

x50376
1997
93

THESE

présentée pour obtenir le titre
de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
DE LILLE
spécialité : spectrochimie

par
Vincent DELVINQUIER

EVALUATION DU POUVOIR DESULFURANT DES CALCAIRES EN LIT FLUIDISE

Soutenue le 25 mars 1997 devant le Jury composé de :

MM. P. PERROT
C. JACQUEMIN
G. WILD
P. BERTE
N. FATAH
S. PIETRZYK

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur

SCD LILLE 1



D 030 299258 7

Avant - propos



50376
1997
92

Ce travail a été effectué au CERCHAR (Centre d'Etudes et de Recherche du Charbon) situé à Mazingarbe (62), plate-forme d'essais et de Recherche dirigée successivement par Monsieur J.M. Salomez et Monsieur A. Rekik. Je leur exprime ici toute ma gratitude pour l'accueil dont j'ai bénéficié. Ce travail a été réalisé en étroite collaboration avec le L.G.C.A. (Laboratoire de Génie Chimique et d'Automatique), laboratoire commun à l'E.N.S.C.L. et à l'E.C.Lille.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur S. Pietrzyk, Professeur à l'E.N.S.C.L., et à Monsieur P. Berte, ingénieur au CERCHAR, pour l'aide et les nombreux conseils qu'ils m'ont apportés ainsi que pour leurs qualités humaines et leur constante disponibilité. Je ne saurais trop leur exprimer ma reconnaissance. J'associe Mademoiselle N. Fatah, maître de Conférence à l'E.N.S.C.L. à ces remerciements.

Je remercie vivement Monsieur P. Perrot, Professeur à l'U.S.T.L., Monsieur G. Wild, Directeur de Recherche au C.N.R.S à Nancy et Madame C. Jacquemin, Chargé de Recherche à l'ISSeP à Liège d'avoir accepté de participer au jury et d'examiner mon travail.

Je voudrais également remercier plus particulièrement Monsieur P. Witwicki, Monsieur A. Bocheux et Monsieur T. Quéva pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apportée durant les diverses étapes de cette étude. Je remercie également très chaleureusement Madame C. Ruguet et Madame N. Lampin pour leur aide au niveau de la dactylographie et du secrétariat.

Je remercie l'ensemble du personnel du CERCHAR pour leur active collaboration ainsi que tous les membres du L.G.C.A. pour l'accueil toujours chaleureux qu'ils m'ont réservé. Qu'ils soient tous assurés de ma sympathie.

Un grand merci également à toute ma famille pour les indispensables encouragements qu'ils m'ont apportés.

Enfin, je tiens à remercier la région Nord - Pas-de-Calais pour l'aide financière accordée à cette étude.

RESUME

L'évaluation de l'efficacité des agents désulfurants (calcaires, dolomies...) nécessite encore souvent la mise en oeuvre de campagnes d'essais relativement longues et coûteuses sur des pilotes industriels.

L'objectif prioritaire de cette étude est donc de développer une méthodologie simple, fiable et peu onéreuse d'évaluation de la capacité désulfurante des calcaires en lit fluidisé.

Une quarantaine de calcaires a ainsi été caractérisée chimiquement (par absorption atomique) et texturalement (analyses porosimétriques, B.E.T., MEB). Leur capacité de sulfatation a ensuite été évaluée à l'aide d'un petit réacteur à lit fluidisé de 105 mm de diamètre. Le calcaire est injecté par bâchée dans un lit de sable fluidisé par un mélange gazeux à 850°C reproduisant la composition des fumées d'une chaudière. L'évolution de la concentration des différents gaz est suivie au cours du temps afin d'établir la cinétique de sulfatation des différents calcaires. Une équation comportant quatre paramètres, proposée antérieurement par Chang et Thodos permet de décrire la sulfatation du calcaire sur l'ensemble du domaine réactionnel.

En particulier, nous avons mis en évidence à ce stade, une corrélation entre la porosité initiale du calcaire et sa capacité maximale de sulfatation, ce qui permet d'en effectuer un premier tri grossier.

