacteur à lit fixe, ROGERS et coll., 1972, ont abouti à la première représentation des processus de transformation d'une charge d'OM circulant sur la grille d'un incinérateur (Fig. 3-3).

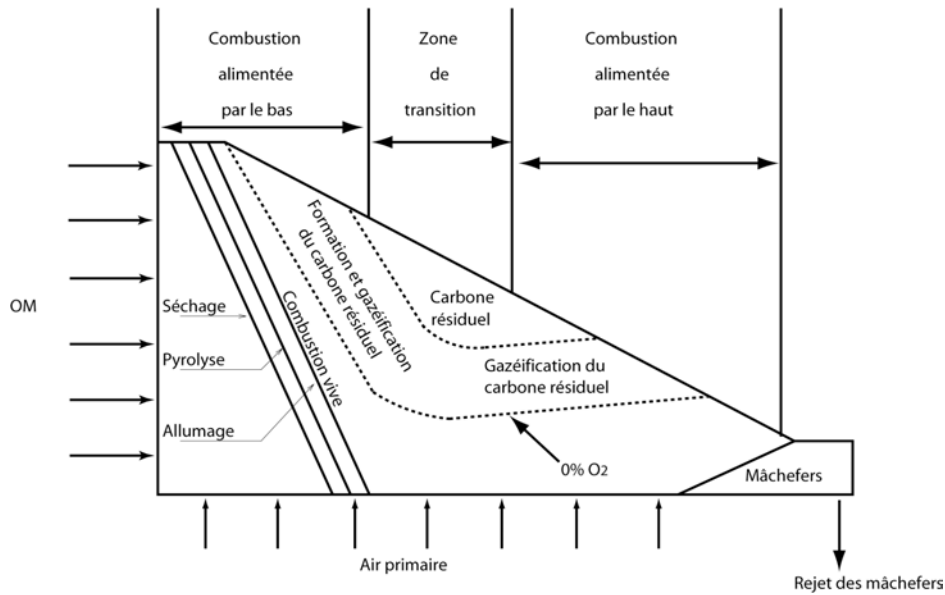


Fig. 3-3 : Représentation schématique des processus de transformation d'une charge combustible circulant sur une grille mobile (d'après ROGERS et coll., 1972)

Ce schéma, issu des seules observations expérimentales et non de calculs, fait une synthèse des principaux phénomènes intervenants lors de la combustion des OM. On y observe les différentes zones correspondant aux étapes de séchage, de pyrolyse, de combustion homogène ou hétérogène, en milieu oxydant ou réducteur. Cette représentation, quoique simplificatrice, offre l'avantage de pouvoir localiser les différentes zones de transformation du combustible et constitue une base de réflexion pour les modèles décrits ci-après.

BEHRENDT et coll., 1992, ont développé un modèle très simple, basé sur un unique bilan massique global, qui permet de simuler le comportement instationnaire de la combustion en tenant compte des variations du débit d'air primaire ou du débit de chargement des OM sur la grille. Ce modèle suppose que la vitesse de combustion de la charge est constante, directement proportionnelle au débit d'air primaire et que la position d'allumage de la charge est indépendante du débit d'air primaire et ne dépend que du débit de chargement du combustible sur la grille. Le lit d'OM peut ainsi être représenté par une couche de cendres résiduelles surmontée d'un trapèze symbolisant la zone de combustion du lit d'OM comme le montre la figure Fig. 3-4.

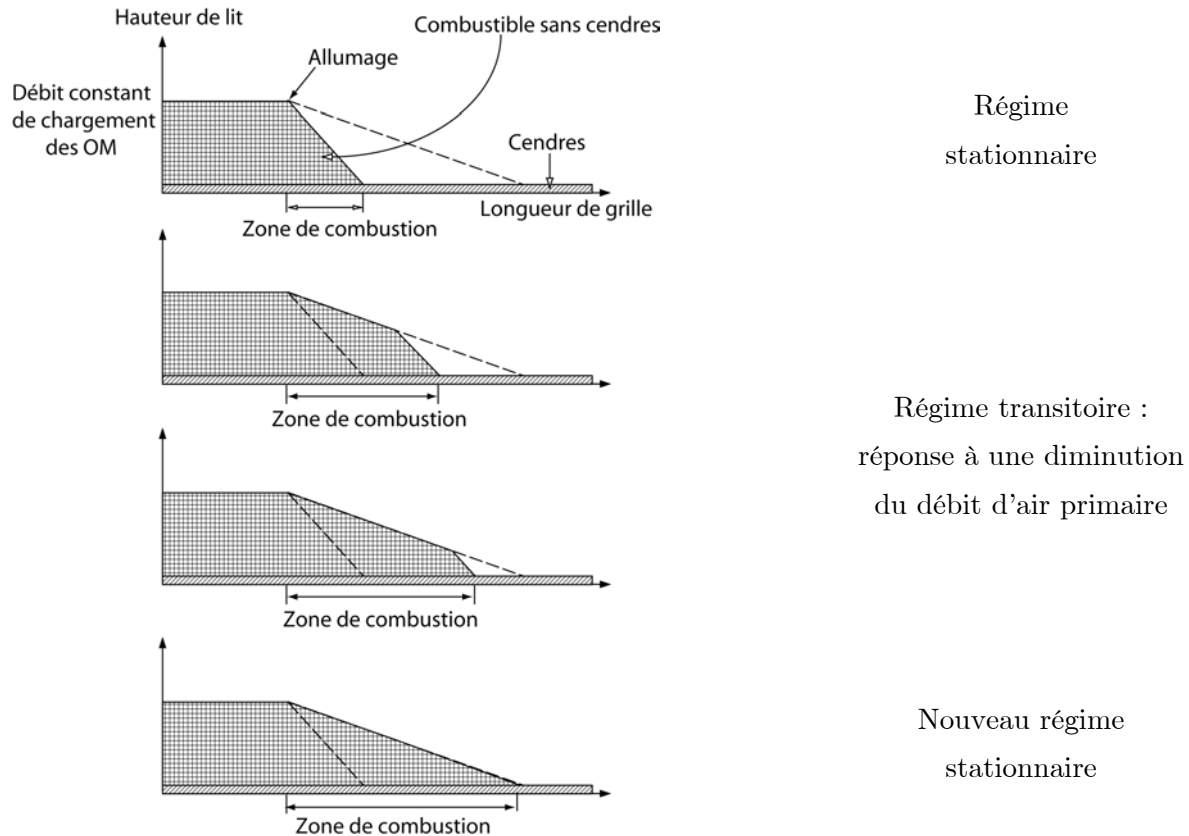


Fig. 3-4 : Représentation schématique de l'évolution de la couche d'OM suite à une diminution du débit d'air primaire (d'après le schéma de BEHRENDT et coll., 1992)

WANDRAZ et JAWORSKI, 1992, présentèrent les lignes directrices d'un modèle en cours de conception. Ce modèle devait représenter à la fois la combustion du lit d'OM et l'écoulement réactif des gaz dans la chambre de post-combustion. Le modèle, en régime permanent, dont les équations ne sont pas présentées, décrit les étapes de séchage, de pyrolyse et de combustion de la charge ainsi que les différents modes d'échanges thermiques. L'absence de résultats ne permet cependant pas de juger de l'état d'avancement de ce modèle.

DE GEYTER et coll., 1995, ont mis au point un modèle simple mais complet de combustion d'une charge d'OM sur grille en régime transitoire. Ce modèle tient compte des variations éventuelles de composition de la charge au cours de l'incinération, prend en compte le brassage des OM ainsi que les différentes étapes de transformation de la charge (séchage, pyrolyse, combustion des composés volatils et du carbone résiduel). La charge est caractérisée par sa teneur en eau, en cendres et en combustibles (composés volatils + carbone fixe). La couche d'OM constitue un domaine de calcul divisé en 32 colonnes et 5 lignes faisant de sa représentation graphique une carte 2-D. Il s'agit cependant bien d'un modèle 1-D. L'épaisseur de la couche d'OM varie avec la distance sur la grille et est déterminée par un profil connu a

priori. La simulation du brassage de la charge fait intervenir un algorithme simple décrivant le mouvement occasionné lors du passage des 5 cellules d'une colonne à la colonne suivante. Il peut ne pas y avoir de changement (les cellules n°1 à 5 demeurent les cellules n°1 à 5), un mouvement peut affecter une cellule sur les 5 (les cellules n°1 à 5 deviennent 2, 3, 4, 5, 1 ou 5, 1, 2, 3, 4), il peut y avoir retournement complet (1, 2, 3, 4, 5 \rightarrow 5, 4, 3, 2, 1). Les processus de séchage, de pyrolyse et de combustion du carbone résiduel sont décrits par des bilans massiques globaux et ne font pas intervenir de cinétiques. Le carbone fixe est supposé brûler sur la grille. La combustion des gaz de pyrolyse à l'intérieur de la couche d'OM n'est pas prévue. Le débit des gaz de pyrolyse est calculé à la sortie de la dernière cellule de chacune des 32 colonnes. Ce modèle est plus destiné à la commande d'une unité d'incinération d'OM qu'à une description fine des phénomènes physico-chimiques de transformation de la couche d'OM au cours de l'incinération. Ce faisant, la réponse du modèle à des variations des conditions expérimentales se doit d'être très rapide et ce dernier ne peut donc pas prendre en compte la réalité de la combustion en décrivant en particulier les cinétiques des différents processus.

L'approche choisie par KUO, 1998, consiste à estimer les vitesses de combustion de la charge en calculant la distribution en oxygène dans la couche d'OM. Son modèle, monodimensionnel et en régime permanent, ne décrit pas les différentes étapes de séchage, de pyrolyse ou de combustion du carbone. Le processus de combustion est simplement représenté dans son ensemble à partir d'une loi empirique donnant la consommation d'oxygène en fonction du débit d'air primaire et de la composition du combustible. Les profils de concentrations présentés sont obtenus par intégration directe des équations de bilan de matière des gaz dans le cas limite où la consommation de l'oxygène est celle correspondant au régime diffusionnel. Les réactions de combustion des gaz de pyrolyse sont supposées être à l'équilibre thermodynamique. Le profil thermique est, quant-à-lui, calculé en supposant le système adiabatique et en négligeant les échanges de chaleur par conduction et rayonnement. C'est uniquement le PCS moyen de la charge qui donne l'enthalpie libérée par la consommation de x moles d'O₂ et par la transformation de y kg d'OM.

ZHOU et coll., 1995, se sont plus particulièrement intéressés à la vitesse de déplacement du front de combustion en présence d'un écoulement gazeux à contre-courant. Le phénomène de combustion est analysé à partir de la théorie de l'explosion de SEMENOV, qui permet à ZHOU, 1994, de mettre en évidence un niveau critique d'allumage de la charge. L'expression de la vitesse de propagation du front d'allumage est obtenue à partir d'une équation de conservation de l'énergie et d'un bilan de conservation de la masse relatif au solide, toutes deux écrites en 1-D et en régime transitoire. La différence entre la température de la phase gazeuse et le solide en contact, le transport d'énergie lié au gradient de concentration (effet Dufour), la déperdition d'énergie par viscosité et le travail des forces extérieures sont supposés négligeables. La zone de réaction est divisée en deux fronts distincts (cf. Fig. 3-5),

un front d'allumage où la pyrolyse du combustible atteint une valeur critique et un front de combustion où les combustibles et le comburant réagissent sous l'effet d'une source thermique extérieure.

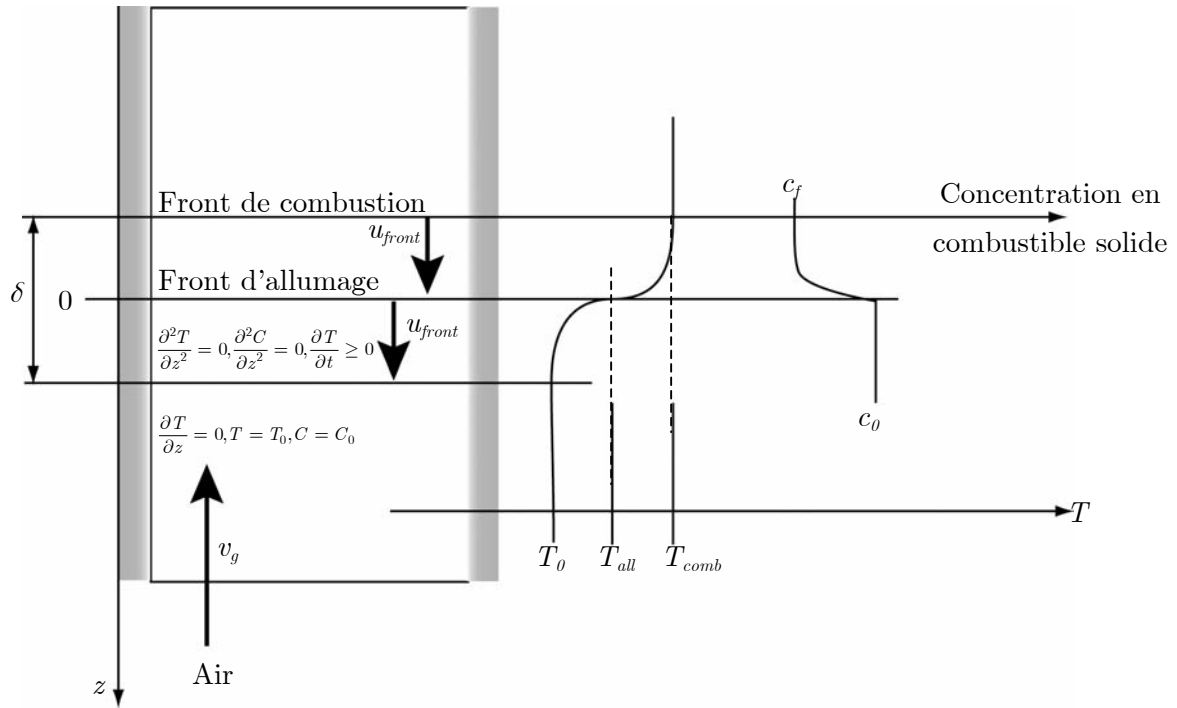


Fig. 3-5 : Représentation schématique du modèle de propagation des fronts d'inflammation et de combustion d'après le modèle de ZHOU et coll., 1995

Comme l'intervalle de temps séparant l'allumage de la combustion est très petit par rapport aux temps caractéristiques du système, les vitesses de déplacement de ces deux fronts (u_{front}) sont supposées être égales. Toute l'analyse est réalisée en faisant l'hypothèse que le front de combustion ne peut se propager que si, en avant de ce dernier, les combustibles et le comburant ont été chauffés à une température suffisamment élevée. Cette température caractéristique est définie comme la température à laquelle le dégagement de gaz combustibles consécutif à la pyrolyse du solide est suffisant pour entretenir la combustion. ZHOU et coll., 1995, supposent en outre que la concentration en comburant (O_2) reste constante tout au long de la traversée de la couche d'OM car sa consommation par les réactions d'oxydation est, selon eux, négligeable devant son apport par advection (air primaire). Ce point est évidemment discutable lorsque l'on observe les profils de concentration en O_2 présentés au paragraphe 2.3.5 qui montrent que l'oxygène peut très bien être entièrement consommé au sein du lit en combustion.

GOH et coll., 1998, présentent une méthode originale prenant en compte la diminution de volume de la couche d'OM engendrée par la combustion. Pour ce faire, ces auteurs distinguent six constituants dans la couche d'OM : l'humidité, les composés volatils, les constituants inertes, le carbone fixe, la porosité intra-particulaire et les cendres volantes.

Chacun de ces six constituants est caractérisé par une masse volumique donnée. GOH et coll., définissent également quatre couches de matériaux (cf. Fig. 3-6) : une couche B constituée des OM dans leur état initial, une couche C caractérisée par la présence d'OM séchées, une couche D constituée d'OM séchées et pyrolysées et enfin une couche A renfermant les cendres.

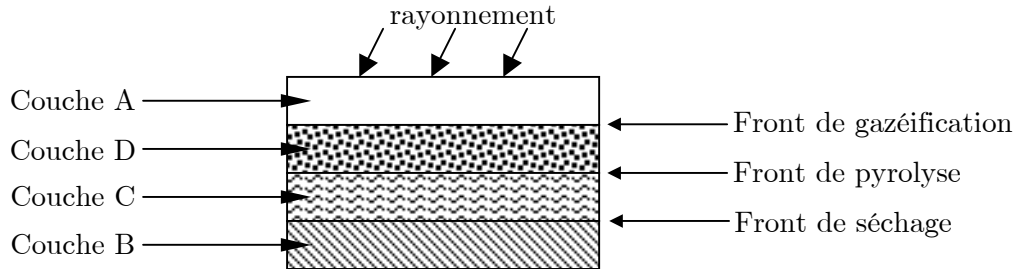


Fig. 3-6 : Processus de transformation de la couche d'OM d'après le schéma de GOH et coll., 1998

Pour chaque couche, la distribution volumique de chaque constituant cité précédemment est donnée par :

$$\varepsilon_L + (1 - \varepsilon_L) \sum_{\text{constituants}} f_{v,i,L} = 1 \quad L = A, B, C, D \quad (2.57)$$

où ε_L représente la porosité de la couche L et $\sum_{\text{constituants}} f_{v,i,L}$ correspond à la somme des fractions volumiques ($f_{v,i,L} = V_i / V_S$, V_S volume des solides y compris le volume occupé par les pores) de tous les constituants i solides présents dans la couche L . Les équations donnant l'évolution temporelle des volumes de chaque couche font intervenir les vitesses de séchage, de pyrolyse et de gazéification du carbone fixe ainsi que les fractions volumiques et les masses volumiques de chacun des constituants des OM. Le rayonnement n'est pas représenté par un modèle spécifique. Les auteurs indiquent que pour en tenir compte ils utilisent une conductivité thermique élevée de la charge. La température de surface de la couche d'OM est fixée et égale à 1200 K. Le modèle suppose en outre que toutes les propriétés des constituants solides sont constantes et en particulier qu'ils ne dépendent pas de la température. La porosité du lit est constante (la valeur de ε_L est la même quelque soit L), le séchage et la pyrolyse ne sont pas décrits par des équations cinétiques mais se font à température constante (373 K pour le séchage et 520 K pour la pyrolyse). Les vitesses de séchage et de pyrolyse sont directement reliées aux chaleurs latentes de ces processus. L'oxydation du carbone résiduel n'intervient qu'au-dessus de 600 K et la vitesse de réaction correspondante est proportionnelle à la racine carrée de la température au niveau de ce front d'oxydation. La combustion homogène des composés volatils émis lors de la pyrolyse n'intervient qu'au-dessus de la couche d'OM. Enfin, les interactions entre l'air primaire préchauffé ainsi que les

gaz émis lors des étapes de transformation de la charge et le solide sont négligées. La couche d'OM est divisée en 16 volumes de contrôle sur lesquels sont effectués les bilans évoqués précédemment en 1-D et en régime transitoire. Le modèle permet d'obtenir la position des différentes couches caractéristiques de l'évolution de la charge et la distribution de températures dans la couche d'OM (cf. Fig. 3-7).

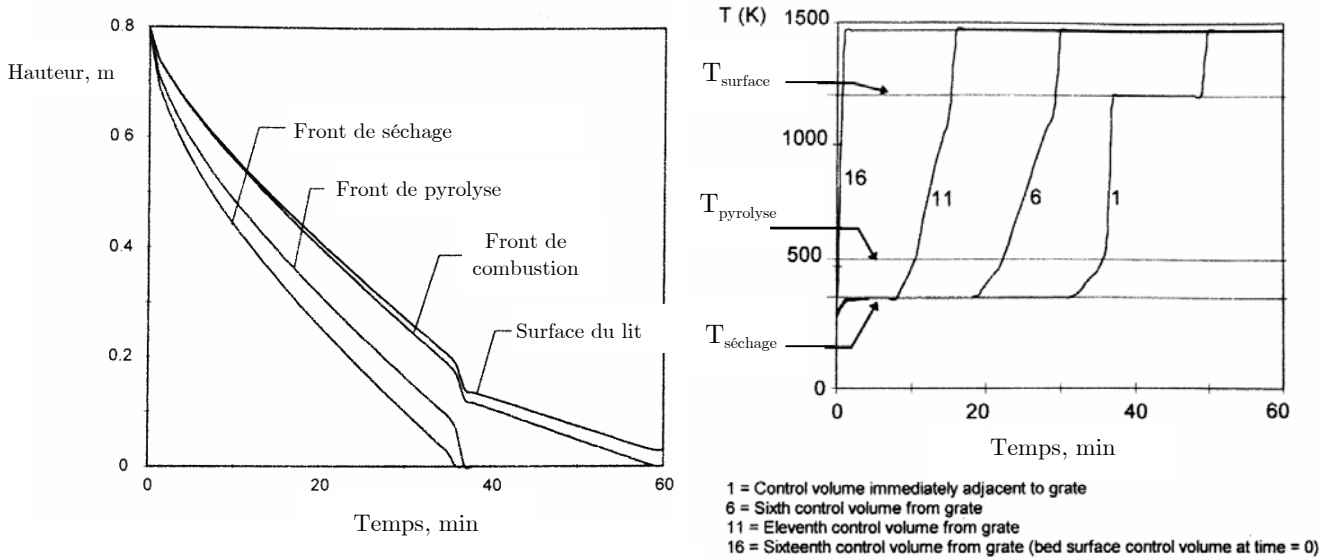


Fig. 3-7 : Evolution de la position des différents fronts et de la distribution de températures dans la couche d'OM en fonction du temps (GOH et coll., 1998)

Le modèle de SHIN et CHOI, 2000, écrit en régime transitoire et en 1-D prend en compte les différentes étapes de transformation de la charge (séchage, pyrolyse, combustion hétérogène et homogène). Le modèle fait intervenir 2 températures (une pour la phase gazeuse, une pour le solide) comme le montre la figure Fig. 3-8.

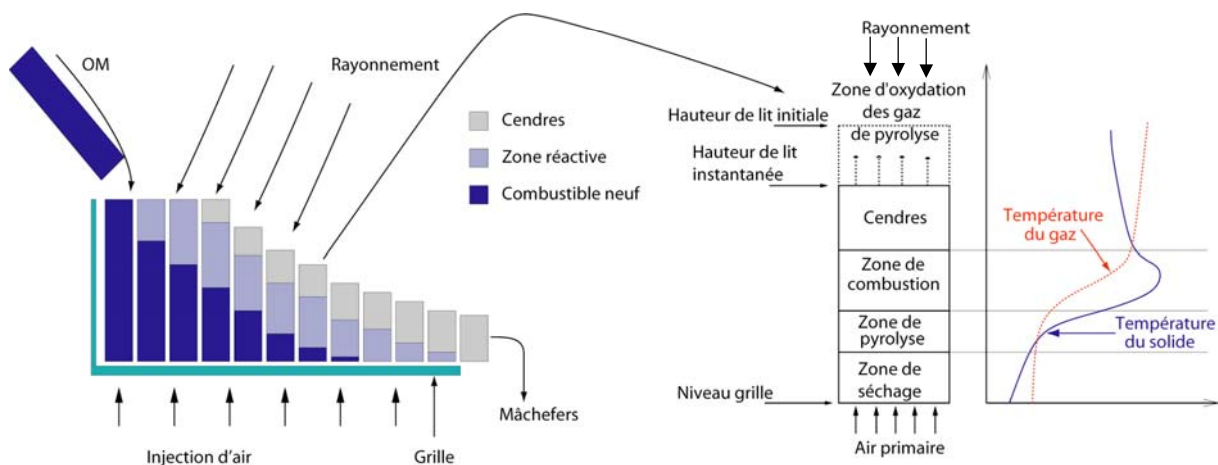


Fig. 3-8 : Représentation schématique de la combustion dans la couche d'OM d'après le modèle de SHIN et CHOI, 2000

Il résout les équations de conservation de l'énergie pour le gaz et le solide et les équations de conservation de la matière. Les échanges de chaleur par rayonnement (modèle à deux flux (cf. équation (2.51)), conduction et convection sont représentés. La vitesse de séchage est décrite par un échange convectif de matière entre le gaz et le solide. La pyrolyse, l'oxydation du carbone et l'oxydation des composés volatils C_xH_y ainsi que le CO sont décrites par des équations cinétiques. Le modèle ne prend pas en compte les réactions de gazéification du carbone par le CO_2 ou H_2O . La diminution de hauteur de la couche d'OM est calculée en considérant la différence des masses volumiques du lit et des cendres ainsi que la masse de solide restant dans un volume de contrôle par rapport à la masse de solide initialement présente dans ce volume de contrôle.

YANG et coll., 2002, présentent, dans la continuité du travail de GOH et coll., 1998, un modèle 2-D (25×50 volumes de contrôle) en régime transitoire, décrivant la plupart des étapes de transformation de la charge et prenant en compte les transferts thermiques par convection, conduction et rayonnement. Le modèle de rayonnement est un modèle à quatre flux comparable à celui proposé par SHIN et CHOI, 2000, mais très simplifié par manque de données physiques : le coefficient de dispersion est pris égal à 0 et le coefficient d'absorption est supposé directement proportionnel au produit de l'inverse du rayon des particules par le logarithme népérien de la pression. Les réactions de gazéification du carbone résiduel par le CO_2 et H_2O ne sont pas considérées. La pyrolyse est décrite par une équation cinétique de type Arrhenius à énergie d'activation distribuée directement empruntée à la dévolatilisation des charbons.

Ajoutons enfin que RYU et coll., 2001, ont tenté de prendre en compte le brassage de la couche d'OM en adaptant le modèle de SHIN et CHOI, 2000. Cet effet mécanique est modélisé soit par ajout d'une couche supplémentaire de combustible neuf au dessus du lit en combustion, soit par échange de deux couches, soit par échange multicouches (cf. Fig. 3-9).

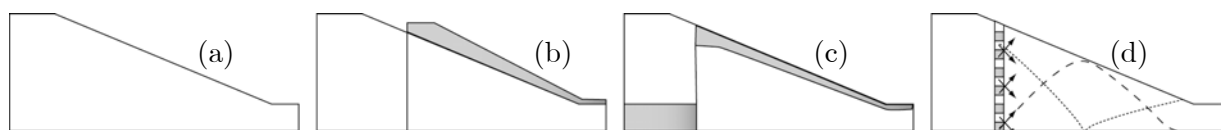


Fig. 3-9 : Schémas de brassage imaginés par SHIN et CHOI, 2000 (a) sans brassage, (b) avec chargement supérieur, (c) avec échange de 2 couches, (d) avec échanges multi-couches.

Leurs résultats montrent de légères différences de comportement de la couche d'OM en combustion. En particulier, ils font apparaître qu'un brassage mal maîtrisé et trop violent en fin de combustion peut conduire à une augmentation de la teneur en carbone des mâchefers. Ils présentent également des résultats 2-D reconstitués à partir de calcul 1-D en régime

transitoire par analogie temps de combustion \leftrightarrow distance parcourue par la couche d'OM sur la grille à vitesse supposée constante. Cependant il est certain que la totalité des effets thermiques engendrés par les différents schémas de brassage imaginés ne peut être représentée par un modèle 1-D où seule la direction perpendiculaire à la progression de la couche d'OM est considérée. La représentation du brassage doit forcément être intégrée à un modèle 2-D de combustion pour être valide mais ceci est évidemment beaucoup plus délicat qu'en 1-D.

L'analyse bibliographique précédente montre les progrès accomplis ces dernières années dans le domaine de la modélisation de la combustion d'un lit d'OM. Les modèles les plus sophistiqués, qui sont aussi les plus récents, traitent le problème en géométrie monodimensionnelle et en régime transitoire. Ils incluent la description de l'évolution de la hauteur du lit et, pour certains, du brassage de la charge. Les transferts thermiques par convection, conduction et, parfois, rayonnement et transfert gaz-solide sont pris en compte. Du point de vue des transformations physico-chimiques, ces modèles tiennent compte des étapes de séchage, de pyrolyse et d'oxydation du carbone.

Enfin, SHIN et CHOI, 2000 et YANG et coll., 2002, présentent une validation de leurs modèles à partir de résultats d'expériences réalisées sur des réacteurs à lit fixe du même type que le pilote KLEAA du centre de recherche de Karlsruhe.

En développant notre propre modèle, présenté ci-dessous, nous avons tiré parti de ces travaux antérieurs, en reprenant à notre compte les descriptions qui nous paraissaient les plus pertinentes. Nous avons naturellement cherché à affiner, quand c'était possible, ces modélisations, notamment en retenant des lois cinétiques issues de l'étude de la pyrolyse d'OM réelles, en ajoutant la prise en compte de réactions supplémentaires comme la gazéification du carbone résiduel par CO_2 et H_2O ou encore en affinant la description de la combustion du carbone résiduel (écoulement de Stefan cf. 3.1.2.d)). A l'inverse nous avons renoncé, dans un premier temps et à l'instar des auteurs de la littérature, à décrire certains phénomènes tels que le tassement mécanique de la charge (la représentation du brassage de la charge est quant-à-elle abordée au chapitre 4) ou certaines caractéristiques de cette dernière comme l'existence de particules de tailles différentes en fonction des constituants, l'asphéricité des particules ou leur distribution granulométrique, etc. De même, les variations temporelles de la composition de la charge arrivant sur la grille d'un incinérateur ne peuvent être décrites que dans le cadre d'un modèle 2-D transitoire et n'a pas été traité puisque le modèle présenté dans le chapitre 4 est un modèle bidimensionnel simulant la combustion du lit d'OM en régime permanent.

3.2.2. Equations du modèle en régime transitoire et coordonnées cylindriques

3.2.2.a) Choix d'une représentation et hypothèses du modèle

Rappelons ici brièvement les principales hypothèses du modèle de combustion d'un lit d'OM que nous avons conçu :

- le lit d'OM est un milieu poreux constitué de grains de déchets sphériques, le solide est immobile et traversé par le gaz ;
- on considère une température pour le solide et une température pour le gaz ;
- la charge est constituée d'une partie inerte (ferrailles, gravas, verre), d'une partie pyrolysable (elle même composée de différents combustibles : plastiques, cartons-papiers, fines, textiles, fermentescibles) laissant un résidu carboné après dévolatilisation, et d'eau ;
- on considère une humidité moyenne du lit ;
- la pyrolyse est décrite, en ce qui concerne les OM, par un modèle à deux équations de dévolatilisation, une équation pour la partie cellulosique des OM, une seconde équation pour la partie pyrolysable restante. La pyrolyse des copeaux de bois est décrite par l'équation (2.5) ;
- on suppose que la pyrolyse donne naissance aux gaz de pyrolyse suivants : CO_2 , H_2O , CO , CH_4 , H_2 , les trois derniers pouvant s'oxyder en présence d'oxygène à l'intérieur même du lit ;
- les résidus carbonés sont consommés par l'oxygène, la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone au cours de réactions hétérogènes qui produisent CO , H_2 et CO_2 ;
- la chaleur est transmise dans le lit par rayonnement, convection et conduction.

La version en régime transitoire et coordonnées cylindriques du modèle, présentée ici, est destinée à simuler le pilote batch KLEAA.

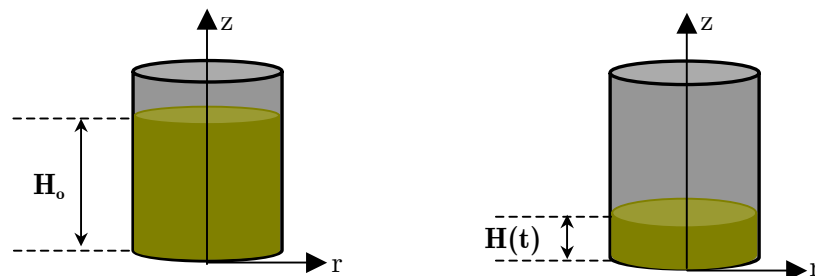


Fig. 3-10 : Schéma du modèle de combustion développé en géométrie cylindrique axisymétrique et en régime transitoire destiné à reproduire le fonctionnement du pilote batch KLEAA

Bien que ce modèle soit bidimensionnel, tous les calculs ont été effectués en considérant que les parois latérales du réacteur étaient adiabatiques du fait de l'isolation thermique latérale du réacteur. Dans un tel cas, toute section horizontale est uniforme en température et composition.

3.2.2.b) Transformations physico-chimiques

Rappelons ici l'ensemble des étapes de transformations de la charge.

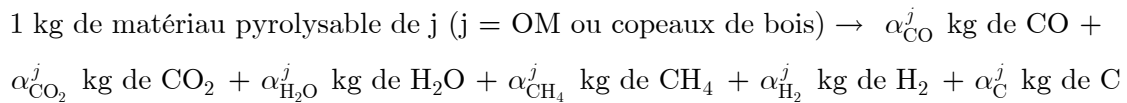
- Séchage : $H_2O_{(l)} \rightarrow H_2O_{(g)}$

La vitesse de séchage $r_{séch}$ [kg d' H_2O s^{-1} m^{-3} de lit] est calculée d'après (2.1) et l'enthalpie correspondante L_v d'après (2.4).

$$r_{séch} = \frac{k_m a_g M_{H_2O}}{RT_g} (p_{eau,surf} - p_{eau,\infty}) \quad (2.1)$$

- Pyrolyse :

La pyrolyse de la partie organique de la charge consomme celle-ci et produit un mélange de gaz volatils et du carbone résiduel suivant l'équation :



Les coefficients α_C^j représentent les quantités de carbone fixe présentes dans chacune des fractions organiques des combustibles. Les coefficients α_i^j (pour $i =$ espèce gazeuse) sont calculés de façon à représenter la composition élémentaire des combustibles (cf. Tab. 2-6) et à donner à chacune des charges le PCI adéquat. Ces coefficients sont donnés dans le tableau Tab. 3-4 pour une charge d'OM (PCI \cong 8700 J kg^{-1}) et une charge de copeaux de bois (PCI \cong 11000 J kg^{-1}) toutes deux représentatives des combustibles mis en oeuvre pour les expériences réalisées sur le pilote KLEAA. La fraction pyrolysable représente 45,4 % de la masse de la charge d'OM (expériences OM1 à OM4 cf. Tab. 2-7) et 65 % de la masse de la charge de copeaux de bois dans les conditions des expériences W3 et W5 à W11 (cf. Tab. 2-8).

α_i , kg de i /kg de matériau pyrolysable	OM (PCI \cong 8700 J kg ⁻¹)	Copeaux de bois PCI \cong 11000 J kg ⁻¹
α_{CO}	0,378	0,153
α_{CO_2}	0,133	0,383
α_{H_2O}	0,111	0,089
α_{CH_4}	0,178	0,169
α_{H_2}	0,022	0,013
α_C	0,177	0,193

Tab. 3-4 : Composition de la fraction pyrolysable des combustibles

La vitesse de pyrolyse r_{pyro} [kg de matériau pyrolysable s⁻¹ m⁻³ de lit] est, en ce qui concerne les copeaux de bois, donnée par l'équation (2.5) avec les valeurs numériques de KUNG et KALELKAR, 1973 :

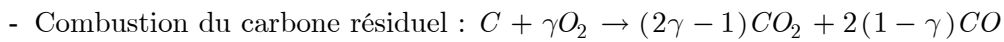
$$r_{pyro} = 2.10^3 \exp\left(-\frac{63,3.10^3}{RT_s}\right) \rho_{app} w_{pyro} \quad (2.58)$$

Le cas des OM est traité par le modèle de pyrolyse à deux équations de dévolatilisation exposé dans le paragraphe 2.2.2.e du chapitre 2, soit :

$$r_{pyro} = \underbrace{190 \exp\left(-\frac{140,3.10^3}{RT_s}\right) \rho_{app} w_{cell}}_{\text{partie cellulosique}} + \underbrace{2.10^{-2} \exp\left(-\frac{24,7.10^3}{RT_s}\right) \rho_{app} w_{ncell}}_{\text{partie non cellulosique}} \quad (2.59)$$

où la partie pyrolysable est initialement composée de 68% de constituants de nature cellulosique et 32% de constituants de nature non cellulosique. Ces constituants sont supposés renfermer les mêmes gaz et dans des quantités égales (relativement aux masses mises en jeu). Il en va de même pour les quantités de carbone résiduel.

L'enthalpie de la réaction de pyrolyse, considérée comme une réaction endothermique par certains auteurs et exothermique par d'autres, est prise nulle dans les calculs (cf. LEBAS, 1995).



γ est une fonction de la température du solide T_s (cf. équation (2.22) et Tab. 3-3) :

$$\gamma = \frac{2 + f}{2(1 + f)} \text{ avec } \begin{cases} f = 1340 \exp\left(-\frac{63500}{RT_s}\right) & 850 < T_s < 970 \text{ K} \\ f = 4,72.10^{-3} \exp\left(-\frac{37700}{RT_s}\right) & 970 < T_s < 1220 \text{ K} \\ f = 12,4 \exp\left(-\frac{42000}{RT_s}\right) & 1220 < T_s < 1650 \text{ K} \end{cases} \quad (2.60)$$

La vitesse de combustion est donnée pour le modèle en régime mixte par l'équation (2.32) qui prend en compte l'écoulement de Stefan :

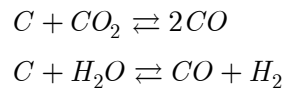
$$r'_C = \left[\frac{\exp(b_{O_2})}{r_{C,chim}^{\circ}} + \frac{\exp(b_{O_2}) - 1}{b r_{C,diff}} \right]^{-1} \quad (2.61)$$

avec,

$$\begin{aligned} r_{C,chim}^{\circ} &= \left(860 \cdot 10^{-3} \exp\left(-\frac{18 \cdot 10^3}{T_s}\right) p_{O_2} \right) \Omega_{act} a_g \\ r_{C,diff} &= \left(\frac{k_{m,O_2} M_C p_{O_2}}{\gamma R T_m} \right) a_g \end{aligned} \quad (2.62)$$

Pour les valeurs des paramètres cinétiques, il est possible de se référer aux travaux de COOPER et HALLETT, 2000 ou de ROSENDAHL, 1998. k_m représente la conductance de transfert externe ($m s^{-1}$), T_m correspond à la moyenne arithmétique de la température du solide et de celle de la phase gazeuse.

- Gazéification du carbone résiduel :



Les vitesses des réactions sont calculées selon d'équation (2.28) :

$$\begin{aligned} r'_C{}^{gaz,CO_2} &= \left(\frac{\exp(b_{CO_2})}{r_{C,chim}^{\circ,gaz,CO_2}} + \frac{\exp(b_{CO_2}) - 1}{b_{CO_2} r_{C,diff}^{gaz,CO_2}} \right)^{-1} \\ r'_C{}^{gaz,H_2O} &= \left(\frac{\exp(b_{H_2O})}{r_{C,chim}^{\circ,gaz,H_2O}} + \frac{\exp(b_{H_2O}) - 1}{b_{H_2O} r_{C,diff}^{gaz,H_2O}} \right)^{-1} \end{aligned} \quad (2.63)$$

avec,

$$\begin{aligned} r_{C,chim}^{\circ,gaz,CO_2} &= \Omega_{act} a_g \left(28,3 \cdot 10^2 \exp\left(-\frac{284,6 \cdot 10^3}{R T_s}\right) \left(p_{CO_2}^{0,5} - (p_{CO_2}^{eq})^{0,5} \right) \right) \\ r_{C,chim}^{\circ,gaz,H_2O} &= \Omega_{act} a_g \left(1,5 \cdot 10^3 \exp\left(-\frac{287,5 \cdot 10^3}{R T_s}\right) \left(p_{H_2O}^{0,5} - (p_{H_2O}^{eq})^{0,5} \right) \right) \end{aligned} \quad (2.64)$$

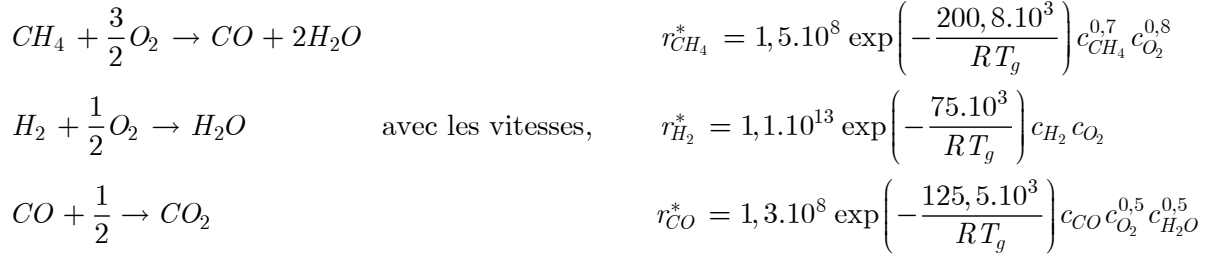
et

$$\begin{aligned} r_{C,diff}^{gaz,CO_2} &= a_g \left(\frac{k_{m,CO_2} M_C (p_{CO_2} - p_{CO_2}^{eq})}{R T_m} \right) \\ r_{C,diff}^{gaz,H_2O} &= a_g \left(\frac{k_{m,H_2O} M_C (p_{H_2O} - p_{H_2O}^{eq})}{R T_m} \right) \end{aligned} \quad (2.65)$$

Les pressions partielles à l'équilibre thermodynamique en vapeur d'eau et en dioxyde de carbone sont calculées à partir des équations (2.25) et (2.27).

- Combustion des gaz de pyrolyse :

On retient les réactions d'oxydation suivantes :



- Evolution du diamètre des particules :

Au cours des différentes transformations (séchage, pyrolyse, oxydation du carbone résiduel), la structure des particules de solide peut évoluer de différentes façons. Nous avons choisi de représenter les étapes de séchage et de pyrolyse en considérant que la matière qui s'échappe de la matrice solide est artificiellement remplacée par un volume poreux. Ce volume augmente au cours du séchage et de la pyrolyse, puis est totalement consommé au cours de l'étape de combustion du carbone résiduel (cf. 3.1.3.c)).

3.2.2.c) Bilans thermiques

Le bilan thermique relatif au solide est donné par :

$$\begin{aligned}
 \underbrace{\rho_{app} c_{ps} \frac{\partial T_s}{\partial t}}_{\text{accumulation}} - \underbrace{\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda_{eff} \frac{\partial T_s}{\partial r} \right) - \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_{eff} \frac{\partial T_s}{\partial z} \right)}_{\text{transfert conductif}} = \\
 \underbrace{a_g h (T_g - T_s)}_{\text{convection gaz/solide}} - \underbrace{r_{séch} L_v (T_s)}_{\text{séchage}} - \underbrace{r_C' \Delta_r h_C (T_s)}_{\text{oxydation du carbone}} - \underbrace{r_{pyro} (1 - \alpha_C) \Delta_r h_{pyro}}_{\text{pyrolyse}} \\
 - \underbrace{r_C'^{gaz, CO_2} \Delta_r h_C^{gaz, CO_2} (T_s) - r_C'^{gaz, H_2O} \Delta_r h_C^{gaz, H_2O} (T_s)}_{\text{gazéification du carbone par CO}_2 \text{ et H}_2\text{O}} + \underbrace{S_{ray}}_{\text{rayonnement}} \quad (2.66)
 \end{aligned}$$

$$S_{ray} = \frac{d(I^{in} - I^{out})}{dz} \quad \text{où} \quad \frac{dI^{in}}{dz} \text{ est calculé d'après (2.53) et } \frac{dI^{out}}{dz} = \beta I e^{\beta z} \text{ avec } I = \sigma T_s^4.$$

Celui de la phase gazeuse s'écrit :

$$\underbrace{\varepsilon_l \rho_g c_{pg} \frac{\partial T_g}{\partial t}}_{\text{accumulation}} + \underbrace{\rho_g v_r c_{pg} \frac{\partial}{\partial r} (T_g) + \rho_g v_z c_{pg} \frac{\partial}{\partial z} (T_g)}_{\text{convection}} = \underbrace{a_g h (T_s - T_g)}_{\text{échange convectif solide/gaz}} - \underbrace{\sum_{i=CH_4, CO, H_2} \varepsilon_l r_i^* \Delta_r h_i^* (T_g)}_{\text{oxydation des gaz de pyrolyse}} + \psi \quad (2.67)$$

$$\psi = \sum_{i=H_2O, O_2, CH_4, H_2, CO, CO_2} r_{production, i}^* \int_{T_g}^{T_s} c_{pi}^* dT$$

ψ = apport enthalpique des gaz émis lors du séchage,

de la pyrolyse, des réactions de consommation du carbone

$r_{production, i}^*$ = production nette de l'espèce gazeuse i par les réactions hétérogènes

Par exemple, pour la vapeur d'eau cette quantité s'écrit :

$$r_{production, H_2O}^* = \frac{(r_{séch} + \alpha_{H_2O} r_{pyro})}{M_{H_2O}} - \frac{r_C'^{gaz, H_2O}}{M_C} \quad (2.68)$$

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

$$c_{pg} (T_g) = \sum_{gaz, i} y_i c_{pi} (T_g) \quad (2.69)$$

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

$$\mu_g (T_g) = \sum_{i=1}^n \frac{x_i \mu_i (T_g)}{\sum_{j=1, (j \neq i)}^n x_j \phi_{ij}}, \quad \lambda_g (T_g) = \sum_{i=1}^n \frac{x_i \lambda_i (T_g)}{\sum_{j=1, (j \neq i)}^n x_j \psi_{ij}} \quad (2.70)$$

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

La chaleur massique du solide est calculée de façon analogue :

$$c_{ps} = w_{H_2O} c_{p, H_2O} + w_{comb} c_{p, comb} + w_C c_{p, C} + w_{inertes} c_{p, inertes} \quad (2.71)$$

3.2.2.d) Bilans de matière

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

$$\frac{\partial \rho_{app}}{\partial t} = -r_{séch} - r_C' - r_C'^{gaz, CO_2} - r_C'^{gaz, H_2O} - r_{pyro} (1 - \alpha_C) \quad (2.72)$$

Celle de la phase gazeuse prend la forme :

$$\frac{\partial(\varepsilon_l \rho_g)}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r \rho_g v_r) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho_g v_z) = r_{séch} + r'_C + r'_C{}^{gaz,CO_2} + r'_C{}^{gaz,H_2O} + r_{pyro}(\alpha_{CH_4} + \alpha_{H_2O} + \alpha_{H_2} + \alpha_{CO} + \alpha_{CO_2}) \quad (2.73)$$

Les bilans de matière par espèce solide s'écrivent :

$$\begin{aligned} \text{Pour la partie pyrolysable} \quad & \frac{\partial}{\partial t}(w_{pyro} \rho_{app}) = -r_{pyro} \\ \text{Pour l'eau} \quad & \frac{\partial}{\partial t}(w_{H_2O} \rho_{app}) = -r_{séch} \\ \text{Pour le carbone résiduel} \quad & \frac{\partial}{\partial t}(w_C \rho_{app}) = -r'_C - r'_C{}^{gaz,CO_2} - r'_C{}^{gaz,H_2O} + r_{pyro} \alpha_C \\ \text{Pour les inertes} \quad & \frac{\partial}{\partial t}(w_I \rho_{app}) = 0 \end{aligned} \quad (2.74)$$

Les bilans de conservation des espèces gazeuses prennent les formes suivantes :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_l \rho_g y_i) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r \rho_g v_r y_i) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho_g v_z y_i) = S_{y_i} \quad (2.75)$$

où,

$$\begin{aligned} S_{N_2} &= 0 \\ S_{O_2} &= \varepsilon_l \left(-\frac{3}{2} r_{CH_4}^* - \frac{1}{2} r_{H_2}^* - \frac{1}{2} r_{CO}^* \right) M_{O_2} - \gamma r'_C \frac{M_{O_2}}{M_C} \\ S_{CO} &= \varepsilon_l (-r_{CO}^* + r_{CH_4}^*) M_{CO} + \left(r'_C (2 - 2\gamma) + r'_C{}^{gaz,H_2O} + 2r'_C{}^{gaz,CO_2} \right) \frac{M_{CO}}{M_C} + \alpha_{CO} r_{pyro} \\ S_{H_2O} &= \varepsilon_l (2r_{CH_4}^* + r_{H_2}^*) M_{H_2O} + r_{séch} - r'_C{}^{gaz,H_2O} \frac{M_{H_2O}}{M_C} + \alpha_{H_2O} r_{pyro} \\ S_{CO_2} &= \varepsilon_l r_{CO}^* M_{CO_2} + \left(r'_C (2\gamma - 1) - r'_C{}^{gaz,CO_2} \right) \frac{M_{CO_2}}{M_C} + \alpha_{CO_2} r_{pyro} \\ S_{CH_4} &= -\varepsilon_l r_{CH_4}^* M_{CH_4} + \alpha_{CH_4} r_{pyro} \\ S_{H_2} &= -\varepsilon_l r_{H_2}^* M_{H_2} + r'_C{}^{gaz,H_2O} \frac{M_{H_2}}{M_C} + \alpha_{H_2} r_{pyro} \end{aligned} \quad (2.76)$$

α_{gaz} : kg de gaz considéré / kg de combustible pyrolysé

ε_l : porosité du lit [-]

v_r, v_z : vitesse radiale et axiale du gaz en fût vide [m s⁻¹]

r^* : vitesse d'oxydation des gaz de pyrolyse [mol s⁻¹ m⁻³ de lit]

3.2.2.e) Bilan de quantité de mouvement

Après avoir vérifié que le terme inertiel en v^2 de la loi d'Ergun était négligeable devant le terme de gradient de pression, nous avons choisi d'utiliser la loi de Darcy qui relie la vitesse du gaz en fût vide à la chute de pression dans le milieu poreux dans une formulation que ne tient pas compte de l'influence de la gravité :

$$\vec{v} = -\frac{K}{\mu} \overrightarrow{\text{grad}} p \quad (2.77)$$

K : perméabilité du lit [m^2]

3.2.2.f) Equation d'état (fermeture des équations)

Les gaz sont supposés obéir au modèle des gaz parfaits

$$p = c_t R T_g \quad \text{et} \quad \rho_g = c_t \sum_{i=\text{gaz}} M_i x_i \quad (2.78)$$

3.2.2.g) Conditions initiales et conditions aux limites

Concernant les bilans thermiques, les conditions initiales s'écrivent : $T_s = T_g = 298 \text{ K}$. Pour les bilans matières des solides, on donne les concentrations massiques caractéristiques de chacun des constituants. Seules les fractions massiques d' O_2 ($= 0,23$) et de N_2 ($= 0,77$) sont non nulles à $T=0$. On donne $\rho_g = \rho_{\text{air}}$ pour la condition initiale relative au bilan de conservation de la quantité de mouvement des gaz.

Les conditions aux limites pour le bilan thermique relatif au solide s'écrivent :

- au niveau de la grille, température imposée ($T_{\text{grille}} =$ moyenne de la température d'injection de l'air primaire et du solide située immédiatement au dessus de la grille) ;
- en surface de la charge, flux thermique par rayonnement imposé (température fixée des parois du four = 850°C pour le modèle en régime transitoire et 1000°C pour le modèle de grille).

Pour le bilan thermique de la phase gazeuse, on donne la température des gaz au niveau de la grille $T_g = T_{\text{air primaire}}$. Les conditions aux limites relatives aux équations de conservation des espèces gazeuses sont données au niveau de la grille : $y_{\text{O}_2} = 0,23$, $y_{\text{N}_2} = 0,77$, $y_i = 0$ pour tous les autres gaz. Enfin, deux conditions aux limites sont nécessaires à la résolution de l'équation de conservation de la quantité de mouvement :

- Au niveau de la grille, on donne le débit massique par unité de surface de la phase gazeuse $\rho_g v$;
- A la surface de la charge, on spécifie la pression de sortie des gaz ($P_{\text{surface}} = 101325 \text{ Pa}$).

3.2.2.h) Bilans globaux

Les bilans globaux de chaleur et de matière offrent la possibilité de vérifier le bon bouclage des calculs et de comparer l'importance relative des différents postes thermiques qu'ils soient exothermiques ou endothermiques.

Bilan thermique

Le bilan enthalpique global, pour l'ensemble du lit (gaz + solide) entre les instants initiaux et finaux s'écrit (il n'y a ni apport ni perte de l'extérieur, exceptées l'entrée et la sortie du gaz et le rayonnement sur la surface supérieure de la charge) :

$$H_g^f - H_g^0 + H_s^f - H_s^0 = \int_{t=t_0}^{t=t_f} (\dot{H}_g^e - \dot{H}_g^s) dt + H_{ray} \quad (2.79)$$

où H désigne une enthalpie (en J) et \dot{H} un flux enthalpique (en W). En exprimant les enthalpies (respectivement les flux enthalpiques) comme produits des enthalpies massiques par les masses (respectivement les flux massiques) et en tenant compte des bilans massiques, on transforme l'équation (2.79) en faisant apparaître les termes sources correspondants aux réactions, soit :

$$Q_g^f - Q_g^0 + Q_s^f - Q_s^0 = Q_g^e - Q_g^s + Q_{sources} \quad (2.80)$$

avec,

$$Q_{sources} = Q_{ray} - Q_{H_2O} - Q_C^{gaz, H_2O} - Q_C^{gaz, CO_2} + Q_{CH_4} + Q_{H_2} + Q_{CO} + Q_C^{ox} \quad (2.81)$$

Les différents postes thermiques Q (en J) étant calculés comme suit (2.80) :

$$Q_g^f = \int_{V_{lit}^f} \varepsilon_l \rho_g dV \int_{T_{ref}}^{T_g^f} c_{pg}(T) dT \quad (2.82)$$

$$Q_g^0 = \int_{V_{lit}^0} \varepsilon_l \rho_g dV \int_{T_{ref}}^{T_g^0} c_{pg}(T) dT \quad (2.83)$$

$$Q_s^f = \int_{V_{lit}^f} \rho_{app} dV \int_{T_{ref}}^{T_s^f} c_{ps}(T) dT \quad (2.84)$$

$$Q_s^0 = \int_{V_{lit}^0} \rho_{app} dV \int_{T_{ref}}^{T_s^0} c_{ps}(T) dT \quad (2.85)$$

$$Q_g^e = \int_{t=t_0}^{t=t_f} \left(\rho_g^e v^e S^e \int_{T_{ref}}^{T_e} c_{pg}^e(T) dT \right) dt \quad (2.86)$$

$$Q_g^s = \int_{t=t_0}^{t=t_f} \left(\rho_g^s v^s S^s \int_{T_{ref}}^{T_s} c_{pg}^s(T) dT \right) dt \quad (2.87)$$

Les notations 0 et f désignent respectivement l'état initial et l'état final. Les apports et les pertes enthalpiques relatives aux réactions (tous les termes sources de l'équation (2.81) excepté Q^{ray}) sont calculés à la température de référence T_{ref} prise égale à 298 K (25°C). Par exemple, l'étape de séchage consomme $Q_{séch}$ Joules. Cette énergie est calculée comme suit :

$$Q_{séch} = (m_{H_2O}^f - m_{H_2O}^0) L_v(T_{ref}) \quad (2.88)$$

Bilan matière

En ce qui concerne la phase gazeuse, on calcule, pour chacun des constituants gazeux i , les quantités cumulées des gaz entrés et sortis du lit pendant la durée $\Delta t = t_f - t_0$.

$$m_g^e = \sum_i m_i^e = \sum_i \int_{t=t_0}^{t_f} v^e \rho_g^e y_i^e S^e dt \quad (2.89)$$

où m_i^e correspond à la masse du constituant gazeux i , entrée entre l'instant initial et l'instant final. La relation est analogue pour le terme de sortie. Le terme d'accumulation pour la phase gazeuse se traduit simplement par :

$$m_g^f - m_g^0 = \sum_i (m_i^f - m_i^0) = \sum_i \left(\int_{V_{lit}^f} \varepsilon_i^f \rho_g^f y_i^f dV - \int_{V_{lit}^0} \varepsilon_i^0 \rho_g^0 y_i^0 dV \right) \quad (2.90)$$

Pour les constituants de la charge, on calcule les variations de masse entre l'instant initial et l'instant final. Par exemple, la variation de la masse d'eau contenue dans la charge s'obtient par l'équation :

$$\Delta m_{H_2O} = m_{H_2O}^f - m_{H_2O}^0 = \int_{V_{lit}^f} w_{H_2O}^f \rho_{app}^f dV - \int_{V_{lit}^0} w_{H_2O}^0 \rho_{app}^0 dV \quad (2.91)$$

Le bilan massique total s'écrit :

$$\underbrace{m_g^s - m_g^e}_{\text{sortie - entrée gaz}} + \underbrace{m_g^f - m_g^0}_{\text{accumulation gaz}} + \underbrace{m_s^f - m_s^0}_{\text{accumulation solide}} = 0 \quad (2.92)$$

3.2.2.i) Résolution des équations par la méthode des volumes finis

Le système d'équations aux dérivées partielles obtenu est discrétisé en utilisant le formalisme des volumes finis (PATANKAR, 1980) afin d'obtenir un système d'équations algébriques équivalent. Cette discrétisation permet ensuite, par intégration des équations sur un volume de contrôle, de calculer la valeur d'une extensité donnée en un nombre finis de points appelés nœuds du continuum considéré. Le schéma de discrétisation *amont* ou *upwind* utilisé ici,

permet d'optimiser les calculs en tirant parti de la direction de l'écoulement. L'ensemble des équations discrétisées ainsi que la méthode de résolution ne sont pas explicitées dans ce mémoire car elles n'apportent pas de renseignements supplémentaires quant à la compréhension des phénomènes physico-chimiques. Seul le cas particulier du couplage pression-vitesse est abordé.

3.2.2.j) Couplage champ de pression-champ de vitesse

Le problème du couplage entre le champ de pression et le champ de vitesse pour tout écoulement en phase gazeuse est un problème courant. Le transport de tout scalaire dépend de la direction et de la valeur de la vitesse locale. Cependant le champ de vitesse n'est en général pas connu a priori. Il doit donc être calculé à partir du bilan de quantité de mouvement. Celui-ci fournit les équations de transport de chacune des composantes du vecteur vitesse, qui sont formellement semblables à l'équation générale de transport d'un scalaire, en remplaçant le scalaire en question par la composante considérée de la vitesse. Cependant, le champ de vitesse doit satisfaire l'équation de continuité et le terme de gradient de pression présent dans chacune des équations de transport de la vitesse ne peut être simplement calculé puisqu'il n'existe évidemment pas d'équation de transport de la pression. Différents algorithmes permettent de calculer et de corriger le champ de pression afin que le champ de vitesse satisfasse l'équation de continuité. Parmi les plus connus on trouve les algorithmes SIMPLE, SIMPLER, SIMPLEC, PISO (cf. FERZIGER et PERIC, 1996).

Dans le cas qui nous intéresse, on remarque que le champ de pression et le champ de vitesse sont reliés par la loi de Darcy (cf. (2.77)) et que la pression et la masse volumique du fluide sont reliées par l'équation d'état des gaz parfaits (cf. (2.78)).

Afin que le champ de pression satisfasse l'équation de continuité (cf. (2.73)), on exprime la vitesse et la masse volumique du fluide en fonction de la pression et on résout une équation en " p " à la place d'une équation en " ρ_g ".

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\varepsilon_l \rho_g)}{\partial t} + \text{div}(\rho_g \vec{v}) &= S_\rho \\ \vec{v} &= -\frac{K}{\mu} \overrightarrow{\text{grad} p} \\ \rho_g &= \frac{p M_g}{R T_g} \end{aligned} \quad (2.93)$$

M_g : masse molaire du mélange gazeux, $M_g = \sum_{\text{gaz}, i} M_i x_i$, [kg mol⁻¹]

S_ρ : terme source non nul dans le cas de réaction solide-gaz avec passage de matière du solide dans la phase gazeuse, [kg m⁻³ s⁻¹]

On obtient après substitution :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\varepsilon_l p \bar{M}}{RT_g} \right) + \operatorname{div} \left(-\frac{K\bar{M}}{\mu_g RT_g} p \overrightarrow{\operatorname{grad}} p \right) = S_\rho \quad (2.94)$$

soit,

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\varepsilon_l p \bar{M}}{RT_g} \right) + \operatorname{div} \left(-\frac{K\bar{M}}{2\mu_g RT_g} \overrightarrow{\operatorname{grad}} p^2 \right) = S_\rho \quad (2.95)$$

C'est la résolution de cette équation, semblable à une équation de conduction de la chaleur en régime transitoire, qui fournit le champ de pression. La masse volumique des gaz est ensuite calculée à partir de l'équation d'état des gaz parfaits et le champ de vitesse en utilisant la loi de Darcy.

Un récapitulatif des équations du modèle est donné en annexe D.

3.2.3. Résultats du modèle et validation expérimentale

L'essentiel des résultats présentés dans cette partie concerne la simulation numérique de la combustion de copeaux de bois, combustible pour lequel nous disposons du plus grand nombre de résultats expérimentaux. Le combustible modèle est constitué d'eau, de bois et d'inertes. Le diamètre initial des particules est de 5 mm. La température de la hotte surmontant le réacteur de combustion est égale à 850°C. Les parois latérales du réacteur sont supposées adiabatiques.

3.2.3.a) Représentation schématique des zones de combustion au sein de la charge

La figure Fig. 3-11 fait une synthèse des différents processus qui prennent place au sein du réacteur pendant la combustion. On y observe l'évolution de la hauteur du lit, les positions des différents fronts avec, en parallèle, les profils de températures de la phase gazeuse et du solide. En parcourant la charge du bas vers le haut, on localise dans l'ordre, une zone de séchage par convection (injection d'air primaire éventuellement préchauffé), une zone de stabilité dans laquelle le combustible n'évolue pas, les fronts de séchage et de pyrolyse au niveau desquels l'énergie est apportée par conduction et rayonnement conjugués, le front de combustion où les températures des fumées augmentent sensiblement, puis une zone étendue de gazéification du carbone résiduel. L'air primaire injecté sous la grille puis plus généralement les gaz de combustion progressent ainsi à contre courant des trois fronts.

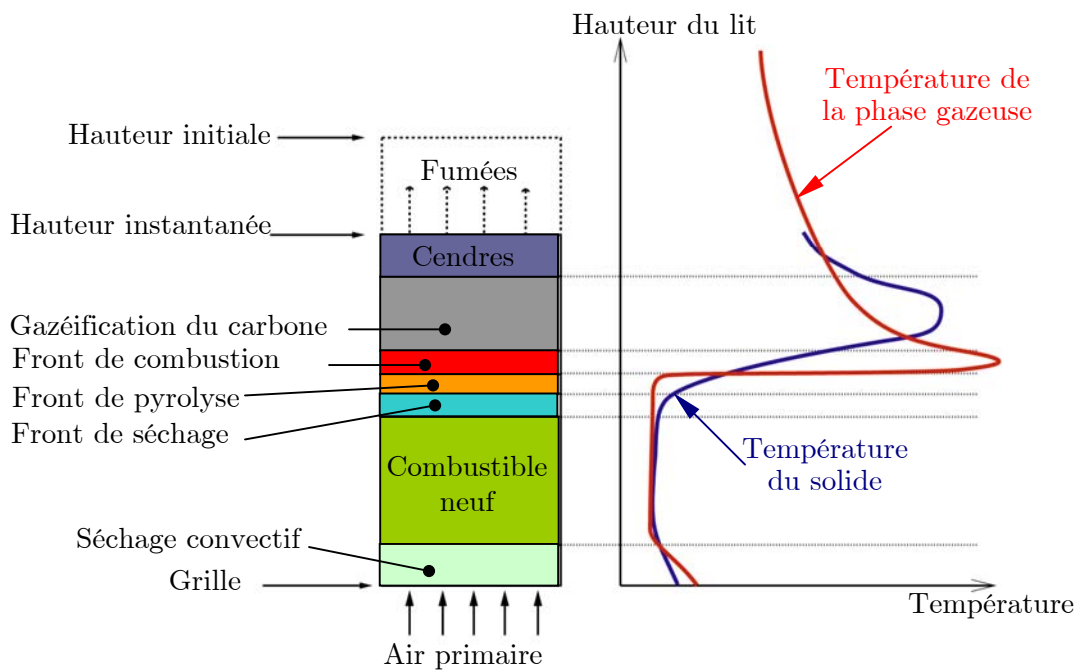


Fig. 3-11 : Représentation schématique des zones de combustion au sein de la charge

3.2.3.b) Evolution des températures au sein du lit en combustion

La comparaison des résultats expérimentaux et des simulations numériques portent ici sur l'expérience W0 (cf. Chapitre 2, Tab. 2-7). Le débit d'air primaire est constant et égal à $15 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$ ($= 0,11 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) et l'air est injecté à température ambiante ($\approx 25^\circ\text{C}$). La charge est constituée de 3 kg de copeaux de bois (70 % en masse de matière sèche + 30 % d'eau) et de 0,775 kg de matériaux inertes. Son PCI est égal à 9200 kJ kg^{-1} et sa masse volumique moyenne est environ égale à 250 kg m^{-3} .

Comme le montre la figure Fig. 3-12, l'évolution des températures calculées par le modèle est comparable à celle relevée expérimentalement. Après une période de séchage et de chauffage du combustible, on observe son embrasement à $t = 300 \text{ s}$. Le modèle prédit ensuite, conformément à l'expérience, la progression du front de combustion de la partie supérieure de la charge vers les couches inférieures. Cette progression est auto-entretenu par les réactions de combustion qui échauffent localement le combustible, échauffement transmis par conduction et rayonnement vers les couches situées sous le front de combustion et qui, à leur tour, sèchent, se dévolatilisent et alimentent ainsi le front de combustion. La progression des fronts de séchage, de pyrolyse et de combustion se fait ainsi à contre-courant de l'écoulement gazeux. Les températures calculées sont légèrement supérieures à celles mesurées expérimentalement. L'écart réel entre ces températures est cependant certainement moins important qu'il n'y paraît. En effet, les mesures de températures sont certainement sous-estimées du fait du gainage des thermocouples. Celui-ci peut parfois fausser de plusieurs dizaines de degrés les mesures parce que la gaine du thermocouple joue le rôle d'écran thermique pour le rayonnement venant du milieu extérieur et du fait de son inertie thermique, les températures maximales n'étant atteintes que pendant quelques secondes. Le thermocouple T_{13} , thermocouple le plus proche de la grille d'injection de l'air primaire, voit sa température s'élever à l'instant $t = 1650 \text{ s}$. Il s'ensuit une période pendant laquelle les températures s'élèvent brusquement. Le modèle reproduit fidèlement ce phénomène et nous permet de l'attribuer à la combustion fortement exothermique du carbone résiduel non encore consommé. Ce phénomène est d'autant plus marqué que l'enthalpie dégagée par cette combustion sert uniquement à réchauffer le milieu poreux (gaz + solide) puisque le séchage de la charge, processus endothermique, est alors achevé. L'observation du titre molaire en eau en surface de la charge (cf. Fig. 3-13) permet de conforter ce point. Après combustion complète du carbone, la charge refroidit par rayonnement avec l'extérieur et par échange convectif avec l'air primaire.

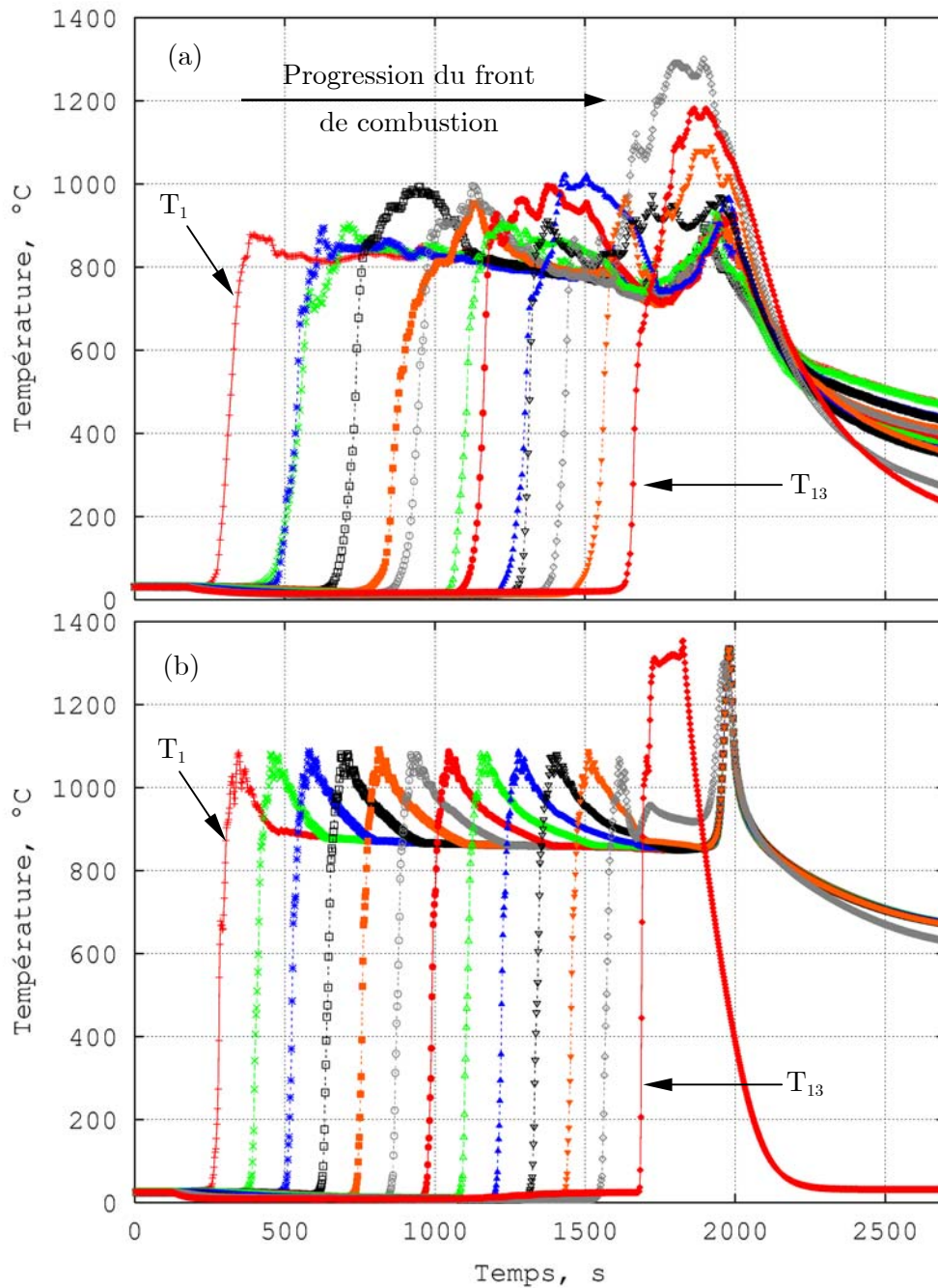


Fig. 3-12 : Evolutions des températures au sein de la charge, (a) mesurées expérimentalement au moyen de thermocouples, (b) calculées par le modèle

3.2.3.c) Evolution des concentrations gazeuses en aval de la chambre de combustion

La comparaison des résultats des calculs et des expériences porte ici sur l'évolution des titres molaires et de la concentration en imbrûlés C_xH_y en aval du réacteur de combustion. Ces résultats complètent les relevés de températures présentés précédemment. Il est nécessaire de

souligner avant toute chose que cette comparaison s'appuie sur des enregistrements effectués en amont de la chambre de post-combustion (cf. schéma du pilote KLEAA au chapitre 2), juste avant la buse d'injection d'air secondaire, alors que nos calculs fournissent ces grandeurs en surface de la charge. L'évolution éventuelle de la composition des fumées dans le conduit des fumées séparant le réacteur de combustion et la chambre de post-combustion n'a pas été modélisée dans le cadre de ce travail. En première approximation, nous supposons que cette composition évolue peu.

La figure Fig. 3-13 reprend les résultats expérimentaux relatifs à l'évolution des titres molaires et de la concentration en imbrûlés gazeux déjà analysés au chapitre 2 et présente les résultats de la simulation numérique qui leur correspond. L'analyse du titre molaire d' H_2O fait apparaître une brusque augmentation prévue par les calculs en début de combustion non enregistrée par les analyseurs. Cet enrichissement des fumées en vapeur d'eau résulte à la fois du séchage intensif de la charge du fait du rayonnement incident et de la combustion des espèces gazeuses (CH_4 et H_2). Après discussion avec nos collègues du centre de recherche de Karlsruhe, il est apparu que des phénomènes de condensation pouvaient perturber l'analyseur en ligne de vapeur d'eau et fausser cette mesure. Ceci pourrait expliquer la différence observée. L'ignition de la charge est repérée par la diminution du titre molaire en O_2 et l'augmentation consécutive du titre molaire en CO_2 . Le titre en O_2 calculé reste nul pendant toute la durée de la combustion comme l'est le titre mesuré après 600 s et celui de CO_2 se stabilise autour d'une valeur de 15 % (contre 15 à 18 % pour la mesure). On observe une augmentation constante des titres molaires calculés en CO et H_2 au cours de l'expérience, également enregistrée par les analyseurs en ce qui concerne le CO . Le modèle numérique permet d'attribuer cette augmentation aux réactions de gazéification du carbone résiduel par CO_2 et H_2O qui produisent H_2 et CO . Ces réactions de gazéification ont lieu au-dessus des fronts de séchage et de pyrolyse, région où la concentration en O_2 est nulle. Ainsi, ces espèces gazeuses combustibles ne peuvent être oxydées et sont émises à la surface du lit. Les profils de concentrations en imbrûlés gazeux, d'une part, et CH_4 , d'autre part, sont qualitativement semblables et montrent que le modèle est capable de traduire l'émission d'imbrûlés gazeux en fin d'expérience ($t \approx 1800$ s). La diminution du titre molaire en H_2O précède l'étape finale de la combustion (oxydation du carbone résiduel) et l'augmentation des températures observée précédemment. Cette étape finale s'accompagne d'une production importante de CO (la formation de CO par oxydation du carbone est privilégiée à haute température). La fin de la combustion est repérée par la diminution des titres molaires en CO , CO_2 et le retour de la concentration en O_2 à sa valeur initiale.

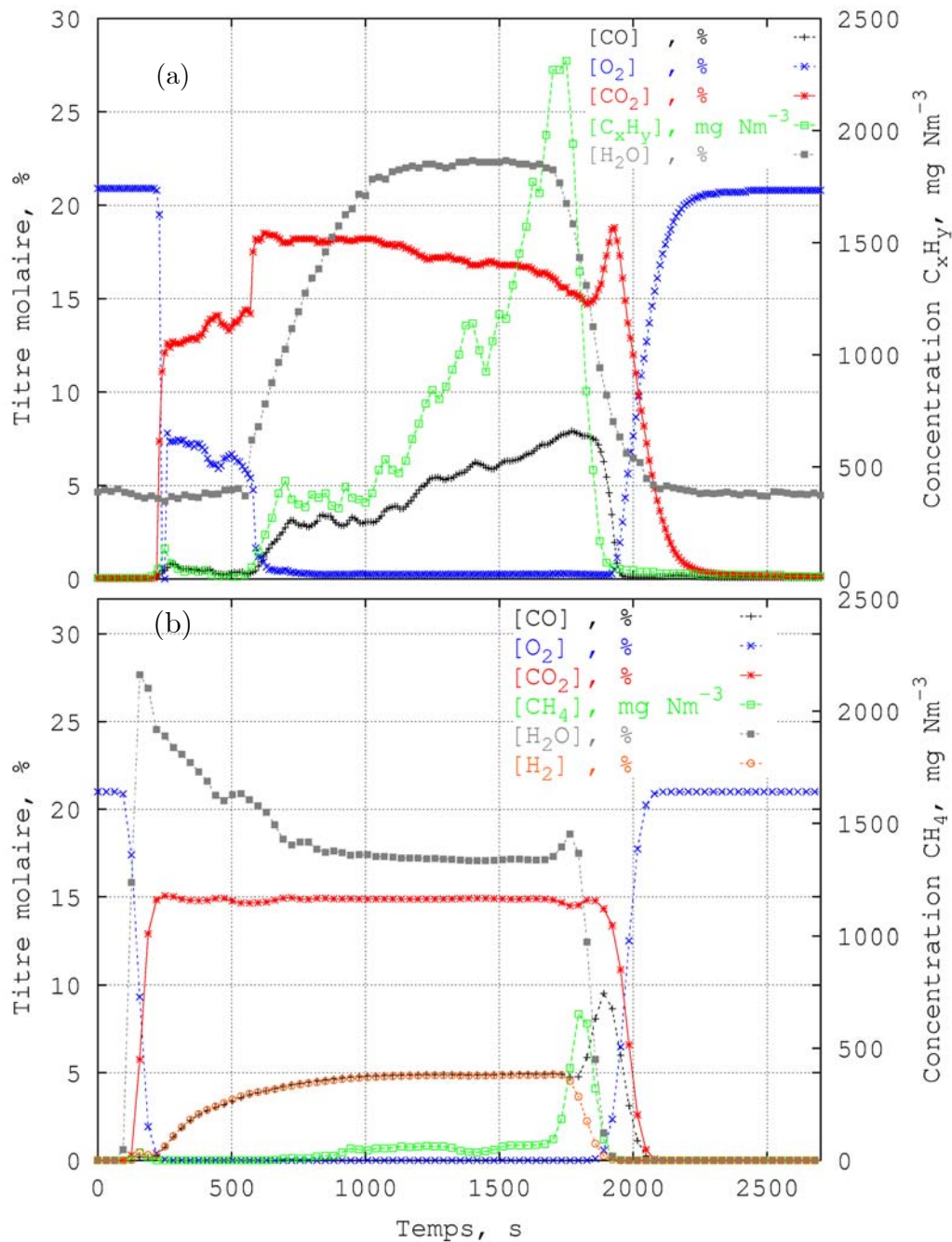


Fig. 3-13 : Evolution de la composition de la phase gazeuse, (a) mesurée expérimentalement en amont de l'étage de post-combustion, (b) calculée en surface du lit

La comparaison de ces variations de composition gazeuse ajoutée à celle de l'évolution des températures au sein de la charge montre que le modèle permet de reproduire fidèlement les différents processus qui conduisent à la combustion d'une charge solide dans des conditions similaires à celles de l'incinération d'une charge d'OM (combustion où le front de combustion progresse à contre courant de l'écoulement gazeux).

D'autres résultats de simulations numériques sont à présent analysés. Ils concernent l'évolution de la perte de masse du combustible, pour différents débits d'air primaire, constants ou non au cours d'une expérience.

3.2.3.d) Comparaison des courbes de pertes de masse

La validation du modèle porte à présent sur l'évolution de la masse de la charge pendant la combustion. Elle s'appuie sur quatre expériences réalisées avec des copeaux de bois. La charge est constituée de 2,7 kg de copeaux de bois (dont l'humidité est égale à 30 % en masse) et de 0,21 kg de matériaux inertes. Son PCI s'élève à 11000 kJ kg⁻¹.

La figure Fig. 3-14 présente les pertes de masse expérimentales et celles calculées pour différents débits d'air primaire, étagés ou non. Sur chaque graphique est précisé le nom de l'expérience à laquelle correspond cette évolution. On observe sur les figures relatives aux expériences W7 et W8 réalisées avec des débits d'air primaire respectivement égaux à 10 et 15 Nm³ h⁻¹ que les pertes de masse calculées sont très proches des valeurs expérimentales. En particulier, le modèle permet de prédire correctement les temps totaux de combustion pour différents débits d'air primaire.

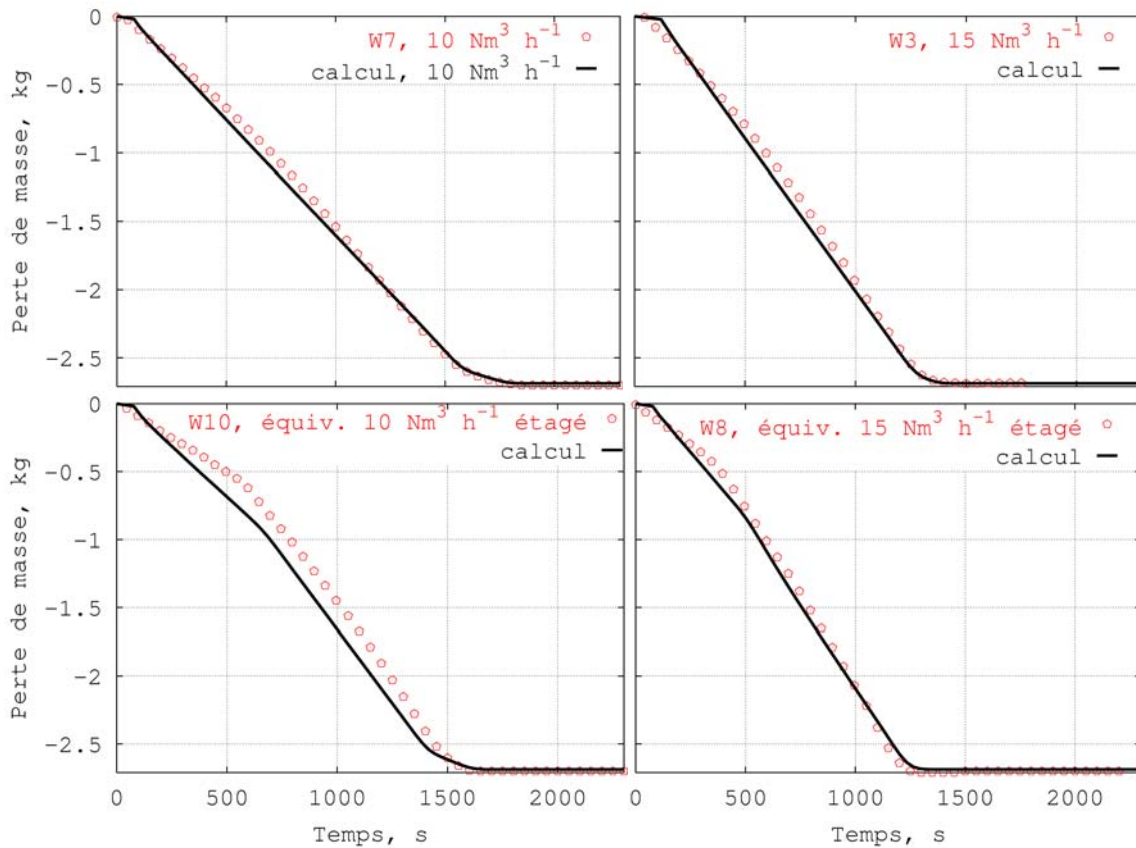


Fig. 3-14 : Courbes de pertes de masse de la charge en fonction du temps pour différents débits d'air primaire

Lorsque le débit d'air primaire est constant, la linéarité de la perte de masse totale traduit la progression du front de combustion à vitesse constante, limitée par l'apport de l'oxygène. Ce résultat pourrait servir de base à un modèle simplifié de combustion du lit d'OM qui prédirait uniquement la vitesse globale de combustion en fonction du débit d'air primaire.

Lorsque le débit d'air primaire est étagé (cf. expérience W10 et W8), on observe une modification de la pente de la courbe de perte de masse, correctement reproduite par les simulations numériques. Ainsi, le modèle mathématique permet de bien représenter les phénomènes transitoires liés à une modification d'une des conditions opératoires industrielles de première importance, à savoir le débit d'air primaire, et de prédire la réponse du système étudié avec précision.

3.2.3.e) Influence du débit d'air primaire sur la vitesse de propagation du front de combustion

L'influence du débit d'air primaire sur la vitesse de propagation du front de combustion met en évidence des conditions opératoires susceptibles de conduire, par exemple, à une extinction de la combustion liée à une injection d'air primaire en quantité insuffisante (limitation par apport d' O_2) ou au contraire en quantité trop importante (extinction par convection). La figure Fig. 3-15 met en évidence les différents régimes de combustion en fonction de ce débit. Pour de faibles débits, l'apport d' O_2 est insuffisant pour que l'enthalpie des réactions exothermiques de combustion libérée au sein de la charge soit supérieure à la somme de l'enthalpie absorbée par les réactions endothermiques et de celle transférée par convection dans l'écoulement gazeux : il y a donc extinction. Pour des débits d'air primaire élevés, la charge est trempée par convection et là encore il y a extinction de la combustion. Entre ces deux extrêmes, la combustion, et donc la vitesse du front de combustion, est limitée par les réactions.

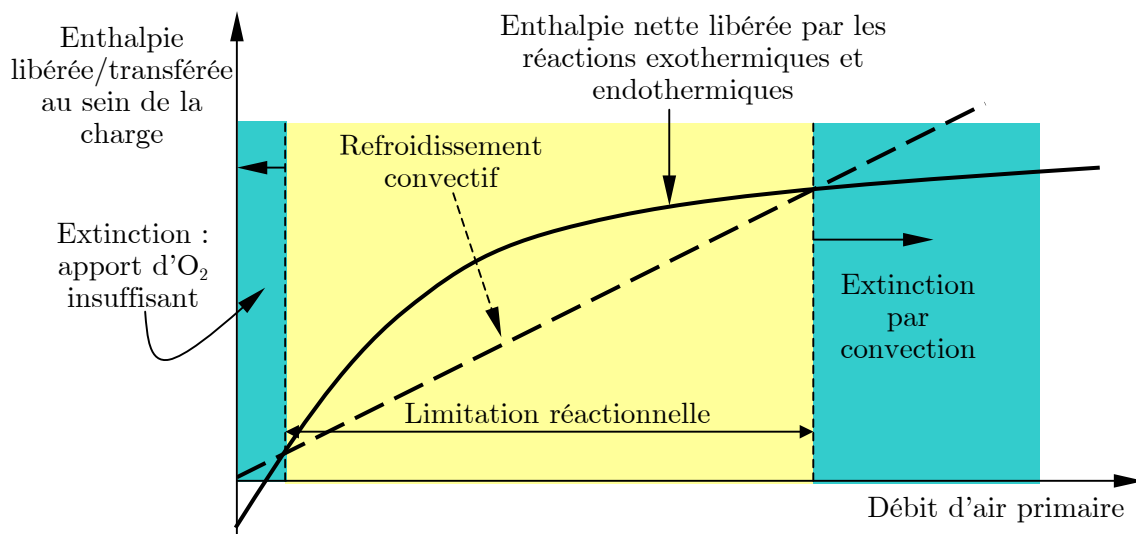


Fig. 3-15 : Effet du débit d'air primaire sur les régimes de combustion

Comme il a déjà été mentionné, la région de la charge où les températures sont les plus élevées et où le flux de chaleur est transféré par conduction et rayonnement aux couches plus froides est qualifiée de région de combustion vive. Nous parlons alors de front de combustion pour caractériser cette zone réactionnelle de faible épaisseur (quelque millimètres pour un lit de particules de diamètre initial moyen égal à 5 mm). Nous avons observé sur la figure Fig. 3-12 que l'élévation des températures au niveau de chacun des 13 thermocouples se faisait très régulièrement et nous pouvons en déduire, par conséquent, que le front de combustion se propage à vitesse pratiquement constante au sein de la charge (si l'on écarte le caractère transitoire de l'allumage et de la combustion finale du carbone résiduel). En effet, pendant la quasi-totalité de la combustion, la charge est en équilibre thermique du fait de la compensation exacte des apports (enthalpies dégagées par les réactions combustion + enthalpie apportée par le rayonnement incident) et des pertes énergétiques (enthalpies absorbées par le séchage, le chauffage du combustible et de l'air primaire + enthalpie dissipée par rayonnement). Cette vitesse peut être calculée en évaluant la durée qui sépare l'élévation de la température en deux endroits distincts de la charge (par exemple la position de deux thermocouples) et en divisant la distance parcourue par le front entre ces deux positions pendant cette durée.

Lorsque l'on cherche à corréliser cette vitesse de propagation du front de combustion en régime quasi-stationnaire en fonction du débit d'air primaire, il faut toutefois prendre garde à bien partir d'un point de fonctionnement donné, par exemple un débit d'air fixé à $15 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$, puis diminuer ou augmenter ce débit et attendre que disparaissent les phénomènes transitoires relatifs à cette augmentation de débit. On imagine aisément qu'il ne suffit pas, pour de faibles débits d'air primaire, que le front de combustion progresse pendant les premiers instants de la combustion pour conclure à son existence pendant toute la combustion. En effet, les couches supérieures de la charge étant chauffées par rayonnement, il est possible qu'un faible apport enthalpique des réactions exothermiques d'oxydation suffise au départ à entretenir la combustion. Cependant, la combustion cesse dès que le front de combustion s'éloigne de la surface parce que les couches supérieures, essentiellement composées de matériaux inertes et éventuellement de carbone résiduel, agissent comme un écran thermique pour le rayonnement incident provenant de la hotte. A l'opposé, pour de forts débits d'air primaires, il n'est possible de conclure à une extinction de la combustion par refroidissement convectif que si cette combustion existe au préalable. Ainsi, si l'on impose un débit d'air primaire de $25 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$ dès le début de l'expérience, le niveau thermique atteint par le solide peut ne pas être suffisant pour que naisse un front de combustion. Par contre, si l'on part d'un point de fonctionnement établi avec un débit de $15 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$, dont on sait qu'il assure l'ignition de la charge, il est alors possible d'augmenter progressivement le débit d'air primaire afin d'évaluer son influence sur la vitesse de propagation du front de combustion.

La figure Fig. 3-16 met en évidence l'évolution de la vitesse d'avancée du front de combustion

en fonction du débit d'air primaire et ce, pour différents diamètres de particules. On observe bien l'existence d'un débit minimal d'air primaire nécessaire à l'auto-entretien du front de combustion et un débit d'air au-dessus duquel la combustion s'éteint. Ces débits minimaux et maximaux dépendent des caractéristiques physiques du combustible et en particulier du diamètre des particules.

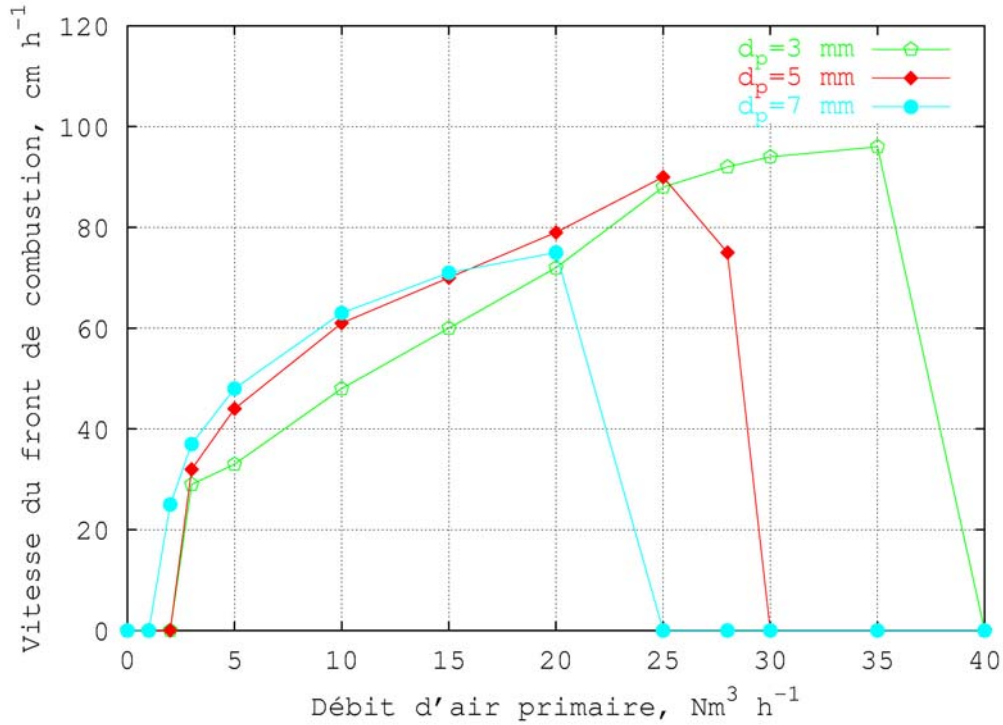


Fig. 3-16 : Evolution de la vitesse du front de combustion en fonction du débit d'air primaire pour différents diamètres de particules

On observe également que plus le diamètre des particules est grand, plus la vitesse de propagation du front est grande pour un débit d'air primaire donné, et moins le domaine d'existence du front de combustion est étendu. En effet, le transfert de l'enthalpie libérée par les réactions d'oxydation dans la zone de combustion vive aux couches inférieures est d'autant facilité que le diamètre des particules est grand (augmentation de la conductivité effective par l'intermédiaire de $\lambda_{ray} \propto d_p$). Cependant, cette augmentation des échanges thermiques par rayonnement concerne aussi bien les couches situées au-dessus du front de combustion que celles situées en dessous. Il s'ensuit, d'une part, qu'une partie plus importante de l'enthalpie libérée au niveau du front de combustion sert à chauffer "inutilement" les couches supérieures et, d'autre part, que le niveau thermique atteint dans cette zone de combustion est d'autant plus bas que le diamètre des particules est grand. SHIN et CHOI, 2000, ont également montré que la vitesse du front de combustion passe par un maximum en fonction du débit d'air primaire. Les résultats de leurs calculs montrent aussi

un effet du diamètre des particules, mais dans le sens inverse de celui que nous avons observé : les débits limites provoquant l'extinction diminuent avec la taille des particules. Ce point mériterait d'être approfondi, en analysant séparément l'effet du diamètre des particules sur la conductivité effective, l'aire spécifique réactionnelle, l'air spécifique d'échanges thermiques et la perméabilité.

3.3 - Conclusion

Le modèle mathématique que nous avons développé, dont l'objectif est de simuler la combustion d'une charge en régime transitoire dans un réacteur de géométrie cylindrique, fournit des résultats comparables à ceux obtenus lors des expériences réalisées sur le pilote batch KLEAA. La description des processus physico-chimiques et thermiques ainsi que les hypothèses que nous avons retenues et sur lesquelles est construit le modèle semblent donc correctes.

Les simulations numériques nous ont permis de mieux comprendre les phénomènes qui interviennent lors de la combustion d'une charge solide et, en particulier, d'expliquer l'augmentation importante des températures en fin de combustion, qu'il est à présent possible d'attribuer à l'oxydation du carbone résiduel formé au cours de la pyrolyse. Nous avons également montré que le modèle représentait correctement (courbe de pertes de masses) la réponse du système à une augmentation du débit d'air primaire, ainsi qu'à un étagement temporel de ce dernier. Enfin, les simulations numériques ont fait apparaître des régimes de combustion particuliers pour lesquels l'oxygène apporté par l'air primaire est insuffisant pour entretenir la combustion ou bien, au contraire, pour lesquels on observe l'extinction de la charge par refroidissement convectif.

La comparaison des titres molaires calculés par le modèle et de ceux enregistrés sur le pilote fait apparaître quelques différences. Ces différences concernent en particulier le taux d'imbrûlés gazeux. Elles peuvent être expliquées par la connaissance imprécise de la composition du flux gazeux de pyrolyse de la charge dont il a déjà été question au chapitre 2. Même si l'analyse quantitative de ce flux ne semble pas nécessaire à la représentation correcte de la thermique de la combustion, elle apparaît indispensable à une prévision plus fine des évolutions des concentrations des espèces gazeuses pendant l'incinération.

Dans le chapitre 4, nous reprenons la même modélisation pour développer une deuxième version du programme informatique, destinée à représenter la combustion en régime permanent d'un lit d'OM circulant sur la grille d'une UIOM.

Chapitre 4

Simulation numérique de la combustion dans un incinérateur industriel

4.1 - Introduction

Avec l'objectif de prévoir le comportement des ML au cours de l'incinération des OM dans un four d'incinération industriel, il nous faut connaître les conditions thermiques et chimiques locales dont va résulter, en partie, la spéciation des différentes espèces métalliques. Le modèle mathématique de combustion d'un lit d'OM présenté au chapitre précédent est à présent décliné dans une seconde version, s'appuyant sur les mêmes hypothèses et le même formalisme, destinée à représenter la combustion d'une charge d'OM sur la grille d'une UIOM. Cette version repose sur des équations écrites en régime permanent (le chargement des OM sur la grille peut en première approximation être considéré comme continu et stationnaire) et en coordonnées cartésiennes. Les profils de vitesse, de température et de concentrations gazeuses calculés avec ce modèle en surface de la charge d'OM sont ensuite utilisés comme conditions aux limites d'entrée afin de réaliser la simulation numérique de la combustion dans la chambre de post-combustion et la chaudière de l'incinérateur. Le cas particulier de l'UIOM de Strasbourg, dont les plans nous ont été fournis par la société TIRU, est ici considéré. L'adaptation du modèle de combustion à un autre type de four à grille serait évidemment aisément réalisable.

4.2 - Modèle mathématique de combustion sur grille d'une charge d'OM

Le modèle reprend l'ensemble des processus de transformation de la charge (séchage, pyrolyse, combustion homogène et hétérogène) et tient compte des différents modes d'échanges thermiques (conduction, convection, rayonnement) ainsi que de l'affaissement de

la charge du fait de sa consommation. L'avantage d'une description bidimensionnelle réside dans la possibilité qu'elle offre de pouvoir représenter le brassage mécanique de la couche d'OM du fait des mouvements de la grille. Une première approche de modélisation du brassage sera abordée et ses effets sur le processus global de combustion seront analysés.

4.2.1. Equations du modèle en régime permanent et en coordonnées cartésiennes

La totalité des équations du modèle n'est pas explicitée ici puisque ces dernières sont essentiellement identiques à celles référencées au chapitre 3. Seuls les termes de transport sont précisés.

L'équation de conservation de l'énergie pour la couche d'OM s'écrit :

$$\underbrace{u\rho_{app}c_{ps}\frac{\partial T_s}{\partial x}}_{\text{advection}} - \underbrace{\frac{\partial}{\partial x}\left(\lambda_{eff}\frac{\partial T_s}{\partial x}\right) - \frac{\partial}{\partial z}\left(\lambda_{eff}\frac{\partial T_s}{\partial z}\right)}_{\text{transfert conductif}} = S_{T_s} \quad (3.1)$$

S_{T_s} représente le terme source d'énergie (W m^{-3}). Il comprend l'ensemble des termes de l'équation (2.66).

L'équation de conservation de l'énergie pour la phase gazeuse est de la forme :

$$\underbrace{\rho_g v_x c_{pg} \frac{\partial}{\partial x}(T_g) + \rho_g v_z c_{pg} \frac{\partial}{\partial z}(T_g)}_{\text{convection}} = S_{T_g} \quad (3.2)$$

De la même façon que pour le solide, le terme source S_{T_g} est strictement égal au terme source de l'équation (2.67).