L'équation cinétique obtenue, caractéristique de chaque calcaire, a ensuite été utilisée dans un modèle de lit fluidisé simplifié afin d'établir un classement des différents calcaires selon leur pouvoir désulfurant. Des tests menés avec six calcaires, sur un pilote semi-industriel fonctionnant en lit dense et en lit circulant, ont alors permis d'estimer la validité de nos prédictions. Les résultats semblent satisfaisants en lit dense mais le modèle demande à être amélioré concernant le lit circulant. Ces essais ont également montré que la distribution granulométrique et la friabilité des calcaires étaient des facteurs de première importance en désulfuration en lit fluidisé.

Désulfuration - Calcaire - Charbon
Lit fluidisé dense - Lit fluidisé circulant - Combustion

ABSTRACT

Assesment of sorbent (limestones, dolomites...) efficiency for the removal of sulfur dioxide still requires long and costly tests on pilot scale units.

Therefore, the main aim of this study is to develop a simple, reliable and cheap methodology to evaluate sorptive capacity of limestone for the removal of sulfur dioxide in fluidized bed.

About forty limestones have been characterised : chemical analysis (by atomic absorption) and texture analysis (by porosimetric, B.E.T., SEM analysis). Sorptive capacity has been evaluated in a fluidized bed reactor of 105 mm of diameter. A batch of limestone is injected in a bed of sand, fluidized by a gas mixture at 850°C, which reproduces the furnace flue gas composition. Evolution of gas composition is recorded versus time to set up the sulfation kinetic of various limestones. A four parameters equation, already proposed by Chang and Thodos, allows to relate rate of sulfation over the complete range of reaction directly with conversion instead of time.

At this stage, we have pointed out a correlation between limestone initial porosity and final sulfation capacity which allows to carry out a first selection.

Then, the kinetic equation, which is characteristic of each sorbent, has been used in a simplified model of fluidized bed to establish a classification of limestones by order of desulfurization capacity. Pilot tests with six different sorbents have then permitted to estimate the validity of our model. Results are satisfactory in dense fluidized bed but the model has to be improve for circulating fluidized bed. This study has also shown that granulometric distribution and friability of sorbent are factors of first importance in fluidized bed desulfurization.

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I La pollution atmosphérique par les centrales thermiques	
I.1. Les émissions polluantes possibles	5
I.1.1. Introduction	5
I.1.2. Les rejets en SO ₂	5
I.2. La chimie atmosphérique de l'oxydation de SO ₂	7
I.2.1. Réactions homogènes en phase gazeuse	7
I.2.2. Réactions en phase hétérogène	8
I.3. La législation antipollution	9
I.3.1. La loi du 2 août 1961	9
I.3.2. La loi du 19 juillet 1976	10
I.4. Les différents procédés de désulfuration	13
I.4.1. Désulfuration des gaz de combustion	13
a) les procédés par voie humide	
b) les procédés semi-humides ou par atomisation	
c) les procédés secs	
I.4.2. Désulfuration in situ	18
a) le lit fluidisé désulfurant dense	
b) le lit fluidisé désulfurant circulant	
c) l'injection dans le foyer avec absorption à sec	
d) l'injection dans le foyer avec humidification	
I.5. La combustion en lit fluidisé : du lit dense au lit circulant	20
I.5.1. Bref historique	20
I.5.2. Les caractéristiques du lit circulant	22
Chapitre II La fluidisation gaz-solide	
II.1. Introduction	25
II.2. Classification des poudres selon Geldart	25
II.3. Phénomène de fluidisation	26
II.4. Analyse bibliographique restreinte sur la vitesse minimale de fluidisation	28
II.5. Facteur de forme des particules et porosité de lit	31
II.6. Vitesse terminale de chute des particules	32

II.7.	Les modèles de lit fluidisé dense (représentation à une phase et à deux phases).....	35
-------	--	----

Chapitre III Les calcaires et leur sulfatation

III.1.	Introduction et définitions	41
III.2.	Nature géologique du calcaire.....	42
III.3.	La décarbonatation des calcaires.....	43
	III.3.1. Généralités	43
	III.3.2. Influence de la température, de la pression de CO ₂ et des impuretés	48
III.4.	Désulfuration lors de la combustion du charbon en lit fluidisé	50
	III.4.1. Le soufre dans le charbon.....	50
	III.4.2. La formation de trioxyde de soufre SO ₃	52
	III.4.3. La chimie de la sulfatation	54
	III.4.4. Caractéristiques des sulfates produits.....	60
	III.4.5. Importance de la méthode de caractérisation.....	62
	III.4.6. Revue bibliographique des principaux modèles de sulfatation	65