Les bilans matières pour les constituants solides (eau, partie pyrolysable, carbone fixe, matériaux inertes) sont donnés par :

$$\frac{\partial}{\partial x}(\rho_{app} u w_i) = S_{w_i} \quad (3.3)$$

Ceux relatifs aux espèces gazeuses s'écrivent :

$$\frac{\partial}{\partial x}(\rho_g v_x y_i) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho_g v_z y_i) = S_{y_i} \quad (3.4)$$

Les termes sources des équations (3.3) et (3.4) sont égaux respectivement à ceux des équations (2.74) et (2.76). L'ensemble des équations est discrétisé en utilisant le formalisme des volumes finis. La couche d'OM est divisée en un domaine de 100×50 cellules sur lesquelles sont résolues les équations aux dérivées partielles.

4.2.2. Représentation du brassage mécanique de la charge par la grille

Les constructeurs de fours d'incinération ont développé un grand nombre de technologies de grilles différentes (grilles Martin, Von Roll, Stein, Sogea, Kablitz, Volund...) qui entraînent autant de modes différents de brassage de la couche d'OM. L'objectif de cette partie n'est pas de traduire précisément le mouvement que pourraient impulser les barreaux aux OM, mais d'évaluer l'influence d'un brassage typique sur la combustion, en comparant les résultats des simulations obtenus avec et sans prise en compte de cet aspect.

Ne disposant pas de renseignements relatifs aux effets mécaniques effectivement transmis par la grille à la couche d'OM, nous avons imaginé un algorithme de calcul inspiré des travaux de RYU et coll., 2001, et traduisant un mouvement sinusoïdal de l'ensemble des cellules du domaine de calcul reproduisant le mouvement observé expérimentalement par GOH et coll., 1999. Ce mouvement est illustré sur la figure Fig. 4-1.

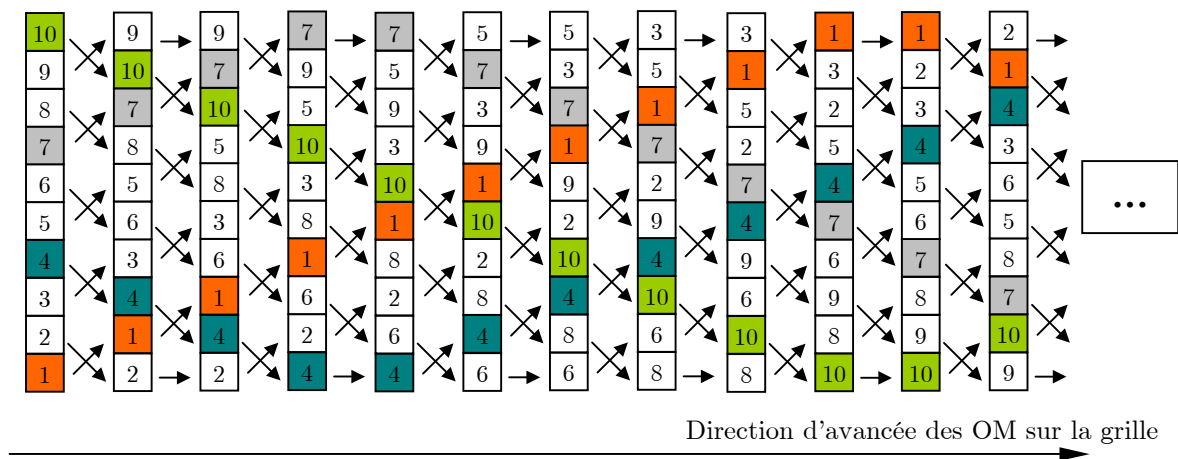


Fig. 4-1 : Représentation schématique du brassage de la charge

Du fait du brassage, les couches supérieures de la charge en combustion descendent progressivement dans la couche d'OM et échangent de la chaleur avec des couches plus froides. Les couches situées initialement à proximité de la grille remontent progressivement vers la surface de la charge et sont ainsi soumises au rayonnement des flammes et des parois du four. Nous verrons si ce type de brassage entraîne une accélération du processus global de combustion et si l'accélération d'un processus ne peut pas se faire au détriment d'un autre. Les résultats obtenus en tenant compte du brassage sont exposés dans la partie suivante. Sont concernées par le brassage, les équations de conservation de la masse totale du solide, de son enthalpie et les équations de conservation des masses de chacun des constituants solides. Du point de vue numérique, la résolution de l'équation de conservation de l'enthalpie du solide constitue un point délicat puisque du fait du brassage, les transferts de chaleurs

horizontaux par convection mettent en jeu des mailles différentes de celles qu'il est nécessaire de considérer pour les transferts de chaleur par conduction. Par exemple, la maille 1 de coordonnées (i,j) en deuxième colonne (cf. Fig. 4-1) "reçoit" l'enthalpie de la cellule de coordonnées $(i-1,j-1)$ et donne son enthalpie à la cellule de coordonnées $(i+1,j+1)$ et échange par conduction avec ses voisins de coordonnées $(i-1,j)$, $(i+1,j)$ pour les transferts horizontaux et de coordonnées $(i,j-1)$ et $(i,j+1)$ pour les transferts verticaux.

4.2.3. Résultats du modèle

4.2.3.a) Analyse d'ensemble des résultats des calculs

Des cartes d'isovaleurs des principales variables calculées (températures, compositions, du solide et du gaz) sont présentées et commentées dans les paragraphes suivants, pour une simulation de la combustion dans les conditions standard de fonctionnement de l'UIOM de Strasbourg. La température des OM à leur arrivée sur la grille est considérée être égale à 25°C. Le débit de chargement des OM est de 10 t h⁻¹. Le débit d'air primaire est égal à 25 000 Nm³ h⁻¹, il est réparti de la manière suivante : 2 % de la quantité d'air primaire totale sont injectés sous la première portion de grille (d'une longueur de 1,15 m), 88 % sous la seconde portion de grille (5,5 m) et 10 % sous la dernière portion de grille (5,5 m). L'air est injecté à une température de 100°C. Les valeurs des autres paramètres figurent en Annexe C. Pour faciliter la discussion et l'interprétation de ces cartes, nous commencerons par présenter la figure suivante (Fig. 4-2), conçue comme une synthèse des résultats calculés, qui met en évidence différentes zones de la charge, caractérisées par les phénomènes physico-chimiques qui y prennent place.

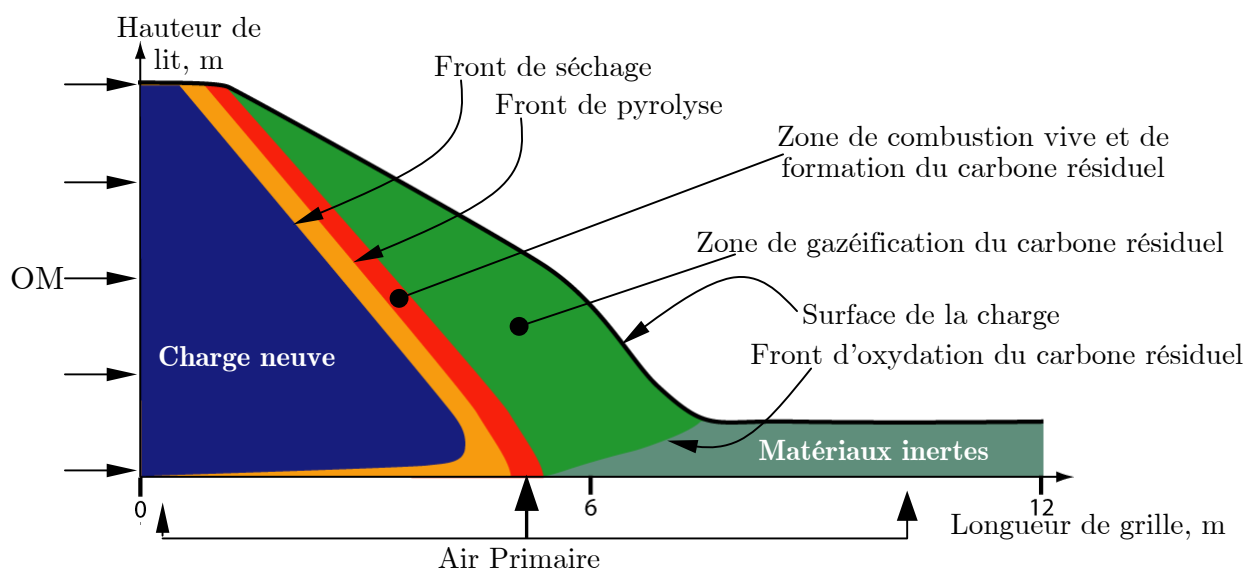


Fig. 4-2 : Représentation schématique des zones de transformation de la charge, réalisée à partir des résultats des simulations

Les explications relatives aux différents processus intervenant seront données en même temps que l'interprétation des résultats dans les paragraphes qui suivent.

4.2.3.b) Cartes des températures

La figure Fig. 4-3 présente une carte des températures de la charge. Les OM progressent sur la grille de la gauche vers la droite. L'évolution de la hauteur du lit est directement reliée à la consommation du combustible. Le brassage de la charge n'est ici pas pris en compte. Enfin, il est nécessaire d'avoir à l'esprit que les représentations graphiques présentées ci-après sont exagérément dilatées dans le sens de la hauteur du lit pour une meilleure lecture des résultats mais que dans la réalité, le rapport hauteur initiale du lit / longueur totale de grille est égal à 1/12.

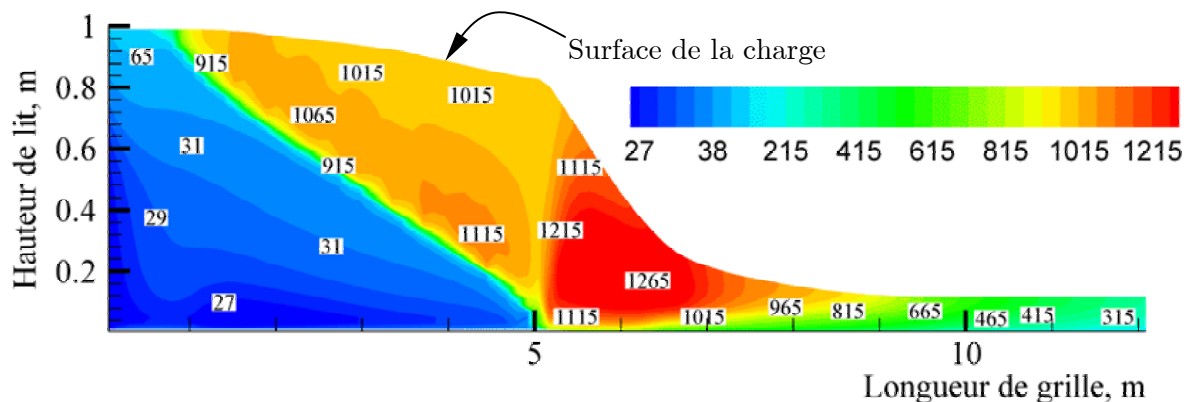


Fig. 4-3 : Cartes des températures de la charge, °C

Dans toute une zone située en dessous du front de combustion, le solide s'échauffe par convection avec l'air primaire préchauffé et pour les couches situées en surface du lit par rayonnement des flammes et des parois. Les températures atteintes par la charge sont, dans toute cette zone, comprises entre 25 et 65°C. Le séchage intense des couches supérieures est achevé un mètre après l'arrivée des OM sur la grille. L'enthalpie jusqu'alors utilisée pour vaporiser l'eau sert alors uniquement à l'échauffement de ces couches dont la température augmente rapidement. Ce faisant, la pyrolyse de la charge prend place en surface ($x = 1$ m) et l'oxygène apporté par l'air primaire de combustion réagit avec les espèces gazeuses combustibles. Ceci conduit à la naissance d'un front de combustion qui échange de la chaleur par conduction et rayonnement avec les couches voisines et, en particulier, avec celles situées en dessous de ce front. Ainsi, les couches inférieures sèchent, se dévolatilisent et alimentent le front de combustion. Ce front atteint la grille à une abscisse d'environ 5 mètres. Le carbone résiduel formé pendant la pyrolyse ne s'oxyde qu'au-delà de cette position. En effet, l'oxygène, qui était en amont totalement consommé par les réactions de combustion homogènes au niveau du front de combustion, est alors disponible pour brûler le carbone. Les

températures de la charge sont les plus élevées à cet endroit. Elles correspondent à l'élévation des températures observées en fin d'expérience sur le pilote batch KLEAA (cf. Fig. 2-14). En bout de grille, le solide refroidit par échange convectif avec l'air primaire et par rayonnement avec l'extérieur. La hauteur de la couche en bout de grille correspond au volume occupé par les matériaux inertes.

La carte des températures des gaz représentée sur la figure Fig. 4-4 est qualitativement assez proche de celle des températures de la charge. En amont du front de combustion l'air primaire préchauffé se refroidit en participant au réchauffage du solide. Les températures les plus élevées sont localisées au niveau du front de combustion ($1200 < T < 1300^{\circ}\text{C}$) et dans la zone de combustion du carbone résiduel où elles atteignent localement 1400°C .

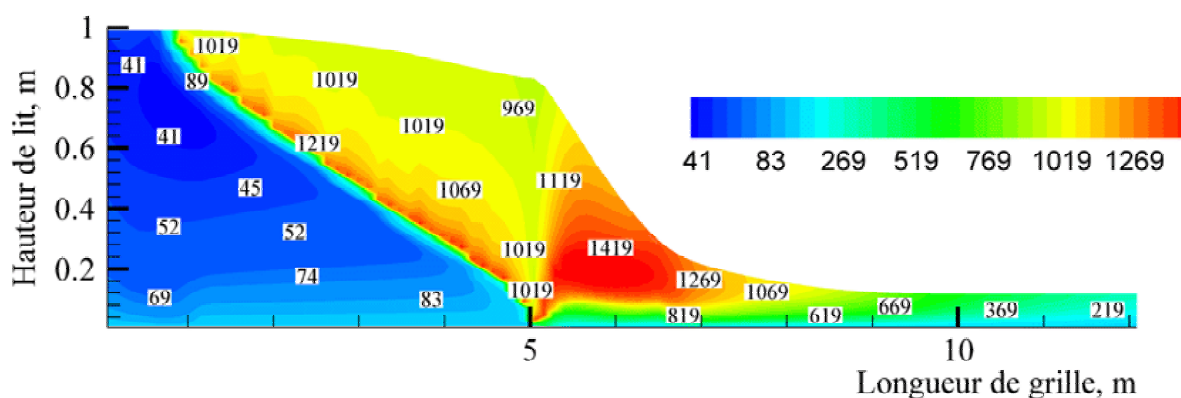


Fig. 4-4 : Carte des températures des gaz, $^{\circ}\text{C}$

4.2.3.c) Cartes des concentrations

L'oxygène apporté par l'air primaire est, comme nous l'avons vu, consommé par les réactions d'oxydation en phase gazeuse ainsi que par la combustion du carbone résiduel. La figure Fig. 4-5 représente une carte des titres molaires en O_2 dans la couche d'OM et fait apparaître la consommation du comburant au niveau des fronts de combustion. Cette consommation est très nettement marquée le long du front de combustion des espèces gazeuses (front étroit, entre l'abscisse $x = 1 \text{ m}$ et l'abscisse $x = 5 \text{ m}$), elle est plus progressive dans la zone d'oxydation du carbone résiduel ($5 \text{ m} < x < 8 \text{ m}$). Une fois l'oxydation du carbone résiduel achevée, le titre molaire en O_2 ne varie plus au sein de la charge et reste constant et égal à 0,21.

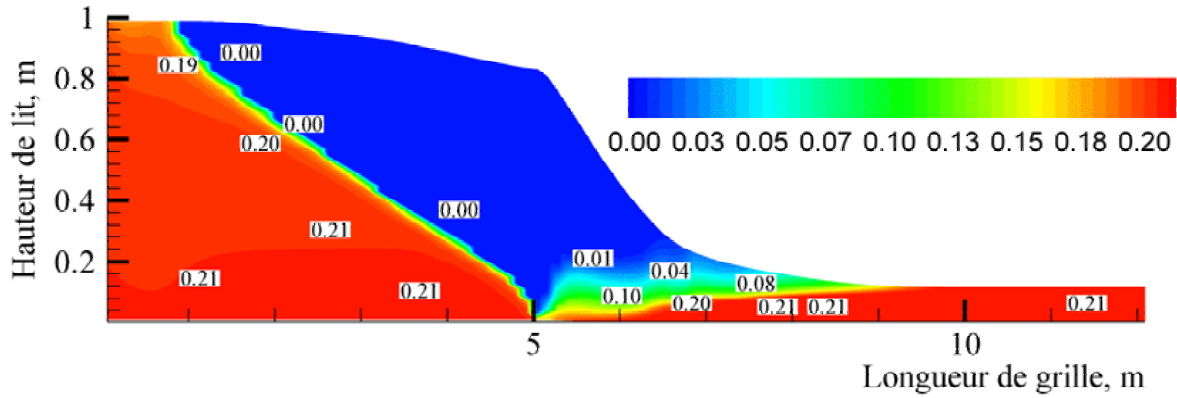


Fig. 4-5 : Carte des titres molaires en O_2

La carte des titres molaires en vapeur d'eau (cf. Fig. 4-6) permet de localiser à la fois les fronts de séchage, le front de combustion des espèces gazeuses (H_2 et CH_4) qui produisent de la vapeur d'eau et le point de percée de ces fronts sur la grille ($x = 5$ m). Au-delà de ce point de percée, la couche d'OM est totalement séchée et pyrolysée, le titre molaire en vapeur d'eau est donc nul.

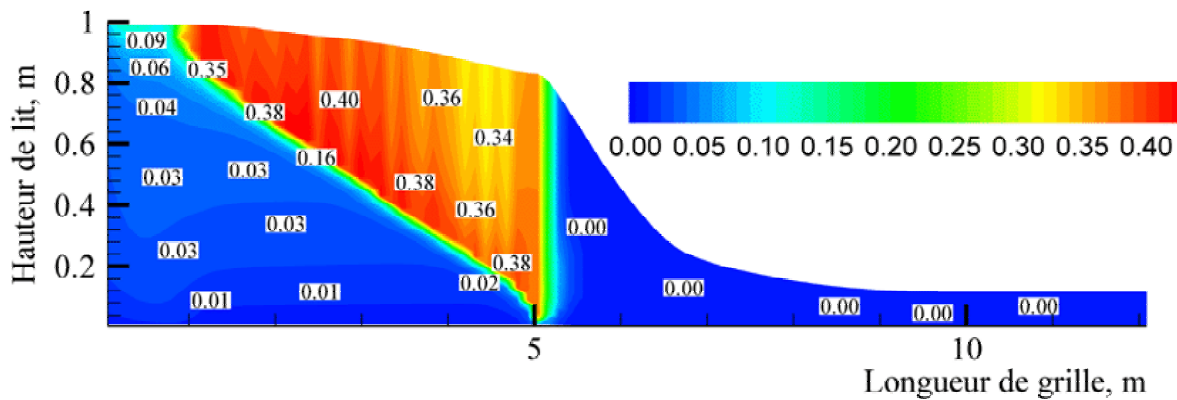


Fig. 4-6 : Carte des titres molaires en vapeur d'eau

Le titre molaire en CO_2 augmente au-dessus du front de combustion et de la zone d'oxydation du carbone résiduel comme le montre la figure Fig. 4-7. Cette espèce peut ensuite réagir avec le carbone résiduel formé pendant la pyrolyse pour former CO. Cette réaction de gazéification du carbone est essentiellement observable au-dessus de la zone d'oxydation du carbone résiduel où la concentration en CO augmente considérablement (cf. Fig. 4-8). Le CO produit par la pyrolyse des OM apparaît au-dessus du front de pyrolyse. Son titre molaire augmente en surface de la charge car la vapeur d'eau participe également à la gazéification du carbone résiduel. Cette autre réaction de gazéification entraîne la formation de H_2 et CO et a lieu au-dessus du front d'oxydation des gaz de pyrolyse dans une zone où le titre en O_2 est nul et où l'oxydation des espèces combustibles telles que CO et H_2

n'est plus possible.

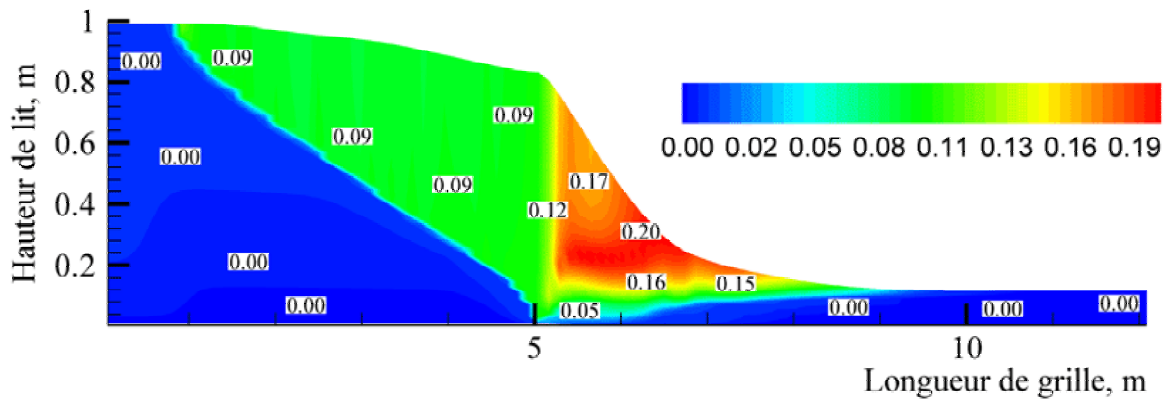


Fig. 4-7 : Carte des titres molaires en CO_2

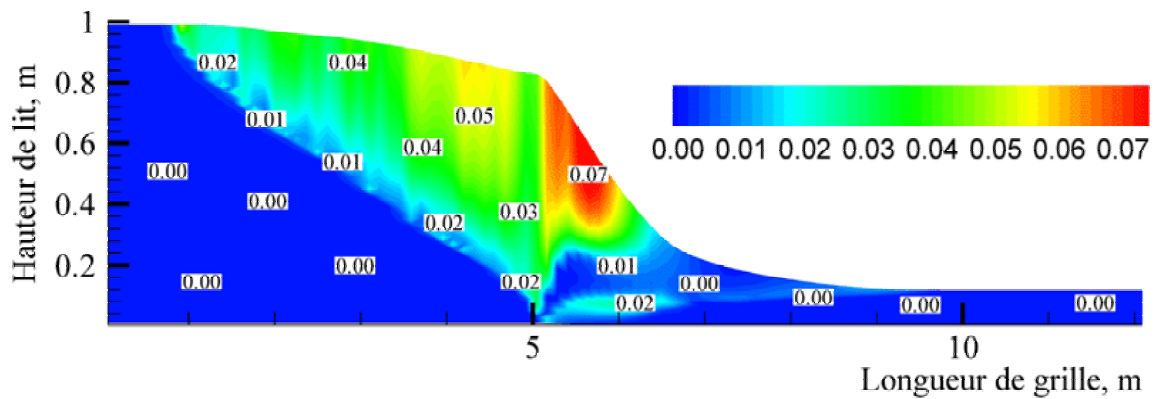


Fig. 4-8 : Carte des titres molaires en CO

4.2.3.d) Apport de la représentation bidimensionnelle de la couche d'OM

Dans un four d'incinération industriel, les quantités d'air primaire injectées varient le long de la grille afin d'optimiser l'apport d'oxygène aux zones de combustion vives. Dans le cas de l'UIOM de Strasbourg, nous avons vu que cette répartition suivait un schéma particulier (2 %, 88 %, 10 %). Cette distribution résulte le plus souvent du savoir-faire des opérateurs chargés d'assurer la bonne marche du four et en particulier d'éviter que les OM ne soient pas entièrement brûlés en fin de grille. En pratique, les conducteurs de four font en sorte que la combustion soit achevée 3 à 4 mètres avant l'extrémité de la grille. La répartition de l'air primaire et la présence de forts gradients thermiques au niveau du front de combustion conduisent à la naissance de gradients de pression horizontaux (en plus des gradients verticaux) au sein de la charge et par conséquent à une modification de la direction d'écoulement des gaz.

Cet effet est illustré sur la figure Fig. 4-9 où sont représentés les vecteurs vitesses, dont les

normes ont été uniformisées pour une meilleure lisibilité, et les températures des gaz.

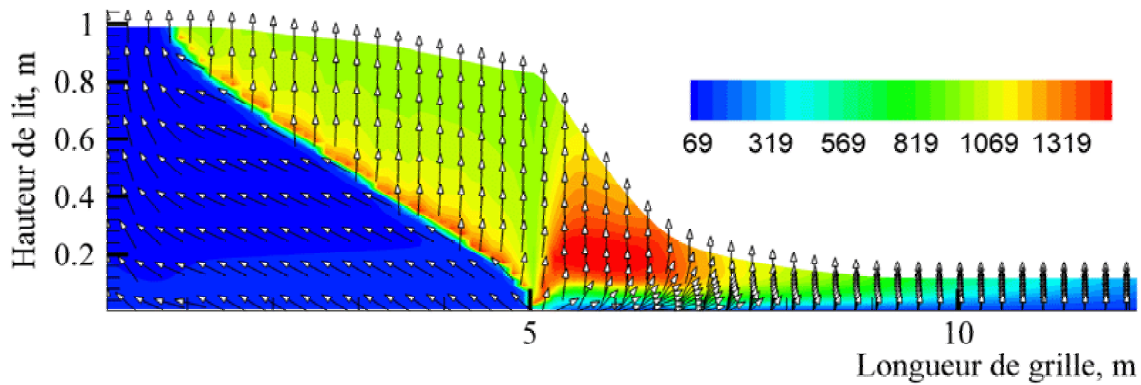


Fig. 4-9 : Orientation des vecteurs vitesses et cartes des températures ($^{\circ}\text{C}$) des gaz au sein de la charge

On y observe un infléchissement de ces vecteurs sous les fronts de combustion des gaz de pyrolyse et du carbone résiduel, qui constituent des zones du lit moins perméables. Le traitement bidimensionnel de l'écoulement des gaz permet ainsi de tenir compte d'une modification de la répartition des gaz au sein de la charge induite par les conditions opératoires, mais aussi par les processus qui prennent place pendant l'incinération et en particulier la présence de fronts de combustion.

4.2.3.e) Cas particulier : le débit d'air est uniformément réparti sur la grille

Toutes choses égales par ailleurs, l'absence de répartition du débit d'air primaire le long de la grille modifie considérablement le processus global de combustion. En particulier, l'analyse de la composition de la charge en carbone résiduel permet d'avoir une vue d'ensemble sur la combustion puisque ce dernier apparaît immédiatement en aval des fronts de séchage et de pyrolyse et que sa disparition indique la fin de la combustion. Ainsi, pour une quantité égale d'air primaire injectée sous la grille, l'observation des titres massiques en carbone résiduel montre que la combustion du carbone résiduel a lieu principalement entre 5 et 7 m lorsque le débit d'air primaire est réparti (cf. Fig. 4-10, a) et entre 5 et 9 m lorsque l'air primaire est réparti uniformément (cf. Fig. 4-10, b). On remarque également une modification de l'angle du front de combustion. Initialement moins pentu lorsque l'air primaire est injecté uniformément, le front de combustion change de pente ($x = 5,5$ m) pour finalement venir percer la grille à $x = 5$ m. En effet, lorsque le débit d'air primaire est réparti uniformément, la quantité d'oxygène injectée sous la dernière portion de grille est plus importante que lorsque la répartition suit le schéma industriel (2 % - 88 % - 10 %). De ce fait, l'oxydation du carbone résiduel qui a lieu dans cette région est plus vive. Localement, les températures augmentent fortement et les couches concernées rayonnent sur celles situées en aval. Ceci

conduit à l'inversion de la pente du front de combustion dans ce cas de figure.

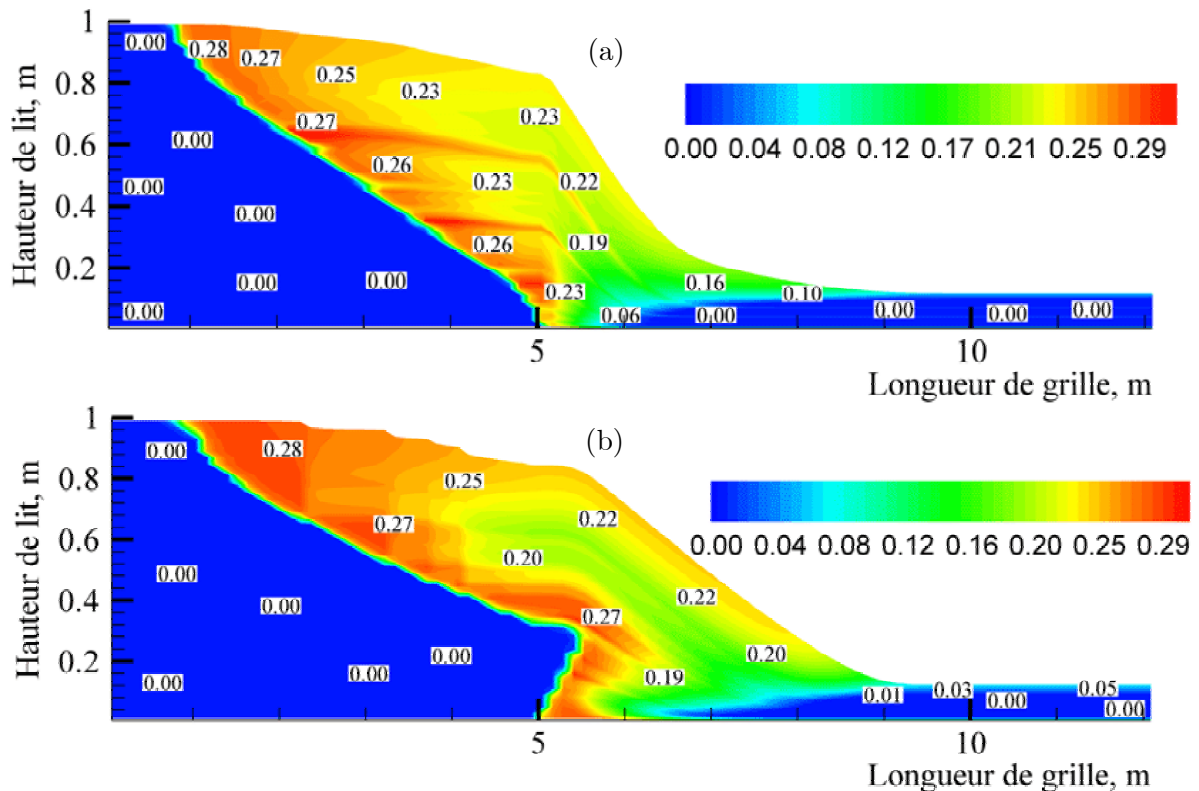


Fig. 4-10 : Cartes des titres massiques en carbone résiduel (a) air primaire réparti, (b) injection uniforme de l'air primaire sous la grille

4.2.3.f) Cas particulier : l'air primaire est non préchauffé

Industriellement, l'air primaire est le plus souvent préchauffé afin de faciliter la combustion des OM en participant à leur séchage. L'absence de chauffage préalable de l'air primaire sur le processus global de combustion est ici étudié. La figure Fig. 4-11 présente une carte des titres massiques en carbone résiduel dans le cas où, toutes choses égales par ailleurs, l'air primaire est injecté sous la grille à une température de 25°C. Cette figure peut être comparée directement à la figure Fig. 4-10, a. On y observe que le point de percée du front de pyrolyse (apparition du carbone résiduel) en surface de la charge est localisé à la même abscisse ($x = 1$ m) que l'air primaire soit préchauffé ou non. Par contre le point de percée de ce même front au niveau de la grille est situé à une abscisse d'environ 5,5 m lorsque l'air primaire n'est pas préchauffé contre 5 m dans le cas de son préchauffage. Ainsi, les fronts de séchage et de pyrolyse progressent moins rapidement au sein de la charge lorsque l'air primaire n'est pas préchauffé. Il s'ensuit qu'une quantité importante de carbone résiduel formé pendant la pyrolyse n'est pas consommée dans la portion de grille où l'apport de comburant est le plus important. Elle l'est par conséquent dans la dernière portion de grille, au-delà de l'abscisse

$x = 6,5$ m. Cette combustion semble en outre être très sensible à l'injection d'air frais car une quantité non négligeable de carbone reste imbrûlée en surface de la charge (cf. Fig. 4-11). Dans cette région, la température est insuffisante pour achever la combustion du carbone résiduel.

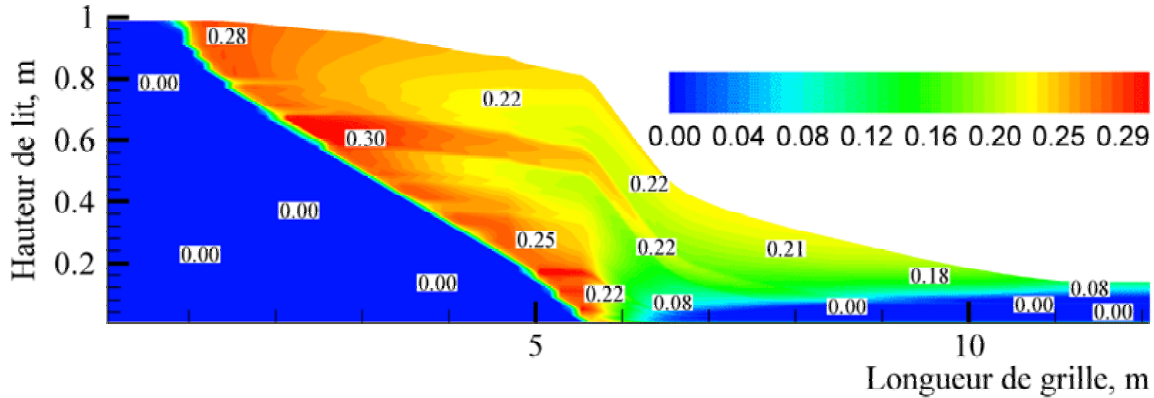


Fig. 4-11 : Carte des titres massiques en carbone résiduel, air primaire réparti mais non préchauffé (Débit = $25\ 000\ \text{Nm}^3\ \text{h}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$)

4.2.3.g) Mise en évidence de l'effet du brassage de la charge

Afin de mieux comprendre l'effet du brassage de la charge tel qu'il est modélisé, considérons le cas d'une charge humide progressant sur la grille de combustion et tenons compte uniquement de son séchage. La seule évolution possible de la composition du combustible est donc une diminution de sa teneur en eau. L'air primaire est injecté sous la grille à une température de 100°C et son débit est égal à $25\ 000\ \text{Nm}^3\ \text{h}^{-1}$. Le rayonnement des flammes et des parois pénètre au sein de la charge au niveau des couches supérieures. Le processus de séchage prend donc place en surface de la charge et à proximité de la grille. La figure Fig. 4-12 représente l'évolution spatiale de la teneur en eau de la charge lorsque le brassage n'est pas pris en compte. Dans ce cas de figure, les couches supérieures chauffées par le rayonnement extérieur et, dans une moindre mesure, celles situées au fond du lit de combustible et chauffées par convection forcée (injection d'air primaire préchauffé à 100°C) sèchent. En bout de grille, le combustible est encore largement chargé en eau.

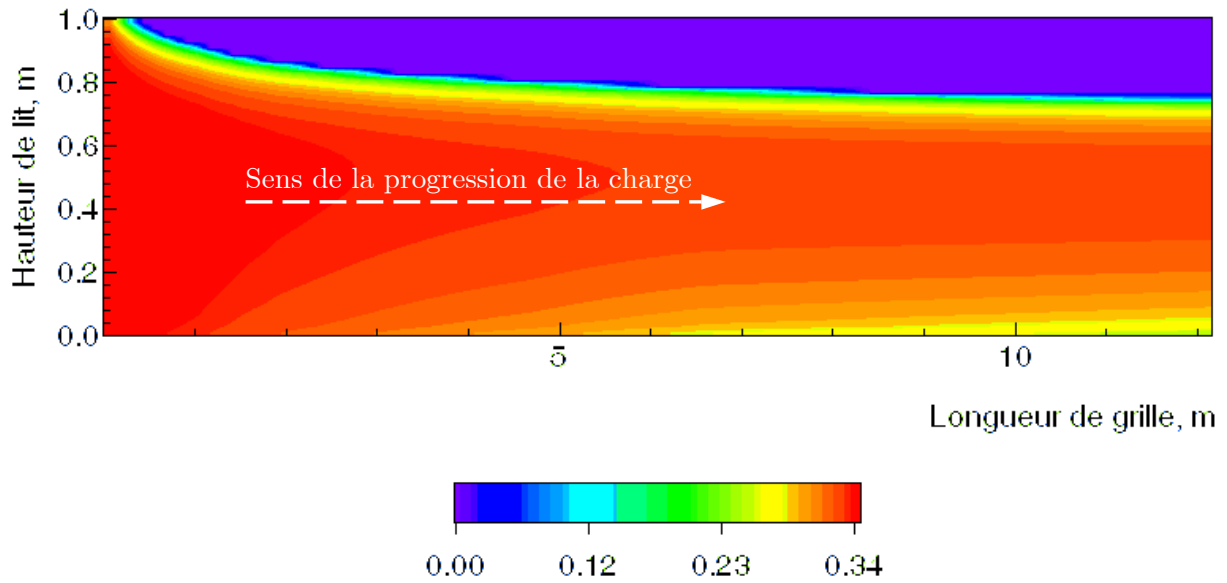


Fig. 4-12 : Carte des titres massiques en eau du combustible (séchage seul considéré, pas de brassage)

La figure Fig. 4-13 représente l'évolution des titres en eau du solide dans chacune des cellules lorsque le brassage est pris en compte. Pour faciliter la compréhension, les résultats graphiques sont présentés sans interpolation.

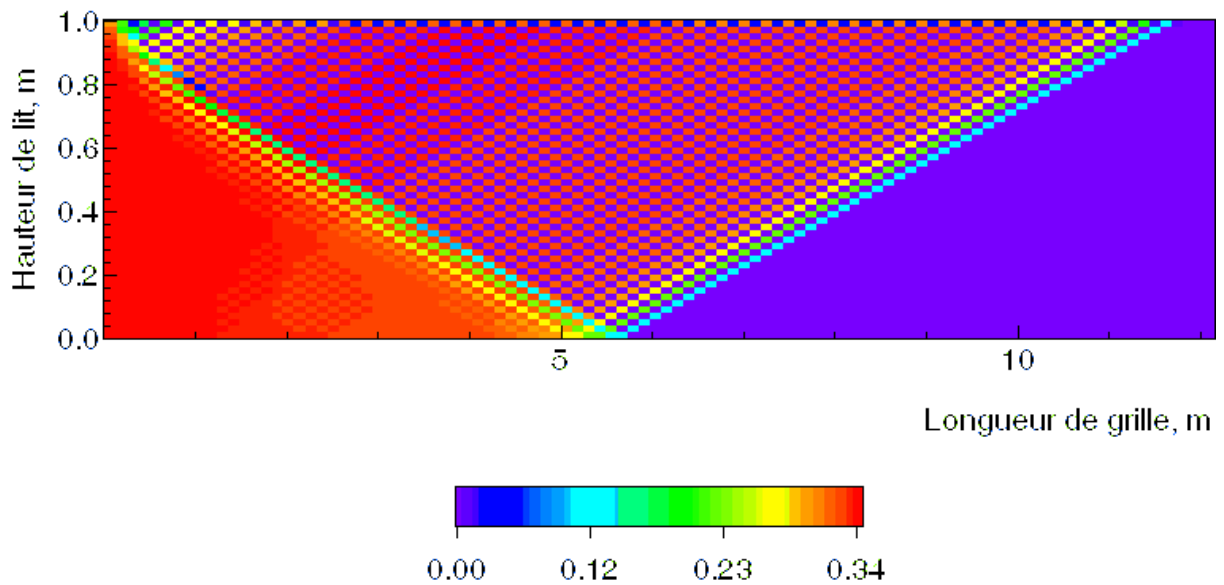


Fig. 4-13 : Carte des titres massiques en eau du combustible (séchage seul considéré, prise en compte du brassage)

On retrouve, dans la partie gauche du lit, le solide chargé en eau et on observe la progression du front de séchage au sein de celui-ci. Dans les premiers décimètres de la grille, ce front est qualitativement situé au même endroit que lorsque le brassage n'est pas pris en compte. Par

contre, à mesure que le solide progresse sur la grille, le brassage entraîne une migration des mailles situées au fond de la charge (mailles de couleur rouge) vers la surface. Ce mouvement entraîne un assèchement du fond de la couche d'OM dû au jeu des départs de mailles humides et des arrivées de mailles sèchent provenant de la surface du lit (damier de couleur rouge et bleu en forme de V que l'on peut observer dans la partie centrale du lit). Les mailles chargées en eau progressent jusqu'à la surface du lit où elles sèchent de façon quasi-instantanée du fait du rayonnement. Au final, le séchage est effectif pour l'ensemble des cellules de la couche indépendamment de la cote d'une cellule donnée à son entrée sur la grille. En bout de grille, le combustible est alors totalement séché.

Ce calcul permet de mettre en évidence l'effet du brassage de la charge dans un cas simple. D'autres résultats présentés ci-après permettent de se rendre compte de son incidence sur les processus de combustion dans leur globalité et sur l'oxydation du carbone résiduel en particulier.

4.2.3.h) Etude du brassage de la charge

L'examen de la figure Fig. 4-14, où est représentée une carte des titres massiques en carbone résiduel fait apparaître d'une part que le point de percé du front de combustion en surface de la charge est situé en aval de ce même point de percé lorsque le brassage n'est pris en compte (cf. Fig. 4-10, a). En effet, les couches chargées en humidité remontent progressivement vers la surface de la couche d'OM, alors que celles situées en surface à l'abscisse $x = 0$ m et séchées de façon intensive dans les premiers décimètres de la grille descendent progressivement vers le fond de la couche. Le brassage semble accélérer le processus global de combustion car le carbone est totalement oxydé à une abscisse de 6,3 m alors que dans les mêmes conditions, mais sans brassage, la fin de combustion du carbone résiduel se situait à une abscisse d'environ 9 m (cf. Fig. 4-10, a). La forme du lit en est, de ce fait, également modifiée. Enfin, la zone chaude de la charge symbolisée par la présence de carbone résiduel est plus étroite dans le cas de la prise en compte du brassage que dans le cas contraire. Il apparaît donc au vu de ces résultats, que la prise en compte du brassage influe fortement sur le comportement de la couche d'OM en accélérant de façon globale sa combustion. Cependant, il ne faut pas oublier que la durée de combustion n'est pas le seul élément à prendre en compte pour juger, d'une façon générale, de la qualité de la combustion. D'autres éléments sont à prendre en considération comme le taux d'imbrûlés gazeux émis par la couche d'OM, les concentrations en CO en sortie de couche, etc. Or, il a été mis en évidence que l'oxygène était totalement consommé à l'intérieur de la couche (cf. Fig. 4-5) et ceci reste vrai lorsque le brassage est pris en compte. Ainsi, si le processus global de combustion est accéléré du fait du brassage, cela signifie que de plus importantes quantités d'imbrûlés sont émis en surface de la couche d'OM. Les débits molaires calculés de CO, H₂ et CH₄ en sortie

de la couche d'OM sont, en effet, respectivement égaux à 22,2 ; 15,7 ; 9,89 mol s⁻¹ lorsque le lit est brassé alors que sans brassage, ils sont tous trois inférieurs et respectivement égaux à 14,9 ; 7,84 ; 9,39 mol s⁻¹. L'efficacité de la chambre de post-combustion de l'incinérateur joue alors un rôle déterminant afin que les normes d'émissions polluantes soient respectées.

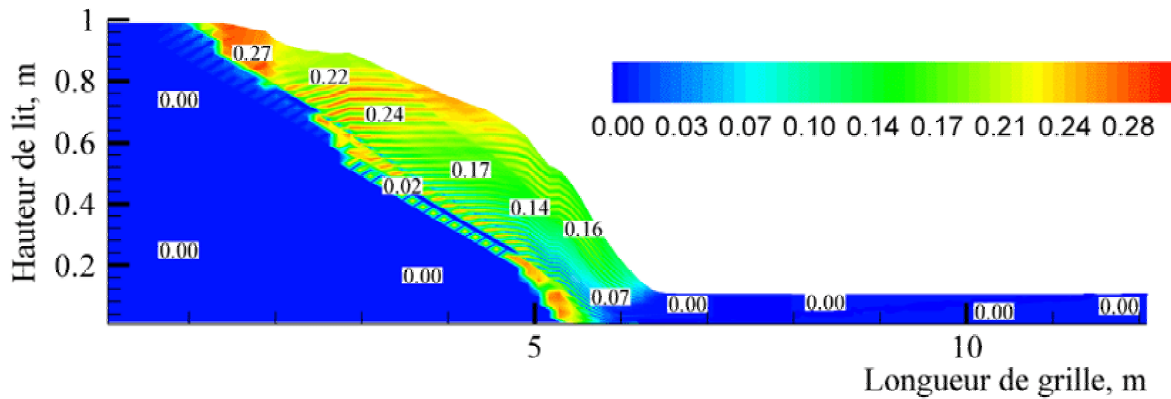


Fig. 4-14 : Carte des titres massiques en carbone résiduel, prise en compte du brassage, air primaire réparti et préchauffé (Débit = 25 000 Nm³ h⁻¹, T = 100°C)

La carte des températures (Fig. 4-15) confirme que la zone chaude de la charge est plus étroite lorsque le lit est brassé. En outre, cette zone est plus homogène en température. La région d'oxydation du carbone résiduel (5,4 < x < 6,4 m) caractérisée par les températures les plus élevées est également plus étroite du fait de la consommation d'une quantité plus importante de carbone en amont de cette zone (cf. Fig. 4-14).

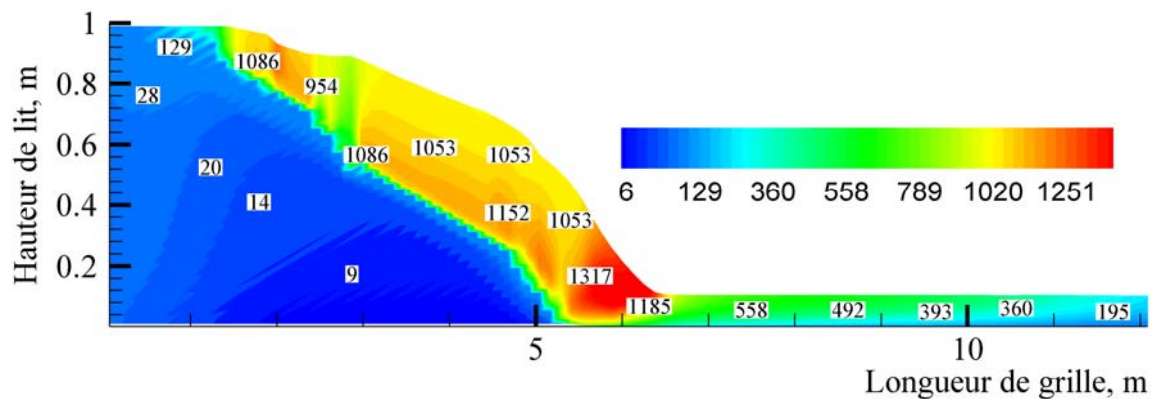


Fig. 4-15 : Carte des températures de la charge (°C), prise en compte du brassage, air primaire réparti et préchauffé (Débit = 25 000 Nm³ h⁻¹, T = 100°C)

Compte tenu de ces premiers résultats sur l'influence notable du brassage, il serait intéressant d'examiner l'effet d'un autre mode de brassage, en utilisant une représentation un peu différente de celle décrite au paragraphe 4.2.2. Si les résultats étaient sensiblement modifiés,

cela signifierait qu'il est nécessaire de décrire avec plus de réalisme les effets mécaniques transmis par la grille à la couche d'OM. Des essais spécifiques sur pilote pourraient être utiles afin de préciser le mouvement de la charge.

4.2.4. Conclusion

Cette partie était consacrée à la modélisation mathématique de la combustion d'une charge d'OM sur la grille d'un incinérateur industriel. Les résultats des simulations numériques y ont été présentés pour des conditions standard de fonctionnement empruntées au cas de l'UIOM de Strasbourg. Les effets de la répartition de l'air primaire sous la grille, de son préchauffage ou encore du brassage de la couche d'OM y ont également été analysés.

Nous avons donc vu comment ce modèle mathématique aidait à la compréhension des phénomènes physico-chimiques couplés qui prennent place au sein du lit d'OM (Fig. 4-2) et comment il pouvait être un outil d'aide à l'optimisation du fonctionnement d'une unité (variations des conditions opératoires Fig. 4-10 et Fig. 4-11). Dans le cadre de ce travail de recherche, il nous permet de plus d'accéder aux conditions locales de températures et de concentrations gazeuses au sein de la charge nécessaires aux calculs d'équilibres thermodynamiques de comportement des ML présentés dans le chapitre 5. Il fournit également les conditions de sortie du lit (températures, vitesses, titres molaires des espèces gazeuses) utilisées ensuite comme conditions d'entrée pour les calculs de l'écoulement des gaz dans la chambre de post-combustion et la chaudière de l'incinérateur. Ce travail, réalisé sur le logiciel de mécanique des fluides numérique FLUENT est à présent abordé.

4.3 - Simulation numérique de l'écoulement réactif des gaz dans la chambre de combustion d'un incinérateur et sa chaudière

Cette partie est consacrée à la simulation numérique de l'aérodynamique et de la thermique dans un incinérateur industriel. Les travaux déjà réalisés dans ce domaine sont tout d'abord rappelés, puis la modélisation de la combustion appliquée au cas de l'incinérateur de Strasbourg est exposée. Les modèles physiques et chimiques ainsi que les conditions retenues pour effectuer les calculs sont détaillés. Enfin, les résultats de ces simulations sont présentés et discutés.

4.3.1. Etude bibliographique

Parmi les équipes de recherche qui se sont intéressées à la simulation numérique des écoulements gazeux dans les fours d'incinération, celle dirigée par le Pr. J. SWITENBANK au

Royaume-Uni a étudié l'influence des configurations géométriques des fours des usines d'incinération de Coventry (65 MW) et de Sheffield (35 MW) sur leur fonctionnement. Les articles de NASSERZADEH et coll., 1993, 1994 présentent, par exemple, des résultats de simulations numériques 3-D réalisées à l'aide du code de calcul de mécanique des fluides FLUENT. Leur intérêt porte sur l'amélioration de l'écoulement dans les fours (élimination des zones de recirculation néfastes pour la combustion) ainsi que sur l'homogénéisation des températures de combustion (élimination des points chauds ou froids indésirables). Ainsi, l'optimisation du fonctionnement du four consiste à modifier la position des injecteurs d'air secondaire et à observer l'influence d'une modification relative des débits d'air primaire et secondaire sur la qualité de la combustion et en particulier sur la teneur des fumées en CO. Ces auteurs fondent leurs calculs sur l'hypothèse d'une pyrolyse immédiate des OM donnant un gaz combustible de type C_xH_y qui s'oxyde selon le mécanisme de MAGNUSSEN et HJERTAGER, 1976. Ce mécanisme à deux étapes permet de simuler la formation de CO.

RAVICHANDRAN et GOULDIN, 1992, 1993 ont réalisé des simulations numériques 2-D de l'écoulement isotherme dans un incinérateur pilote. Ces auteurs ont utilisé deux codes numériques différents, fondés sur des méthodes de résolution des équations aux dérivées partielles différentes. Le premier est le code FIDAP, code numérique aux éléments finis, bien adapté au traitement de géométries complexes telles que les chambres d'incinération. Le second, PHOENICS, est un code de type volumes finis, limité aux maillages structurés, bien adapté aux calculs des écoulements réactifs. Ces auteurs se sont attachés à optimiser le fonctionnement du pilote en observant les zones de recirculation et à calculer les distributions des temps de séjour des gaz dans le four avec ou sans injection d'air secondaire.

CHEN et TONG, 1997 et CHEN et coll., 1999c présentent des résultats obtenus au moyen du code FIDAP. Les simulations 2-D et 3-D de l'écoulement gazeux réactif sont appliquées au cas d'un incinérateur d'OM coréen. Ces auteurs étudient l'influence de l'excès d'air total et de la répartition de l'air primaire sur les températures maximales atteintes dans la chambre de post-combustion, sur la teneur en CO dans les fumées ainsi que sur les temps de séjour des gaz dans la chambre de combustion. Le modèle de combustion utilisé est aussi le modèle de MAGNUSSEN et HJERTAGER, 1976, le gaz combustible étant ici le méthane.

RYU et CHOI, 1996 présentent différentes configurations de positionnement des injecteurs d'air secondaire et l'effet de ces dernières sur l'aérodynamique d'un four coréen. Les simulations numériques sont effectuées à l'aide du code FLUENT. Leurs calculs ne font pas intervenir de modèle de combustion. Les gaz considérés sont CO_2 , CO, O_2 et N_2 . Ils sont injectés à des températures ($900\text{ K} < T_{\text{gaz}} < 2000\text{ K}$) qui dépendent de leur position d'émission sur la grille afin de rendre compte des zones de combustion plus ou moins intenses (4 zones sont considérées). Ces travaux sont complétés par ceux de KIM et coll., 1996 et de SHIN et coll., 1998. Les premiers étudient différentes configurations d'incinérateur (co-courant, contre-courant, courant médian) et l'incidence de ces configurations sur la

destruction de polluants gazeux. Leurs simulations sont réalisées sur un domaine 2-D. Les seconds s'intéressent plus particulièrement au mélange des gaz de combustion et de l'air secondaire en zone de post-combustion afin d'évaluer numériquement la performance d'un incinérateur du point de vue de ses performances de combustion (analyse des températures et concentrations en O_2 locales calculées, DTS, décomposition thermique de polluants gazeux). Leur étude porte sur une géométrie 3-D d'un four d'incinération.

Concernant la turbulence, l'ensemble des simulations utilise le modèle $k-\varepsilon$. Concernant la prise en compte du rayonnement, la littérature fait référence à la mise en œuvre de deux modèles : le modèle DTRM (Discrete Transfer Radiation Model) utilisés par SHIN et coll., 1998 ainsi que par SHIN et coll., 1999 et un modèle dit à "six flux" mis en œuvre par NASSERZADEH et coll., 1993. Les parois des incinérateurs sont toujours supposées adiabatiques et la littérature ne fait pas référence à l'utilisation de sous-modèles de combustion d'un lit d'OM permettant de décrire précisément les conditions aux limites d'entrée indispensables à la simulation numérique de la combustion dans la chambre de post-combustion. C'est sur ce dernier point que la modélisation que nous avons réalisée se démarque le plus des travaux précédents. L'objectif poursuivi est également différent : nous cherchons à utiliser les résultats des simulations (conditions physico-chimiques et thermiques locales) pour prédire le comportement des métaux lourds dans un incinérateur à grille typique et non pas à des fins d'optimisation de l'aérodynamique d'un incinérateur particulier.

4.3.2. Géométrie et maillage du four étudié

La figure Fig. 4-16 représente un schéma 3-D du four de la ligne n°2 de l'UIOM de Strasbourg exploitée par la société PROTIRES, dont les plans nous ont été fournis par la société TIRU.

Ce four comprend une grille mobile comportant trois étages pour une longueur totale de 12,15 m. La largeur du four est de 3,6 m, celle de la chaudière est de 4,3 m. La hauteur du groupe four-chaudière est égale à 20,5 m et son volume est égal à 768 m³. L'air secondaire est injecté au niveau de l'étage de postcombustion par 10 buses (diamètre 90 mm) situées sur chacun des murs latéraux et par 8 buses (diamètre 80 mm) positionnées sur le mur arrière. Des plaques de carbure de silicium sont installées de part et d'autre du lit d'OM, sur les murs latéraux en partie basse du four. Ces plaques sont percées et laissent passer un courant d'air frais qui crée un film gazeux protecteur au niveau de la zone de combustion où les températures de combustion sont les plus élevées.

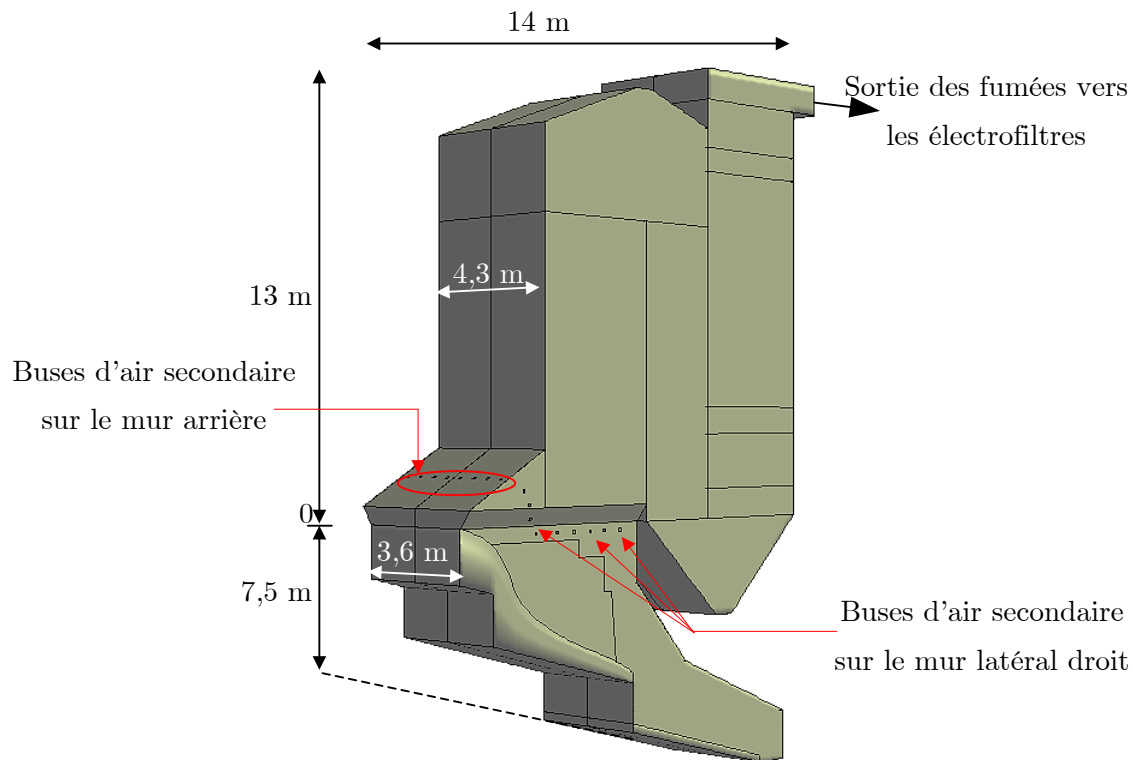


Fig. 4-16 : Représentation de la géométrie tridimensionnelle de l'incinérateur étudié (UIOM de Strasbourg)

Avant de procéder à la simulation numérique de la combustion au sein de l'incinérateur, il est nécessaire de "mailler" ce dernier. Ce travail consiste à diviser la géométrie du domaine d'étude en un nombre fini de cellules que l'on appelle communément mailles ou volumes de contrôle. La méthode de résolution des équations aux dérivées partielles appelée méthode des volumes finis, utilisée par FLUENT, consiste à intégrer les équations de conservation discrétisées sur chacun de ces volumes de contrôle de dimension finie. Le maillage de l'incinérateur a été réalisé à l'aide du logiciel GAMBIT en prenant en compte l'existence d'un plan de symétrie permettant de réduire le domaine d'étude et de réduire considérablement les temps de calculs. Ceux-ci n'en demeurent pas moins assez longs (de l'ordre d'une semaine sur station HP B2000). 387 000 volumes de contrôle sont ainsi utilisés pour représenter la géométrie d'une moitié du groupe four-chaudière.

4.3.3. Modélisation mathématique de la combustion en écoulement turbulent

La modélisation mathématique de l'écoulement réactif des gaz dans l'incinérateur est basée sur un ensemble d'équations traduisant la conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie, le transport et les réactions des espèces chimiques et sur les équations d'état du système. L'écoulement de la phase gazeuse, considérée comme un

mélange homogène de fluides newtoniens, dans les fours de combustion industriels est le plus souvent turbulent. Aussi, différentes approches (déterministe DNS, statistique RANS, combinaison des deux LES) sont envisageables pour résoudre les équations de transport en régime turbulent. Nous ne nous intéresserons ici qu'à l'approche statistique de la turbulence, basée sur les moyennes temporelles des équations de conservation.

4.3.3.a) Equations de conservation

Les moyennes temporelles des équations de conservation en régime turbulent sont obtenues en décomposant les variables instantanées en une valeur moyenne et une valeur fluctuante. Par exemple pour la composante de la vitesse selon l'axe l du repère cartésien considéré, on écrit $v_l = \bar{v}_l + v_l'$. Par commodité d'écriture les variables notées Φ représente la valeur moyenne ($\bar{\Phi}$) de la grandeur Φ . Ainsi, l'équation de conservation de la quantité de mouvement du mélange gazeux, projetée sur l'axe l , s'écrit :

$$\rho \frac{Dv_l}{Dt} = -\frac{\partial p}{\partial x_l} + \frac{\partial}{\partial x_m} \left[\mu \left(\frac{\partial v_l}{\partial x_m} + \frac{\partial v_m}{\partial x_l} - \frac{2}{3} \delta_{lm} \frac{\partial v_n}{\partial x_n} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial x_m} \left(-\overline{\rho v_l' v_m'} \right) \quad (3.5)$$

Le dernier terme de droite de l'équation (3.5) correspond au tenseur de contraintes de Reynolds. L'évaluation de ce tenseur est, en ce qui concerne les modèles de turbulence $k-\varepsilon$, basée sur l'hypothèse de Boussinesq qui permet de relier le tenseur de Reynolds aux gradients de vitesses moyennes selon :

$$\overline{\rho v_l' v_m'} = \mu_t \left(\frac{\partial v_l}{\partial x_m} + \frac{\partial v_m}{\partial x_l} \right) - \frac{2}{3} \left(\rho k + \mu_t \frac{\partial v_l}{\partial x_l} \right) \delta_{lm} \quad (3.6)$$

L'équation de conservation de l'énergie s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho h) + \text{div} (\rho \vec{v} h) = \text{div} \left(\frac{\lambda_t}{c_p} \overline{\text{grad } h} \right) + S_h \quad (3.7)$$

où,

$$h = \sum_i y_i h_i \quad (3.8)$$

avec,

$$h_i(T) = \int_{T_{ref,i}}^T c_{pi} dT + h_i^0(T_{ref,i}) \quad (3.9)$$

λ_t représente la conductivité thermique turbulente du mélange gazeux :

$$\lambda_t = \frac{c_p \mu_t}{Pr_t} \quad (3.10)$$

Le terme source S_h de l'équation (3.7) regroupe les termes sources de rayonnement mais n'inclut pas les variations d'enthalpies liées aux différentes réactions chimiques homogènes.

Celles-ci sont en effet directement prises en compte dans le calcul de l'enthalpie moyenne du gaz à partir des enthalpies de formation des différents constituants.

L'équation de conservation de la masse s'écrit :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \vec{v}) = S_\rho \quad (3.11)$$

où S_ρ représente le terme d'apport de matière dans le système.

Pour un système multi-constitué, la conservation de chaque espèce i est traduite par :

$$\frac{\partial(\rho y_i)}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \vec{v} y_i) = -\operatorname{div}(\vec{J}_i) + R_i + S_i \quad (3.12)$$

où J_i représente la densité de flux massique de diffusion de l'espèce i calculée par :

$$\vec{J}_i = -\left(\rho D_{i,m} + \frac{\mu_t}{Sc_t}\right) \overrightarrow{\operatorname{grad}} y_i \quad (3.13)$$

Sc_t représente le nombre de Schmidt turbulent qui est pris égal à 0,7. R_i correspond à la création ou à la consommation de l'espèce i par les réactions chimiques et S_i regroupe toutes les autres sources de matière relatives à cette espèce.

Enfin, on considère que les gaz sont parfaits et que l'écoulement est incompressible. Ainsi, la masse volumique du mélange gazeux ne dépend pas de la pression locale mais elle est calculée à partir de la relation :

$$\rho = \frac{p_{op}}{RT \sum_i \frac{y_i}{M_i}} \quad (3.14)$$

où p_{op} désigne la pression opératoire (choisie égale à 101325 Pa pour tous les calculs) et y_i représente le titre massique de l'espèce gazeuse i .

4.3.3.b) Modèle de turbulence

Un écoulement turbulent se caractérise par une fluctuation temporelle du champ des vitesses qui entraîne une fluctuation de toutes les autres variables représentant les différentes grandeurs transportées (quantité de mouvement, masses des espèces chimiques, enthalpie de l'écoulement). Ce comportement chaotique de l'écoulement peut être observé sur des structures de grande échelle et de basse fréquence mais aussi sur des structures de très petite échelle et de fréquence élevée. La simulation numérique directe (DNS) des écoulements dans les procédés industriels et en particulier dans les enceintes de combustion de grande taille telles que les incinérateurs d'OM nécessiterait, à l'aide des capacités informatiques dont nous disposons, des temps de calcul exagérément longs. Les équations de Navier-Stokes peuvent par contre être moyennées pour ne plus faire apparaître les phénomènes de petite échelle et être résolues numériquement en des temps raisonnables. Cependant, les équations obtenues (cf. équation (3.5)) font apparaître de nouveaux termes qu'il est nécessaire de calculer à

partir des grandeurs connues (problème de fermeture des équations). C'est à cela que servent les modèles de turbulence. Le modèle de turbulence le plus largement employé pour les calculs de combustion dans les procédés industriels est le modèle $k-\varepsilon$. La simulation numérique de l'écoulement turbulent dans l'incinérateur a été réalisée à partir d'un modèle dérivé de ce dernier : le modèle " $k-\varepsilon$ réalisable". Ce modèle est bien adapté à la description des écoulements caractérisés par d'importantes recirculations et par de forts gradients (pression, vitesse, température). En outre, nous avons constaté après avoir testé les différents modèles disponibles dans FLUENT qu'il était le seul des modèles $k-\varepsilon$ permettant de calculer l'écoulement très fortement turbulent dans la zone de post-combustion située à proximité des injecteurs d'air secondaire.

Les modèles $k-\varepsilon$ sont des modèles semi-empiriques qui traduisent le transport de l'énergie cinétique turbulente (k) et de sa vitesse de dissipation (ε). Ces équations sont données en annexe B.

La différence entre le modèle " $k-\varepsilon$ réalisable" et les autres modèles $k-\varepsilon$ réside dans le calcul de la constante C_μ du modèle $k-\varepsilon$ qui n'est en fait plus considérée comme constante.

4.3.3.c) Modèle de combustion

Le terme source R_i de l'équation (3.12), correspondant à la vitesse de création ou de consommation de l'espèce i par unité de volume, est obtenu en calculant le minimum de la vitesse donnée par le modèle cinétique de réaction homogène et celle donnée par le modèle de dissipation des tourbillons turbulents (modèle EDM). Les réactions de combustion en phase gazeuse sont ainsi limitées cinétiquement dans des zones de "basse" température, riches en oxygène et fortement turbulentes où le modèle EDM prévoit qu'elles aient lieu.

La vitesse de production nette R_i d'une espèce i par un ensemble de N_R réactions est ainsi donnée par :

$$R_i = \sum_{r=1}^{N_R} \min(R_{i,r}^{EDM}, R_{i,r}^{CINETIQUE}) \quad (3.15)$$

où les vitesses de production sont calculées en considérant la réaction r supposée non-inversable :



avec n_r le nombre d'espèces chimiques \mathcal{E}_i intervenant dans la réaction r , $\nu'_{i,r}$ (resp. $\nu''_{i,r}$) le coefficient stœchiométrique du réactif i (resp. du produit i) dans la réaction r .

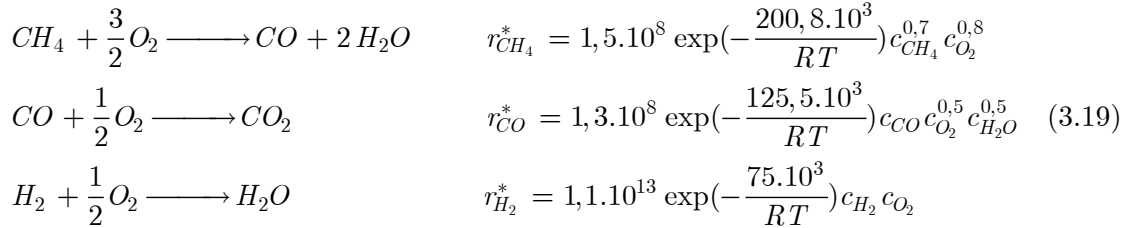
L'expression des vitesses s'en déduit alors :

$$R_{i,r}^{CINETIQUE} = M_i (\nu''_{i,r} - \nu'_{i,r}) k_r \prod_{j=1}^{n_r} (c_{j,r})^{\nu'_{j,r}} \quad (3.17)$$

avec $c_{j,r}$ la concentration molaire de chaque réactif et $\eta'_{j,r}$ l'exposant de chaque réactif dans la réaction r . L'expression de la constante cinétique k_r est de la forme :

$$k_r = A_r T^{\beta_r} \exp\left(-\frac{E_r}{RT}\right) \quad (3.18)$$

Les réactions de combustion en phase gazeuse et les vitesses correspondantes (en mol m⁻³ s⁻¹) sont les mêmes que celles considérées dans le modèle de lit à savoir (cf. Tab. 3-1) :



La vitesse de production de i basée sur le modèle de dissipation des tourbillons turbulents s'écrit :

$$R_{i,r}^{EDM} = \min\left(\nu'_{i,r} M_i A \rho \frac{\varepsilon}{k} \min\left(\frac{y_{\mathcal{R}}}{\nu'_{\mathcal{R},r} M_{\mathcal{R}}}\right), \nu'_{i,r} M_i A B \rho \frac{\varepsilon}{k} \frac{\sum_P y_P}{\sum_j \nu'_{j,r} M_j}\right) \quad (3.20)$$

où y_p représente le titre massique d'un produit de la réaction r et $y_{\mathcal{R}}$ représente le titre massique d'un des réactifs \mathcal{R} . A et B sont deux constantes respectivement égales à 4 et 0,5. Le modèle EDM relie ainsi les vitesses de réaction aux vitesses de dissipation des tourbillons turbulents qui contiennent les réactifs et les produits. Le rapport k/ε représente l'échelle de temps de dissipation de ces tourbillons.

4.3.3.d) Modèle de rayonnement

Le terme source relatif au rayonnement $S_{h,ray}$ inclus dans le terme source S_h de l'équation (3.7) s'exprime de la façon suivante :

$$S_{h,ray} = \int_0^{4\pi} \frac{d\mathcal{I}}{ds} d\Omega \quad (3.21)$$

où \mathcal{I} est l'intensité radiative qui est fonction de la distance s le long du chemin optique et de l'angle solide Ω .

Pour un milieu absorbant, émetteur et dispersant, l'équation de transfert radiatif s'écrit :

$$\frac{d\mathcal{I}(\vec{r}, \vec{s})}{ds} + (\beta + \sigma_s) \mathcal{I}(\vec{r}, \vec{s}) = \beta n^2 \frac{\sigma T^4}{\pi} + \frac{\sigma_s}{4\pi} \int_0^{4\pi} \mathcal{I}(\vec{r}, \vec{s}') \Phi(\vec{s} \cdot \vec{s}') d\Omega \quad (3.22)$$

où \vec{r} représente le vecteur position, \vec{s} le vecteur direction, \vec{s}' le vecteur direction de dispersion, s la distance optique, β le coefficient d'absorption, n l'indice de réfraction, σ_s le coefficient de dispersion, σ la constante de Stefan-Boltzmann, \mathcal{I} l'intensité (ou puissance)

radiative et Φ la fonction de phase. $(\beta + \sigma_s)$ représente le coefficient d'extinction caractéristique du milieu. Le coefficient d'absorption du mélange gazeux est calculé à partir des concentrations locales en CO_2 et H_2O selon le modèle WSGGM (Weighted Sum of Gray Gases Model, cf. HOTTEL et SAROFIM, 1967). Ce modèle représente l'émissivité totale ε du mélange gazeux par :

$$\varepsilon = \sum_{i=1}^N \beta_{\varepsilon,i}(T) \left[1 - \exp(-\kappa_i p_{abs} s) \right] \quad (3.23)$$

Les coefficients $\beta_{\varepsilon,i}(T)$ sont les poids relatifs des contributions des espèces i à l'émissivité totale du gaz. La quantité entre crochets représente l'émissivité du gaz i avec κ_i le coefficient d'absorption correspondant, p_{abs} la somme des pressions partielles des N gaz absorbants et s la distance optique. Les coefficients $\beta_{\varepsilon,i}$ et κ_i sont dépendants de la composition du mélange gazeux mais également, en ce qui concerne les coefficients $\beta_{\varepsilon,i}$, de la température. Cette dépendance est communément décrite par la relation polynomiale :

$$\beta_{\varepsilon,i} = \sum_{j=1}^J b_{\varepsilon,i,j} T^{j-1} \quad (3.24)$$

Les valeurs des coefficients $b_{\varepsilon,i,j}$ et κ_i sont estimés par ajustement de l'équation (3.23) aux tables d'émissivité totale obtenue expérimentalement par COPPALLE et VERVISCH, 1983 et SMITH et coll., 1982.

Le coefficient d'absorption du mélange gazeux est alors calculé dans le code FLUENT par (cf. HOTTEL et SAROFIM, 1967) :

$$\begin{aligned} \beta &= \sum_{i=1}^N a_{\varepsilon,i} \kappa_i p_{abs} & s \leq 10^{-4} \text{ m} \\ \beta &= -\frac{\ln(1 - \varepsilon)}{s} & s > 10^{-4} \text{ m} \end{aligned} \quad (3.25)$$

La figure Fig. 4-17 met en évidence les processus de transfert radiatif dans la chambre de combustion.

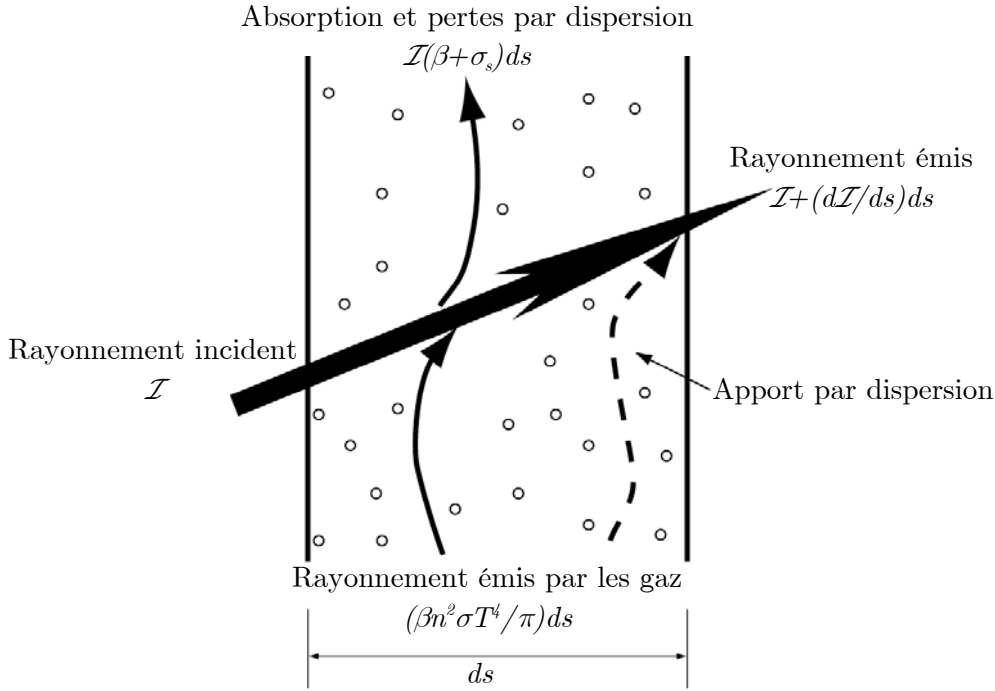


Fig. 4-17 : Représentation des processus de transfert de l'intensité rayonnante dans un milieu absorbant, émetteur et dispersant

Des quatre modèles implémentés dans le code FLUENT afin de résoudre localement l'équation (3.22), le modèle dit "P-1" a été retenu. Ce modèle est en effet bien adapté à la simulation numérique des chambres de combustion caractérisées par une épaisseur optique (βL , β coefficient d'absorption et L longueur caractéristique de la chambre de combustion) supérieure à 1. De plus, il traite l'équation (3.22) comme une équation de diffusion ce qui est peu coûteux en terme de temps de calcul. Il suppose que toutes les surfaces sont diffuses ce qui signifie que la réflexion du rayonnement incident est isotrope, considère que les différents milieux sont des corps gris et prend en compte le rayonnement dans le gaz.

Le modèle P-1 est le plus simple des modèles généraux P-N basés sur un développement de l'intensité radiative \mathcal{I} en série d'harmoniques sphériques (SIEGEL et HOWELL, 1992). La conservation des quatre premiers termes de cette série permet de relier la densité de flux de rayonnement q_{ray} à la densité de flux de rayonnement incident notée \mathcal{G} selon :

$$\vec{q}_{ray} = -\frac{1}{3(\beta + \sigma_s) + C\sigma_s} \overrightarrow{\text{grad}} \mathcal{G} \quad (3.26)$$

où C , variant de -1 à $+1$, représente un coefficient de dispersion anisotrope calculé à partir de :

$$\Phi(\vec{s}' \cdot \vec{s}) = 1 + C \vec{s}' \cdot \vec{s} \quad (3.27)$$

C est une caractéristique du mélange gazeux. Une valeur positive (resp. négative) de C signifie que la dispersion des gaz est essentiellement dirigée en avant (resp. vers l'arrière) par

rapport au sens de leur progression. Une valeur nulle de C définit une dispersion isotrope.

L'équation de transport de \mathcal{G} s'écrit :

$$\operatorname{div}(-\vec{q}_{ray}) = \beta(\mathcal{G} - 4\sigma T^4) = S_{h,ray} \quad (3.28)$$

L'équation (3.28) peut directement être substituée dans l'équation de conservation de l'énergie (équation (3.7)) pour prendre en compte les sources volumiques de chaleur (ou les puits) dues au rayonnement dans la chambre de combustion.

4.3.3.e) Fonctions de parois

Les fonctions de parois utilisent des lois empiriques pour représenter le profil logarithmique des vitesses au voisinage d'une paroi. Les fonctions de parois établissent un lien entre les variables calculées à proximité d'une paroi et les valeurs imposées de ces mêmes variables à la paroi. Les simulations numériques des écoulements turbulents dans les procédés industriels font le plus souvent appel aux fonctions de parois dites "standard" car elles permettent de ne pas mailler la couche limite. Pour des écoulements très turbulents l'épaisseur de la couche limite laminaire est très faible et nécessite, pour y résoudre l'écoulement laminaire, un nombre important de mailles ce qui a pour effet d'augmenter sensiblement les temps de calcul.

Les fonctions de parois "standard" décrivent l'écoulement dans la sous-couche laminaire comme un écoulement de Couette. Les expériences conduisent à la loi suivante pour le champ de vitesse près de la paroi (LAUNDER et SPALDING, 1973) :

$$\begin{aligned} U^* &= y^* & y^* &\leq 11,225 \\ U^* &= \frac{1}{\kappa} \ln(Ey^*) & y^* &> 11,225 \end{aligned} \quad (3.29)$$

avec,

$$U^* \equiv \frac{U_P C_\mu^{\frac{1}{4}} k_P^{\frac{1}{2}}}{\tau_w / \rho} \quad (3.30)$$

et

$$y^* \equiv \frac{\rho C_\mu^{\frac{1}{4}} k_P^{\frac{1}{2}} y_P}{\mu} \quad (3.31)$$

κ représente la constante de Von Karman ($= 0,42$), le coefficient E dépend de la rugosité de la paroi, il vaut 9,81 pour une paroi lisse, U_P est la vitesse moyenne tangentielle du fluide au centre P de la cellule adjacente à la paroi, k_P est l'énergie cinétique turbulente au centre P et y_P est égale à la distance séparant le centre d'une cellule de la paroi.

L'épaisseur de la sous-couche de conduction thermique est en général différente de celle de la sous-couche visqueuse. Pour les fluides à nombre de Prandtl élevés comme l'huile, la sous-

couche thermique est bien plus fine que la sous-couche visqueuse et inversement pour les fluides à petits nombres de Prandtl comme les métaux liquides. Dans le code FLUENT la densité de flux thermique à la paroi est calculé en posant :

$$q_w = \frac{(T_w - T_p) \rho c_p C_\mu^{1/4} k_P^{1/2}}{T^*} \quad (3.32)$$

où,

$$T^* = \begin{cases} \text{Pr } y^* & y^* \leq y_{thermique}^* \\ \text{Pr}_t \left[\frac{1}{\kappa} \ln(Ey^*) + \vartheta \right] & y^* > y_{thermique}^* \end{cases} \quad (3.33)$$

avec

$$\vartheta = \frac{\pi/4}{\sin(\pi/4)} \left(\frac{A}{\kappa} \right)^{1/2} \left(\frac{\text{Pr}}{\text{Pr}_t} - 1 \right) \left(\frac{\text{Pr}_t}{\text{Pr}} \right)^{1/4} \quad (3.34)$$

q_w représente la densité de flux thermique à la paroi, T_p est égale à la température au point P , T_w est égale à la température à la paroi et A est la constante de Van Driest (=26 pour une paroi lisse).

La donnée des propriétés des fluides permet de calculer le nombre de Prandtl du mélange gazeux, la valeur du nombre de Prandtl turbulent est fixée par l'utilisateur (par défaut $\text{Pr}_t=0,85$). La valeur de $y_{thermique}^*$ est alors calculée par intersection des profils linéaire et logarithmique à partir de l'équation (3.33).

4.3.4. Conditions aux limites

La simulation numérique de la combustion dans le four d'incinération nécessite de spécifier différents types de conditions aux limites selon qu'il s'agit d'une entrée de gaz, d'une paroi, d'une surface de symétrie ou d'une sortie de gaz.

Au niveau des entrées de gaz (surface du lit d'OM, plaques de refroidissement en SiC et buses d'air secondaire), les composantes du vecteur vitesse, la température, la composition, k et ε sont spécifiées. Les résultats des simulations numériques de la combustion du lit d'OM réalisées à l'aide du code de calcul que nous avons développé sont utilisés comme conditions aux limites pour réaliser les simulations numériques de la chambre de post-combustion et de la chaudière de l'incinérateur comme le montre la figure Fig. 4-18.

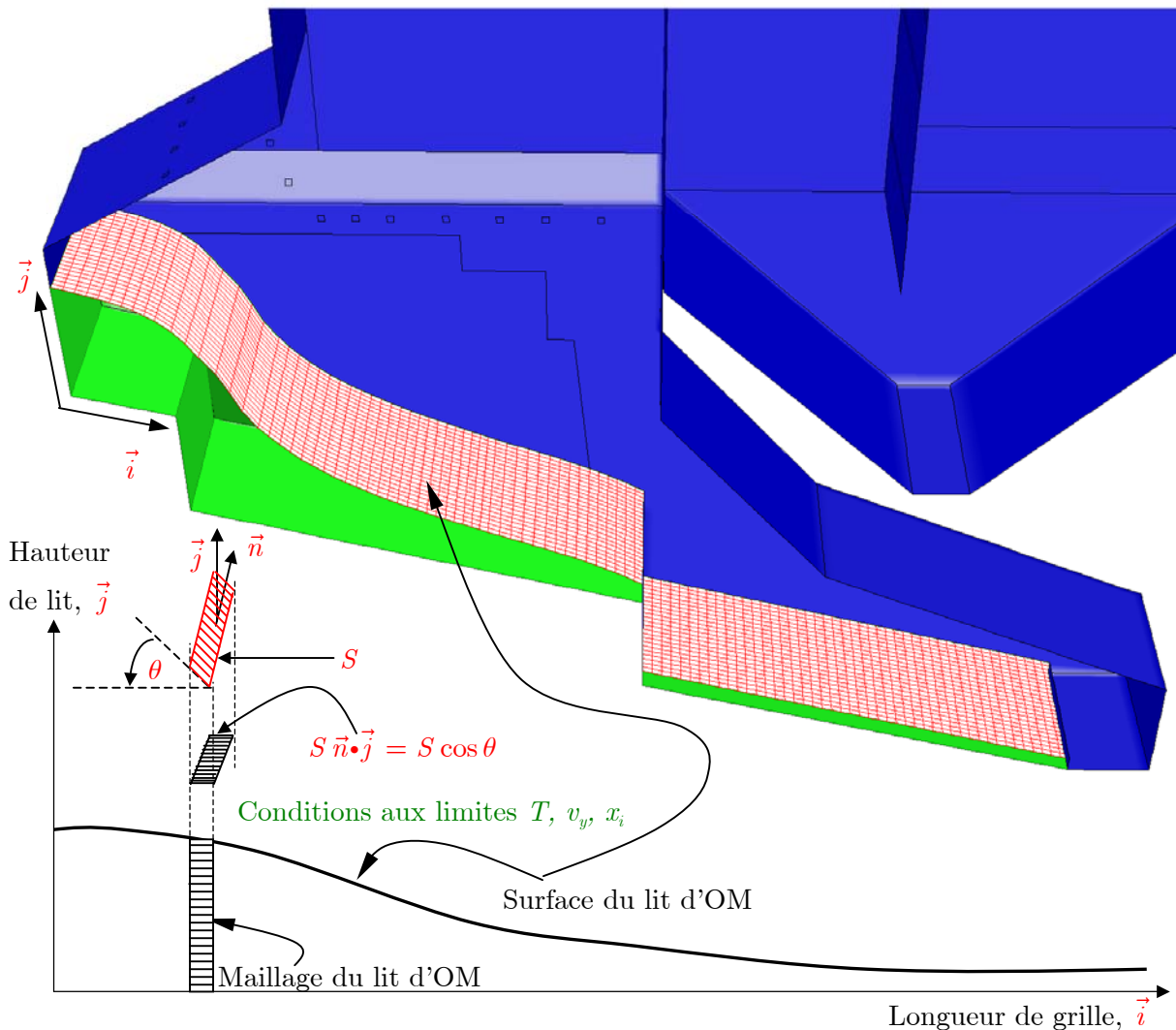


Fig. 4-18 : Représentation schématique de l'utilisation des résultats des simulations numériques de la combustion du lit d'OM comme conditions aux limites d'entrée pour les calculs réalisés avec FLUENT

Les valeurs des variables calculées par le modèle 2-D permanent au niveau de la surface de la couche d'OM sont formatés sous la forme de fichiers de profils (de températures, de vitesses et de concentrations gazeuses) directement utilisables par FLUENT. Ces fichiers contiennent, pour chaque cellule adjacente à la surface du lit dans la chambre de combustion du four, les composantes des grandeurs vectorielles, les valeurs des grandeurs scalaires ainsi que les coordonnées du centre de la surface dans le repère associé à la géométrie du four.

Les parois de la partie basse du four sont considérées adiabatiques, les parois du haut de la première chambre ainsi que celles de la deuxième et de la troisième chambre absorbent de l'énergie de l'écoulement gazeux. En effet, ces parois sont constituées de faisceaux de tubes échangeurs (au total 11 faisceaux couvrant une surface d'échange de 855 m^2). Les échanges thermiques par rayonnement aux niveaux de ces échangeurs et des parois supposées

adiabatiques sont pris en compte par le modèle de rayonnement, en spécifiant la valeur de l'émissivité de chacune des parois. Les échanges convectifs sont représentés avec FLUENT par des fonctions utilisateurs (UDF) dans lesquelles on se donne une température de paroi et un coefficient d'échange convectif global gaz-paroi-fluide caloporteur.

Au niveau du plan de symétrie du domaine de calcul, la condition limite est un gradient nul, orthogonalement à la surface, pour toutes les variables.

Les conditions aux limites au niveau de la surface de sortie se résume par une conservation du débit massique total, une condition de nullité pour les gradients de diffusion pour toutes les variables transportées dans la direction perpendiculaire à l'écoulement et la donnée de l'émissivité de la paroi de sortie.

La densité de flux de rayonnement au niveau de chaque paroi $q_{ray,w}$ est donnée par (cf. SIEGEL et HOWELL, 1992) :

$$q_{ray,w} = -\frac{\varepsilon_w}{2(2 - \varepsilon_w)}(4\sigma T_w^4 - \mathcal{G}_w) \quad (3.35)$$

La valeur de $q_{ray,w}$ ainsi calculée est utilisée en tant que terme source surfacique dans l'équation de conservation de l'énergie. Cette équation sert également de conditions aux limites pour l'équation (3.28) de transport du rayonnement incident \mathcal{G} .

4.3.5. Prises en compte de pertes thermiques dans les échangeurs

En plus des murs garnis de faisceaux d'échangeurs de chaleur, la chaudière de l'incinérateur de Strasbourg est constituée d'un vaporisateur installé dans la deuxième chambre, d'un surchauffeur, d'un deuxième vaporisateur et d'un économiseur tous trois constituant l'essentiel de la troisième chambre. D'après les mesures de débit, de pression et de température de l'eau sous forme liquide ou sous forme de vapeur d'eau (éventuellement surchauffée) en entrée et en sortie des échangeurs, il est possible de calculer les puissances thermiques échangées. Les données relatives aux calculs des puissances absorbées par les différents échangeurs sont issues de mesures effectuées par la société PROTIRES. Seule la surface des échangeurs est prise en compte pour le calcul des transferts thermiques, leur volume et leur localisation dans la chaudière n'interviennent pas dans le calcul de l'écoulement des fumées.

Les faisceaux d'échangeurs qui garnissent les murs des 1^{ère} et 2^{ème} chambres absorbent une puissance égale à 10,45 MW, les faisceaux situés dans la troisième chambre absorbent une puissance égale à 0,23 MW.

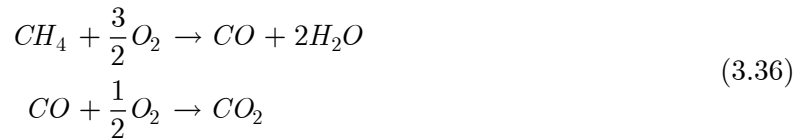
Le vaporisateur de la 2^{ème} chambre développe une surface d'échange égale à 140 m², le surchauffeur, le vaporisateur de la 3^{ème} chambre et l'économiseur développent respectivement des surfaces égales à 190 m², 1520 m² et 207 m². Les puissances absorbées par ces échangeurs sont égales à 2,67 MW (vaporisateur 2^{ème} chambre), 2,85 MW (surchauffeur), 1,16 MW

(vaporisateur 3^{ème} chambre) et 4,25 MW (économiseur).

Ces différents puits d'enthalpie sont pris en compte dans les simulations par l'intermédiaire de fonctions utilisateur simples représentant des pertes thermiques par échange convectif des fumées avec les échangeurs.

4.3.6. Résultats des simulations

Les simulations numériques de l'écoulement réactif des gaz dans la chambre de post-combustion et la chaudière de l'UIOM de Strasbourg ont été réalisées en deux temps. Dans un premier temps comme l'avaient fait CHEN et coll., 1999c, nous avons supposé une pyrolyse immédiate des OM donnant un gaz combustible (le méthane) s'oxydant suivant le mécanisme à deux étapes de MAGNUSSEN et HJERTAGER, 1976 : une première étape où l'oxydation du méthane forme CO, puis oxydation de CO pour donner CO₂ :



Dans un deuxième temps, nous avons utilisé les données de sortie du modèle de combustion d'un lit d'OM sur grille afin de réaliser des simulations plus précises. Les résultats de ces simulations numériques sont ici présentés. D'autres résultats de simulations visant à étudier le cas de conditions de fonctionnement anormales (débit d'air secondaire insuffisant) et par conséquent à évaluer le potentiel d'optimisation des fours d'incinération sont également détaillés.

4.3.6.a) Hypothèse de pyrolyse immédiate des OM avec production de CH₄

Les résultats présentés ici sont issus de simulations numériques basées sur une représentation fortement simplifiée de la combustion de la couche d'OM puisque nous y avons supposé une pyrolyse immédiate de la charge produisant un gaz combustible, le méthane. Afin de représenter les processus de séchage et de pyrolyse des OM, nous avons supposé que 60 % de l'humidité de la charge étaient émis sous forme de vapeur au niveau de la première portion de grille et que les 40 % restants l'étaient dans la deuxième portion de grille. De même, nous avons fait l'hypothèse que le méthane produit lors de la pyrolyse l'était à 5 % dans la première portion de grille, à 90 % dans la seconde et à 5 % dans la troisième. Il est ainsi possible de représenter les zones où la combustion est la plus intense. Evidemment, cette représentation est assez grossière mais elle permet, sans disposer d'un modèle de lit, d'obtenir rapidement des renseignements sur les températures atteintes dans la chambre de post-combustion ainsi que sur l'écoulement des gaz dans l'installation.

La figure Fig. 4-19 présente les cartes des titres molaires en CH₄, CO, CO₂ et O₂ issus de ces

simulations.

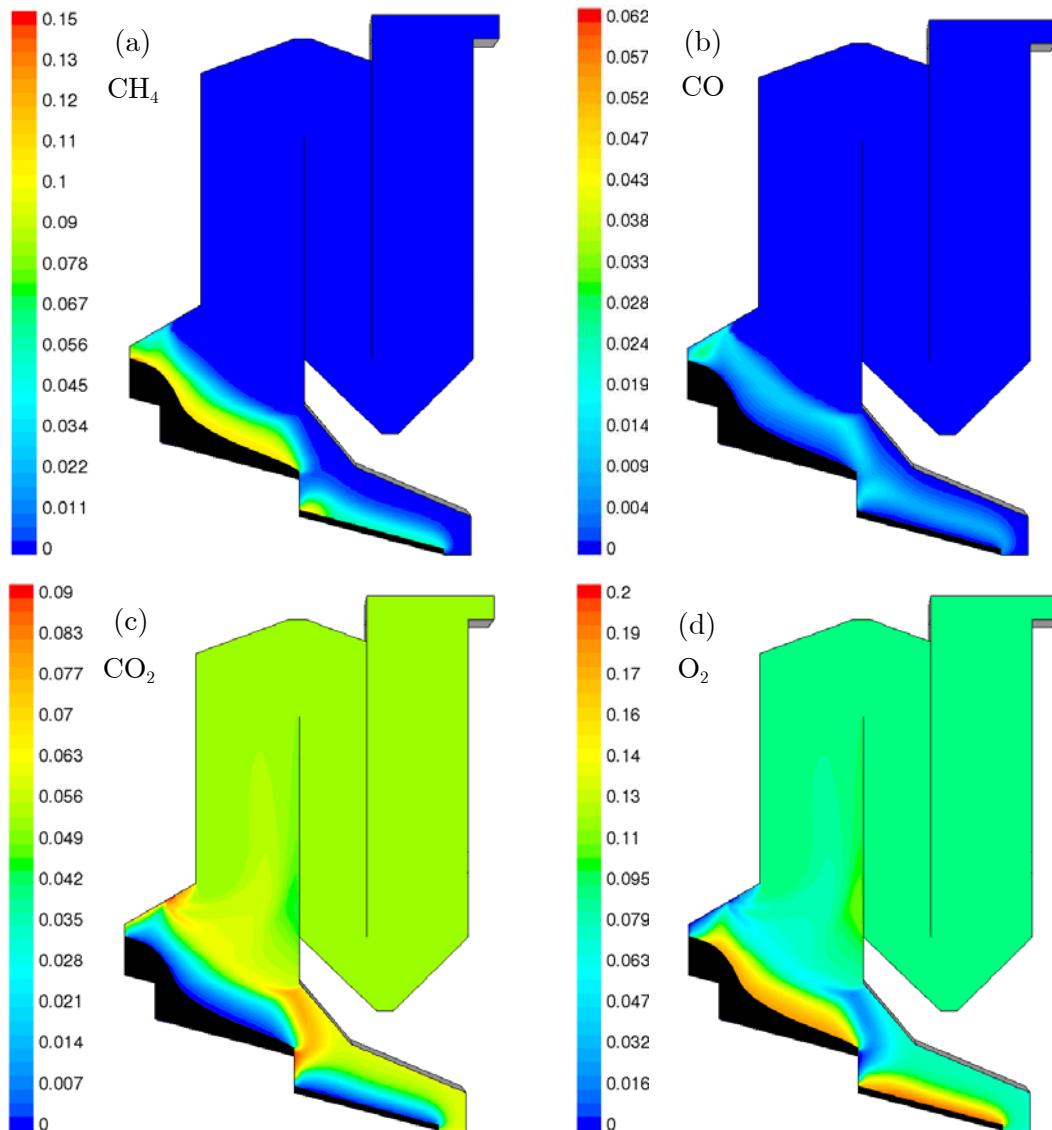


Fig. 4-19 : Cartes des titres molaires en CH_4 (a), CO (b), CO_2 (c), O_2 (d) calculées en supposant une pyrolyse immédiate des OM

Le débit d'air secondaire total est égal à $27\,000\text{ Nm}^3\text{ h}^{-1}$. Il est la somme du débit soufflé au niveau des plaques de SiC (air de refroidissement) et égal à $10\,000\text{ Nm}^3\text{ h}^{-1}$, du débit d'air secondaire soufflé sur le mur arrière ($11\,200\text{ Nm}^3\text{ h}^{-1}$) et du débit d'air secondaire injecté au niveau des buses situées sur chacun des murs latéraux ($5\,800\text{ Nm}^3\text{ h}^{-1}$). Le débit d'air primaire est égal à $25\,000\text{ Nm}^3\text{ h}^{-1}$, les quantités d'eau et de méthane injectées correspondent à un débit de chargement de 10 t h^{-1} et à un "PCI équivalent" de 8200 kJ kg^{-1} .

Le plan d'observation, sélectionné afin de faciliter la lecture des résultats, est le plan médian de l'incinérateur. On y observe l'émission de CH_4 au niveau de la surface du lit d'OM qui s'oxyde rapidement pour former CO . A son tour CO est oxydé par O_2 pour former CO_2 dont le titre augmente à mesure que l'on s'éloigne de la surface du lit. Consécutivement à ces

réactions, le titre molaire en O_2 diminue pour atteindre une valeur qui se stabilise autour de 0,08 au-dessus de l'étage de post-combustion et jusqu'à la sortie de la chaudière.