Chapitre IV Dispositif expérimental et protocoles

IV.1.	Description du dispositif expérimental.....	78
	IV.1.1. Le dispositif existant.....	78
	IV.1.2. Les modifications apportées.....	80
IV.2	Les matériaux utilisés.....	83
	IV.2.1. Les sables.....	83
	IV.2.2. Les calcaires	85
IV.3.	Préliminaires à l'étude	90
	IV.3.1. Equilibres SO ₂ /SO ₃	90
	IV.3.2. Equilibres SO ₃ /métaux	95
	IV.3.3. Les problèmes de défluidisation.....	98
IV.4.	Récupération et caractérisation des chaux produites.....	99
IV.5.	Protocoles.....	102
	IV.5.1. Déroulement d'un essai	105
	IV.5.2. Courbes d'analyse de gaz	106
IV.6.	Surveillance de la qualité de la fluidisation.....	107
IV.7.	Exploitation des courbes d'analyse de gaz	110
	IV.7.1. Quantité de CO ₂ dégagée.....	110
	IV.7.2. Quantité de SO ₃ capturée et vitesse de sulfatation	112
IV.8.	Essais de sulfatation avec la thermobalance de l'ISSEP	120

Chapitre V Résultats obtenus sur le petit lit fluidisé - discussion

V.1.	Le taux maximal de sulfatation	124
V.1.1.	L'influence de la granulométrie du calcaire	124
V.1.2.	L'influence de l'origine pétrographique du calcaire	127
V.1.3.	L'influence de la composition chimique du calcaire	128
V.1.4.	L'influence du diamètre moyen des pores.....	132
V.1.5.	L'influence de la surface spécifique	134
V.1.6.	L'influence du volume poreux.....	137
V.1.7.	Comparaison des taux de sulfatation obtenus en thermobalance et en lit fluidisé.....	139
V.1.8.	L'influence de la température	140
V.2.	La vitesse de sulfatation	143
V.2.1.	Introduction	143
V.2.2.	Allure de l'équation cinétique	144
V.2.3.	Présentation des résultats	148
V.2.4.	Etablissement des constantes générales α et γ	153
V.2.5.	Etablissement de n	158
V.2.6.	Etablissement de r_0	160
V.2.7.	Evaluation des paramètres de l'équation de Chang - Thodos	160
V.3.	Pouvoir désulfurant d'un calcaire.....	166
V.4.	Conclusion.....	172

Chapitre VI Critères de classement des calcaires en lit fluidisé

VI.1.	Le pilote.....	174
VI.1.1.	Description.....	174
VI.1.2.	Fonctionnement	176
VI.2.	Les charbons et calcaires utilisés	177
VI.2.1.	Les charbons	177
VI.2.2.	Les calcaires	178
VI.2.3.	Classement des calcaires.....	181
VI.3.	Les résultats obtenus sur le pilote de $0,3 \text{ m}^2$	183
VI.3.1.	Caractéristiques des essais	183
VI.3.2.	Calcul du taux de rétention de soufre.....	187
VI.3.3.	Calcul du rapport Ca/S	189
VI.3.4.	Les résultats des campagnes d'essais.....	190
VI.3.5.	Prédiction des taux de rétention.....	195
VI.4.	Conclusion.....	213

Conclusion générale

217

Annexes

222

Nomenclature	260
Bibliographie	265

INTRODUCTION GENERALE

De toutes les sources d'énergie disponibles, le pétrole est actuellement de loin celle qui est la plus largement utilisée. Sa nature liquide le rend en effet très facile à exploiter, à transporter et à valoriser. Cependant, les réserves prouvées de pétrole sont mal réparties sur la planète et la majorité d'entre-elles appartiennent à des pays considérés comme politiquement peu fiables par l'Occident. Qu'une guerre éclate entre deux pays du Moyen-Orient, et les cours du baril de pétrole s'enflamment ! Depuis les deux chocs pétroliers des années 70, les économies mondiales ont ainsi réellement pris conscience du danger qu'il y avait à dépendre en grande partie d'une seule source d'énergie.