4.3.6.b) Cartes des températures et des concentrations gazeuses obtenues à l'aide des données de sortie du modèle de combustion d'OM sur grille

Les données de sortie (température, vitesse, concentrations gazeuses) de la couche d'OM fournies par le modèle de combustion d'une charge d'OM sur grille permettent d'affiner sensiblement les calculs précédents. Les cartes des titres molaires des espèces gazeuses calculés dans le plan médian sont représentées sur la figure Fig. 4-20. Dans les premiers mètres de grille, le titre molaire en vapeur d'eau est important du fait du séchage de la charge. La vapeur d'eau, produite par la combustion de H_2 et de CH_4 , est également visible jusqu'à l'extrémité de la deuxième portion de grille. Au-delà, le séchage et la pyrolyse de la charge étant achevés, le titre en vapeur d'eau est nul. CH_4 , H_2 et CO produits par la pyrolyse et partiellement brûlés au sein de la charge sont émis à la surface de la couche d'OM (cf. Fig. 4-20, b, c et d). Ils sont ensuite oxydés par l'air secondaire dans la chambre de post-combustion. En effet, on peut observer que le titre molaire en O_2 est nul dans une large région située au-dessus de la zone de combustion vive (cf. Fig. 4-20, f) et ne peut donc pas participer à l'oxydation des gaz combustibles dans cette zone. Le titre molaire en O_2 est par contre égal à 0,21 en bout de grille ce qui délimite la fin de la combustion. Le titre en CO_2 est proche de 0,12 juste au-dessus de la région de combustion vive du lit. Il est le plus élevé au-dessus de la région de combustion du carbone résiduel (troisième portion de grille cf Fig. 4-20, e). Produit par les réactions d'oxydation dans la chambre de post-combustion, CO_2 est ensuite dilué par l'air secondaire. En sortie de chaudière, les titres en H_2O , CO_2 et O_2 sont respectivement égaux à 0,154, 0,083 et 0,086. Ces valeurs sont proches des valeurs mesurées industriellement sur l'UIOM de Strasbourg à savoir :

- $0,135 < x_{H_2O} < 0,155$;
- $0,077 < x_{CO_2} < 0,085$;
- $0,089 < x_{O_2} < 0,094$.

Par rapport à la simulation précédente (pyrolyse immédiate de la charge), on constate que la prise en compte du modèle de lit modifie nettement les résultats, quantitativement et qualitativement. Les cartes en O_2 et CO_2 en particulier sont très différentes.

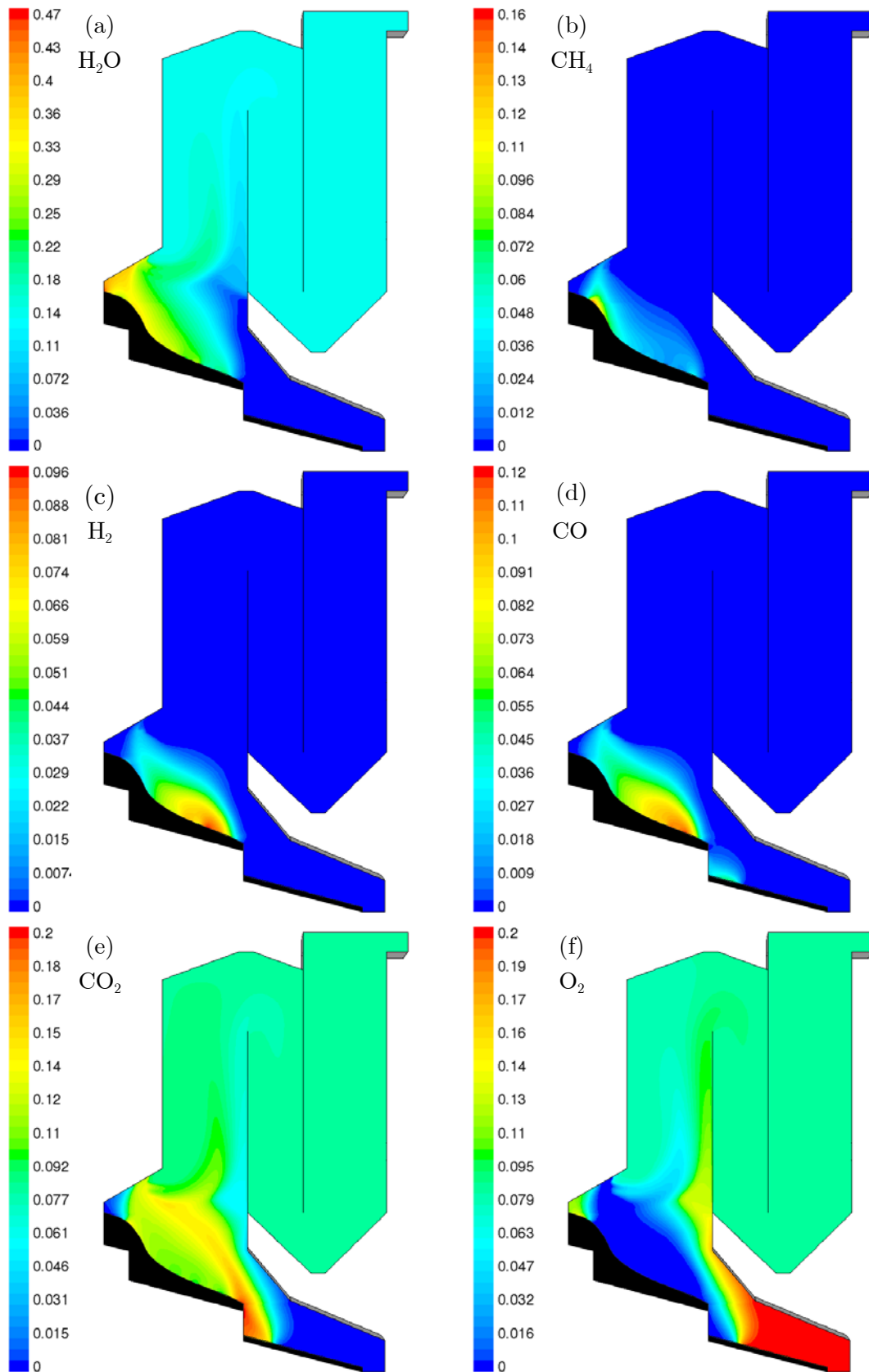


Fig. 4-20 : Cartes des titres molaires en H_2O (a), CH_4 (b), H_2 (c), CO (d), CO_2 (e) et O_2 (f), obtenues à partir des données d'entrée fournies par le modèle de lit

Les températures rencontrées dans la chambre de post-combustion sont de l'ordre de 1300 à 1500 K (cf. Fig. 4-21, a). Les températures les plus élevées ($1500 < T < 1600$ K) sont atteintes dans le voisinage immédiat des injecteurs d'air secondaire, région où les réactions d'oxydation des imbrûlés gazeux ne sont pas limitées par l'apport de comburant. Le caractère tridimensionnel de l'écoulement réactif des gaz dans la chambre de post-combustion est mis en évidence sur la figure Fig. 4-21 où deux cartes de températures calculées dans deux plans parallèles, l'un médian, l'autre situé à 10 cm de la paroi latérale gauche du four (45 cm de la paroi latérale gauche de la chaudière), sont présentées. On observe en particulier l'effet de l'injection d'air au niveau des plaques de SiC qui s'accompagne localement du refroidissement de l'écoulement gazeux mettant en évidence l'efficacité de cette technique.

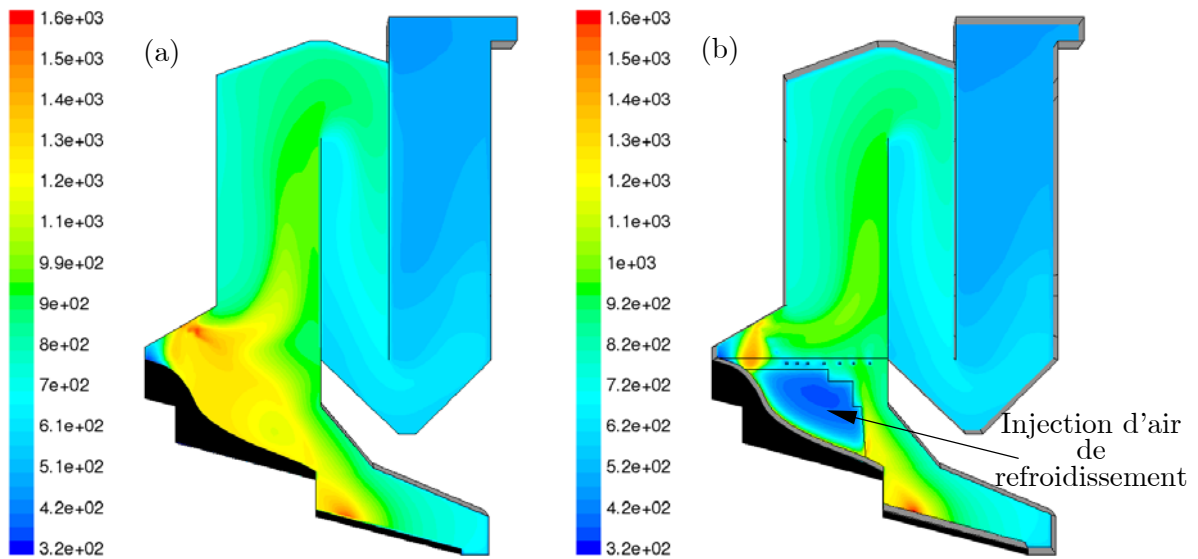


Fig. 4-21 : Cartes des températures (a) dans le plan médian, (b) dans un plan situé à 10 cm de la paroi latérale gauche du four, K

4.3.6.c) Etude de cas de fonctionnement anormal : débit d'air secondaire insuffisant

Le cas d'un fonctionnement anormal de la chambre de post-combustion est ici étudié. Toutes choses égales par ailleurs, le débit d'air secondaire jusqu'alors égal à $27\,000\text{ Nm}^3\text{ h}^{-1}$ et à présent fixé à $18\,500\text{ Nm}^3\text{ h}^{-1}$ (le débit d'air de refroidissement égal à $10\,000\text{ Nm}^3\text{ h}^{-1}$ est conservé et le débit d'air secondaire soufflé au niveau des buses est diminué de moitié) afin d'évaluer le potentiel d'optimisation de fonctionnement d'un tel four d'incinération grâce aux simulations numériques. La figure Fig. 4-22 présente quatre cartes de titres molaires d'espèces gazeuses dans le plan médian de l'incinérateur. Comparées à celles de la figure Fig. 4-20, ces cartes mettent en évidence la modification de l'écoulement dans la chambre de post-combustion où le mélange gazeux assuré par les injections d'air est moins efficace.

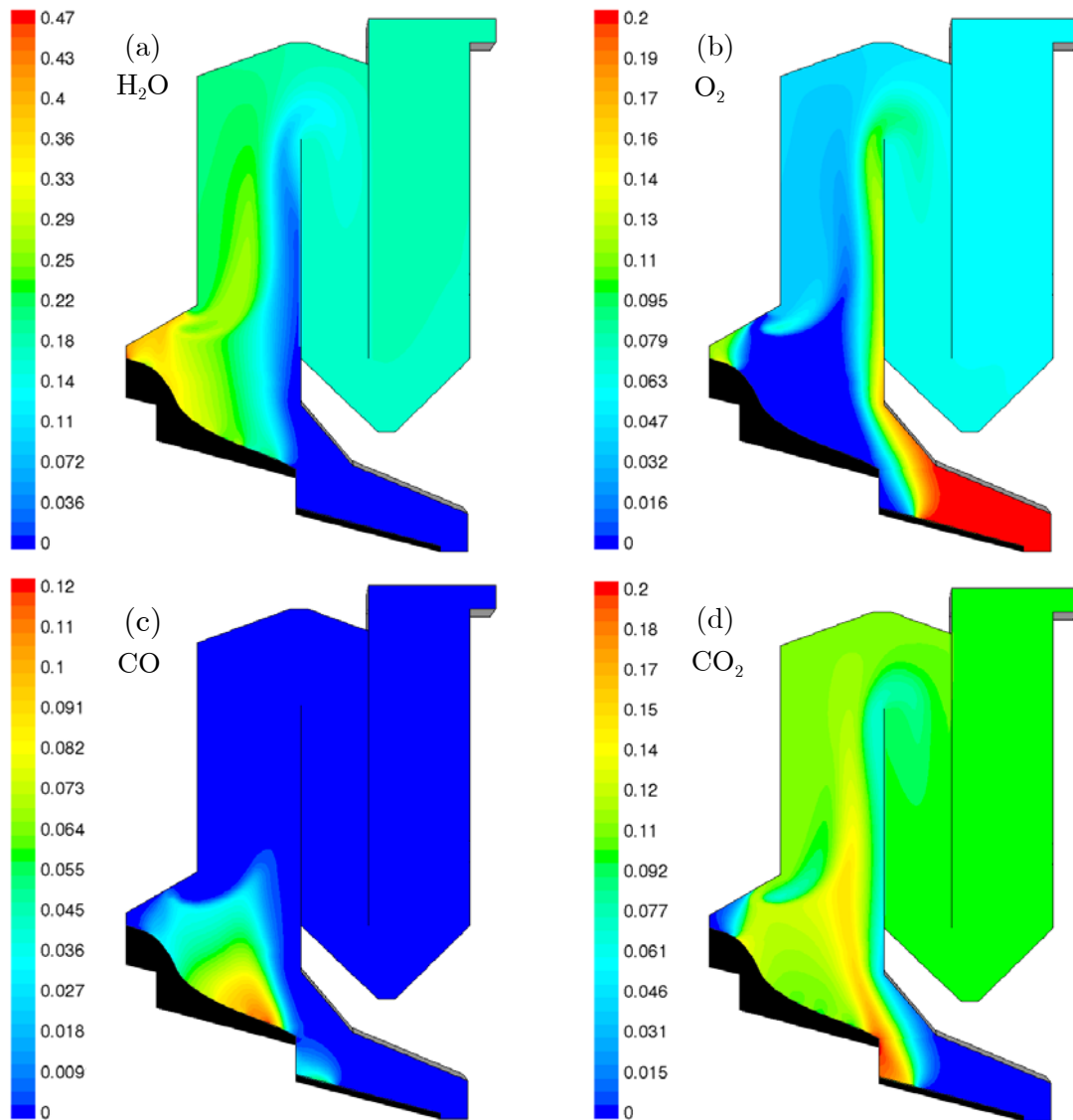


Fig. 4-22 : Cartes des titres molaires en H_2O (a), O_2 (b), CO (c), CO_2 (d), calculées pour un débit d'air secondaire égal à $18\,500\text{ Nm}^3\text{ h}^{-1}$

On observe également que le CO est moins rapidement oxydé par l'air secondaire, sa progression s'arrêtant au-dessus des injecteurs d'air secondaires latéraux.

Bien que le débit d'air secondaire choisi semble suffisant pour oxyder les imbrûlés gazeux on observe sur la carte relative à O_2 que son titre molaire est anormalement bas, compris entre 0,02 et 0,04, dans la région située au-dessus de la zone de post-combustion. Il n'y a qu'à proximité du mur avant que le titre en O_2 reste relativement élevé et supérieur à 0,12. Or, la législation impose un temps de séjour minimal de 2 s à une température d'au moins 850°C dans un environnement où le titre molaire en oxygène est au minimum égal à 0,06. Ces hautes températures sont en effet atteintes dans la zone de post-combustion et en aval de celle-ci dans la première chambre (cf. Fig. 4-23), mais la teneur en O_2 des fumées dans cette zone n'est pas suffisante pour répondre aux exigences de la législation.

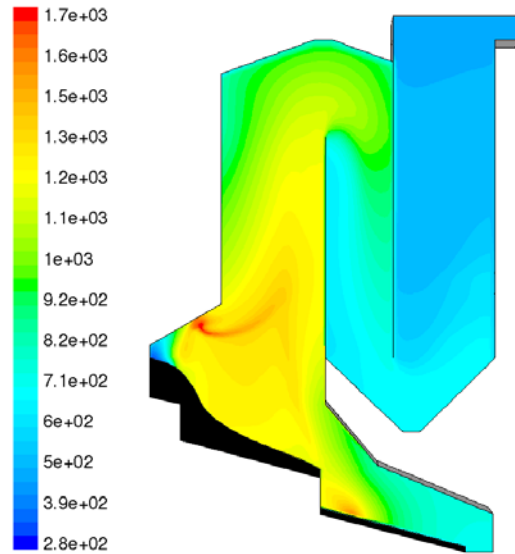


Fig. 4-23 : Carte des températures, K, calculées pour un débit d'air secondaire égal à $18\,500\text{ Nm}^3\text{ h}^{-1}$

Du fait d'une dilution moins importante des fumées par l'air secondaire, la zone chaude de l'incinérateur est plus étendue. Les températures sont en effet toujours supérieures à 1100 K à l'entrée de la deuxième passe (section descendante du parcours des fumées dans la chaudière). En sortie de chaudière, elles atteignent 500 K.

4.3.6.d) Augmentation du débit d'air primaire

Nous étudions ici un cas de fonctionnement où le débit d'air primaire est augmenté de 14 % et passe en conséquence de $25\,000\text{ Nm}^3\text{ h}^{-1}$ à $28\,500\text{ Nm}^3\text{ h}^{-1}$. Le débit total d'air secondaire injecté demeure quant-à-lui fixé à $27\,000\text{ Nm}^3\text{ h}^{-1}$. Dans ces conditions, on observe sur la figure Fig. 4-24 que la combustion est quasiment achevée sur la deuxième portion de la grille à l'endroit où CO_2 disparaît. En comparant ce résultat à celui obtenu pour un débit d'air primaire égal à $25\,000\text{ Nm}^3\text{ h}^{-1}$ (cf. Fig. 4-20, e), il apparaît logiquement une diminution du temps de combustion des OM sur la grille puisque l'apport de comburant au sein de la charge est plus fort. En outre, les vitesses des fumées en sortie de couche étant plus grandes, l'écoulement gazeux au sein de la chambre de post-combustion semble moins perturbé par les injections d'air secondaire, en particulier celles situées sur le mur arrière, et s'effectue ainsi dans la partie centrale de la première passe. Pour un débit d'air primaire égal à $25\,000\text{ Nm}^3\text{ h}^{-1}$ on observait une déviation plus marquée de l'écoulement, poussé par les rideaux d'air secondaire provenant du mur arrière, sur le mur avant de la première passe. La teneur en O_2 dans les fumées est en outre satisfaisante d'un point de vue réglementaire et laisse à penser qu'il serait possible de réduire le débit d'air secondaire afin de récupérer une partie plus importante de l'enthalpie libérée par la combustion. Ces conditions opératoires

semblent donc préférables à la bonne marche du four. Il faut cependant garder à l'esprit qu'une augmentation trop importante du débit d'air primaire peut conduire à l'extinction par convection forcée de la combustion et contribue à un envol de poussière plus important en particulier pendant le brassage de la charge.

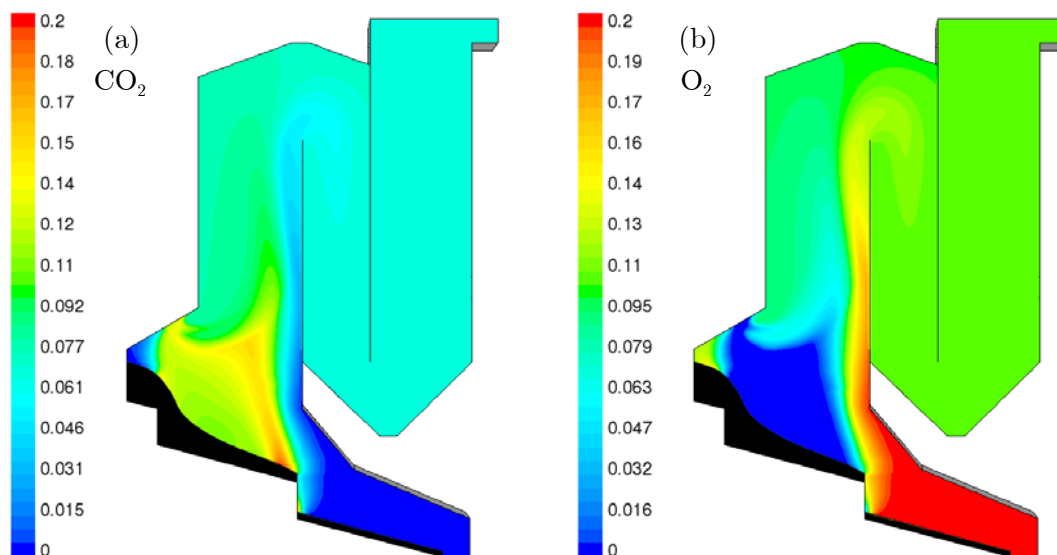


Fig. 4-24 : Cartes des titres molaires en CO_2 (a), O_2 (b) pour un débit d'air primaire augmenté de 14 % et égal à $28\,500\text{ Nm}^3\text{ h}^{-1}$

4.3.6.e) Distribution des temps de séjour des fumées

La distribution des temps de séjour (DTS) du gaz au sein d'un réacteur dépend du champ de vitesses et de la géométrie. Elle constitue en ce sens la signature aérodynamique d'un réacteur donné et permet de juger de son bon fonctionnement ou de la présence d'anomalies (présence de zones stagnantes, de courts-circuits, etc.). Expérimentalement, on la détermine en utilisant des traceurs qui peuvent être des traceurs radioactifs, des colorants ou toute autre substance ayant les mêmes propriétés aérodynamiques que le fluide mais qui peut être décelable par une propriété physique caractéristique telle que la conductivité thermique ou électrique... Ainsi, cette technique consiste à "marquer" les molécules entrant dans le réacteur et à suivre leur histoire jusqu'à la sortie, en particulier en les détectant dans le courant de sortie en fonction du temps. La détermination expérimentale de la DTS d'un incinérateur constituerait un renseignement macroscopique précieux permettant de valider en partie le calcul de l'aérodynamique interne à ce type de réacteur. Bien que sa mise en œuvre expérimentale semble possible, elle aurait demandé que soient mis en place des systèmes d'injection de traceurs et d'analyses gazeuses au sein même d'un four d'incinération, et que des industriels soient par conséquent fortement impliqués dans ce travail de recherche. Une des possibilités serait d'injecter le traceur dans les caissons d'air primaire situés sous le four et de faire une hypothèse quant à la durée de son transport de cet endroit jusqu'à la surface

du lit. Nous ne présentons ici que des résultats de DTS “numériques”. Celles-ci ont consisté à calculer l'évolution au cours du temps de la concentration moyenne d'un traceur en différents plans. Pour ce faire, nous avons fait le choix d'injecter uniformément le traceur (ici de l'argon) à partir de la surface de la couche d'OM et ce, pendant une durée très brève. On suit ensuite l'évolution de son débit à différents endroits dans la chambre de post-combustion et la chaudière de l'UIOM.

Ces calculs sont réalisés en régime transitoire, dans un champ établi de vitesses, résultat du calcul en régime permanent. Seule l'équation de transport du traceur est alors résolue.

La figure Fig. 4-25 présente les résultats de ces calculs. Y figurent trois DTS calculées en haut de la première passe, en bas de la deuxième et en sortie de chaudière.

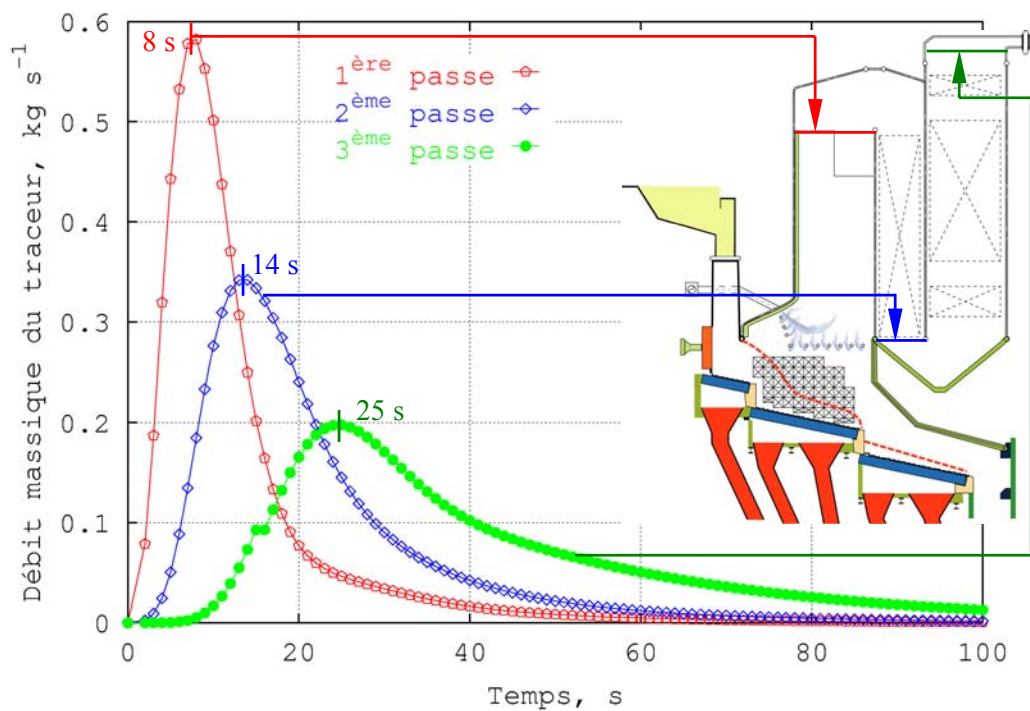


Fig. 4-25 : Distribution des temps de séjour des fumées dans la chambre de post-combustion et la chaudière de l'UIOM de Strasbourg

La première DTS présente une forme proche de celle d'un écoulement piston avec cependant un caractère traînant trahissant la présence de zones stagnantes ou de recirculations liées au mélange dans la chambre de post-combustion. A mesure que l'on progresse dans la chaudière la dispersion augmente. Elle est également imputable à la diffusion et aux recirculations présentes dans les sections descendantes puis ascendantes de la chaudière. L'analyse de la DTS relative à la première passe montre qu'une quantité non négligeable de traceur quitte la zone chaude située au-dessus de l'étage de post-combustion dans des temps inférieurs à 8 s. En effet, le temps de séjour du traceur injecté dans les premiers mètres de la grille est inférieur à celui injecté dans la troisième section du fait, d'une part, du débit d'air primaire

plus important dans la région de combustion vive et, d'autre part, du chemin effectif à parcourir pour rejoindre le haut de la première passe. On peut raisonnablement penser qu'un calcul de DTS réalisé pour une injection ponctuelle de traceur au-dessus de la première grille conduirait à des résultats où les temps de séjour moyens seraient inférieurs à ceux présentés sur la figure Fig. 4-25 et donc à un décalage de ces courbes vers les petites valeurs de t .

Les temps de séjour calculés le long de quatre lignes de courant issues de quatre positions régulièrement espacées en surface du lit ($x=0,5$; 4 ; 8 et 11 m où $x=0$ correspond à la position d'arrivée de la charge d'OM sur la grille) sont respectivement égaux à $1,8$; $1,9$; $2,5$ et $2,8$ s dans un environnement où le titre molaire en O_2 est supérieur à $0,06$ et la température supérieure à 850°C . Sous réserve de validation des calculs d'aérodynamique, ce type de résultats permet de savoir dans le détail si une UIOM répond ou non aux normes relatives au temps de séjour des gaz à haute température.

4.4 - Conclusion

Cette partie était consacrée à la simulation numérique de l'écoulement réactif des gaz au sein de la chambre de post-combustion et de la chaudière de l'UIOM de Strasbourg. Ces simulations ont été réalisées sur une géométrie 3D en tentant de représenter au mieux, du point de vue du maillage, la réalité géométrique de la surface de la couche d'OM circulant sur la grille et de l'étage de post-combustion.

Nous avons considéré dans un premier temps, comme CHEN et coll., 1999c, une pyrolyse immédiate des OM donnant un gaz combustible (CH_4) s'oxydant suivant un mécanisme à deux étapes permettant de représenter la formation intermédiaire de CO. Ces calculs ont ensuite été affinés grâce aux données du modèle de grille en sortie de la couche d'OM. Les résultats obtenus dans ce cas sont sensiblement différents de ceux issus des simulations basées sur la première approche. Les concentrations en H_2O , CO_2 et O_2 calculées en sortie de chaudière dans le cas des simulations incluant le modèle de lit sont beaucoup plus proches des valeurs mesurées industriellement.

Les conditions opératoires ont été modifiées (appauvrissement en air secondaire, enrichissement en air primaire) afin d'évaluer les potentialités de tels calculs à des fins d'optimisation de fours d'incinération du même type. Enfin, nous nous sommes attachés à proposer une méthode de validation de l'hydrodynamique du four à partir de calculs de DTS "numériques". Ces résultats n'ont pas été confrontés à l'expérience dans le cadre de ce travail par manque de données, mais pourraient l'être dans le cadre d'une action de recherche future. Enfin, ces simulations nous donnent accès aux conditions locales de température et de composition des fumées que nous utilisons dans le prochain chapitre afin d'effectuer des calculs thermodynamiques de la spéciation des ML dans la chambre de post-combustion et la chaudière de l'UIOM de Strasbourg.

Chapitre 5

Etude thermodynamique du comportement des métaux lourds dans un incinérateur

5.1 - Introduction

Le comportement des ML au cours de l'incinération fait intervenir un ensemble de processus physico-chimiques décrits dans le premier chapitre de ce mémoire. En particulier, ces ML peuvent, lorsque la température est suffisamment élevée, se vaporiser au sein du lit d'OM. En outre, la grande affinité du chlore contenu dans les OM pour les ML conduit souvent à la formation de chlorures plus volatils que ne le sont les métaux sous leurs formes initiales, déplaçant ainsi la vaporisation de ces derniers à des températures plus basses. Les vapeurs métalliques évoluent ensuite dans la chambre de post-combustion et la chaudière en formant des aérosols puis, peuvent se condenser à la surface de particules ou s'agglomérer lors du refroidissement des fumées. Le cycle des ML dans le procédé d'incinération est ainsi fonction des conditions opératoires (débit de chargement des OM, débit d'air primaire, répartition du débit d'air primaire sur la grille, excès d'air total, présence de chlore...) et les phénomènes de vaporisation-condensation sont dépendants des limitations thermodynamiques et cinétiques.

Ce chapitre est consacré à l'étude thermodynamique de la spéciation des métaux lourds pendant l'incinération des OM. Ce travail constitue une approche simplifiée de prévision du comportement des ML dans le procédé d'incinération puisqu'elle suppose que la forme chimique sous laquelle se trouvera un métal en un point donné ne dépend que des conditions locales de température, de composition gazeuse et, dans une moindre mesure, de pression. Un atout de l'approche thermodynamique est qu'elle prend en compte les systèmes multiconstitués et polyphasiques et permet ainsi de simuler un système complexe dans lequel un grand nombre de réactions en phase gazeuse, liquide ou solide interviennent. Elle fournit la composition à l'équilibre du système, c'est-à-dire la liste des espèces les plus susceptibles d'être présentes et leur répartition. On évalue ainsi la spéciation des espèces qui, comme les

ML, peuvent apparaître sous différentes formes.

Appliqués au procédé d'incinération, les calculs thermodynamiques sont valables lorsque les températures sont suffisamment élevées et que les temps de passage sont suffisamment longs. Cependant, dans les zones de températures modérées ($< 500^\circ\text{C}$), les vitesses des réactions sont généralement trop faibles pour que le système considéré atteigne l'équilibre. Les aspects cinétiques doivent alors être pris en compte et font l'objet de recherches menées par deux des laboratoires impliqués dans cette ARC CNRS-ECODEV/ADEME qui étudient les cinétiques de la vaporisation des ML à partir de matrices minérales imprégnées (IMP, Odeillo) et de l'adsorption de leurs vapeurs sur des substrats minéraux (LGRE, Mulhouse). Ces aspects cinétiques n'ont pas été pris en compte dans le cadre de ce travail mais pourraient l'être ultérieurement en les incorporant directement dans le modèle mathématique de combustion du lit d'OM.

5.2 - Théorie de l'approche thermodynamique

5.2.1. Minimisation de l'énergie libre totale d'un système complexe

La plupart des modèles de calcul d'équilibre thermodynamique de systèmes complexes sont basés sur la minimisation de l'enthalpie libre totale du système fermé étudié. Cette minimisation doit respecter les contraintes de conservation des quantités de chaque espèce introduite dans le système.

L'enthalpie libre totale d'un système chimique peut être exprimée de la façon suivante :

$$G_{T,P,x_i} = \sum_{i=1}^N n_i \left(\mu_i^0(T) + RT \ln a_i \right) \quad (4.1)$$

où n_i représente le nombre de moles de l'espèce chimique i , a_i son activité et $\mu_i^0(T)$ son potentiel chimique standard.

Le système peut être constitué de différentes phases : une phase gazeuse, q phases liquides ou solides et s phases condensées supposées pures (les activités des espèces présentes dans ces phases sont égales à 1). La phase gazeuse est supposée être un mélange idéal de gaz parfaits, les activités a_i des espèces gazeuses sont donc égales à leur pressions partielles p_i . Pour les phases condensées pures, l'activité des espèces vaut 1. Enfin, les phases liquides et solides nécessitent la spécification de coefficients d'activités. Dans la majorité des cas, considérer ces mélanges idéaux constitue d'après ERIKSSON et ROSEN, 1973, une approximation satisfaisante. Dans ces conditions, l'équation (4.1) peut être mise sous la forme :

$$\begin{aligned} \frac{G_{T,P,x_i}}{RT} = & \sum_{i=1}^{m_1} n_{1i} \left[\left(\frac{\mu_i^0}{RT} \right)_{1i} + \ln P + \ln \left(\frac{n_{1i}}{n_1} \right) \right] + \\ & \sum_{p=2}^{q+1} \sum_{i=1}^{m_p} n_{pi} \left[\left(\frac{\mu_i^0}{RT} \right)_{pi} + \ln \left(\frac{n_{pi}}{n_p} \right) \right] + \sum_{p=q+2}^{q+s+1} \sum_{i=1}^{m_p} n_{pi} \left(\frac{\mu_i^0}{RT} \right)_{pi} \end{aligned} \quad (4.2)$$

où les phases sont numérotées consécutivement de $p = 1$ pour la phase gazeuse, $p = 2$ à $q+1$ pour les mélanges solides ou liquides, jusqu'à $p = q+s+1$ pour les phases condensées pures. n_p et m_p représentent respectivement le nombre total de moles et le nombre total de substances dans la $p^{\text{ième}}$ phase. Les quantités μ_i^0/RT sont calculées en utilisant la relation :

$$\frac{\mu_i^0}{RT} = \frac{g^{*,0} - h_{298}^{*,0}}{RT} + \frac{\Delta_f h_{298}^{*,0}}{RT} \quad (4.3)$$

où la quantité $g^{*,0} - h_{298}^{*,0}/RT$ est donnée dans les tables thermodynamiques (free energy function *fef*) ainsi que l'enthalpie standard de formation à 25°C, $\Delta_f h_{298}^{*,0}$.

L'équation (4.2) est minimisée en tenant compte des contraintes de conservation des éléments chimiques :

$$\sum_{p=1}^{q+s+1} \sum_{i=1}^{m_p} \alpha_{pij} n_{pi} = \beta_j \quad (j = 1, 2, \dots, l) \quad (4.4)$$

où α_{pij} représente le nombre d'atomes de l'espèce élémentaire j dans une molécule de la $i^{\text{ème}}$ substance dans la $p^{\text{ième}}$ phase et β_j le nombre total de mole de l'espèce j . l représente le nombre total d'espèces élémentaires.

Différentes techniques numériques peuvent ensuite être utilisées pour effectuer l'étape de minimisation. Le code de calcul SOLGASMIX développé par ERIKSSON, 1971, utilise la méthode des multiplicateurs de Lagrange. Les spécificités du logiciel GEMINI (Gibbs Energy MINimizer), développé par THERMODATA, laboratoire également impliqué dans cette ARC, et utilisé pour réaliser les calculs d'équilibres dans le cadre de ce travail de recherche, sont abordées ci-dessous.

5.2.2. Le logiciel GEMINI

Ce logiciel permet la détermination des équilibres chimiques complexes par minimisation du potentiel thermodynamique du système, à pression ou volume constant. Il traite des systèmes multiconstitués comprenant une phase gazeuse supposée idéale et des composants de phase en solutions liquides ou solides dont on peut fixer l'activité. La minimisation est basée sur un algorithme de "recherche directe" à partir d'un espace de N points qui sont l'ensemble des combinaisons entre les quantités des différentes espèces chimiques qui satisfont aux deux contraintes que sont la conservation du bilan matière global et la positivité des quantités de chacune des espèces. L'algorithme consiste à trouver un point particulier N^* dont le potentiel est inférieur au potentiel de départ. A partir de ce premier point, des déplacements sont effectués dans la direction de chacune des substances en vérifiant si une réduction est obtenue sur la valeur du potentiel. Si tel est le cas, le déplacement est considéré comme un succès et le point N^* constitue le point de départ pour une nouvelle recherche. L'absence de succès signifie que le minimum a été trouvé.

Les données thermodynamiques utilisées pour les calculs proviennent de la banque de données

substances THERMODATA incluse dans le logiciel COACH (Computer Aided CHemistry). Ce dernier logiciel permet de définir un système chimique, d'extraire de la base de données les propriétés thermochimiques des substances qui définissent ce système et de les exporter vers GEMINI.

5.3 - Démarche suivie

Dans un premier temps, des calculs d'équilibres thermodynamiques ont été réalisés en utilisant les données opératoires relatives au fonctionnement de l'incinérateur de Strasbourg. La méthodologie suivie s'inspire des travaux d'ABANADES, 2001 ; LEE, 1988 ; OWENS et coll., 1995 ; VERHULST et coll., 1996 ; WU et BISWAS, 1993 ou encore DURLAK et coll., 1997. Elle s'en distingue par le fait que la composition du système équivalent est obtenue, non pas en considérant la quantité d'air totale soufflée (air primaire + air secondaire + éventuellement air de refroidissement), mais uniquement la quantité d'air primaire injectée dans le lit d'OM. C'est en effet ce seul débit de comburant qui intervient en réalité au cours de la combustion de la charge et qui, par conséquent, doit être pris en compte pour calculer la spéciation des ML au sein du lit d'OM et obtenir ainsi des renseignements sur leur répartition et leur éventuelle volatilisation. Dans un deuxième temps, les calculs thermodynamiques ont été affinés en calculant localement les quantités de matière de chacun des éléments chimiques considérés. Ces données, ajoutées à la connaissance des températures locales de la charge (spéciation des ML dans le lit d'OM) ou des fumées (spéciation des ML dans la chambre de post-combustion ou la chaudière) qui sont supposées être égales à la température des ML, ont servi à réaliser des calculs plus précis. Ces données locales ont été obtenues à l'intérieur du lit d'OM en combustion par l'intermédiaire du modèle de combustion sur grille et dans la chambre de post-combustion et la chaudière de l'incinérateur grâce au résultats des simulations numériques effectuées avec le code FLUENT.

5.4 - Spéciation des métaux lourds au sein du lit d'OM en combustion : approche globale

5.4.1. Calcul des compositions initiales du système chimique étudié

La première étape nécessaire aux calculs thermodynamiques consiste à sélectionner les éléments chimiques qui constituent le système à l'étude. Nous avons retenu 29 éléments chimiques afin de réaliser les calculs : C, H, O, N, S, Cl, F représentent la phase organique (OM) et l'air de combustion ; Si, Ca, Mg, Na, K, Al, Fe, P, Mn, Ti représentent la phase minérale (mâchefers + cendres) par l'intermédiaire des oxydes associés (SiO_2 , CaO , MgO ,

Na_2O , K_2O , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , P_2O_5 , MnO , TiO_2) et Cr, Zn, Pb, Cd, Hg, B, Cu, Ni, Co, As, Ba, Sn représentent l'ensemble des ML ou éléments traces présents dans les OM. A partir de ces 29 éléments, 1772 espèces chimiques sous forme condensée ou gazeuse ont été extraites de la base de données thermochimiques.

Nous avons considéré un volume d'air primaire égal à 2300 Nm^3 par tonne d'OM, ce qui représente les conditions réelles de fonctionnement de l'incinérateur de Strasbourg, des températures de combustion comprises entre 300 et 1800 K et une pression totale de 1 atm. L'humidité de la charge est supposée être égale à 32 % en masse, la teneur en matériaux incombustibles (cendres et inertes) est égale à 24,5 % et celle en matériaux combustibles (matières volatiles + carbone fixe) est égale à 43,5 %. Le PCI de la charge ainsi constituée est proche de 8200 kJ kg^{-1} . La composition du système thermodynamique obtenu en ajoutant les quantités d'air primaire et d'OM entrant dans l'incinérateur en une seconde est donnée dans le tableau Tab. 5-1.

Fraction organique, mol									
C	H	O	N	S	Cl	F			
1,9	7,2	8,1	16,7	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$			
Fraction minérale, mol									
Si	Ca	Mg	Na	K	Al	Fe	P	Mn	Ti
$2,3 \cdot 10^{-1}$	$7,6 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$5,8 \cdot 10^{-2}$	$6,8 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$
Eléments traces dont les métaux lourds, mol									
Cr	Zn	Pb	Cd	Hg	B	Cu	Ni	Co	As
$1,1 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$	$5,7 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$6,1 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$
Ba	Sn								
$1,2 \cdot 10^{-4}$	$9,1 \cdot 10^{-6}$								

Tab. 5-1 : Composition élémentaire molaire du système OM + air primaire (composition calculée à partir de données fournies par la société TIRU)

5.4.2. Spéciation du plomb

De nombreux auteurs font référence à la grande affinité du chlore et du soufre pour les ML à l'étude. Nos calculs thermodynamiques, effectués avec les données du tableau Tab. 5-1, prévoient effectivement la formation d'espèces métalliques chlorées et soufrées à différents niveaux de températures. La figure Fig. 5-1 illustre les résultats dans le cas du plomb. La spéciation portée en ordonnée représente la fraction du métal disponible qui se trouve sous la forme indiquée. A basse température ($T < 700 \text{ K}$), le plomb est sous forme de sulfure $\text{PbS}(s)$.

Pour des températures comprises entre 700 K et 1100 K, il y a compétition entre la forme élémentaire du Pb(l), le sulfure gazeux et les chlorures PbCl(g) et PbCl₂(g). A haute température (T>1200 K), l'oxyde de plomb est l'espèce majoritaire, même s'il tend à disparaître progressivement à mesure que la température augmente pour laisser place à la vapeur de l'élément métallique pur.

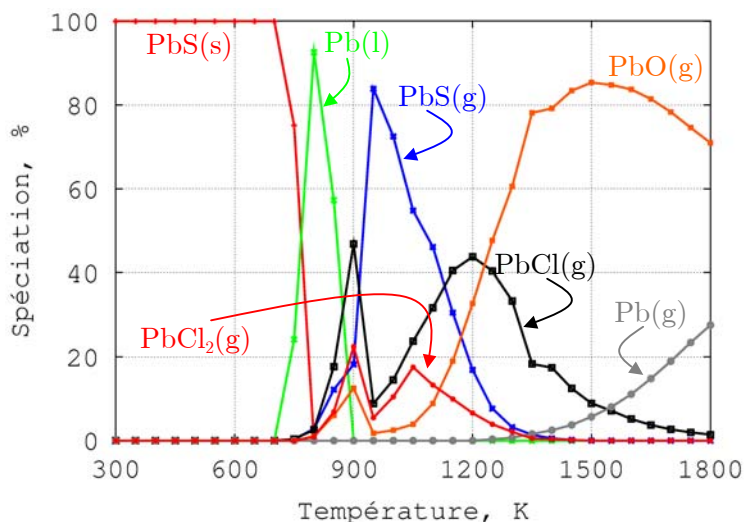


Fig. 5-1 : Spéciation de Pb en fonction de la température

ABANADES, 2001 et OWENS et coll., 1995 ont réalisé des calculs thermodynamiques sur le système chimique Pb-air-Si-C-H-Cl et ont étudié l'influence du rapport Cl/métal. Leurs études montrent qu'en l'absence de chlore, le plomb est sous forme de carbonate pour des températures inférieures à 400 K, sous forme de silicate pour des températures comprises entre 400 et 1100 K et l'oxyde gazeux est majoritaire à haute température. Lorsque la quantité de chlore augmente et en particulier pour un rapport Cl/Pb = 10 000, le domaine de stabilité du silicate rétrécit jusqu'à disparaître, ce dernier étant remplacé par le dichlorure gazeux PbCl₂. Le carbonate disparaît lui aussi, à basse température (T<500 K) l'espèce stable est alors le dichlorure sous forme condensée solide. Pour des températures plus élevées, l'oxyde demeure l'espèce stable mais il tend à disparaître lorsque la température augmente (T > 1500 K) pour être remplacé par le plomb sous forme élémentaire Pb(g). Lorsque le système précédemment défini est enrichi en soufre et pour des rapports Cl/Pb de l'ordre de 10, les espèces condensées soufrées (sulfates ou sulfures) sont stables jusqu'à 800 K (cf. travaux d'ABANADES, 2001 et de VERHULST et coll., 1996). Entre 800 K et 1100 K, la thermodynamique prévoit une zone de transition faisant apparaître, toujours selon ABANADES, 2001, Pb₂SO₅(s) et PbSiO₃(s). Au dessus de 1100 K l'oxyde demeure l'espèce majoritaire. Lorsque le rapport Cl/Pb est supérieur à 100, les deux oxydes présents dans la zone de transition, disparaissent pour laisser place au chlorure PbCl₂.

Ces résultats montrent d'une part que plusieurs espèces volatiles stables du Pb sont prévues

par la thermodynamique. D'autre part, la prise en compte dans la composition du système, du chlore et du soufre est primordiale puisque tous deux modifient fortement les domaines de stabilité des différentes formes du Pb. Enfin, les résultats de notre étude se rapprochent des travaux précédemment cités sur plusieurs points. Les calculs prévoient la formation d'espèces soufrées non volatiles pour des températures inférieures à 700 – 800 K, une zone de transition entre 800 et 1100 K faisant apparaître des espèces gazeuses (sulfures, chlorures), puis une zone où les températures sont élevées et où PbO(g) représente l'espèce majoritaire. Aux températures les plus élevées, l'espèce majoritaire tend vers l'espèce métallique élémentaire. Nos calculs prévoient la formation de sulfures solides à basse température plutôt que des sulfates et ne font pas apparaître de silicates entre 800 et 1000 K car comme le précise ABANADES, 2001, pour des rapports Cl/Pb supérieurs à 100, $\text{PbSiO}_3(\text{s})$ est remplacé par $\text{PbCl}_2(\text{g})$. Or, le rapport Cl/Pb est de l'ordre de 300 (cf. Tab. 5-1) pour une charge d'OM de composition moyenne équivalente à la composition des OM en France et cette valeur a été utilisée dans le cadre de ce travail. Il n'est donc pas surprenant de ne pas trouver de formes silicatées du Pb mais plutôt des chlorures. Lorsque le nombre de mole de chlore du système est multiplié par 10, le dichlorure de plomb est la seule espèce stable jusqu'à 1300 K comme le montre la figure Fig. 5-2.

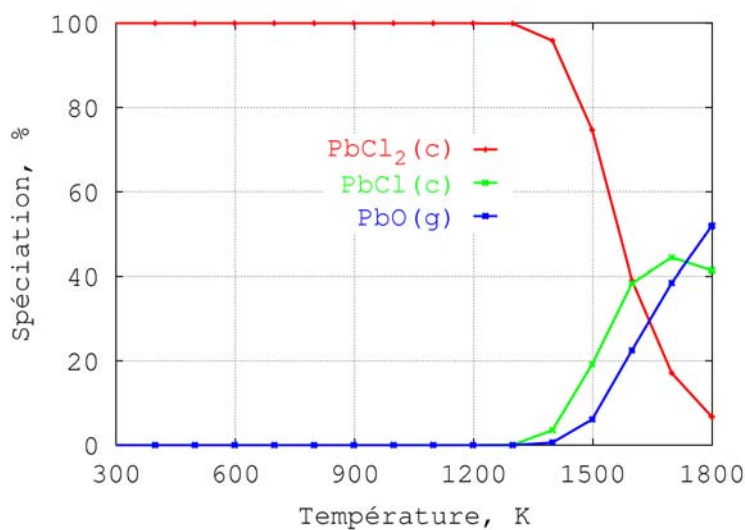


Fig. 5-2 : Spéciation de Pb en fonction de la température pour une concentration en chlore égale à 10 fois la concentration en chlore moyenne des OM

5.4.3. Spéciation du cadmium

Comme pour Pb, la forme chimique stable de Cd à basse température est le sulfure $\text{CdS}(\text{s})$ (cf. Fig. 5-3). Dès 600 K, le cadmium, dont la température de fusion est de 594 K et qui possède une très forte pression de vapeur saturante, existe sous forme élémentaire gazeuse. A partir de 700 K, et donc à une température inférieure à la température de vaporisation égale

à 1038 K, il est entièrement vaporisé. Ce résultat vient de ce que le cadmium est présent en très faible quantité dans le système étudié, ce qui entraîne que la pression partielle du cadmium vaporisé reste toujours inférieure à sa pression de vapeur saturante.

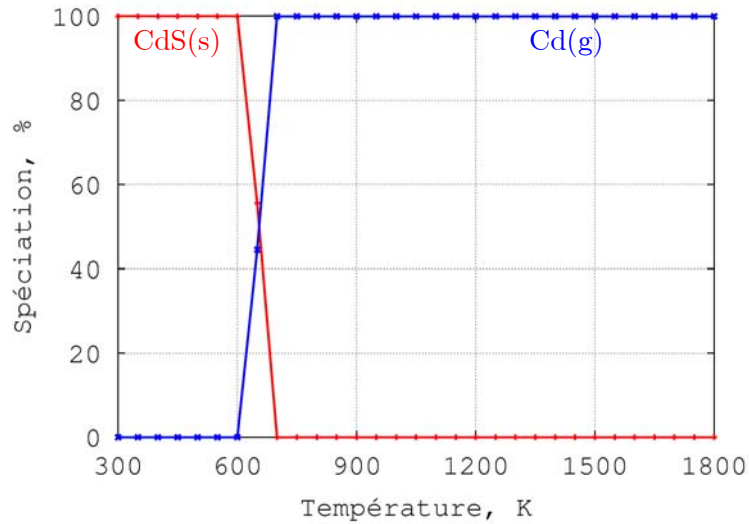


Fig. 5-3 : Spéciation de Cd en fonction de la température

Avec la quantité de chlore indiquée dans le tableau Tab. 5-1, nos calculs ne font pas apparaître de chlorures de cadmium. L'affinité du chlore pour les autres métaux (Pb, Zn, Cu, Sn) semble donc plus importante que pour le cadmium. Cependant l'enrichissement du système en chlore permet effectivement d'entraîner la formation de chlorures comme le montre la figure Fig. 5-4.

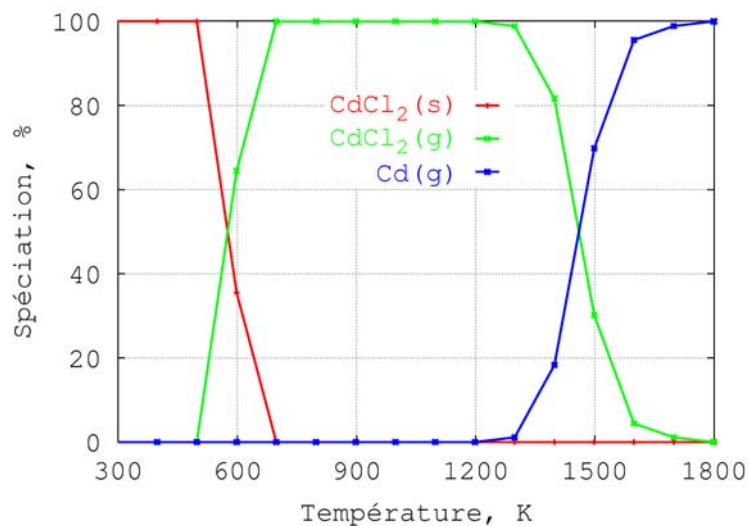


Fig. 5-4 : Spéciation de Cd en fonction de la température pour une concentration en chlore égale à 10 fois la concentration en chlore moyenne des OM

Lorsque le nombre de moles de chlore du système est multiplié par dix, le sulfure de cadmium disparaît à basse température pour laisser place au dichlorure de cadmium solide. Le dichlorure gazeux est ensuite stable sur un large domaine de température et Cd(g) n'apparaît qu'au-dessus de 1300 K

5.4.4. Spéciation du zinc

L'affinité du zinc pour l'oxyde de chrome Cr_2O_4 , également citée par ABANADES, 2001, est grande sur un large domaine de température (cf. Fig. 5-5). Zn demeure ainsi piégé sous la forme d'oxydes stables jusqu'à des températures relativement élevées, de l'ordre de 1000 K. Il est donc bien moins volatil que Pb et Cd. Les calculs thermodynamiques prévoient la formation de chlorure $\text{ZnCl}_2(\text{g})$ puis de $\text{Zn}(\text{g})$ entre 1000 et 1300 K et de ce fait la vaporisation partielle du Zn pendant l'incinération. A haute température, le zinc est majoritairement sous forme élémentaire, la forme oxyde n'apparaissant qu'aux alentours de 1700 K. Les travaux d'ABANADES, 2001 font apparaître le même type de comportement à haute température. A des températures inférieures à 1000 K la spéciation du zinc est étroitement liée au rapport molaire Zn/Cr. Les résultats présentés sur la figure Fig. 5-5 sont issus de calculs réalisés avec un rapport Zn/Cr égal à 0,43. De ce fait, l'intégralité du zinc est piégé sous forme d'oxyde ZnCr_2O_4 . D'autres calculs réalisés avec un rapport Zn/Cr égal à 1 montre que la spéciation du zinc devient plus complexe et que des composés tels que $\text{ZnFe}_2\text{O}_4(\text{s})$, $\text{Zn}_2\text{SiO}_4(\text{s})$, $\text{ZnAl}_2\text{O}_4(\text{s})$ apparaissent et se partagent la quantité du zinc non piégée dans $\text{ZnCr}_2\text{O}_4(\text{s})$. Les calculs d'ABANADES aboutissent également à la formation de ces formes chimiques du zinc à des températures inférieures à 1000 K.

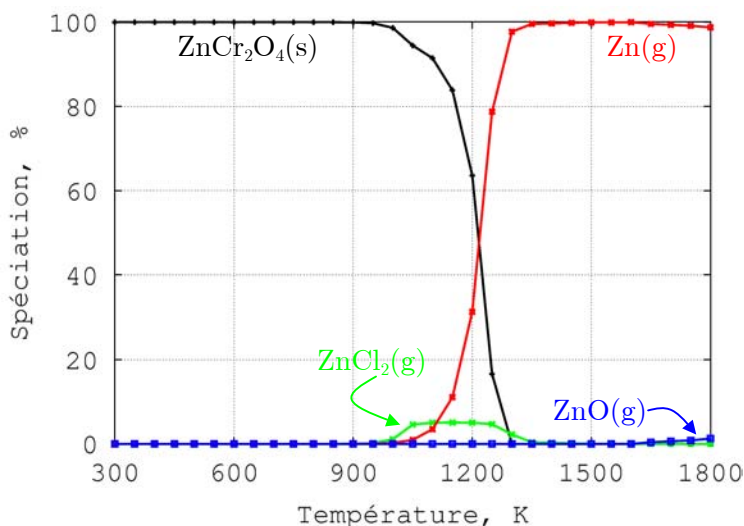


Fig. 5-5 : Spéciation de Zn en fonction de la température

De la même façon que pour le plomb et le cadmium, une augmentation du nombre de mole de chlore dans le système conduit à la formation du plus grande quantité de dichlorure de

zinc gazeux (cf. Fig. 5-6).

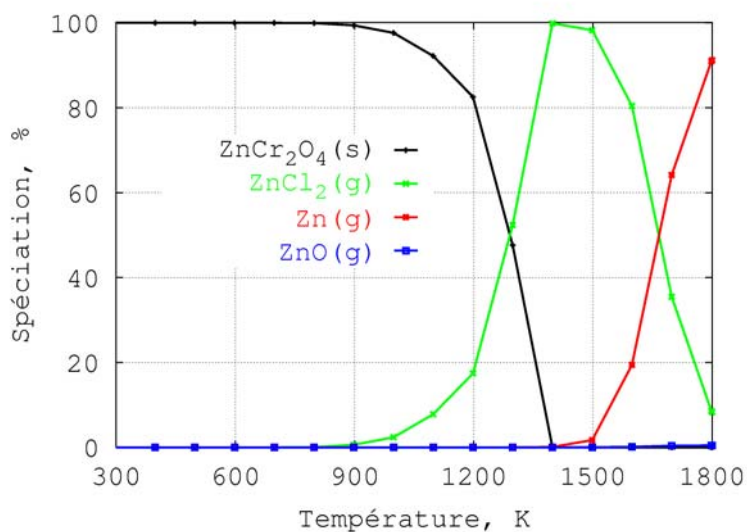


Fig. 5-6 : Spéciation de Zn en fonction de la température pour une concentration en chlore égale à 10 fois la concentration en chlore moyenne des OM

5.4.5. Spéciation du chrome

Le chrome est, comme le montre la figure Fig. 5-7, le métal le moins volatil des quatre ML étudiés. Il reste en phase solide sous forme d'oxydes mixtes $\text{ZnCr}_2\text{O}_4(\text{s})$ ou $\text{Cr}_2\text{FeO}_4(\text{s})$. La seule espèce gazeuse prévue par les calculs est l'oxyde CrO_2 , mais elle n'apparaît qu'en très faible quantité et à des températures très élevées, supérieures à 1800 K, et donc plus élevées que les températures maximales atteintes dans la couche d'OM. Le chrome doit par conséquent être majoritairement localisé dans les mâchefers.

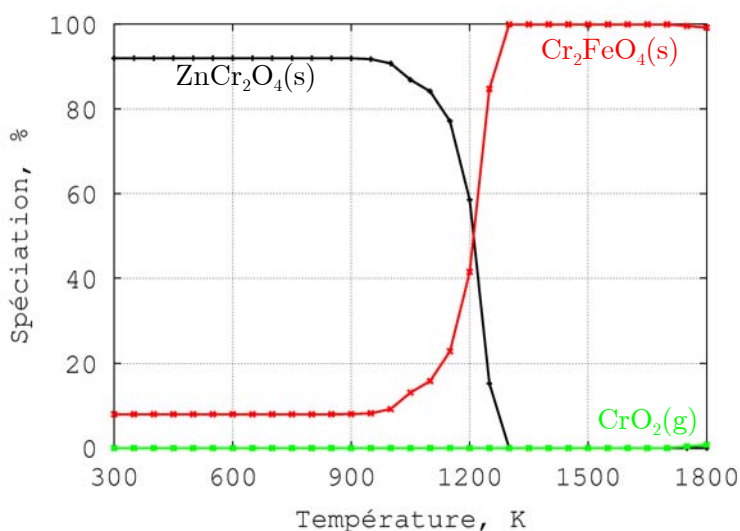


Fig. 5-7 : Spéciation de Cr en fonction de la température

5.4.6. Influence de la teneur en chlore des OM sur la spéciation des ML

La teneur en eau de la charge, la présence de soufre mais surtout celle de chlore influent fortement sur la spéciation des ML pendant l'incinération. Les figures Fig. 5-8 (a), (b), (c) et (d) mettent en évidence l'effet d'une variation de la teneur en chlore de la charge sur la spéciation des ML. Ces calculs thermodynamiques ont été réalisés à une température moyenne de combustion de 1200 K, en faisant varier la concentration en Cl entre 0 et 10 fois la concentration en chlore moyenne de la charge donnée dans le tableau Tab. 5-1 ($1,7 \cdot 10^{-2}$ moles). Cette variation tend à représenter les différences locales de concentrations en chlore qui peuvent survenir durant la combustion de la charge du fait de l'inhomogénéité de cette dernière.

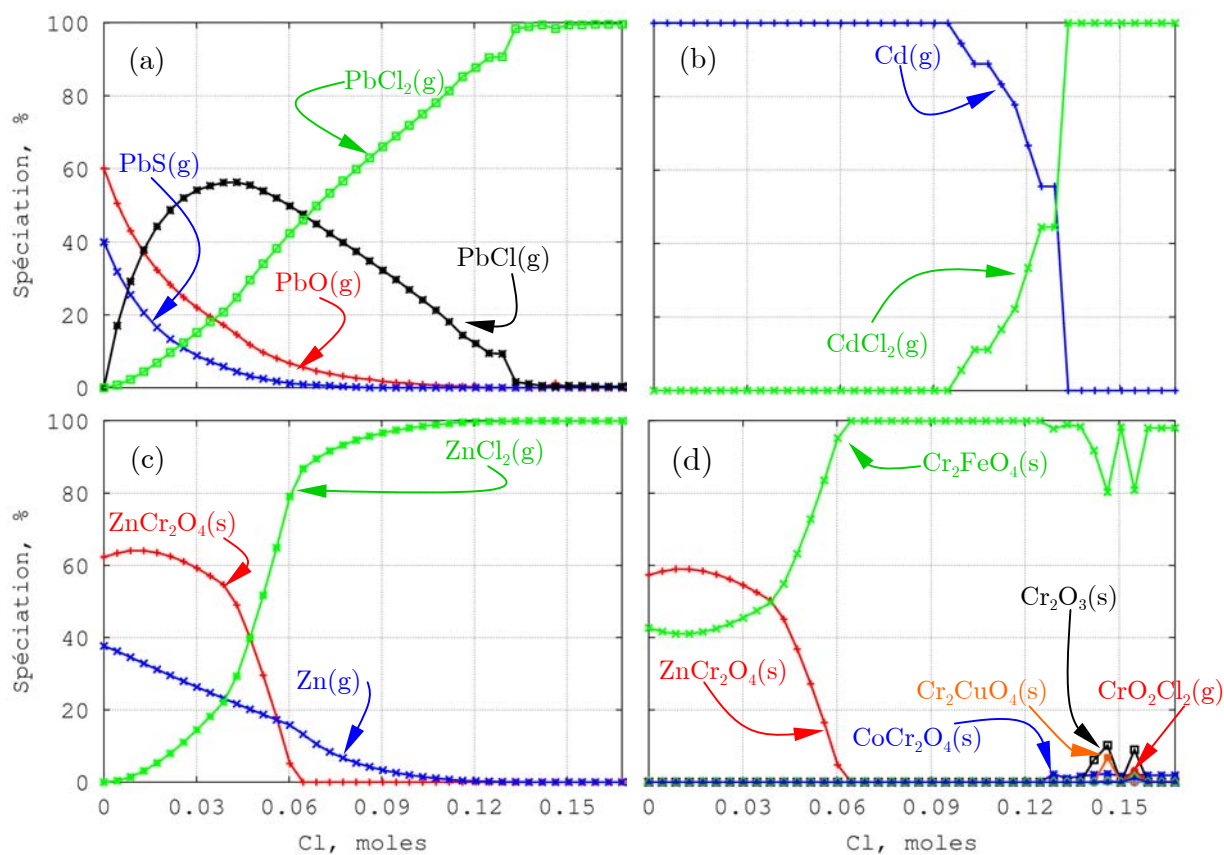


Fig. 5-8 : Spéciation de Pb (a), Cd (b), Zn (c), Cr (d) à 1200 K en fonction de la teneur en chlore du milieu

Les calculs montrent que pour Pb, Cd et Zn, cette augmentation de concentration en chlore favorise la formation de chlorures $PbCl(g)$, $PbCl_2(g)$, $CdCl_2(g)$ et $ZnCl_2(g)$. La présence de chlore ne conduit, dans le cas du chrome, qu'à la formation de l'espèce chlorée $CrO_2Cl_2(g)$ et en très faible quantité. Ce dernier métal demeure piégé majoritairement sous forme d'oxydes solides $ZnCr_2O_4$, Cr_2FeO_4 . Pour des concentrations en chlore très importantes proches de 10

fois celles rencontrées en moyenne au sein de la charge durant la combustion, l'oxyde mixte $\text{Cr}_2\text{FeO}_4(\text{s})$, se trouve déstabilisé du fait de la participation du fer à différents équilibres faisant intervenir le chlore. Ceci s'accompagne de la formation de nouveaux oxydes $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$, $\text{CuCr}_2\text{O}_4(\text{s})$, $\text{CoCr}_2\text{O}_4(\text{s})$, $\text{CrO}_2\text{Cl}_2(\text{g})$. Cette dernière forme du chrome indique qu'une vaporisation en très petite quantité, également citée par LINAK et WENDT, 1993, peut être rencontrée dans les zones de combustion où la concentration en chlore est importante.

Plus précisément dans le cas du plomb, cette étude permet donc de prévoir une vaporisation plus importante dans les zones où les concentrations en chlore sont les plus élevées puisque $\text{PbS}(\text{g})$ et $\text{PbO}(\text{g})$ sont substitués par des chlorures à plus forte pression de vapeur saturante. Les travaux réalisés sur le four à grille pilote TAMARA du centre de recherche de Karlsruhe et présentés par CHEYNET, 1999, aboutissent à la même conclusion. L'étude porte sur l'effet d'un enrichissement des OM en chlore sur les flux des ML dans le procédé d'incinération. L'analyse des différents résidus d'incinération montre que lorsque l'on incinère une charge d'OM dont la teneur en chlore est quatre fois supérieure à sa teneur moyenne, la proportion de plomb contenue dans les mâchefers passe de 60 % à 30 %. Sa vaporisation est donc fortement favorisée par l'ajout de chlore. Dans le cas du cadmium, la forme élémentaire est la plus volatile et l'apparition du dichlorure ne devrait pas modifier sensiblement la vaporisation prédite. CHEYNET indique le même type de comportement : la proportion du cadmium initialement présent dans la charge est de 20 % dans les mâchefers lorsque des OM de composition "standard" sont incinérées et de 22 % lorsque ces dernières sont enrichies en chlore. L'ajout de chlore semble donc ne pas favoriser la vaporisation du cadmium. C'est pour le zinc que l'effet du chlore est le plus sensible, puisque le dichlorure gazeux se substitue non seulement à la vapeur de Zn mais aussi et surtout au solide ZnCr_2O_4 . L'augmentation de la teneur en chlore de la charge conduit effectivement, toujours selon CHEYNET, à la vaporisation de 50 % du zinc alors qu'elle n'atteint que 35 % dans le cas d'une charge de composition standard. Enfin, Le chrome semble quant à lui peu sensible à l'augmentation de la concentration en chlore et ne l'est qu'indirectement (participation du Fe de l'oxyde $\text{Cr}_2\text{FeO}_4(\text{s})$ à d'autres équilibres faisant intervenir le chlore). Cette tendance se retrouve également dans les analyses de résidus d'incinération présentées par Cheynet : 95 % du chrome reste localisé dans les mâchefers quelle que soit la teneur en chlore des OM.

5.5 - Approche locale de la spéciation des ML pendant l'incinération

Il apparaît, au vu des résultats des calculs précédents, que les conditions locales (température, composition en Cl...) ont un effet important sur la spéciation des ML. L'existence de gradients de composition locaux est, dans le cas d'une charge d'OM réelle,

pour partie directement liée à l'inhomogénéité du combustible mais aussi la conséquence des différents processus de combustion (séchage, pyrolyse, réactions homogènes et hétérogènes) qui transforment cette dernière et modifient sa composition (absence d'eau au-delà du front de séchage, présence de carbone résiduel au-delà du front de pyrolyse, *etc.*) tout au long de sa progression sur la grille. Seule cette contribution est prise en compte dans le cas d'une charge d'OM modèle supposée homogène. La composition des fumées s'en trouve par la même occasion affectée et des gradients thermiques importants prennent place au sein de la charge en liaison avec ces processus. D'autres zones d'un incinérateur, comme le voisinage immédiat des injecteurs d'air secondaires dans la chambre de post-combustion, sont également caractérisées par des gradients de concentration (en O_2) et de température (injection d'air secondaire frais) importants. Toutes ces remarques conduisent à penser que l'approche globale précédemment décrite, source de renseignements précieux, ne peut permettre à elle seule de décrire le comportement des ML au cours de l'incinération. En somme, il est nécessaire de prendre en compte le fait que le système étudié peut se simplifier localement permettant ou interdisant à certaines espèces de se former, espèces que les calculs d'équilibre thermodynamiques ne pourraient pas prévoir s'ils considéraient toujours toute la complexité du système chimique observé dans sa globalité.

Les résultats présentés ci-après sont issus des calculs thermodynamiques locaux. Il ne s'agit pas d'une succession d'équilibres thermodynamiques mais d'un ensemble de calculs thermodynamiques utilisant des données locales, elles-mêmes résultats de simulations numériques. Ces calculs permettent d'obtenir une cartographie de la spéciation des ML à l'équilibre au sein du lit d'OM, dans la chambre de post-combustion et la chaudière d'un incinérateur en prenant en compte les conditions réelles de fonctionnement de ce dernier.

5.5.1. Au sein de la charge

Les calculs thermodynamiques locaux ont été réalisés à deux niveaux. La spéciation des ML a tout d'abord été étudiée au sein du lit d'OM. Pour ce faire, nous avons calculé, à partir du modèle de combustion sur grille d'un lit d'OM, la composition locale de 3×15 systèmes représentant trois volumes élémentaires d'OM au cours de leur progression sur la grille de l'incinérateur. Pour ne pas traiter tout le lit, nous avons sélectionné trois hauteurs dans la charge (cf. Fig. 5-9) : les volumes élémentaires situés en surface de la charge, ceux situés à mi-hauteur et ceux situés à une hauteur d'environ 3 cm au-dessus de la grille. Les compositions de ces systèmes sont calculées à partir des débits de matière (sous forme gazeuse ou solide) entrant dans chaque volume élémentaire et, par conséquent, chaque calcul thermodynamique est indépendant du calcul effectué dans la maille précédente. L'évolution de ces compositions est directement liée à l'évolution de la composition locale de la charge (teneur en eau, en carbone résiduel, présence ou non de constituants organiques...) et à la

composition de la phase gazeuse (milieu oxydant ou réducteur, présence de chlore...) qui traverse ces volumes. Les concentrations en chlore et en soufre n'étant pas directement fournies par le modèle de lit, celles-ci sont calculées à partir des titres massiques de ces éléments dans la charge initiale et en considérant que Cl et S quittent la charge lors de la pyrolyse, proportionnellement à la vitesse de pyrolyse. Avec cette description, les volumes élémentaires situés sous le front de pyrolyse ne contiennent Cl et S que dans la phase solide, avec une concentration égale à la concentration initiale, tandis que ceux situés au-dessus ont une concentration en Cl et S faible ou nulle dans la phase solide, la quasi-totalité du chlore et du soufre étant passé dans la phase gazeuse dans les volumes situés plus bas. Enfin, tous les volumes situés en aval du point de percée du front de pyrolyse sur la grille ne contiennent plus ni chlore ni soufre. Nous avons également fait le choix de considérer dans chaque maille les quantités de ML initialement présentes dans la charge et donc de ne pas prendre en compte la diminution de la teneur des OM en ML, consécutive à la vaporisation de ces derniers. Il est ainsi possible de calculer la spéciation d'un métal à n'importe quel endroit dans la couche d'OM, prévision qui serait par exemple impossible pour toutes les mailles situées en aval d'une région où les calculs thermodynamiques prévoient la vaporisation totale de ce métal. Une fois ces compositions calculées, les calculs thermodynamiques sont réalisés de manière systématique dans chacun des volumes permettant ainsi d'obtenir une cartographie de la spéciation de chaque métal au cours de l'incinération au sein du lit d'OM.

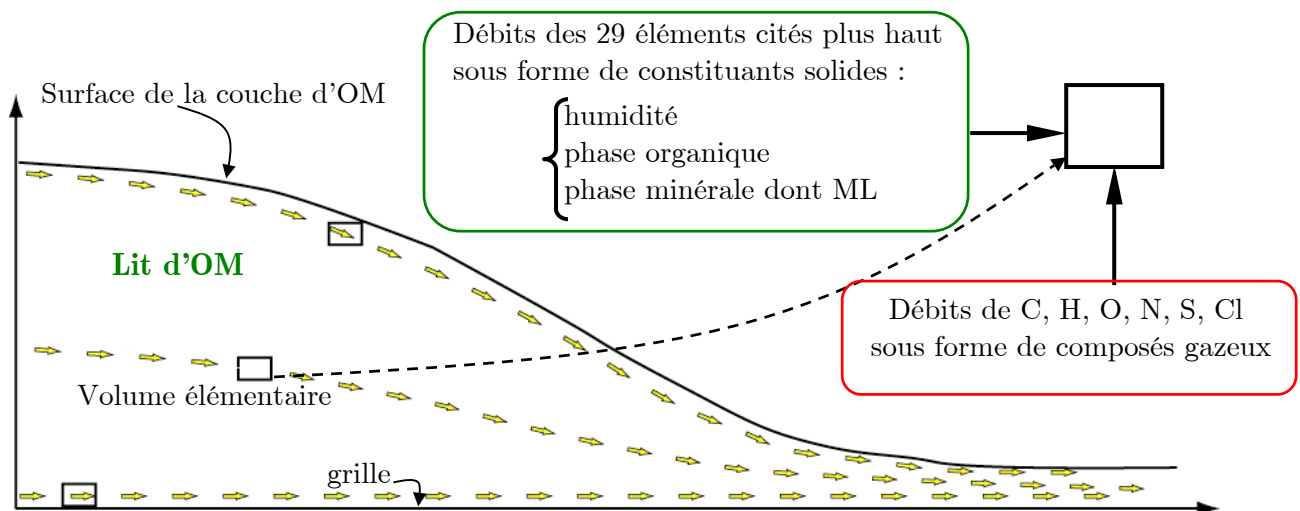


Fig. 5-9 : Représentation de la progression d'un volume élémentaire d'OM sur la grille

5.5.1.a) Comportement du cadmium

La figure Fig. 5-10 constitue une synthèse des résultats des calculs thermodynamiques relatifs au cas du cadmium. Y sont reportés les différentes formes du cadmium, leurs localisations ainsi que les pourcentages (chiffres en exposant) des espèces chimiques rencontrées à un

endroit donné lorsqu'un métal n'apparaît pas que sous une seule et unique forme.

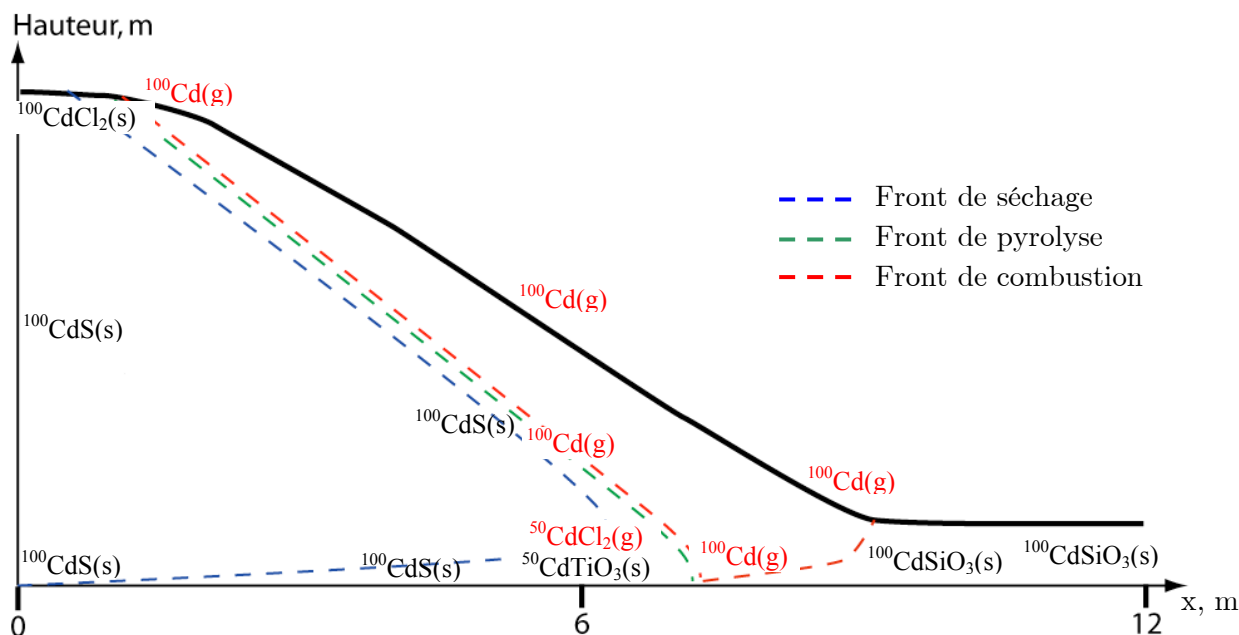


Fig. 5-10 : Spéciation du Cd au sein du lit d'OM en combustion

On observe sur cette figure que dans toute la zone qui s'étend de la position d'arrivée des OM sur la grille ($x=0$ m) au front de séchage, le forme chimique stable de Cd est le sulfure CdS(s) et dans une moindre mesure le chlorure solide CdCl_2 . Cette dernière espèce peut être rencontrée sous forme solide puis liquide ($T_{\text{fusion}}^{\text{CdCl}_2} = 841$ K) et n'apparaît que dans la partie supérieure de la charge, zone où la charge s'échauffe rapidement du fait du rayonnement des flammes et des parois du four ($350 \text{ K} < T_{\text{charge}} < 1000 \text{ K}$). Au-dessus du front de combustion, le cadmium est sous forme gazeuse Cd(g) du fait des températures importantes de la charge dans toute cette zone. L'absence de CdCl_2 en surface de la charge s'explique par le caractère réducteur du milieu dans toute cette zone. A proximité de la grille, à $x=6$ m, le cadmium apparaît pour moitié sous forme de chlorure gazeux CdCl_2 et pour moitié sous forme d'oxyde solide CdTiO_3 . Au delà du front de pyrolyse l'absence de chlore disponible ($c_{\text{Cl}} = 0 \text{ mol m}^{-3}$) conduit à la formation de Cd(g) . Le silicate $\text{CdSiO}_3(\text{s})$ est ensuite prédit comme étant l'espèce stable au cours du refroidissement des mâchefers. Si l'on écarte le départ des ML sous forme solide par entraînement de particules, il ressort de cette étude que le cadmium quitte le lit d'OM majoritairement sous forme Cd(g) et dans une moindre mesure sous forme de chlorure $\text{CdCl}_2(\text{g})$.

5.5.1.b) Comportement du plomb

La figure Fig. 5-11 fait apparaître que la chimie du plomb est plus complexe que celle du cadmium. Dans les premiers mètres de grille, le plomb est pourtant lui aussi sous forme de

le plomb.

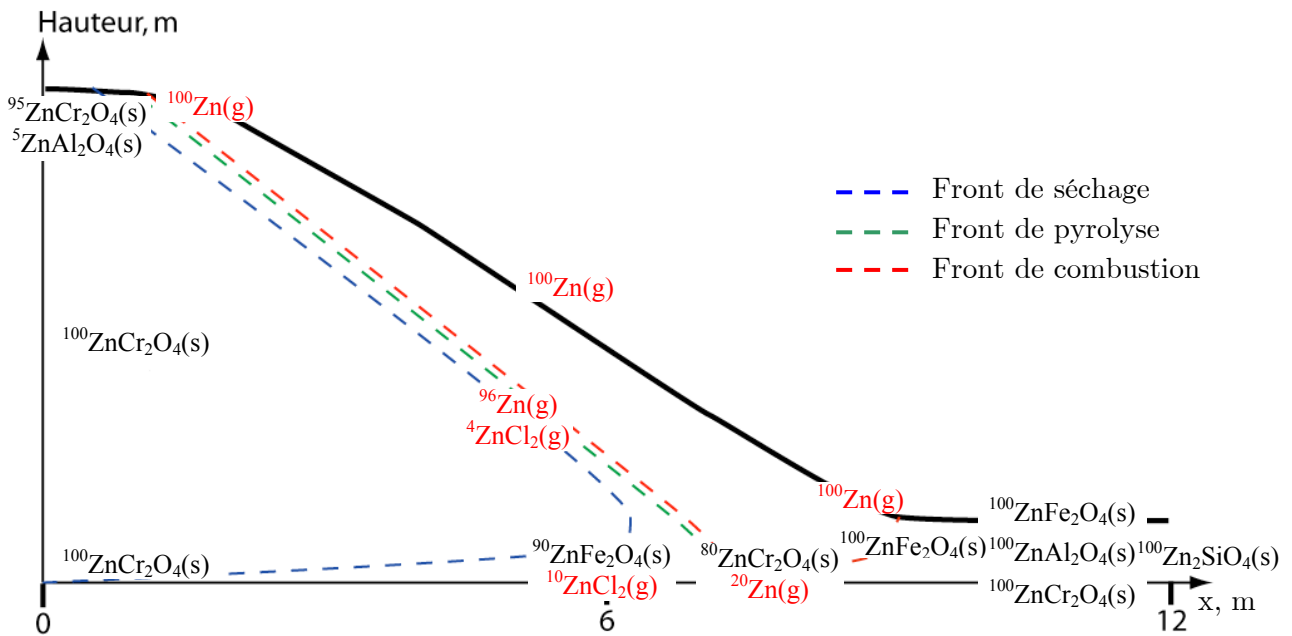


Fig. 5-12 : Spéciation du Zn au sein du lit d'OM en combustion

5.5.1.d) Comportement du chrome

La figure Fig. 5-13 met en évidence le caractère très faiblement volatil du chrome dans les conditions de l'incinération des OM. Le chrome est en effet piégé sous forme d'oxydes mixtes mariant le fer, le cobalt, le zinc, le baryum ou encore le sodium.

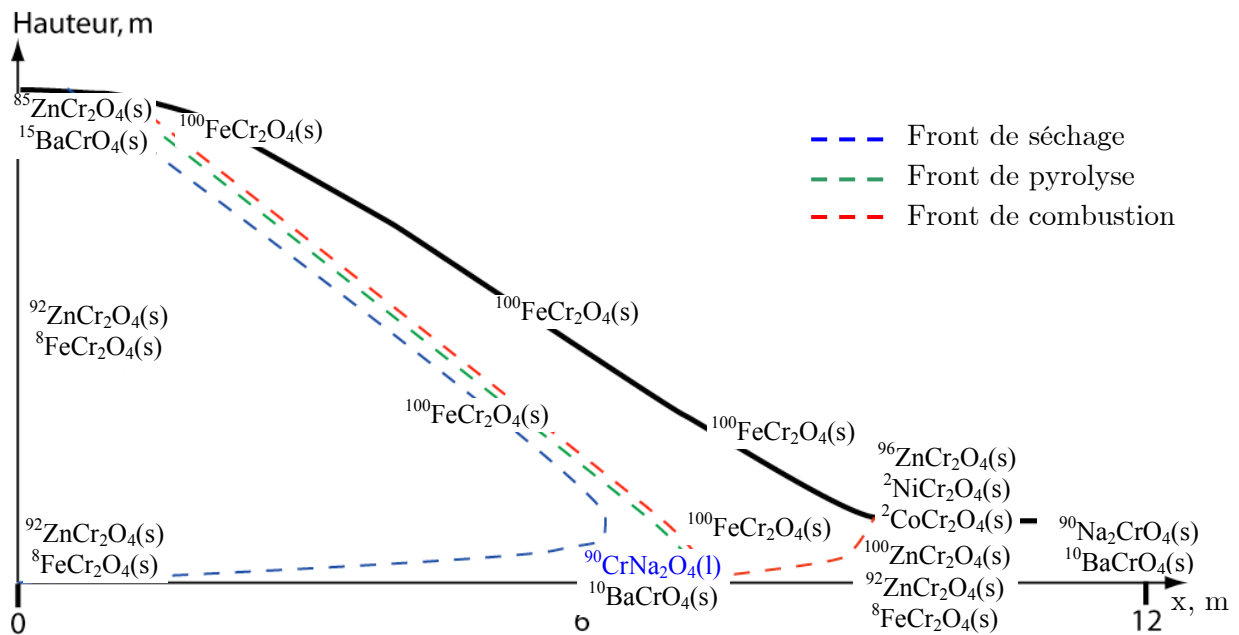


Fig. 5-13 : Spéciation du Cr au sein du lit d'OM en combustion

Aucune espèce gazeuse n'est prédite et une faible quantité de chrome, sous la forme CrNa_2O_4 dont la température de fusion vaut 1070 K, est susceptible de se trouver sous forme liquide à proximité du front de combustion ($x=7\text{m}$). Ce faisant, une faible quantité de chrome sous cette forme peut être émise du fait de la tension de vapeur du liquide correspondant. Quoiqu'il en soit, l'essentiel du chrome se retrouve piégé dans les mâchefers.

5.5.2. Distribution à l'équilibre des ML dans la chambre de combustion et la chaudière

Nous nous sommes ensuite intéressés à la chambre de post-combustion et à la chaudière de l'incinérateur de Strasbourg. Notre démarche s'est appuyée sur les résultats des simulations réalisées avec le code de mécanique des fluides numérique FLUENT. A partir de ces résultats, nous avons considéré quatre lignes de courant (cf. Fig. 5-14) dont les origines sont situées à la surface du lit d'OM, à 20 cm du plan médian de l'incinérateur et à quatre abscisses différentes ($x=0,5$; 4 ; 8 et 11 m où $x=0$ correspond à la position d'arrivée de la charge d'OM sur la grille).

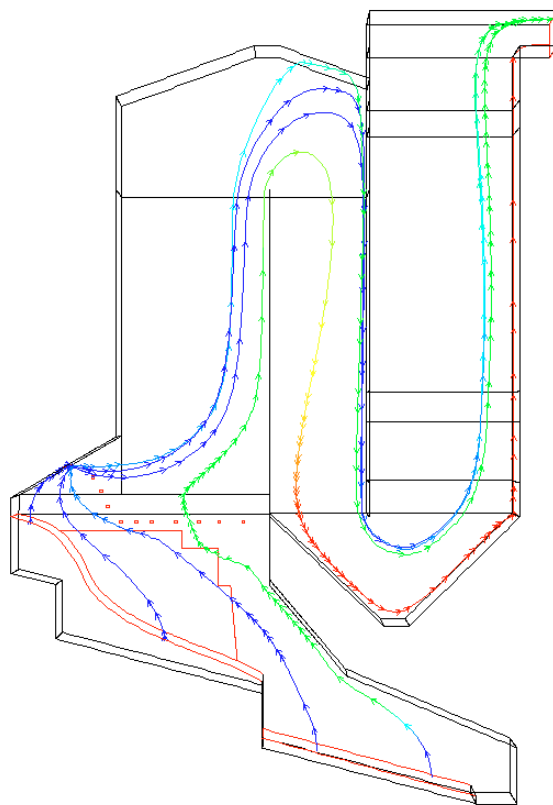


Fig. 5-14 : Lignes de courant considérées pour le calcul de la spéciation des ML dans la chambre de post-combustion et la chaudière de l'incinérateur de Strasbourg

Les valeurs locales de la température et des concentrations des différents gaz le long de ces

lignes de courant ont ensuite été extraites des résultats de la simulation numérique. De façon analogue aux calculs de spéciation des ML au sein de la charge d'OM, nous avons ainsi pu calculer localement les compositions des systèmes multiconstitués équivalents et, à partir des calculs thermodynamiques, obtenir une représentation de l'évolution de la spéciation des ML lors de leur passage dans la chambre de post-combustion et la chaudière de l'incinérateur.

Par exemple, les figures Fig. 5-15 (a) et (b) représentent respectivement l'évolution de la température et de la concentration en O_2 le long des lignes de courant. Le temps figurant en abscisse représente le temps de séjour d'une particule dans la phase gazeuse du réacteur depuis son émission à la surface du lit, en suivant une des quatre lignes de courant.

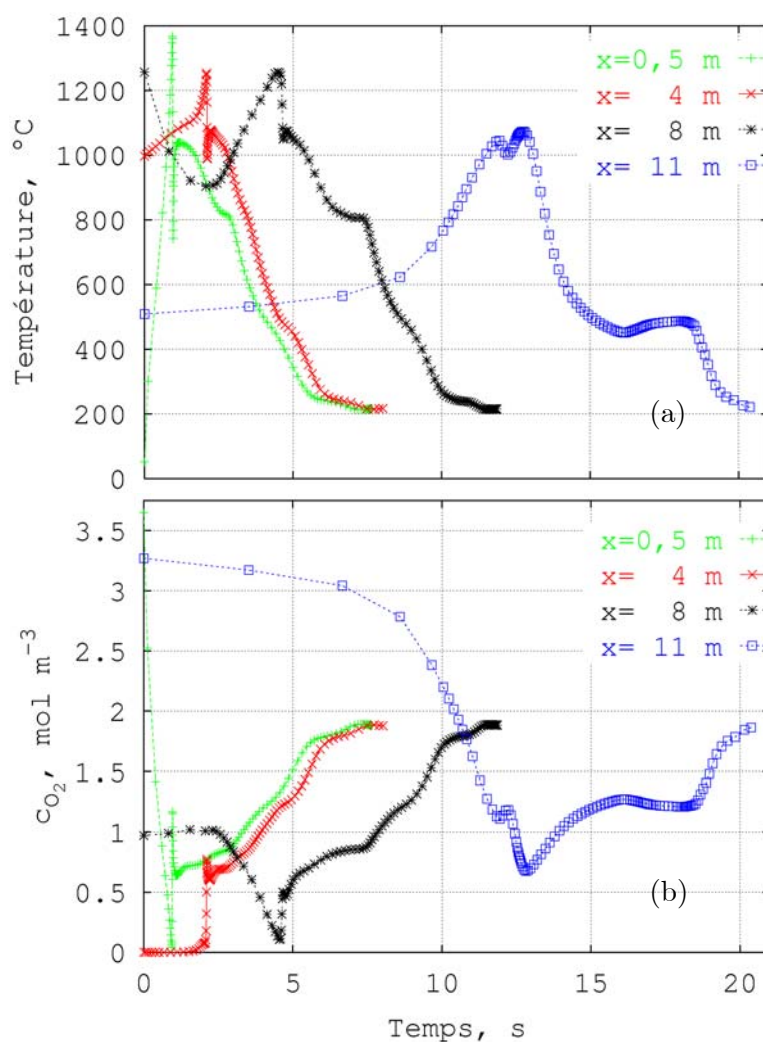


Fig. 5-15 : Evolution de la température (a) et de la concentration en O_2 (b) le long des lignes de courant

Les mêmes types d'évolution ont été calculés pour les autres espèces gazeuses. Les concentrations en chlore et en soufre, qui ne sont pas calculées directement dans les simulations à l'aide de FLUENT, ont été obtenues à partir des concentrations moyennes en équivalent HCl ($c_{HCl} = 600 \text{ mg Nm}^{-3}$) et en équivalent SO_2 ($c_{SO_2} = 70 \text{ mg Nm}^{-3}$) mesurées

dans les fumées de l'UIOM de Strasbourg au niveau de la sortie de la chaudière avant tout système d'épuration des gaz, et du débit des fumées ($\mathcal{D}_s = 65\,000\text{ Nm}^3\text{ h}^{-1}$). Nous avons ainsi supposé que seuls le chlore et le soufre sous forme gazeuse en sortie de chaudière étaient disponibles pour réagir avec les ML. En effet, l'essentiel du chlore et du soufre présent dans les fumées traverse la chaudière sans y être arrêtés. Ces éléments ne sont piégés qu'à leur passage dans les filtres et les autres dispositifs d'épuration des gaz (tour de lavage, réacteur de neutralisation...) comme l'indiquent LE GOUX et LE DOUCE, 1995 ou encore BRUNNER et MÖNCH, 1986. Ceci laisse supposer que les concentrations en chlore et en soufre sous forme gazeuse mesurées en sortie de chaudière représentent les quantités de cet halogène et de ce métalloïde qui peuvent effectivement réagir avec les ML dans la chambre de combustion et la chaudière de l'incinérateur.

Les concentrations des quatre ML considérés (Pb, Cd, Zn, Cr) ont été calculées en supposant, a priori, une vaporisation partielle égale à 40 % pour le plomb, 82 % pour le cadmium, 50 % pour le zinc et 10 % pour le chrome et le même débit de fumées que celui précédemment mentionné. Ces résultats typiques, tirés d'analyses des mâchefers et des cendres volantes, sont également donnés par LE GOUX et LE DOUCE, 1995 ou BRUNNER et MÖNCH, 1986.

Les calculs thermodynamiques relatifs à cette partie ont été réalisés en supposant, en première approximation, que la fraction minérale de la charge (essentiellement les mâchefers) restait sur la grille et ne participait plus aux équilibres réactionnels. Ainsi, par exemple, la forme $\text{CdSiO}_3(\text{s})$ du cadmium prédite en fin de grille (cf. Fig. 5-10) ne peut plus constituer la forme stable du cadmium dans la chambre de combustion (post-combustion et chaudière) du fait de l'absence de silicium dans toute cette zone.

Il ne s'agit pas ici de donner une cartographie tridimensionnelle très précise des domaines de présence des différentes formes d'un métal donné, ceci demanderait de coupler le code de mécanique des fluides FLUENT avec le logiciel de calculs d'équilibres thermodynamiques et conduirait à des temps de calculs exagérément longs, mais de mettre en évidence des zones de présence des différentes espèces chimiques prévues par la thermodynamique.

5.5.2.a) Spéciation du cadmium

A proximité de la trémie de chargement (cf. Fig. 5-16), le cadmium est stable sous forme de sulfate $\text{CdSO}_4(\text{s})$. On peut donc supposer que si le cadmium quitte le lit d'OM à l'aplomb de cette position, il se condense rapidement à la surface de particules qui peuvent poursuivre leur évolution dans le courant gazeux. Au-dessus de la région la plus chaude du lit d'OM, le cadmium est successivement sous forme élémentaire $\text{Cd}(\text{g})$ puis le chlorure $\text{CdCl}_2(\text{g})$ apparaît pour devenir majoritaire dans la région surmontant la zone de fin de combustion. Au-dessus des derniers mètres de grille, l'espèce chimique stable est l'oxyde $\text{CdO}(\text{s})$.

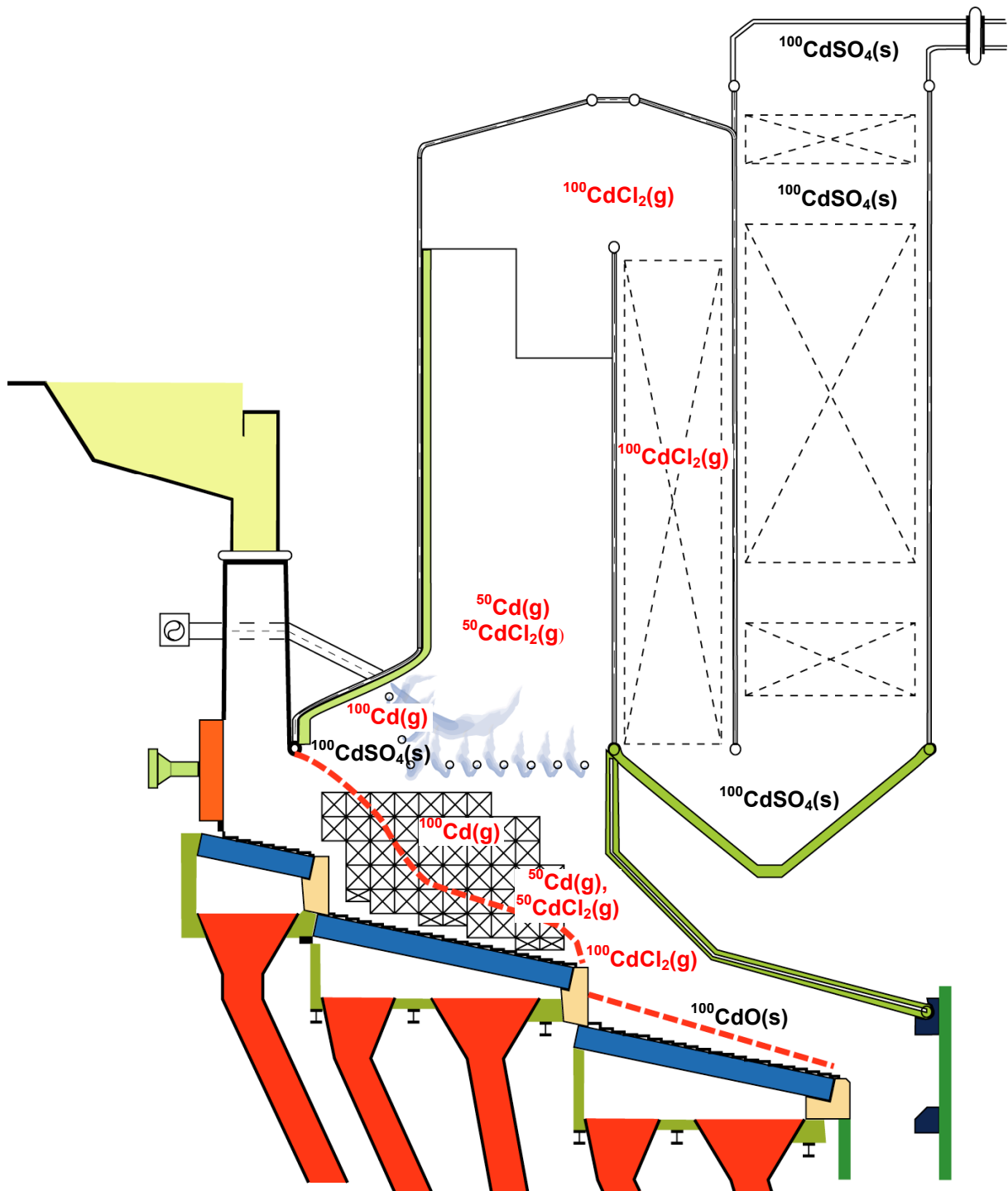


Fig. 5-16 : Spéciation du Cd dans la chambre de post-combustion et la chaudière

Transportées dans les fumées, les vapeurs métalliques de cadmium se transforment ensuite exclusivement en chlorures $\text{CdCl}_2(\text{g})$. Au bas de la deuxième passe de la chaudière, du fait du refroidissement des fumées, le sulfate solide devient la phase stable. Cette évolution thermodynamique ne signifie bien sûr pas que tout le cadmium doit finalement être transformé en sulfate, mais simplement que la phase sulfate, thermodynamiquement privilégiée, tend à se former. Cette remarque est générale et valable pour tous les ML étudiés.

Rappelons à nouveau que l'évolution chimique résulte de réactions, qui peuvent être limitées par les aspects cinétiques, la cinétique étant quasi-instantanée pour les réactions entre espèces gazeuses, plus ou moins rapide pour les réactions gaz-solide et lente pour les réactions solide-solide. Compte tenu de ce facteur, toutes les espèces émises au-dessus du lit peuvent se retrouver dans les cendres volantes. Dans le cas du cadmium, il s'agit de CdSO_4 , CdCl_2 , Cd et CdO .