Certains pays ont alors opté pour le nucléaire (en particulier la France) mais les déchets engendrés par ce genre de combustible posent de lourds problèmes de stockage et de sûreté. Actuellement, le gaz naturel connaît un réel essor et semble être la source d'énergie que désire promouvoir la CEE. Son transport et sa valorisation chimique ne vont pas cependant sans poser de problèmes. Le charbon reste également une source d'énergie incontournable, malgré une image vieillotte, ne serait-ce que du fait des réserves considérables qu'il représente (plus de 200 ans de consommation au niveau actuel), ou de sa répartition plus homogène que celle du pétrole sur le globe. Cependant, compte-tenu des contraintes législatives antipollution de plus en plus contraignantes, le charbon ne jouera un rôle important qu'à la condition de devenir une source d'énergie propre. Ce but peut être désormais atteint grâce aux procédés de combustion modernes comme les chaudières à lit fluidisé dense (depuis le début des années 60) et surtout les chaudières à lit fluidisé circulant (depuis le début des années 80). Ce genre de chaudière permet en effet de brûler proprement avec de très hauts rendements de combustion (typiquement 99 %) des charbons de médiocre qualité (à fort taux de cendres ou très soufrés par exemple) difficilement valorisables par ailleurs.

Ceci est en particulier dû aux transferts thermiques très importants dans ce genre de chaudière et à la possibilité d'utiliser de faibles températures de combustion (environ 850°C) ce qui permet d'empêcher la formation du NO thermique (dû à l'oxydation de l'azote de l'air) et de désulfurer les fumées in situ par introduction directe de calcaire dans le foyer de combustion (le soufre contenu dans le charbon étant en grande partie rejeté sous forme de SO₂). Le sulfate de calcium produit se trouve alors mélangé aux cendres de charbon et est évacué en même temps qu'elles. La production d'oxydes d'azote est également limitée par l'utilisation d'une combustion étagée ; dans la partie inférieure de la chaudière, le charbon est brûlé en déficit d'air afin de prévenir l'oxydation de l'azote contenu dans le charbon. L'injection d'air secondaire à un niveau

supérieur de la chaudière permet ensuite de brûler le monoxyde de carbone qui s'est formé dans la partie inférieure de la chaudière.

La fixation du soufre contenu dans le charbon par le calcaire engendre un volume de déchets solides important qui est encore actuellement difficile à valoriser. La minimisation de ce volume présente donc un intérêt certain. Cependant, on sait depuis de nombreuses années, qu'il est nécessaire d'introduire une quantité de calcaire supérieure à la quantité stoechiométrique pour obtenir un taux de désulfuration élevé des fumées et que, d'autre part, des calcaires de différentes provenances présentent des capacités désulfurantes très diverses.

Un des buts de cette étude est donc de mettre au point une méthodologie simple d'évaluation des calcaires en vue de la désulfuration en chaudière à lit fluidisé et de mettre une " banque " d'échantillons de calcaires représentatifs à la disposition des utilisateurs.

La réaction de sulfatation du calcaire dans une chaudière à lit fluidisé travaillant à pression atmosphérique peut être traitée en deux étapes. Dans un premier temps le calcaire se décarbonate pour donner de la chaux (CaO) puis réagit, dans un deuxième temps, avec SO₂ pour former en milieu oxydant CaSO₄. Le calcaire initial est peu réactif du fait de sa faible porosité et de sa faible surface réactive. Cependant, sa calcination engendre une chaux très poreuse, hautement réactive. Cette chaux, en se sulfatant, perd ensuite progressivement sa porosité et, en général, la réaction s'arrête par bouchage prématuré des entrées des pores par CaSO₄. La survenue plus ou moins rapide du bouchage des entrées de pores va dépendre en grande partie du diamètre de ces derniers, ce qui est fonction des conditions opératoires dans lesquelles ont été produites ces chaux mais aussi des caractéristiques du calcaire initial.

Les principaux objectifs de l'étude seront donc de déterminer s'il existe des critères permettant de sélectionner les meilleurs calcaires sans avoir à réaliser de longs et coûteux essais sur des chaudières industrielles et de déterminer la cinétique de sulfatation d'une quarantaine de calcaires à partir de tests menés sur un petit lit fluidisé dans le but de prédire leur performance en désulfuration.

Nous commencerons donc par faire le point sur les principales sources de pollution atmosphérique par le SO₂ en Europe, ainsi que sur la réglementation antipollution qui s'y rapporte. Nous verrons ensuite les principaux moyens qui existent pour désulfurer les fumées des installations de combustion (chapitre I).