5.5.2.b) Spéciation du plomb

De façon similaire au cas du cadmium, le sulfate de plomb $\text{PbSO}_4(\text{s})$ apparaît dans la région située à proximité de la trémie de chargement des OM (cf. Fig. 5-17). Dans la zone de combustion vive, les espèces majoritaires sont $\text{Pb}(\text{g})$, $\text{PbCl}_2(\text{g})$ auxquelles s'ajoutent en faibles quantités $\text{PbCl}(\text{g})$, $\text{PbS}(\text{g})$ et $\text{PbO}(\text{g})$. PbO apparaît sous forme solide dans les derniers mètres de la grille et sa présence sous forme liquide est prévue dans la région située au-dessus de la zone d'oxydation du carbone résiduel, région où la température des fumées est supérieure à la température de fusion de PbO égale à 1160 K. Au-dessus de l'étage de post-combustion, l'oxyde de plomb gazeux est progressivement remplacé par le chlorure $\text{PbCl}_2(\text{g})$, lui-même remplacé par le sulfate $\text{PbSO}_4(\text{s})$ dans la chaudière. Les espèces gazeuses précédemment citées peuvent se condenser à la surface de particules entraînées dans les fumées et sont donc susceptibles, au même titre que les sulfates, d'être présentes dans les cendres sous chaudière ou sous filtres.

5.5.2.c) Spéciation du zinc

A l'observation de la figure Fig. 5-18, le zinc apparaît moins volatil que les deux métaux précédemment étudiés. Il quitte le lit d'OM sous forme élémentaire $\text{Zn}(\text{g})$ et sous forme de chlorures $\text{ZnCl}_2(\text{g})$. On le trouve également sous forme d'oxydes $\text{ZnO}(\text{s})$ et $\text{ZnCr}_2\text{O}_4(\text{s})$. Dans la chambre de post-combustion, $\text{Zn}(\text{g})$ disparaît et trois formes stables subsistent : $\text{ZnCl}_2(\text{g})$ et les deux solides ZnO et ZnCr_2O_4 . Dans la chaudière, à mesure que la température des fumées diminue, $\text{ZnO}(\text{s})$ et $\text{ZnCl}_2(\text{g})$ disparaissent pour laisser place au sulfate solide ZnSO_4 . Les cendres sous chaudière et sous filtres sont donc susceptibles de contenir des formes variées du zinc à savoir le chlorure ZnCl_2 qui se condense dans la chaudière, et les solides ZnSO_4 , ZnO et ZnCr_2O_4 . Notons que ce dernier oxyde n'est certainement présent qu'en quantité minimale étant donné le peu de chrome volatilisé et la faible probabilité de former un oxyde mixte à partir des particules contenant du zinc, d'une part, et d'autres contenant du chrome, d'autre part. La présence de ZnCr_2O_4 proviendra plus vraisemblablement de l'envol de poussières qui contiennent cet oxyde.

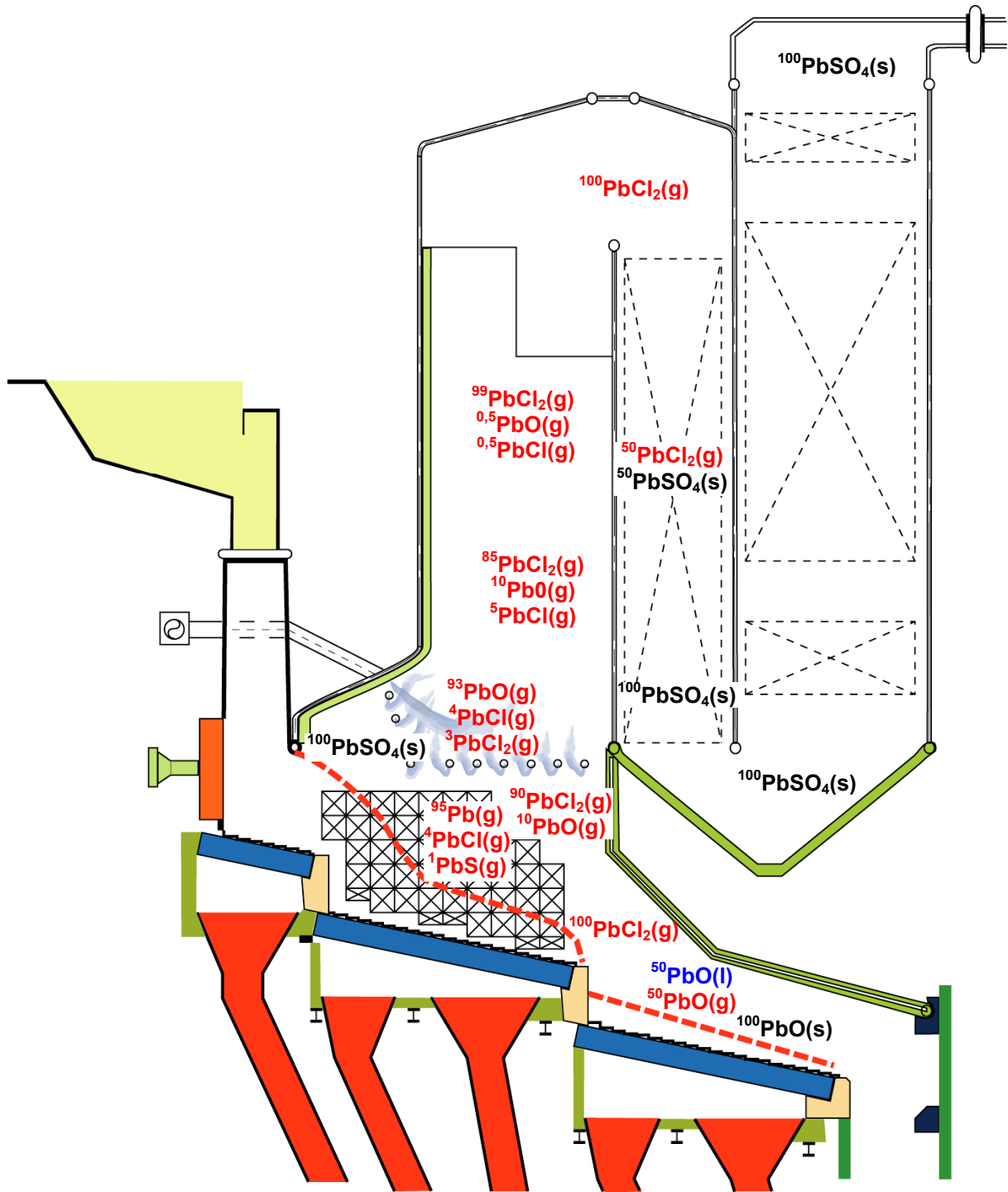


Fig. 5-17 : Spéciation du Pb dans la chambre de post-combustion et la chaudière

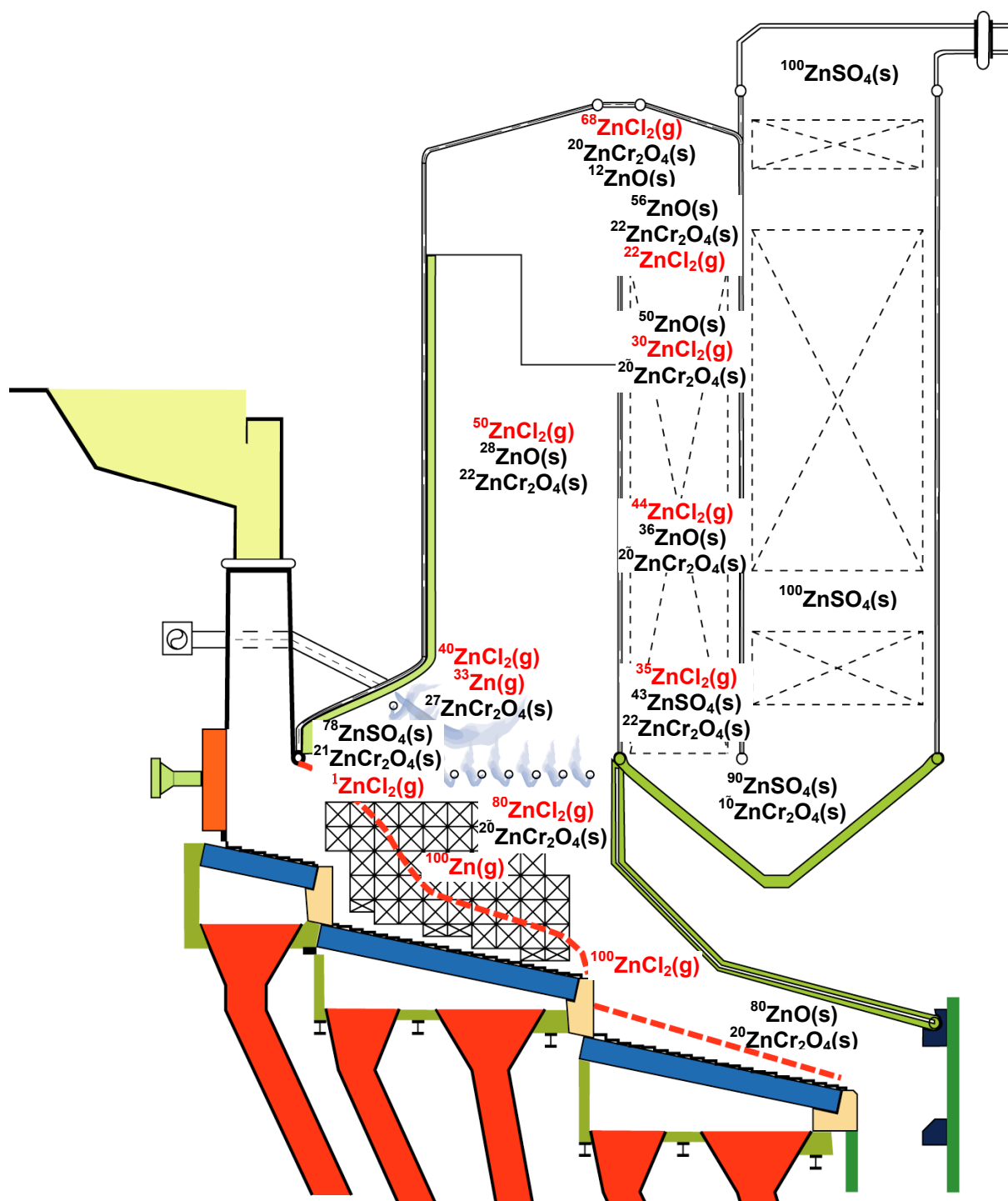


Fig. 5-18 : Spéciation du Zn dans la chambre de post-combustion et la chaudière

5.5.2.d) Spéciation du chrome

Le comportement du chrome est représenté sur la figure Fig. 5-19. Celui-ci apparaît sous forme gazeuse $\text{CrO}_2\text{Cl}_2(\text{g})$, sous forme condensée $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ et sous forme solide $\text{ZnCr}_2\text{O}_4(\text{s})$. Notons que dans le composé gazeux, le chrome est à son état d'oxydation le plus élevé (+VI), ce qui correspond selon KASHIRENINOV et FONTIJN, 1998, à sa forme la plus dangereuse pour

la santé. Le chrome sous forme d'oxychlorure disparaît rapidement dans la chaudière. Les espèces stables apparaissant dans la chaudière sont $\text{ZnCr}_2\text{O}_4(\text{s})$ puis $\text{Cr}_2\text{SO}_4(\text{s})$.

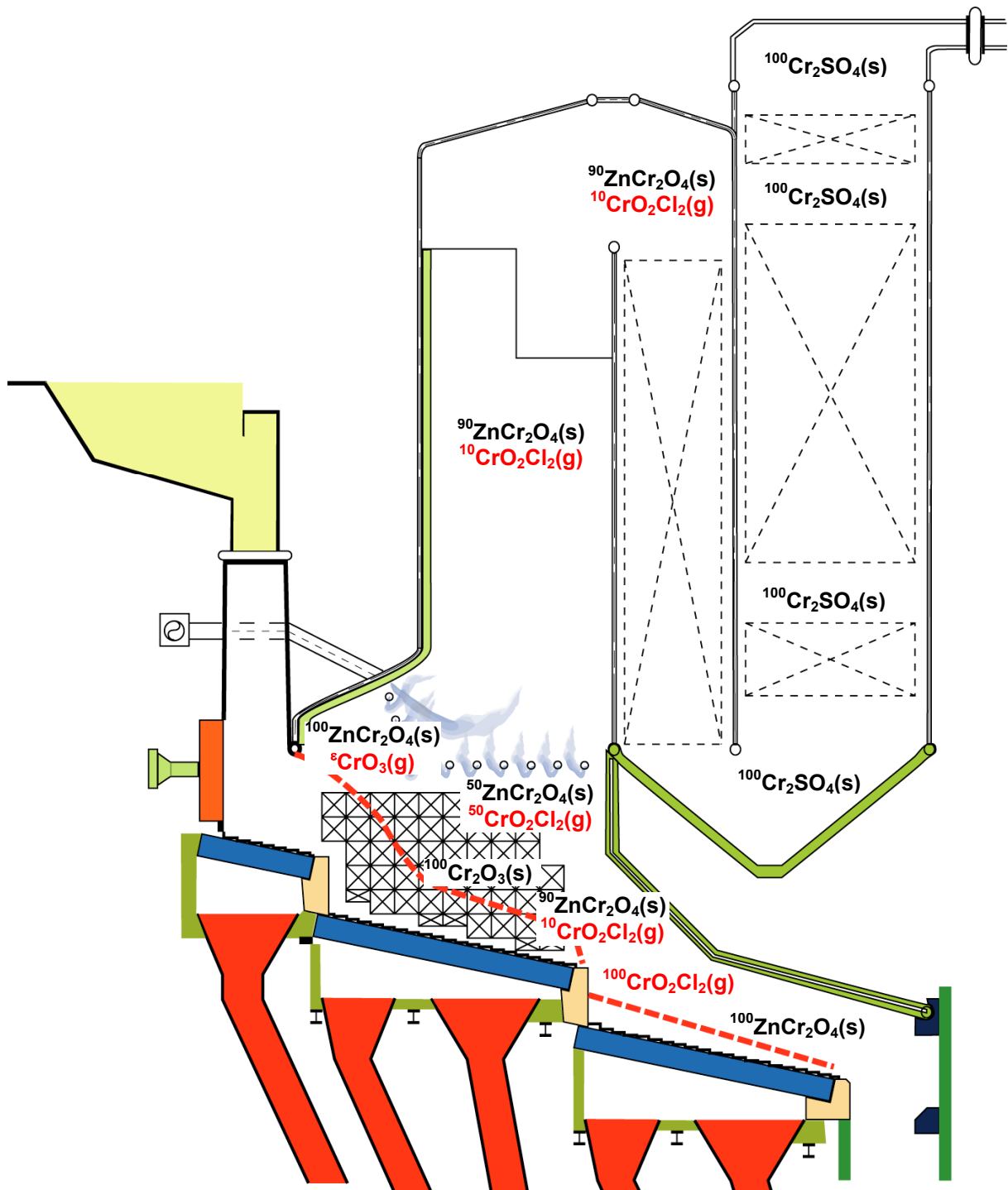


Fig. 5-19 : Spéciation du Cr dans la chambre de post-combustion et la chaudière

5.6 - Comparaison des résultats des calculs thermodynamiques aux analyses expérimentales

Les résultats des calculs thermodynamiques relatifs à l'approche locale sont ici confrontés aux résultats d'analyses des résidus issus de l'incinération. Dégager des conclusions quantitatives des résultats de ces calculs quant à la distribution des ML dans les différents résidus demeure délicat. Nous tentons toutefois d'évaluer des tendances comportementales pour chacun des ML considérés c'est-à-dire leur distribution dans les différents résidus d'incinération et comparons les formes chimiques de ces ML prévues d'une part par la thermodynamique, et identifiées expérimentalement d'autre part.

La répartition des ML dans les différents résidus d'incinération (mâchefers, cendres volantes, boues de lavage) montre que certains ML comme le mercure traversent l'intégralité du procédé d'incinération pour n'être captés qu'au stade ultime de l'épuration (cf. Tab. 1-4). A l'opposé, des métaux comme le cuivre, le fer, le cobalt, le nickel ou le chrome sont essentiellement concentrés dans les mâchefers (> 90 % de la masse de ML présent initialement dans la charge). D'autres métaux présentent des comportements intermédiaires. Le cadmium est très volatil (seul 18 % de la quantité de cadmium entrant dans l'incinérateur est récupéré dans les mâchefers) mais, à la différence du mercure, sa progression est stoppée par les filtres (82 % du Cd initial). Le plomb et le zinc ont un comportement voisin, même si le zinc apparaît légèrement plus volatil que le plomb. 50 % du zinc présent dans les OM (60 % du plomb) se trouve localisé dans les mâchefers à l'issue de l'incinération, le reste étant capté et recueilli dans les cendres sous chaudière et les cendres sous filtres.

Intéressons-nous dans un premier temps aux résultats des simulations thermodynamiques relatives à la spéciation des ML au sein de la charge. Rappelons tout d'abord que la ségrégation d'un métal au sein de la charge doit jouer un rôle. En effet, la faible concentration moyenne d'un métal au sein des OM n'entraîne pas pour autant que ce dernier ne soit pas plus concentré dans certaines zones. Or, les formes gazeuses du métal qui apparaissent dans les zones chaudes du lit correspondent le plus souvent au passage en phase gazeuse d'espèces liquides. Par exemple, avec une température de fusion de 327°C et une température d'ébullition de 1740°C, le plomb sous forme métallique est liquide dans les zones du lit où les températures sont élevées. Sa faible concentration moyenne dans les OM conduit cependant à de faibles pressions partielles calculées et donc, à l'équilibre thermodynamique, à sa vaporisation complète.

Considérons premièrement le cas du cadmium. Bien que stable sous forme de sulfures solides ou de silicates dans la plus grande partie de la charge, ce dernier se vaporise sous forme

élémentaire ou sous forme de chlorure CdCl_2 dans toute la région du lit d'OM où les températures sont les plus élevées. Ceci indique une volatilisation importante de ce métal en accord avec les tendances décrites par les analyses expérimentales. Notons de plus que la spéciation initiale du cadmium dans les OM (CdS des additifs de peinture, Cd des pigments pour plastiques, Cd des piles) favorise sa vaporisation : les limitations cinétiques doivent donc être faibles et la description purement thermodynamique est alors bien adaptée.

Le comportement du plomb semble plus difficile à cerner. Nos calculs thermodynamiques suggèrent une vaporisation importante du plomb alors que les analyses montrent que 60 % du plomb entrant dans l'incinérateur se trouvent localisés dans les mâchefers après combustion. Les limitations diffusionnelles au transfert de matière peuvent en partie expliquer les différences observées. L'origine du plomb dans les OM peut grandement conditionner son comportement au cours de la combustion. En effet, on peut aisément imaginer que le plomb qui entre dans la composition de certains verres, matrice supportant bien les températures élevées, ne soit pas facilement vaporisé. La présence du plomb dans des pièces massives et inertes du point de vue de la combustion comme les batteries peut expliquer le même type de tendance. La spéciation initiale du plomb sous forme d'oxydes PbO , PbO_2 , PbCrO_4 ou PbMoO_4 peu volatils peut également conduire à une faible volatilité apparente du plomb. La comparaison des répartitions du plomb et du zinc dans les différents constituants des OM (cf. Tab. 5-2) peut expliquer les différences observées entre les prévisions thermodynamiques et les analyses des résidus d'incinération.

	Cd, % en masse	Pb, % en masse	Zn, % en masse	Cr, % en masse
Fines	45,5	33	22	5,5
Incombustibles	0,5	4	5	4
Verre	7	26	2	63,5
Plastiques	31	18	23	2
Papiers-cartons	9,5	6	5	1
Combustibles	1,5	10	25	11,5
Textiles	2	1	16	1,5
Fermentescibles	3	1	2	11

Tab. 5-2 : Répartition de Cd, Pb, Zn et Cr dans les constituants des OM

Alors que le zinc est à plus de 70 % localisé dans des constituants combustibles (plastiques, papiers-cartons, combustibles, textiles, fermentescibles), le plomb ne l'est qu'à 36 %. Le plomb est essentiellement apporté par les fines (33 %) dont la teneur en cendres est élevée et de l'ordre de 60 % selon DESROCHES-DUCARNE, 1997 ; et le verre (26 %). Ainsi, du fait de la

localisation du plomb dans des matériaux peu (fines) ou non combustibles, sa vaporisation au cours de la combustion sera moins importante que ne le prévoient les calculs thermodynamiques.

Le comportement du zinc, tel que prédit par les calculs thermodynamiques, se rapproche de celui du plomb, en notant toutefois que Zn reste stable en phase solide dans un plus grand domaine et sous de nombreuses formes minérales (ZnCr_2O_4 , ZnFe_2O_4 , ZnAl_2O_4 , Zn_2SiO_4). La volatilité de Zn est ainsi plus faible que celle de Pb, comme observé expérimentalement. Les calculs montrent que Zn peut quitter la charge sous forme élémentaire Zn(g) ou de chlorures $\text{ZnCl}_2\text{(g)}$. Sa localisation dans des constituants combustibles (cf. Tab. 5-2) laisse à penser que les calculs thermodynamiques représentent convenablement son comportement au cours de l'incinération, les phénomènes diffusionnels n'étant, dans ce cas, pas limitants.

Enfin, le chrome reste sous forme solide quelles que soient les conditions locales de compositions et de températures. Il entre dans la composition de nombreux oxydes mixtes (cf. Fig. 5-13) que l'on retrouve dans les mâchefers. On peut attribuer sa présence en faible quantité dans les cendres sous chaudière ou sous filtre, à des envols de particules dus, par exemple, au brassage mécanique de la charge. Ces particules peuvent résulter de la combustion des matériaux combustibles dans lesquels il est, en partie, initialement localisé (cf. Tab. 5-2).

Au sein de la chambre de post-combustion et de la chaudière, les vapeurs métalliques entraînées dans les fumées peuvent se condenser de façon homogène pour former des aérosols, se condenser à la surface des cendres volantes ou évoluer chimiquement pour former de nouvelles espèces.

Ainsi, nous avons vu, d'après les calculs thermodynamiques, que le cadmium était susceptible d'être présent dans les cendres sous chaudière et sous filtres sous les formes suivantes : CdSO_4 , CdCl_2 , Cd et CdO.

Pour le plomb, les espèces potentiellement détectables sont : PbSO_4 , PbCl_2 , PbCl , PbO , et Pb.

Le zinc apparaît sous forme de sulfate ZnSO_4 , de chlorure ZnCl_2 , de Zn élémentaire, d'oxyde ZnO et éventuellement d'oxyde mixte ZnCr_2O_4 .

Enfin, la faible quantité de chrome éventuellement entraînée dans les fumées par transport mécanique du fait, par exemple, du brassage de la charge, donne des composés tels que ZnCr_2O_4 , Cr_2SO_4 , CrO_2Cl_2 .

Trois types de résidus (mâchefers, cendres sous chaudière, cendres sous électrofiltres) ont été caractérisés par GAGNEPAIN, 1998 du point de vue de la forme chimique des métaux (identification des différentes phases par extraction chimique séquentielle) et des associations chimiques entre ML à l'aide d'une microsonde électronique (localisation des ML dans les

particule et détermination des associations possibles entre ML et éléments majeurs par microanalyse X).

Les résultats d'extraction chimique séquentielle indiquent que les métaux peu volatils tels que Cr, Ni, Cu présentent une mobilité faible car ils sont piégés dans des phases difficilement lixiviables. Le plomb est piégé dans des phases peu mobiles mais une faible fraction peut toutefois être facilement lixiviée. Au contraire, une part importante de Cd et Zn se trouve dans des phases facilement lixiviables. Ceci indique la présence de ces derniers métaux sous forme de chlorures sur le pourtour des particules (fraction soluble à l'eau), et de sulfates (fraction soluble dans les acides faibles).

La microanalyse X montre que Pb est localisé et très concentré dans des petits nodules sphériques (taille : 2-3 μm) inclus dans de plus grosses particules (quelques centaines de μm) dont la matrice est constituée de silicates. Le soufre est souvent localisé dans les mêmes nodules que Pb, mais apparaît le plus souvent associé au calcium (probablement CaSO_4). Le zinc est distribué de façon uniforme dans des particules de tailles variées dont la matrice est souvent constituée d'une structure composite (aluminosilicates et silicates de Ca, Na, Mg, K ou oxydes de Fe, Ca, Si, Mg). Dans ces particules, Zn est souvent associé à d'autres éléments métalliques tels que Fe, Cu et parfois Cr. Le chrome est présent dans des particules de tailles importantes (100 μm) formées de CaO-MgO ou d'oxydes de fer. Il peut également être inclus dans de très petits nodules à l'intérieur de grosses particules. La matrice est généralement à base d'alumino-silicates, de silicates ou d'oxydes de Fe. Les nodules contenant Cr sont eux-mêmes riches en Al, Si et O. Cr est presque toujours associé à Fe, Zn et Co.

La synthèse des résultats obtenus par les deux méthodes précédemment citées permet à GAGNEPAIN d'établir les principales spéciations chimiques rencontrées dans les résidus : les formes chimiques les plus probables pour Pb sont la forme métallique pure, l'oxyde, le sulfate, le carbonate et des silicates présents dans toutes les cendres. Les chlorures de plomb ont été identifiés par GAGNEPAIN, 1998 dans les cendres sous économiseur. EIGHMY et coll., 1995 ont identifié PbSO_4 , PbCl_2 , PbO et Pb dans les poussières sous électrofiltres ce qui est en bon accord avec les résultats des calculs thermodynamiques. L'existence de nodules enrichis en Pb et les associations possibles de Pb et S peuvent s'expliquer par la formation de Pb(g) et de PbS(g) (cf. Fig. 5-11), et par leur recondensation sous formes de gouttelettes qui sont ensuite incorporées, au sein même du lit d'OM ou dans les fumées, dans des particules de taille plus importante. Selon GAGNEPAIN, le zinc apparaît sous forme métallique pure, sous forme d'oxydes, de chlorures sur le pourtour des particules, de sulfates, de carbonates, d'aluminates, de silicates et sous la forme ZnCr_2O_4 dans tous les résidus. EIGHMY et coll. ont identifié ZnBr_2 , ZnCl_2 , ZnO et Zn dans les cendres sous électrofiltres. Tous ces composés, exceptés les carbonates, sont prévus par les calculs thermodynamiques. Enfin, les espèces possibles pour le chrome sont le métal pur, l'oxyde CrO_3 , FeCr_2O_4 et ZnCr_2O_4 dans les mâchefers et MgCr_2O_4 (identifié par Gagnepain) et PbCrO_4 (identifié par EIGHMY et coll.)

dans les cendres sous surchauffeur. Nos calculs ont également fait apparaître une stabilisation du chrome dans de nombreux oxydes mixtes tels que FeCr_2O_4 , ZnCr_2O_4 , NiCr_2O_4 , CoCr_2O_4 ainsi que la formation de composés tels que $\text{Cr}_2\text{SO}_4(\text{s})$, $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$, $\text{CrO}_2\text{Cl}_2(\text{g})$ et des traces de $\text{CrO}_3(\text{g})$.

5.7 - Conclusion

Nous avons cherché à déterminer les spéciations chimiques de quatre ML par une approche thermodynamique en procédant en deux étapes. Dans un premier temps, nous avons étudié de façon globale la spéciation de ces métaux au sein du lit d'OM en combustion en nous appuyant sur des données de fonctionnement de l'incinérateur de Strasbourg (débit d'air primaire + débit de chargement des OM sur la grille), et sur la composition élémentaire des OM (fraction organique, fraction minérale, éléments traces). Ce travail a ensuite été affiné en effectuant des calculs thermodynamiques basés sur des données locales de composition et de température. Ces simulations ont été réalisées aussi bien au niveau du lit de déchets en utilisant les résultats du modèle de combustion sur grille d'un lit d'OM que dans la chambre de post-combustion et la chaudière de l'incinérateur de Strasbourg, en utilisant les résultats des calculs effectués avec le code FLUENT (cf. chapitre 4). Cette approche permet de localiser les différentes formes sous lesquelles un métal peut apparaître en tenant compte de la complexité de son environnement. En particulier, elle prend en compte et met en évidence l'existence de gradients locaux de composition et de température liés aux processus de combustion qui permettent d'expliquer la formation de certaines espèces chimiques qui n'apparaissent pas dans les calculs relatifs à l'approche globale. Les tendances de comportement de Cd, Pb, Zn et Cr ainsi que leurs spéciations ont ensuite été confrontées aux résultats d'analyses de résidus d'incinération d'OM. Il apparaît que le comportement de Cd, Zn et Cr est bien représenté par les calculs thermodynamiques. Le cas du Pb semble plus problématique. Bien que sa spéciation soit bien représentée par les simulations thermodynamiques, sa distribution calculée se rapproche de celle du cadmium alors que 60 % du plomb initialement présent dans les OM reste localisé dans les mâchefers à l'issue de l'incinération. L'approche thermodynamique seule semble donc insuffisante pour décrire convenablement le comportement du plomb. Le cycle de ce dernier au cours de l'incinération doit faire intervenir des processus cinétiques et diffusionnels, non décrits dans le cadre de ce travail mais qui devraient l'être ultérieurement. S'ajoute à ces phénomènes le fait que ni les spéciations initiales de Pb dans les OM, ni les localisations de Pb au sein des constituants des OM (à l'intérieur de pièces massives et inertes) qui contribuent à diminuer sa volatilisation apparente, ne peuvent être prises en compte par la seule approche thermodynamique.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion

L'objectif de cette étude était de construire un modèle mathématique de l'incinération d'OM dans un four à grille industriel pour prévoir le comportement des métaux lourds initialement contenus dans la charge pendant la combustion. Ce travail de recherche s'est inscrit dans une action de recherche coordonnée CNRS-ECODEV/ADEME dont l'objectif était de comprendre et de prédire l'évolution des ML pendant l'incinération des OM.

Le premier chapitre de ce mémoire constitue un recueil d'informations issues de la bibliographie et relatives aux OM, aux procédés d'incinération d'OM ainsi qu'au cycle des ML dans ces procédés. Ce chapitre introductif a mis en évidence la diversité et la complexité des phénomènes physiques mis en jeu lors de la transformation des ML dans une unité d'incinération d'OM. L'évolution des ML dépend à la fois de leurs propriétés physiques et chimiques, mais aussi des conditions opératoires des fours et de la composition des OM dans lesquelles ils sont initialement contenus. Nous avons montré qu'avant et afin de prédire le comportement de ces métaux lourds, il était essentiel de connaître en tout point de l'incinérateur les conditions physico-chimiques et thermiques (température, concentrations gazeuses, éventuellement temps de séjour, vitesse des gaz, *etc.*), qui sont déterminantes pour l'évolution de ces métaux. Or, ces conditions locales sont difficilement mesurables directement sur une installation industrielle et les résultats obtenus à partir de bilans macroscopiques ou de mesures ponctuelles ne sauraient suffire à décrire en détail la réalité des processus de combustion. L'approche retenue a donc consisté à déterminer ces conditions locales, aussi bien au niveau de la couche de déchets en combustion sur la grille qu'au niveau de la chambre de post-combustion et de la chaudière de l'incinérateur, par simulation numérique, en s'appuyant sur des études expérimentales spécifiques. Les résultats de ces simulations, couplés à des calculs d'équilibre thermodynamique, nous ont finalement renseigné sur la spéciation des ML lors de l'incinération et nous ont permis de prévoir le

comportement de ces derniers au cours de la combustion. Ainsi, nous avons suivi une méthodologie linéaire comportant trois axes d'étude étroitement liés à savoir : une modélisation expérimentale, une étude théorique, une étude thermodynamique.

Pour l'étude expérimentale de la combustion et de la pyrolyse, des échantillons d'OM reconstituées (quelques dizaines de mg) ont été soumis à différents programmes de chauffe sous argon et/ou sous air dans une thermobalance. Les mesures de perte de masse de ces échantillons en fonction de la température nous ont renseignés sur leur dégradation thermique et nous ont permis d'accéder, en particulier, aux cinétiques de pyrolyse lorsque le gaz de balayage utilisé était un gaz inerte. Un modèle de pyrolyse à deux réactions (décomposition de la fraction cellulosique et de la fraction non-cellulosique) a été retenu pour rendre compte des cinétiques expérimentales aux différentes vitesses de chauffe. Ce modèle à deux réactions, avec ses paramètres cinétiques moyens, a été utilisé dans le modèle mathématique de combustion d'un lit d'OM pour représenter la perte de masse de la charge relative à l'étape de pyrolyse. Les analyses gazeuses par spectrométrie de masse ont permis d'identifier les espèces gazeuses émises lors de la pyrolyse d'échantillons d'OM reconstituées, puis la production de dix d'entre eux (gaz permanents + hydrocarbures en C1 à C6) a été analysée quantitativement par chromatographie en phase gazeuse. Cette analyse quantitative n'a pu porter que sur les gaz issus des réactions primaires de pyrolyse avec le dispositif expérimental dont nous disposons au laboratoire.

En parallèle, un travail expérimental a permis d'approfondir nos connaissances sur la combustion d'une charge en réacteur batch. Les résultats que nous avons présentés sont issus d'expériences réalisées au laboratoire ITC-TAB dirigé par le professeur H. SEIFERT et situé au centre de recherche de Karlsruhe. Pour ces expériences, deux types de combustibles ont été utilisés : des copeaux de bois, d'une part, et des OM reconstituées d'autre part. Nous avons analysé l'influence sur la combustion des caractéristiques de la charge à savoir son humidité, sa teneur en matériaux inertes, son PCI, mais aussi l'influence des conditions opératoires (débit d'air primaire de combustion, étagement du débit d'air primaire, température de l'air primaire). Cette étude nous a renseignés non seulement sur les niveaux thermiques atteints pendant la combustion, mais aussi sur les réactions qui ont effectivement lieu au sein de la charge. En particulier, nous avons mis en évidence que les réactions d'oxydation pouvaient consommer la totalité de l'oxygène apporté par l'air primaire de combustion au sein même de la charge. Enfin, ces expériences ont donné accès aux évolutions des pertes de masse de combustible en fonction des conditions opératoires et, par leur intermédiaire, aux temps totaux de combustion.

Afin de connaître l'environnement physico-chimique et thermique gouvernant l'évolution des ML au cours de l'incinération, nous avons développé un modèle spécifique de la combustion

d'une charge d'OM. Ce modèle rend compte des principaux phénomènes de transformation de la charge pour accéder aux conditions locales précédemment citées. La description des phénomènes (séchage, pyrolyse, oxydation des gaz de pyrolyse, gazéification et combustion du carbone résiduel, contraction de la charge) et les hypothèses retenues pour la modélisation sont pour partie issues d'une analyse bibliographique. Dans sa version en régime transitoire, objet du chapitre 3, le modèle est destiné à représenter la combustion d'une charge d'OM telle qu'elle se produit dans le pilote batch KLEAA. Le très bon accord entre les résultats calculés et les mesures expérimentales constitue une validation du modèle de combustion. Ces simulations numériques ont précisé les interactions entre les phénomènes qui interviennent lors de la combustion d'une charge solide et ont permis, en particulier, d'expliquer l'augmentation importante des températures en fin de combustion observée expérimentalement et qui a pu être attribuée à l'oxydation du carbone résiduel formé au cours de la pyrolyse. Le modèle permet en outre d'obtenir la réponse du système à une augmentation du débit d'air primaire, ainsi qu'à un étagement temporel de ce dernier. Enfin, les simulations numériques ont fait apparaître des régimes de combustion particuliers pour lesquels l'oxygène apporté par l'air primaire était insuffisant pour entretenir la combustion ou bien, au contraire, pour lesquels on observait l'extinction de la charge par refroidissement convectif.

Ce modèle de combustion a ensuite été décliné dans une seconde version (coordonnées cartésiennes et régime permanent), reposant sur les mêmes hypothèses, et visant à représenter la combustion d'une charge d'OM sur la grille d'une UIOM. Les résultats des simulations numériques ont été présentés dans des conditions standards de fonctionnement empruntées au cas de l'UIOM de Strasbourg. Les effets de la répartition de l'air primaire sous la grille, de son réchauffage ou encore du brassage de la couche ont également été analysés.

Ce modèle mathématique aide à visualiser dans le détail les phénomènes physico-chimiques couplés qui prennent place au sein du lit d'OM, notamment sous la forme de cartes bidimensionnelles des températures et des compositions du gaz et du solide. Il fournit également les conditions de sortie de couche (températures, vitesses, titres molaires des espèces gazeuses) utilisées ensuite comme conditions d'entrée aux calculs de l'écoulement des gaz dans la chambre de post-combustion et la chaudière de l'incinérateur.

Ces simulations numériques du comportement des gaz dans la chambre de post-combustion et la chaudière de l'incinérateur ont été réalisées à l'aide du logiciel de mécanique des fluides FLUENT sur la géométrie 3D de l'UIOM strasbourgeoise. Les résultats du modèle de lit en sortie de la couche d'OM ont été utilisés comme conditions d'entrée de la simulation. Ceci représente une innovation par rapport à la simple considération d'une pyrolyse immédiate des OM donnant un gaz combustible (CH_4) s'oxydant suivant un mécanisme à deux étapes

permettant de simuler la formation de CO. Les résultats obtenus par ces deux approches se sont avérés être sensiblement différents et nous avons observé que les concentrations en H₂O, CO₂ et O₂ calculées en sortie de chaudière étaient beaucoup plus proches des valeurs mesurées industriellement dans le cas des simulations incluant le modèle de lit.

L'influence des conditions opératoires a été étudiée (appauvrissement en air secondaire, enrichissement en air primaire) afin d'évaluer les potentialités de tels calculs à des fins d'optimisation de conduite de fours d'incinération du même type. Enfin, ces simulations nous ont donné accès aux conditions locales de température et de composition des fumées que nous avons ensuite utilisées afin d'effectuer des calculs thermodynamiques de la spéciation des ML dans la chambre de post-combustion et la chaudière de cette UIOM.

Le chapitre 5 a été consacré à l'étude thermodynamique du comportement des ML à l'aide du logiciel GEMINI (THERMODATA). Ce travail a été réalisé à deux niveaux. Pour l'approche globale, nous avons utilisé des données opératoires caractéristiques du fonctionnement de l'UIOM de Strasbourg (débit de chargement des OM, débit d'air primaire soufflé) afin de réaliser ces calculs. Les calculs thermodynamiques ont ensuite été affinés en calculant localement les quantités de matière de chacun des éléments chimiques considérés. Ces données, ajoutées à la connaissance des températures locales de la charge (pour la spéciation des ML dans le lit d'OM) ou des fumées (pour la spéciation des ML dans la chambre de post-combustion et la chaudière) et supposées être égales à la température des ML, ont servi à réaliser des calculs plus précis. Ces données locales ont été obtenues, à l'intérieur du lit d'OM en combustion, par l'intermédiaire du modèle de combustion sur grille et, dans la chambre de post-combustion et la chaudière de l'incinérateur, grâce aux résultats des simulations numériques effectuées avec le code FLUENT. Il est apparu que les comportements de Cd, Zn et Cr étaient bien représentés par les calculs thermodynamiques : Cd se trouve essentiellement localisé dans les REFIOM, Zn, du fait de sa stabilisation sous la forme d'oxydes mixtes, se répartit entre les mâchefers et les REFIOM et la vaporisation de Cr reste très limitée, celui-ci demeurant pour l'essentiel dans les mâchefers. Le cas du Pb s'est avéré plus problématique. Bien que sa spéciation soit bien représentée par les simulations thermodynamiques, sa distribution calculée est assez proche de celle du cadmium, alors que les analyses réalisées sur les résidus d'incinération montrent que 60 % du plomb initialement présent dans les OM reste localisé dans les mâchefers à l'issue de l'incinération. L'approche thermodynamique seule semble donc insuffisante pour décrire convenablement le comportement du plomb. Le cycle de ce dernier au cours de l'incinération fait intervenir des processus cinétiques et diffusionnels, non intégrés dans notre modèle dans le cadre de ce travail. S'ajoute à ces phénomènes le fait que ni les spéciations initiales de Pb dans les OM, ni les localisations de Pb au sein de certains constituants des OM (à l'intérieur de pièces

massives et inertes) qui contribuent à diminuer sa volatilisation apparente, ne peuvent être prises en compte par la seule approche thermodynamique.

Perspectives

Ce travail de recherche a produit, d'une part, un outil de simulation (le modèle de lit, le modèle d'incinérateur sous FLUENT et la méthode de calculs thermodynamiques avec GEMINI) qui pourra continuer d'être utilisé, amélioré et qu'il serait sans doute intéressant d'intégrer en un code unique. Il a livré, d'autre part, un certain nombre de résultats nouveaux sur la combustion des OM dans un four à grille industriel ainsi que sur la spéciation des ML et leur répartition dans les différents résidus au cours de l'incinération. Au terme de cette étude, plusieurs questions restent cependant en suspens et incitent à de nouvelles investigations. La liste des perspectives de recherche qui nous paraissent les plus utiles et les plus intéressantes est dressée ci-dessous.

Concernant l'analyse des gaz de pyrolyse, il serait souhaitable de mettre en place un nouveau dispositif expérimental afin de quantifier les espèces gazeuses produites par le craquage des goudrons. Ceci permettrait d'affiner la description de la pyrolyse dans notre modèle de combustion.

Le modèle de lit que nous avons développé peut être très utile pour des études d'optimisation des fours à grille d'incinération. Cependant pour le rendre plus performant, il paraît important de s'attacher à mieux décrire :

- le brassage de la charge,
- les transferts de chaleur entre la grille et le lit d'OM,
- la phase de dévolatilisation des grains de déchets en développant un modèle de grain qui tienne compte des gradients thermiques susceptibles d'intervenir au sein des particules de grande taille ;
- la nature initiale des ML au sein des OM (spéciation, localisation privilégiée dans les particules massives ou dans les fines, piégeage dans des matrices complexes, etc.)

Il serait bien sûr très intéressant d'étendre la modélisation à la formation et la destruction de polluants tels que les NO_x , dont les émissions sont sous surveillance accrue depuis l'application (décembre 2002) des normes européennes, ainsi qu'aux dioxines et aux furanes.

Les simulations de l'écoulement réactif des gaz dans la chambre de post-combustion et la chaudière d'une UIOM ont fourni des "D.T.S. numériques" qu'il serait pertinent de vérifier expérimentalement afin de valider les résultats des calculs de l'aérodynamique des fumées dans le four.

Enfin, nous avons vu que l'étude thermodynamique de la spéciation des métaux lourds

pendant l'incinération des OM bien que présentant l'avantage de prendre en compte un système multiconstitué complexe dans lequel un grand nombre de réactions en phase gazeuse, liquide ou solide intervient, constituait une approche simplifiée de la prévision du comportement des ML dans le procédé d'incinération. En effet, elle suppose que la forme chimique sous laquelle se trouvera un métal en un point donné ne dépend que des conditions locales de température, de composition gazeuse et, dans une moindre mesure, de pression. En particulier dans le cas du plomb, cette seule approche s'est avérée insuffisante pour décrire convenablement le comportement de ce métal. Le brassage mécanique de la charge, l'hétérogénéité des OM et la spéciation initiale des métaux dans les OM ont très certainement un effet important sur le comportement des ML pendant la combustion. Le cycle du plomb doit, en outre, faire intervenir des processus cinétiques et diffusionnels, sur lesquels travaille le laboratoire IMP (Odeillo), qu'il serait intéressant d'inclure dans notre modèle de combustion. Enfin, il conviendrait de modéliser l'évolution des vapeurs métalliques (condensation homogène et à la surface des particules en suspension dans les fumées, adsorption à la surface des poussières) dans la chambre de post-combustion et la chaudière afin de mieux représenter le cycle des ML pendant l'incinération.

Pour résumer, ce travail de recherche repose sur une approche globale du procédé d'incinération sur grille d'OM. Il contribue à mieux comprendre les processus de combustion au sein d'une UIOM et traite de façon originale le cas d'un type de polluant spécifique que sont les ML. Les résultats de cette étude aident à la compréhension de la spéciation et de la répartition des ML dans les résidus d'une UIOM et la méthodologie choisie pourrait, à terme, permettre d'agir directement sur les conditions opératoires pour orienter les ML, qui ont tendance à se disperser entre mâchefers et REFIOM, plutôt vers l'un ou l'autre de ces résidus. N'oublions pas que les formes chimiques sous lesquelles apparaissent les métaux dans les mâchefers influent directement sur la possible valorisation de ces résidus (en technique routière par exemple), en fonction de leur caractère plus ou moins lixiviable (une forte lixivabilité est liée à la présence de ML sous la forme de chlorures, de sulfates, de carbonates). Aussi serait-il préférable de favoriser la vaporisation des ML pendant la combustion en enrichissant par exemple l'air primaire en O_2 , ce qui a pour effet d'augmenter les températures de combustion, afin que ces métaux soient dirigés vers les REFIOM (ceux-ci étant de toute façon inertés puis stockés en centre d'enfouissement technique de classe I). Les conditions optimales sont cependant à définir, puisqu'une trop forte augmentation de température pose des problèmes technologiques de résistance thermique des matériaux utilisés dans les fours d'UIOM et de tenue mécanique des parties mobiles, comme la grille de combustion, ou des parois réfractaires.

Bibliographie

Abanades, S., Comportement des Métaux Lourds dans le Procédé d'Incinération des Déchets Ménagers, Thèse de doctorat, Université de Perpignan, 2001.

ADEME, Déchets municipaux : les chiffres clés, 2^{ème} édition, Données et références, ADEME Editions, Paris, 2000.

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

Barton, R.G., Maly, P.M., Clark, W.D. & Seeker, W.R., Prediction of the Fate of Toxic Metals in Waste Incinerators, *13th National ASME Waste Processing Conference*, Philadelphia, 1988, pp. 379-386.

Barton, R.G., Clark, W.D. & Seeker, W.D., Fate of Metals in Waste Combustion Systems, *Combustion Science and Technology*, 1990, **74**, pp. 327-342.

Behrendt, Th., Dittrich, H. & Lubecki, A., Modellansätze zum Betriebsverhalten einer Rostfeuerung am Beispiel TAMARA, *Symposium 25 years of LIT, 5 years of TAMARA*, Research and development at the Karlsruhe Nuclear Research Center on Municipal Waste Incineration, 1992.

Bird, R.B., Stewart, W.E. & Lightfoot, E.N., Transport Phenomena, John Wiley & Sons, New York, 1962.

Brun, M.J., Les Lits Fluidisés Circulants, *I.F.E, Energirama*, 1988.

Brunner, P.H. & Mönch, H., The Flux of Metals Through Municipal Solid Waste Incinerators, *Waste Management & Research*, 1986, **4**, pp. 105-119.

Chelliah, H.K., Makino, A., Kato, I., Araki, N. & Law, C.K., Modeling of Graphite Oxidation in a Stagnation-Point Flow Field Using Detailed Homogeneous and Semiglobal Heterogeneous Mechanisms with Comparisons to Experiments, *Combustion and Flame*, 1996, **104**, pp. 469-480.

Chen, D., Gao, X. & Dollimore, D., The Application of Non-Isothermal Methods of Kinetic Analysis to the Decomposition of Calcium Hydroxide, *Thermochimica Acta*, 1993, **215**, pp. 65-82.

Chen, J.C. & Wey, M.Y., The Effect of Operating Conditions on the Capture of Metals with Limestone during Incineration, *Environment International*, 1996, **22, 6**, pp. 743-752.

Chen, J.C., Wey, M.Y. & Yan, M.H., Theoretical and Experimental Study of Metal Capture during Incineration Process, *Journal of Environmental Engineering*, 1997, **123, 11**, pp. 1100-1106.

Chen, J.C., Wey, M.Y. & Ou, W.Y., Capture of Heavy Metal by Sorbents in Incineration Flue Gas, *The Science of the Total Environment*, 1999a, **228**, pp. 67-77.

Chen, J.C., Wey, M.Y. & Yan, M.H., The Effect of Chloride Additives on Adsorption of Heavy Metals during Incineration, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 1999b, **49**, pp. 1116-1120.

Chen, K.S. & Tong, C.H., Modeling of Turbulent Burning Flow Performance Evaluation of Municipal Solid Incinerator, *Journal of Environmental Engineering*, 1997, **123**, pp. 1150-1157.

Chen, K.S., Tsai, Y.J. & Lou, J.C., Three Dimensional Combustion Modeling of Municipal Solid-Waste Incinerator, *Journal of Environmental Engineering*, 1999c, **125**, pp. 166-174.

Cheyne, B., Incinération des Ordures Ménagères : Effet du Chlore sur le Comportement des Métaux Lourds, *XXV Journées d'Etude des Equilibres entre Phases*, Lomello-Tafin M. Jorda J.L., Opagiste C., Annecy, 1999, pp. 126-130.

Clapp, T.L., Magee, J.F., Ahlert, R.C. & Kosson, D.S., Municipal Solid Waste Composition and the Behavior of Metals in Incinerator Ashes, *Environmental Progress*, 1988, **7**, **1**, pp. 22-30.

Coda, B. & Tognotti, L., The Prediction of Char Combustion Kinetics at High Temperature, *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2000, **21**, pp. 79-86.

Cooper, J. & Hallett, W.L.H., A Numerical Model for Packed-Bed Combustion of Char Particles, *Chemical Engineering Science*, 2000, **55**, pp. 4451-4460.

Coppalle, A. & Vervisch, P., The Total Emissivities of High-Temperature Flames, *Combustion and Flame*, 1983, **49**, pp. 101-108.

De Geyter, F., Buekens, J. & Buekens, A.G., A Simulation Model for a MSW Grate Incinerator Furnace, *Conference on Solid Waste Management : Thermal & Waste-to-Energy Technologies*, Air & Waste Management, Hyatt, Washington D.C., USA, 1995, pp. 474-480.

Desroches-Ducarne, E., Etude du Devenir des Polluants Gazeux lors de l'Incinération d'Ordures Ménagères en Lit Fluidisé Circulant, *IFP*, Thèse de doctorat, Université de Haute Alsace, 1997.

Dryer, F.L. & Glassman, I., High Temperature Oxidation of CO and CH₄, *14th Symp. Int. on Combustion*, The Combustion Institute, 1973, pp. 978-1003.

Durlak, S.K., Biswas, P. & Shi, J., Equilibrium Analysis of the Effect of Temperature, Moisture and Sodium Content of Heavy Metal Emissions from Municipal Solid Waste Incinerators, *Journal of Hazardous Materials*, 1997, **56**, pp. 1-20.

Eighmy, T.T., Eusden, J.D., Krzanowski, J.E., Domingo, D.S., Martin, J.R. & Erickson, P.M., Comprehensive Approach toward Understanding Element Speciation and Leaching Behavior in Municipal Solid Waste Incineration Electrostatic Precipitator Ash, *Environmental Science and Technology*, 1995, **29**, pp. 629-646.

Eriksson, G., Thermodynamic Studies of High Temperature Equilibria, SOLGAS, a Computer Program for Calculating the Composition and Heat Condition of an Equilibrium Mixture, *Acta Chemica Scandinavica*, 1971, **25**, pp. 2651-2658.

Eriksson, G. & Rosén, E., Thermodynamic Studies of High Temperature Equilibria, *Chemica Scripta*, 1973, **4**, pp. 193-194.

Ferziger, J.H. & Peric, M., Computational Methods for Fluid Dynamics, Springer-Verlag, New-York, 1996.

Font, R., Marcilla, A., Garcia, A.N., Caballero, J.A. & Conesa, J.A., Kinetic Models for the Thermal Degradation of Heterogeneous Materials, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1995a, **32**, pp. 29-39.

Font, R., Marcilla, A., Garcia, A.N., Caballero, J.A. & Conesa, J.A., Comparison between the Pyrolysis Products obtained from different Organic Wastes at High Temperatures, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1995b, **32**, pp. 41-49.

Fritsky, K.J., Miller, D.L. & Cernansky, N.P., Methodology for Modeling the Devolatilization of Refuse-Derived Fuel from Thermogravimetric Analysis of Municipal Solid Waste Components, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 1994, **44**, pp. 1116-1123.

Gagnepain, B., Spéciation des Métaux Lourds dans les Résidus Solides d'Usines d'Incinération d'Ordures Ménagères et Contribution à l'Interprétation des Processus de Vaporisation, Thèse de doctorat, Université de Perpignan, 1998.

Garcia, A.N., Font, R. & Marcilla, A., Kinetic Studies of the Primary Pyrolysis of Municipal Solid Waste in a Pyroprobe 1000, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1992, **23**, pp. 99-119.

Garcia, A.N., Font, R. & Marcilla, A., Kinetic Study of the Flash Pyrolysis of Municipal Solid Waste in a Fluidized Bed Reactor at High Temperature, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1995a, **31**, pp. 101-121.

Garcia, A.N., Marcilla, A. & Font, R., Thermogravimetric Kinetic Study of the Pyrolysis of Municipal Solid Waste, *Thermochimica Acta*, 1995b, **254**, pp. 277-304.

Gavalas, G.R., Coal Pyrolysis, *Coal Science and Technology*, Elsevier, Amsterdam, 1982.

Goh, Y.R., Siddall, R.G., Nasserzadeh, V., Zakaria, R., Swithenbank, J., Lawrence, D., Garrod, N. & Jones, B., Mathematical Modelling of the Burning Bed of a Waste Incinerator, *Journal of the Institute of Energy*, 1998, **71**, pp. 110-118.

Goh, Y.R., Lim, C.N. & Chan, K.H., Mixing, Modelling and Measurements of Incinerator Bed Combustion, *2nd International Symposium on Incineration and Flue Gas Treatment Technologies*, Sheffield University, UK, 1999.

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

Goyer, R.A., Toxic Effects of Metals, 4th Edition ed., *Casarett and Doull's Toxicology the Basic Science of Poisons*, M.O. Amdour, J. Doull and C.D. Klaassen, Pergamon Press, New York, NY, 1991.

Gupta, A.K. & Müller, P., Pyrolysis of Paper and Cardboard in Inert and Oxidative Environments, *Journal of Propulsion and Power*, 1999, **15**, **2**, pp. 187-194.

Hayhurst, A.N. & Parmar, M.S., Does Solid Carbon Burn in Oxygen to Give the Gaseous Intermediate CO or Produce CO₂ Directly ? Some Experiments in a Hot Bed of Sand Fluidized by Air, *Chemical Engineering Science*, 1998, **53**, pp. 427-438.

Hayhurst, A.N., The Mass Transfer Coefficient for Oxygen Reacting with a Carbon Particle in a Fluidized or Packed Bed, *Combustion and Flame*, 2000, **121**, pp. 679-688.

Hottel, H.C., Williams, G.C., Nerheim, N.M. & Schneider, G.R., Kinetic Studies in Stirred Reactors : Combustion of Carbon Monoxide and Propane, *10th Symp. Int. on Combustion*, *The Combustion Institute*, 1963, pp. 111-121.

Hottel, H.C. & Sarofim, A.F., Radiative Transfer, McGraw Hill, New York, 1967.

Howard, J.B., Williams, G.C. & Fine, D.H., Kinetics of Carbon Monoxide Oxidation in Postflame Gases, *14th Symp. Int. on Combustion*, *The Combustion Institute*, 1973, pp. 975-986.

Huang, H. & Buekens, A.G., On the Mechanisms of Dioxin Formation in Combustion Processes, *Chemosphere*, 1995, **31, 9**, pp. 4099-4117.

Jouan, M., Colloque IIGGE, les techniques de dépollution de l'air, le cas des métaux lourds, *Ministère des Affaires Sociales et de l'emploi. Aspects médicaux : la toxicité des métaux lourds*, 1987.

Kashireninov, O.E. & Fontijn, A., Modeling of Chromium in Incineration : Thermochemistry of Cr-C-H-Cl Combustion in Air and Selection of Key Reactions, *Combustion and Flame*, 1998, **113**, pp. 498-506.

Kashiwagi, T., A Radiative Ignition Model of a Solid Fuel, *Combust. Sci. and Tech.*, 1974, **8**, pp. 225-236.

Kashiwagi, T. & Nambu, H., Global Kinetic Constants for Thermal Oxidative Degradation of a Cellulosic Paper, *Combustion and Flame*, 1992, **88**, pp. 345-368.

Keey, R. B., Introduction to industrial drying operations, 362, Pergamon Press, Oxford, 1978.

Kim, S., Shin, D. & Choi, S., Comparative Evaluation of Municipal Solid Waste Incinerator Designs by Flow Simulation, *Combustion and Flame*, 1996, **106**, pp. 241-251.

Kim, S., Pyrolysis Kinetics of Waste PVC Pipe, *Waste Management*, 2001, **21**, pp. 609-616.

Kissinger, H.E., Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis, *Analytical Chemistry*, 1957, **29**, **11**, pp. 1702-1706.

Kung, H.C. & Kalelkar, A.S., On the Heat of Reaction in Wood Pyrolysis, *Combustion and Flame*, 1973, **20**, pp. 91-103.

Kuo, J.T., Estimation of Burning Rates in Solid Waste Combustion Furnaces, *Combust. Sci. and Tech.*, 1998, **137**, pp. 1-29.

Laidler, K.J., Chemical Kinetics, 2nd Edition ed., McGraw-Hill, New-York, 1985.

Lauder, B.E. & Spalding, D.B., The Numerical Computation of Turbulent Flows, *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 1973, **3**, pp. 269-289.

Laurendeau, N.M., Heterogeneous Kinetics of Coal char gasification and Combustion, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 1978, **4**, pp. 221-270.

Le Goux, J.Y. & Le Douce, C., L'incinération des déchets ménagers, Economica, Paris, 1995.

Lebas, E., Etude et Modélisation de la Pyrolyse du Charbon en Four Tournant, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 1995.

Lee, C.C., A Model Analysis of Metal Partitioning in a Hazardous Waste Incineration System, *Waste Management*, 1988, **38**, **7**, pp. 941-945.

Levenspiel, O., The Chemical Reactor Omnibook, OSU Book Stores, Corvallis, OR, 1979.

Li, A.M., Li, X.D., Li, S.Q., Ren, Y., Shang, N., Chi, Y., Yan, J.H. & Cen, K.F., Experimental Studies on Municipal Solid waste pyrolysis in a Laboratory-Scale rotary Kiln, *Energy*, 1999, **24**, pp. 209-218.

Linak, W.P. & Wendt, J.O.L., Toxic Emissions from Incineration : Mechanisms and Control, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 1993, **19**, pp. 145-185.

Magnussen, B.F. & Hjertager, B.H., On Mathematical Modeling of Turbulent Combustion with Special Emphasis on Soot Formation and Combustion, *16th Symp. Int. on Combustion Inst.*, The Combustion Institute, 1976, pp. 719-727.

Mallavan, Mimoun & Rotman, La croissance des déchets ménagers, Vie Quotidienne, *ANRED*, 1985, pp. 57-64.

Morf, L.S., Brunner, P.H. & Spaun, S., Effect of Operating Conditions and Input Variations on the Partitioning of Metals in a Municipal Solid Waste Incinerator, *Waste Management & Research*, 2000, **18**, pp. 4-15.

Nakamura, K., Kinoshita, S. & Takatsuki, H., The Origin and Behavior of Lead, Cadmium and Antimony in MSW Incinerator, *Waste Management*, 1996, **16**, pp. 509-517.

Nasserzadeh, V., Swithenbank, J. & Jones, B., Effect of High Speed Secondary Air Jets On the Overall Performance of a Large MSW Incinerator with a Vertical Shaft, *Combust. Sci. and Tech.*, 1993, **92**, pp. 389-422.

Nies, D.H., Microbial Heavy-Metal Resistance, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1999, **51**, **6**, pp. 730-750.

Nüsslein, F., Wunsch, P., Rampp, F. & Kettrup, A., Influence of Combustion Bed Temperature on Concentration and Leachability of Metals in Slags from an Incinerating Plant, *Chemosphere*, 1994, **28**, **2**, pp. 349-356.

Owens, T.M., Wu, C.Y. & Biswas, P., An Equilibrium Analysis for Reaction of Metal Compounds with Sorbents in High Temperature Systems, *Chem. Eng. Comm.*, 1995, **133**, pp. 31-52.

Owens, T.M. & Biswas, P., Vapor Phase Sorbent Precursors for Toxic Metal Emissions Control from Combustors, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1996, **35**, pp. 792-798.

Patankar, S.V., Numerical Heat Transfer and Fluid Flow, *Computational methods in mechanics and thermal sciences*, Hemisphere, New York, 1980.

Press, W.H., Flannery, B.P., Teukolsky, S.A. & Vetterling, W.T., Numerical Recipes. The Art of Scientific Computing., Cambridge University Press, Cambridge, 1986.

Prudent, P., Origine et Spéciation des Métaux Lourds dans les Déchets Ménagers, Thèse de doctorat, Université de Provence, 1992.

Rath, J. & Staundinger, G., Cracking Reactions of Tar from Pyrolysis of Spruce Wood, *Fuel*, 2001, **80**, pp. 1379-1389.

Ravichandran, M. & Gouldin, F.C., Numerical Simulation of Incinerator Overfire Mixing, *Combust. Sci. and Tech.*, 1992, **85**, pp. 165-185.

Ravichandran, M. & Gouldin, F.C., Residence Time Calculations Using the Numerical Simulation of Incinerator Flows, *Combust. Sci. and Tech.*, 1993, **91**, pp. 257-269.

Reimann, D.O., Heavy Metals in Domestic Refuse and their Distribution in Incinerator Residues, *Waste Management & Research*, 1989, **7**, pp. 57-62.

Reyes, J.A., Conesa, J.A. & Marcilla, A., Pyrolysis and Combustion of Polycoated Cartons : Kinetic Model and MS-analysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2001, **58-59**, pp. 747-763.

Rigo, H.G. & Chandler, A.J., Metals in MSW - Where are they and where do they go in an incinerator ?, *Proceedings of the 16th National Waste Processing Conference of ASME*, 1994, pp. 49-63.

Rogaume, T., Caractérisation expérimentale et modélisation de l'émission de polluants lors de l'incinération des déchets ménagers, Thèse de doctorat, Université de Poitiers, 2001.

Rogers, J.E.L., Sarofim, A.F. & Howard, J.B., Effect of Underfire Air Rate on a Burning Simulated Refuse Bed, *Proc. ASME National Incinerator Conference*, New York, 1972, pp. 135-144.

Rosendahl, L., Extending the modelling framework for gas-particle systems. Applications of multiparameter shape descriptions to non-conventional solid fuels in reacting and non-reacting environments, *Institute of Energy Technology*, Aalborg University, Denmark, 1998.

Ryu, C.K. & Choi, S., 3-Dimensional Simulation of Air Mixing in the MSW Incinerators, *Combust. Sci. and Tech.*, 1996, **119**, pp. 155-170.

- Ryu, C.K., Shin, D. & Choi, S.**, Effect of Fuel Layer Mixing in Waste Bed Combustion, *Advances in Environmental Research*, 2001, **5**, pp. 259-267.
- Seeker, W.R.**, Metals behavior in Waste Combustion Systems, *Air toxic Reduction and Combustion Modelling, ASME*, 1992, **15**, pp. 57-61.
- Shin, D., Ryu, C.K. & Choi, S.**, Computational Fluid Dynamics Evaluation of Good Combustion Performance in Waste Incinerators, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 1998, **48**, pp. 345-351.
- Shin, D., Choi, J.H., Nasserzadeh, V., Choi, S. & Swithenbank, J.**, Experimental measurement and Computational Modelling of a Pilot Scale Incinerator, *Journal of the Institute of Energy*, 1999, **72**, pp. 56-63.
- Shin, D. & Choi, S.**, The Combustion of simulated Waste Particles in a Fixed Bed, *Combustion and Flame*, 2000, **121**, pp. 167-180.
- Siegel, R. & Howell, J.R.**, Thermal Radiation Heat Transfer, 3rd ed., Hemisphere Publishing Corporation, Washington D.C., 1992.
- Smith, T.F., Shen, Z.F. & Friedman, J.N.**, Evaluation of Coefficients for the Weighed Sum of Gray Gases Model, *Journal of Heat Transfer*, 1982, **104**, pp. 602-608.
- TIRU**, Caractérisation des déchets ménagers, campagne de mars 1999, Paris-Banlieue, note interne, 1999.
- Tomeczek, J.**, Coal Combustion, Krieger, Malabar, Florida, 1994.
- Turns, S.R.**, Introduction to combustion, McGraw-Hill, New York, 1996.

Van der Lans, R.P., Pedersen, L.T., Jensen, A., Glarborg, P. & Dam-Johansen, K., Modelling and Experiments of Straw Combustion in a Grate Furnace, *Biomass and Bioenergy*, 2000, **19**, pp. 199-208.

Van Tigellen, P., Oxydations et Combustions, Technip, Paris, 1968.

Verhulst, D., Buekens, A.G., Spencer, P.J. & Eriksson, G., Thermodynamic Behavior of Metal Chlorides and Sulfates under the Conditions of Incineration Furnaces, *Environmental Science and Technology*, 1996, **30**, pp. 50-56.

Wakao, N. & Kaguei, S., Heat and Mass transfer in Packed Beds, Gordon & Breach, London, 1982.

Wandraz, J.W. & Jaworski, T., Mathematische Modellierung von Feuerungsräumen in Anlagen zur Verbrennung fester Abfälle, *Rückstände aus der Müllverbrennung*, Faulstich, 1992, pp. 193-200.

Wang, K.S., Chiang, K.Y., Lin, S.M., Tsai, C.C. & Sun, C.J., Effects of Chlorides on Emissions of Hydrogen Chloride Formation in Waste Incineration, *Chemosphere*, 1999, **38**, **7**, pp. 1571-1582.

Wey, M.Y., Hwang, J.H. & Chen, J.C., The Behavior of Heavy Metal Cr, Pb and Cd during Waste Incineration in Fluidized Bed Under Various Chlorine Additives, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 1996, **29**, **3**, pp. 494-500.

Wey, M.Y., Su, J.L. & Chen, J.C., Influence of Operating Conditions on the Formation of Heavy Metal Compounds During Incineration, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 1999, **49**, pp. 444-453.

Wu, C.H., Chang, C.Y. & Lin, J.P., Pyrolysis Kinetics of Paper Mixtures in Municipal Solid Waste, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 1997, **68**, pp. 65-74.

Wu, Y.C. & Biswas, P., An Equilibrium Analysis to Determine the Speciation of Metals in an Incinerator, *Combustion and Flame*, 1993, **93**, pp. 31-40.

Yang, Y.B., Goh, Y.R., Zakaria, R., Nasserzadeh, V. & Swithenbank, J., Mathematical Modelling of MSW Incineration on a Travelling Bed, *Waste Management*, 2002, **22**, pp. 369-380.

Yetter, R.A., Dryer, F.L. & Rabitz, H., Complications of One-Step Kinetics for Moist CO Oxidation, *21st Symp. Int. on Combustion*, *The Combustion Institute*, 1986, pp. 749-760.

Zachariassen, A. & Rosendahl, L., Numerical Modelling of Particle Combustion - a Computer model of multidimensionnal reacting gas-particle flows, Master's thesis, *Institute of Energy Technology*, Aalborg University, Denmark, 1994.

Zehner, P. & Schlunder, E.U., Wärmeleitfähigkeit von Schüttungen bei massingen Temperaturen, *Chemie-Ing. Tech.*, **42**, pp. 933-941, 1970.

Zehner, P. & Schlunder, E.U., Einfluss der Wärmestrahlung und des Druckes auf den Wärmetransport in nicht durchtrömten Schüttungen, *Chemie-Ing. Tech.*, **44**, pp. 1303-1308, 1972.

Zhou, X., Contribution à l'Etude de l'Incineration des Déchets Urbains : Expérimentation en Réacteur à Lit Fixe à contre Courant, Approche Théorique du Déplacement du Front d'Inflammation, Thèse de doctorat, Université de Poitiers, 1994.

Zhou, X., Torero, J.L., Goudeau, J.C. & Bregeon, B., On the Propagation of a Reaction Front Through a Porous Fuel in the Presence of an Opposed Forced Flow : Application to Mixtures Characteristic of Municipal Waste, *Combust. Sci. and Tech.*, 1995, **110**, pp. 123-146.

ANNEXE A

Ecoulement de STEFAN

Cette annexe vient en complément des équations présentées au chapitre 3 (paragraphe 3.1.2.d).

Supposons, par exemple, qu'un gaz A réagisse avec le carbone pour former un gaz B. Il est possible d'exprimer la densité de flux molaire de A à une distance r du centre d'une particule de carbone de rayon R , par :

$$N_A(r) = x_A(r) N_t(r) - D_{A-mél} c_t \frac{dx_A(r)}{dr} \quad (\text{A1})$$

où $N_t(r) = N_{vol}(r) + N_A(r)$. On suppose qu'au voisinage de la surface de la particule les densités de flux sont uniquement radiales.

Le flux de A à une distance $r \geq R$ de la surface de la particule étant constant, on peut écrire :

$$\frac{N_{A,R} R^2}{r^2} = \frac{x_A(r) N_{t,R} R^2}{r^2} - D_{A-mél} c_t \frac{dx_A(r)}{dr} \quad (\text{A2})$$

Après séparation des variables on obtient :

$$-\frac{1}{D_{A-mél} c_t} \frac{dr}{r^2} = \frac{dx_A(r)}{R^2 (N_{A,R} - N_{t,R} x_A(r))} \quad (\text{A3})$$

L'intégration de l'équation (A3) entre R et $r \geq R$ conduit à :

$$1 - \frac{(N_{A,R} + N_{vol,R})(x_A(r) - x_{A,R})}{N_{A,R} - (N_{A,R} + N_{vol,R})x_{A,R}} = \exp \left[\frac{(N_{A,R} + N_{vol,R}) R^2}{D_{A-mél} c_t} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{r} \right) \right] \quad (\text{A4})$$

Si, en particulier, on prend $r = R + \delta_C$ alors $x_A = x_{A,\infty}$ (cf. Fig. 3-2) et l'équation (A4) devient,

$$1 - \frac{(N_{A,R} + N_{vol,R})(x_{A,\infty} - x_{A,R})}{N_{A,R} - (N_{A,R} + N_{vol,R})x_{A,R}} = \exp \left[\frac{(N_{A,R} + N_{vol,R}) R^2}{D_{A-mél} c_t} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R + \delta_C} \right) \right] \quad (\text{A5})$$

Cette équation permet de calculer la densité de flux molaire de A ($N_{A,R}$) à la surface de la particule connaissant $x_{A,\infty}$, $x_{A,R}$, $N_{vol,R}$ et δ_C .

La valeur de δ_C est fournie par la densité de flux molaire de diffusion de A, k_g , calculée d'après une corrélation du type $Sh = f(Re, Sc)$. En suivant, la démarche proposée par BIRD et coll., 1962 pour une plaque plane, on obtient en coordonnées sphériques :

$$\frac{1}{k_g} = \frac{R \left(1 - \frac{R}{R + \delta_C} \right)}{D_{A-mél} c_t} \quad (\text{A6})$$

L'équation (A5) s'écrit alors :

$$1 - \frac{(N_{A,R} + N_{vol,R})(x_{A,\infty} - x_{A,R})}{N_{A,R} - (N_{A,R} + N_{vol,R})x_{A,R}} = \exp \left[\frac{(N_{A,R} + N_{vol,R})}{k_g} \right] \quad (\text{A7})$$

Supposons à présent que A représente l'oxygène. La consommation du carbone et de l'oxygène s'écrit :

$$\frac{1}{S} \frac{dm_C}{dt} = \frac{M_C}{S} \frac{dn_C}{dt} = -\frac{M_C}{\gamma} \frac{dn_{O_2}}{S dt} = -\frac{M_C}{\gamma} N_{O_2,R} = +\frac{M_C}{\gamma} k_\chi c_t x_{O_2,R} \quad (\text{A8})$$

D'après (A7) et (A8), il est possible d'écrire avec $N_{O_2,R} \ll N_{vol,R}$:

$$N_{O_2,R} \left(1 - \exp \left(\frac{N_{vol,R}}{k_g} \right) - \frac{N_{vol,R}}{k_\chi c_t} \exp \left(\frac{N_{vol,R}}{k_g} \right) \right) = x_{O_2,\infty} N_{vol,R} \quad (\text{A9})$$

soit encore :

$$N_{O_2,R} = \frac{x_{O_2,\infty}}{\frac{1 - \exp \left(\frac{N_{vol,R}}{k_g} \right)}{N_{vol}} - \frac{\exp \left(\frac{N_{vol,R}}{k_g} \right)}{k_\chi c_t}} \quad (\text{A10})$$

soit d'après (A8) :

$$\frac{1}{S} \frac{dm_C}{dt} = \left[\frac{\exp \left(\frac{N_{vol,R}}{k_g} \right)}{\frac{k_\chi c_t M_C x_{O_2,\infty}}{\gamma}} - \frac{1 - \exp \left(\frac{N_{vol,R}}{k_g} \right)}{\frac{N_{vol} M_C x_{O_2,\infty}}{\gamma}} \right]^{-1} \quad (\text{A11})$$

Si l'on pose $b = \frac{N_{vol,R}}{k_g}$, (A11) devient :

$$\frac{1}{S} \frac{dm_C}{dt} = \left[\frac{\exp(b)}{\frac{k_\chi c_t M_C x_{O_2,\infty}}{\gamma}} - \frac{1 - \exp(b)}{\frac{b k_g M_C x_{O_2,\infty}}{\gamma}} \right]^{-1} \quad (\text{A12})$$

On retrouve la forme de la vitesse d'oxydation du carbone résiduel donnée au paragraphe 3.1.2.d).

ANNEXE B

Modèle de turbulence “ $k - \varepsilon$ réalisable”

Cette annexe détaille les équations de transport relatives au modèle “ $k - \varepsilon$ réalisable” mis en œuvre pour réaliser les simulations numériques de la combustion dans un incinérateur industriel.

L'équation de transport de l'énergie cinétique turbulente k s'écrit :

$$\rho \frac{Dk}{Dt} = \frac{\partial}{\partial x_l} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_l} \right] + G_k + G_b - \rho \varepsilon \quad (\text{B1})$$

Celle relative au transport de la vitesse de dissipation de l'énergie cinétique turbulente ε s'écrit :

$$\rho \frac{D\varepsilon}{Dt} = \frac{\partial}{\partial x_l} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_l} \right] + \rho C_1 S \varepsilon - \rho C_2 \frac{\varepsilon^2}{k + \sqrt{\nu \varepsilon}} + C_{1\varepsilon} \frac{\varepsilon}{k} C_{3\varepsilon} G_b \quad (\text{B2})$$

où

$$C_{3\varepsilon} = \tanh \left| \frac{v_{\parallel}}{v_{\perp}} \right| \quad (\text{B3})$$

v_{\parallel} (resp. v_{\perp}) représente la composante du vecteur vitesse des gaz parallèle (resp. perpendiculaire) à la direction du vecteur accélération de la pesanteur.

$$C_1 = \max \left[0, 43; \frac{\eta}{\eta + 5} \right] \quad (\text{B4})$$

avec
$$\eta = S \frac{k}{\varepsilon} \quad (\text{B5})$$

$$S = \sqrt{2 S_{lm} S_{lm}} \quad (\text{B6})$$

et

$$S_{lm} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_l}{\partial x_m} + \frac{\partial v_m}{\partial x_l} \right) \quad (\text{B7})$$

G_k correspond au terme source de création d'énergie cinétique turbulente du fait des gradients de vitesses moyennes,

$$G_k = -\rho \overline{v_l' v_m'} \frac{\partial v_m}{\partial x_l} \quad (\text{B8})$$

L'évaluation de G_k , pour être cohérente avec l'hypothèse de Boussinesq, est réalisée comme suit :

$$G_k = \mu_t S^2 \quad (\text{B9})$$

G_b représente la création ou la dissipation d'énergie cinétique turbulente du fait des gradients thermiques :

$$G_b = \beta g_l \frac{\mu_t}{Pr_t} \frac{\partial T}{\partial x_l} \quad (\text{B10})$$

où Pr_t représente le nombre de Prandtl turbulent pour l'énergie et g_l correspond à la composante du vecteur accélération de la pesanteur suivant l'axe l . Le coefficient de dilatation thermique des gaz β est défini par :

$$\beta = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p \quad (\text{B11})$$

Pour un mélange de gaz parfaits, l'expression de G_b se réduit donc à :

$$G_b = -g_l \frac{\mu_t}{\rho Pr_t} \frac{\partial \rho}{\partial x_l} \quad (\text{B12})$$

Comme dans tous les modèles k - ε la viscosité turbulente μ_t est calculée par :

$$\mu_t = \rho C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} \quad (\text{B13})$$

A la différence des modèles k - ε , le coefficient C_μ n'est plus constant mais il est calculé comme suit :

$$C_\mu = \frac{1}{A_0 + A_s \frac{kU^*}{\varepsilon}} \quad (\text{B14})$$

où

$$U^* = \sqrt{S_{lm}S_{lm} + \tilde{\Omega}_{lm}\tilde{\Omega}_{lm}} \quad (\text{B15})$$

$$A_0 = 4,04 \text{ et } A_s = \sqrt{6} \cos\left(\frac{1}{3} \cos^{-1}(\sqrt{6}W)\right) \quad (\text{B16})$$

$$W = \frac{S_{lm}S_{mn}S_{nl}}{\tilde{S}}, \quad \tilde{S} = \sqrt{S_{lm}S_{lm}} \quad (\text{B17})$$

$\tilde{\Omega}_{ij}$ tient compte de l'éventuelle vitesse de rotation de la géométrie étudiée. Dans le cas qui nous intéresse, cette grandeur est évidemment nulle.

Enfin, les constantes du modèles sont : $C_{1\varepsilon} = 1,44$, $C_2 = 1,9$, $\sigma_k = 1,0$, $\sigma_\varepsilon = 1,2$, $Pr_t = 0,8$

ANNEXE C

Fichier de données d'entrée du programme simulant la combustion d'une charge d'OM sur la grille d'une UIOM

```

*****FICHER DE DONNEES*****
DONNEES GEOMETRIQUES RELATIVES A LA GRILLE*****
12.15                               Longueur de la grille          (m)
3.53                               Largeur de la grille         (m)
1                                   Hauteur initiale du lit circulant (m)
1.15                               Longueur de la premiere portion de grille (m)
5.5                               Longueur de la deuxieme portion de grille (m)
5.5                               Longueur de la troisieme portion de grille (m)
BRASSAGE*****
0                                   Bassage actif (1), non actif (0)
CONDUCTION CHARGE/GRILLE*****
1                                   Conduction charge/grille activee (1), non activee (0)
*****
DONNEES CINETIQUES*****
1                                   Avec (1) ou sans (0) sechage
1                                   Avec (1) ou sans (0) pyrolyse
1                                   Avec (1) ou sans (0) oxydation du C residuel
1                                   Avec (1) ou sans (0) gazeification du C residuel par CO2
1                                   Avec (1) ou sans (0) gazeification du C residuel par H2O
1                                   Avec (1) ou sans (0) reactions de combustion homogenes
facteurs de fréquence*****
188,4                               Pyrolyse matériaux celluloseux (s-1)
0.021                               Pyrolyse matériaux non celluloseux (s-1)
2000                                Pyrolyse du bois (s-1)
1.1e+013                            Oxydation H2 (s-1)
1.585e+010                           Oxydation CH4 (s-1)
1.3e+008                              Oxydation CO (s-1)
860                                   Oxydation du résidu carboné (kg/m^2/s/kPa)
2830                                  Gazeification du residu carbone (CO2) (kg/m^2/s/Pa^0.5)
1500                                  Gazeification du residu carbone (H2O) (kg/m^2/s/Pa^0.5)
Energies d'activation*****
16875                                Pyrolyse matériaux celluloseux (K)
2975                                  Pyrolyse matériaux non celluloseux (K)
63285                                Pyrolyse du bois (J/mol)
75000                                Oxydation H2 (J/mol)
200000                               Oxydation CH4 (J/mol)
125500                               Oxydation CO (J/mol)
149600                               Oxydation du résidu carboné (J/mol)
284650                               Gazeification du residu carbone (CO2) (J/mol)
287580                               Gazeification du residu carbone (H2O) (J/mol)
CARACTERISTIQUES DE LA CHARGE*****
OM                                   Type de combustible
10                                   Débit de chargement (t/h)
25                                   Température en entrée (°C)
1000                                 Masse volumique de l eau (kg/m3)
800                                  Masse volumique des matériaux pyrolysables (kg/m3)
2250                                 Masse volumique du carbone residuel (kg/m3)
3000                                 Masse volumique des materiaux inertes (kg/m3)
0.63                                 Conductivite thermique de l eau (W/m/K)
0.3                                  Conductivite thermique des materiaux pyrolysables (W/m/K)
0.25                                 Conductivite thermique du carbone residuel (W/m/K)
0.5                                  Conductivite thermique des materiaux inertes (W/m/K)
4182                                 Capacité calorifique de l eau (J/kg/K)
1400                                 Capacité calorifique des matériaux pyrolysables (J/kg/K)
840                                  Capacité calorifique du carbone residuel (J/kg/K)
1000                                 Capacité calorifique des materiaux inertes (J/kg/K)
COMPOSITION DE LA CHARGE*****
0.35                                 Titre massique en eau (-)
0.295                                Titre massique en matériaux pyrolysables (-)
0.1                                  Titre massique en carbone fixe (-)
0.255                                Titre massique en matériaux inertes (-)
CARACTERISTIQUES DU LIT CIRCULANT*****
1e-008                               Perméabilité du lit (m^2)
0.5                                  Porosité du lit (-)
CARACTERISTIQUES DES GRAINS*****
0.07                                 Diamètre (m)

```


ANNEXE D

Tableau récapitulatif des équations du modèle de combustion d'une charge d'OM en régime transitoire

BILANS THERMIQUES

Des solides :

$$\underbrace{\rho_{app} c_{ps} \frac{\partial T_s}{\partial t}}_{\text{accumulation}} - \underbrace{\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda_{eff} \frac{\partial T_s}{\partial r} \right) - \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_{eff} \frac{\partial T_s}{\partial z} \right)}_{\text{transfert conductif}} =$$

$$\underbrace{a_g h (T_g - T_s)}_{\text{échange convectif gaz/solide}} - \underbrace{r_{séch} L_v (T_s)}_{\text{séchage}} - \underbrace{r'_C \Delta_r h_C (T_s)}_{\text{oxydation du carbone}} - \underbrace{r_{pyro} (1 - \alpha_C) \Delta_r h_{pyro}}_{\text{pyrolyse}}$$

$$\underbrace{-r'_C{}^{gaz,CO_2} \Delta_r h_C{}^{gaz,CO_2} (T_s) - r'_C{}^{gaz,H_2O} \Delta_r h_C{}^{gaz,H_2O} (T_s)}_{\text{gazéification du carbone par CO}_2 \text{ et H}_2\text{O}} + \underbrace{S_{ray}}_{\text{rayonnement}}$$

$$S_{ray} = \frac{d(I^{in} - I^{out})}{dz} \text{ avec } \frac{dI^{in}}{dz} = \beta I_0 (1 - \mathfrak{R}) e^{\beta z}, \quad \frac{dI^{out}}{dz} = \beta I e^{\beta z} \text{ et } I = \sigma T_s^4$$

De la phase gazeuse :

$$\underbrace{\varepsilon_l \rho_g c_{pg} \frac{\partial T_g}{\partial t}}_{\text{accumulation}} + \underbrace{\rho_g v_r c_{pg} \frac{\partial}{\partial r} (T_g) + \rho_g v_z c_{pg} \frac{\partial}{\partial z} (T_g)}_{\text{convection}} =$$

$$\underbrace{a_g h (T_s - T_g)}_{\text{échange convectif solide/gaz}} - \underbrace{\sum_{i=CH_4, CO, H_2} \varepsilon_l r_i^* \Delta_r h_i^* (T_g)}_{\text{oxydation des gaz de pyrolyse}} + \psi$$

$$\psi = \sum_{i=H_2O, O_2, CH_4, H_2, CO, CO_2} r_{production, i}^* \int_{T_g}^{T_s} c_{pi}^* dT$$

 $\psi =$ apport enthalpique des gaz émis lors du séchage,

de la pyrolyse, des réactions de consommation du carbone

$$r_{production, N_2}^* = 0$$

$$r_{production, O_2}^* = -\frac{\gamma r'_C}{M_C}$$

$$r_{production, H_2O}^* = \frac{(r_{séch} + \alpha_{H_2O} r_{pyro})}{M_{H_2O}} - \frac{r'_C{}^{gaz, H_2O}}{M_C}$$

$$r_{production, H_2}^* = \frac{\alpha_{H_2} r_{pyro}}{M_{H_2}} + \frac{r'_C{}^{gaz, H_2O}}{M_C}$$

$$r_{production, CH_4}^* = \frac{\alpha_{CH_4} r_{pyro}}{M_{CH_4}}$$

$$r_{production, CO}^* = \frac{\alpha_{CO} r_{pyro}}{M_{CO}} + \frac{(2 - 2\gamma) r'_C + r'_C{}^{gaz, H_2O} + 2r'_C{}^{gaz, CO_2}}{M_C}$$

$$r_{production, CO_2}^* = \frac{\alpha_{CO_2} r_{pyro}}{M_{CO_2}} + \frac{(2\gamma - 1) r'_C - r'_C{}^{gaz, CO_2}}{M_C}$$

$r_{production, i}^*$:
production nette de
l'espèce gazeuse i
par les réactions hétérogènes

BILANS DE MATIERE TOTAUX

Des solides :

$$\frac{\partial \rho_{app}}{\partial t} = -r_{séch} - r'_C - r'_C{}^{gaz,CO_2} - r'_C{}^{gaz,H_2O} - r_{pyro}(1 - \alpha_C)$$

De la phase gazeuse :

$$\frac{\partial(\varepsilon_l \rho_g)}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r \rho_g v_r) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho_g v_z) = r_{séch} + r'_C + r'_C{}^{gaz,CO_2} + r'_C{}^{gaz,H_2O} + r_{pyro}(1 - \alpha_C)$$

BILANS DE MATIERE PAR CONSTITUANT SOLIDE

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

$$\text{Pour l'eau} \quad \frac{\partial}{\partial t}(w_{H_2O} \rho_{app}) = -r_{séch}$$

$$\text{Pour le carbone résiduel} \quad \frac{\partial}{\partial t}(w_C \rho_{app}) = -r'_C - r'_C{}^{gaz,CO_2} - r'_C{}^{gaz,H_2O} + r_{pyro} \alpha_C$$

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

BILANS DE MATIERE PAR ESPECE GAZEUSE

Forme générale des équations de transport pour chacune des espèces i :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_l \rho_g y_i) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r \rho_g v_r y_i) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho_g v_z y_i) = S_{y_i}$$

Termes sources pour chaque espèce gazeuse i :

$$S_{N_2} = 0$$

$$S_{O_2} = \varepsilon_l \left(-\frac{3}{2} r_{CH_4}^* - \frac{1}{2} r_{H_2}^* - \frac{1}{2} r_{CO}^* \right) M_{O_2} - \gamma r'_C \frac{M_{O_2}}{M_C}$$

$$S_{CO} = \varepsilon_l (-r_{CO}^* + r_{CH_4}^*) M_{CO} + \left(r'_C (2 - 2\gamma) + r'_C{}^{gaz,H_2O} + 2r'_C{}^{gaz,CO_2} \right) \frac{M_{CO}}{M_C} + \alpha_{CO} r_{pyro}$$

$$S_{H_2O} = \varepsilon_l (2r_{CH_4}^* + r_{H_2}^*) M_{H_2O} + r_{séch} - r'_C{}^{gaz,H_2O} \frac{M_{H_2O}}{M_C} + \alpha_{H_2O} r_{pyro}$$

$$S_{CO_2} = \varepsilon_l r_{CO}^* M_{CO_2} + \left(r'_C (2\gamma - 1) - r'_C{}^{gaz,CO_2} \right) \frac{M_{CO_2}}{M_C} + \alpha_{CO_2} r_{pyro}$$

$$S_{CH_4} = -\varepsilon_l r_{CH_4}^* M_{CH_4} + \alpha_{CH_4} r_{pyro}$$

$$S_{H_2} = -\varepsilon_l r_{H_2}^* M_{H_2} + r'_C{}^{gaz,H_2O} \frac{M_{H_2}}{M_C} + \alpha_{H_2} r_{pyro}$$

BILAN DE QUANTITE DE MOUVEMENT

$$\vec{v} = -\frac{K}{\mu} \overrightarrow{\text{grad}} p$$

EQUATION D'ETAT

$$p = c_t R T_g \quad \text{et} \quad \rho_g = c_t \sum_{i=gaz} M_i x_i$$

REACTIONS HETEROGENES

Séchage :

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

Pyrolyse bois :

$$r_{pyro} = 2.10^3 \exp\left(-\frac{63,3.10^3}{R T_s}\right) \rho_{app} w_{pyro}$$

Pyrolyse OM :

$$r_{pyro} = \underbrace{190 \exp\left(-\frac{140,3.10^3}{R T_s}\right) \rho_{app} w_{cell}}_{\text{partie cellulosique}} + \underbrace{2.10^{-2} \exp\left(-\frac{24,7.10^3}{R T_s}\right) \rho_{app} w_{ncell}}_{\text{partie non cellulosique}}$$

Oxydation carbone résiduel $C + \gamma O_2 \rightarrow (2\gamma - 1)CO_2 + 2(1 - \gamma)CO$:

$$\gamma = \frac{2 + f}{2(1 + f)} \text{ avec } \begin{cases} f = 1340 \exp\left(-\frac{63500}{R T_s}\right) & 850 < T_s < 970 \text{ K} \\ f = 4,72.10^{-3} \exp\left(-\frac{37700}{R T_s}\right) & 970 < T_s < 1220 \text{ K} \\ f = 12,4 \exp\left(-\frac{42000}{R T_s}\right) & 1220 < T_s < 1650 \text{ K} \end{cases}$$

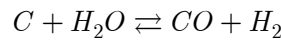
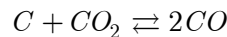
vitesse d'oxydation du carbone résiduel :

$$r'_C = \left[\frac{\exp(b_{O_2})}{r_{C,chim}^{\circ}} + \frac{\exp(b_{O_2}) - 1}{b_{O_2} r_{C,diff}} \right]^{-1} \text{ avec, } r_{C,chim}^{\circ} = \left(860.10^{-3} \exp\left(-\frac{18.10^3}{T_s}\right) p_{O_2} \right) \Omega_{act} a_g$$

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

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

Gazéification du carbone résiduel :



Vitesses correspondantes :

$$r'_C{}^{gaz,CO_2} = \left(\frac{\exp(b_{CO_2})}{r_{C,chim}^{gaz,CO_2}} + \frac{\exp(b_{CO_2}) - 1}{b_{CO_2} r_{C,diff}^{gaz,CO_2}} \right)^{-1} \text{ avec, } b_{CO_2} = \frac{N_{vol,R} d_p}{2 D_{CO_2-mél} c_t}$$

$$r'_C{}^{gaz,H_2O} = \left(\frac{\exp(b_{H_2O})}{r_{C,chim}^{gaz,H_2O}} + \frac{\exp(b_{H_2O}) - 1}{b_{H_2O} r_{C,diff}^{gaz,H_2O}} \right)^{-1} \text{ avec, } b_{H_2O} = \frac{N_{vol,R} d_p}{2 D_{H_2O-mél} c_t}$$

avec,

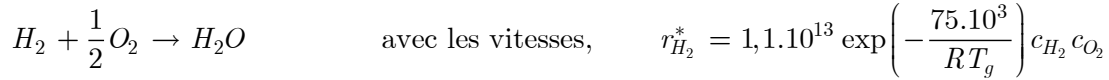
$$r_{C,chim}^{o,gaz,CO_2} = \Omega_{act} a_g \left(28,3 \cdot 10^2 \exp \left(-\frac{284,6 \cdot 10^3}{RT_s} \right) \left(p_{CO_2}^{0,5} - (p_{CO_2}^{eq})^{0,5} \right) \right)$$

$$r_{C,chim}^{o,gaz,H_2O} = \Omega_{act} a_g \left(1,5 \cdot 10^3 \exp \left(-\frac{287,5 \cdot 10^3}{RT_s} \right) \left(p_{H_2O}^{0,5} - (p_{H_2O}^{eq})^{0,5} \right) \right)$$

$$r_{C,diff}^{gaz,CO_2} = a_g \left(\frac{k_{m,CO_2} M_C (p_{CO_2} - p_{CO_2}^{eq})}{RT_m} \right)$$

$$r_{C,diff}^{gaz,H_2O} = a_g \left(\frac{k_{m,H_2O} M_C (p_{H_2O} - p_{H_2O}^{eq})}{RT_m} \right)$$

REACTIONS HOMOGENES



CORRECTION DE SURFACE REACTIVE

$$\Omega_{act} = \frac{m_C}{m_C + m_{cendres}}$$

AIRE SPECIFIQUE

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

EVOLUTION DE LA MASSE VOLUMIQUE D'UNE PARTICULE AU COURS DE LA COMBUSTION

$$\rho_p = \frac{1}{G_s} \frac{w_I^0}{w_I} \rho_p^0 \quad \text{avec} \quad G_s = \frac{V_p}{V_p^0} = A + BC \quad \text{et,}$$

$$A = \left[\left(\frac{w_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} + \frac{w_{comb}}{\rho_{comb}} + \frac{w_C}{\rho_C} \right) \frac{w_I^0}{w_I} + \frac{w_I^0}{\rho_I} \right] \rho_p^0$$

$$B = \left[\left(\frac{w_{H_2O}^0}{\rho_{H_2O}} + \frac{w_{pyro}^0}{\rho_{pyro}} \right) - \left(\frac{w_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} + \frac{w_{pyro}^0}{\rho_{pyro}} \frac{w_{comb}}{w_{comb}^0} \right) \frac{w_I^0}{w_I} \right] \rho_p^0$$

$$C = \frac{\left(\frac{w_C}{\rho_C} + \frac{w_C^{fixe}}{\rho_C} \frac{w_{comb}}{w_{comb}^0} \right) \frac{w_I^0}{w_I}}{\frac{w_C^{fixe}}{\rho_C}}$$

PROPRIETES THERMOPHYSIQUES

Solide :

$$c_{ps} = w_{H_2O}c_{p,H_2O} + w_{comb}c_{p,comb} + w_Cc_{p,C} + w_{inertes}c_{p,inertes}$$

$$\lambda_{eff} = (1 - \varepsilon_l)\lambda_s + \lambda_{ray} \text{ avec } \lambda_{ray} = \frac{16\sigma d_e T_s^3}{3} \text{ et } d_e = \frac{d_p \varepsilon_l}{\frac{3}{2}(1 - \varepsilon_l)}$$

Phase gazeuse :

$$c_{pg}(T_g) = \sum_{gaz,i} y_i c_{pi}(T_g)$$

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

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

Ce travail à la fois expérimental et théorique est consacré à la modélisation mathématique de l'incinération des ordures ménagères (OM) dans un four à grille et à l'étude thermodynamique de la spéciation des métaux lourds (ML), initialement contenus dans les déchets, pendant la combustion. Des expériences de thermogravimétrie couplées à des analyses gazeuses par spectrométrie de masse et chromatographie en phase gazeuse ont été réalisées sur des échantillons d'OM reconstituées. Elles ont permis de déterminer les cinétiques de pyrolyse de ces échantillons et de quantifier les gaz émis au cours des réactions primaires de dévolatilisation. Des expériences de combustion en réacteur pilote à lit fixe, portant sur deux types de combustibles (copeaux de bois et OM reconstituées), ont été mises en œuvre. L'influence des conditions opératoires (débit, répartition et température de l'air primaire) et des caractéristiques de la charge (humidité, teneur en cendres, PCI) a été étudiée. Un modèle mathématique a ensuite été développé, qui simule aussi bien la combustion d'une charge solide dans ce réacteur à lit fixe que celle d'un lit d'OM circulant sur la grille d'un incinérateur. Ce modèle a été validé par comparaison des résultats calculés et des mesures expérimentales sur pilote. Il permet de localiser les différentes zones de transformation de la charge et d'évaluer l'influence des conditions opératoires sur l'efficacité de la combustion. La simulation numérique de l'écoulement réactif des gaz dans la chambre de post-combustion et la chaudière d'une UIOM a été réalisée à l'aide du code de mécanique des fluides numérique FLUENT. L'ensemble de ces simulations numériques nous a donné accès aux conditions locales de températures et de concentrations gazeuses en tout point de l'incinérateur (lit d'OM + chambre de post-combustion + chaudière) à partir desquelles nous avons pu étudier la spéciation des ML à l'équilibre thermodynamique.

Mathematical Modelling of Municipal Solid Waste Incineration and Thermodynamic Study of the Behaviour of Heavy Metals

The present dissertation describes experimental and theoretical investigations undertaken for the mathematical modelling of municipal solid waste (MSW) incineration in a grate furnace and the thermodynamic study of the speciation of heavy metals (HM), originally contained into MSW, during combustion.

Thermogravimetric and gaseous analysis (mass spectrometry and gas chromatography) experiments were performed on MSW samples to get pyrolysis kinetics and to quantify the gaseous species that evolve during the primary reactions of devolatilisation. Other experiments were carried out in a fixed bed pilote-scale reactor: the combustion of two types of solids (wood chips and MSW) was studied, and the influence of operating conditions (flow rate, staging and temperature of the primary air) as well as fuel characteristics (moisture content, inert material fraction, lower calorific value) was investigated. A mathematical model was developed for simulating the combustion of a solid fuel, either in a fixed bed reactor or on the grate of an incineration plant. It has been validated by comparison of the calculated results and the experiments carried out on the pilot. Thanks to this model, we have been able to localize the different processes taking place in the fuel bed and to evaluate the influence of the operating conditions on the combustion efficiency. Numerical simulations of the gas flow and combustion in the post-combustion chamber and the heater of an incineration plant were performed using the CFD code FLUENT. The local thermal conditions as well as local gaseous species concentrations obtained from these simulations were eventually used to carry out thermodynamic calculations of the speciation of HM during incineration.

Science et Ingénierie des Matériaux

Mots-clés : incinération, ordures ménagères, métaux lourds, modélisation, simulation numérique, thermogravimétrie, combustion, pyrolyse, spéciation, lit circulant

Key-words: incineration, municipal solid waste, heavy metals, mathematical modelling, numerical simulation, thermogravimetry, combustion, pyrolysis, speciation, travelling bed