Une étude bibliographique faisant le point sur les connaissances concernant la décarbonatation et la sulfatation des calcaires sera ensuite présentée au chapitre III.

Les caractéristiques chimiques et texturales (à partir d'analyses au porosimètre à mercure et de surface B.E.T.) de la quarantaine de calcaires étudiés seront présentées au chapitre IV. On trouvera également dans ce chapitre la caractérisation texturale de plusieurs calcaires calcinés (ou chaux), la présentation du petit lit fluidisé utilisé pour sulfater les calcaires ainsi que les protocoles expérimentaux. La présentation de l'ensemble des résultats et de leur discussion fera l'objet du chapitre V. La cinétique de sulfatation des calcaires sera en particulier mise en équation sous la forme d'une relation à 4 paramètres permettant une description précise de la vitesse de réaction sur tout le domaine réactionnel. Une tentative de prédiction des performances désulfurantes des calcaires à partir des caractéristiques texturales initiales sera également effectuée.

Au chapitre VI, un modèle simplifié de réacteur à lit fluidisé atmosphérique, utilisant les caractéristiques cinétiques des calcaires déterminées au chapitre V, est présenté afin d'estimer la capacité désulfurante des calcaires étudiés. Une comparaison avec des essais effectués en lit dense et en lit circulant sur un pilote industriel de 1 MWth avec des charbons et des schlamms de Freyming (Lorraine) et six calcaires différents est également faite pour estimer la validité du modèle proposé.

CHAPITRE I - LA POLLUTION ATMOSPHERIQUE PAR LES CENTRALES THERMIQUES

I.1. - LES EMISSIONS POLLUANTES POSSIBLES [1]

I.1.1. - Introduction

La combustion des énergies fossiles engendre des émissions de gaz polluants qui ont un effet néfaste sur la santé humaine et un impact négatif sur l'environnement. Ainsi :

- le SO_2 et les NO_x sont la cause des pluies acides qui entraînent l'acidification des lacs et la destruction des forêts,
- le CO , CO_2 , CH_4 et N_2O absorbent l'infrarouge favorisant ainsi l'effet de serre,
- le N_2O en réagissant avec l'oxygène atomique produit NO , principal destructeur de l'ozone stratosphérique (60 à 70 %),
- les NO_x et les composés organiques volatils (COV) sont impliqués dans les processus photochimiques troposphériques qui mènent à la formation d'ozone et de composés organiques oxygénés, composés plus ou moins irritants et agressifs pour la faune et la flore.

La plupart de ces gaz font l'objet d'une surveillance de la part d'organisations afin d'évaluer les rejets dans les différentes parties du monde.

I.1.2. - Les rejets en SO_2

Au cours du $\text{XX}^{\text{ème}}$ siècle, les rejets de dioxyde de soufre dans l'atmosphère ont connu une expansion considérable du fait de l'essor de l'industrie, du trafic urbain, des centrales électriques non nucléaires et du chauffage domestique. En particulier, les centrales électriques non nucléaires constituent la principale source de pollution atmosphérique et depuis le début des années 70 la plupart des pays occidentaux ont effectué de gros efforts pour réduire leurs émissions. Depuis 1990, ce mouvement a gagné les pays de l'Europe de l'Est qui restaient jusqu'à cette date parmi les plus gros pollueurs de la planète.

Les émissions de SO₂ des pays européens rejetant plus d'un million de tonnes de SO₂ par an sont récapitulées en tableau 1.1.1. et en figure 1.1.1. pour la période 1980-1993 d'après le Meteorological Synthesizing Centre West of EMEP [2].

	1980	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	% d'écart 1980-1993
Milliers de tonnes											
R.F.A.	3166	2369	2230	1907	1218	939	878	4430	3896	3896	-48
R.D.A.	4320	5385	5406	5434	5255	5250	4755	3850	3850	3850	0
Ukraine	3850	3463	3393	3264	3211	3073	3850	3850	3850	3850	0
Russie	7161	6191	5707	5622	5145	4677	4460	4392	3839	3456	-52
Royaume-Uni	4909	3735	3907	3907	3832	3732	3760	3571	3501	3194	-35
Pologne	4100	4300	4200	4200	4180	3910	3210	2996	2830	2725	-34
Espagne	3319	2190	1961	1903	1587	1950	2316	2316	2316	2316	-30
Italie	3800	2244	2257	2274	2216	2001	2251	2251	2251	2251	-41
Bulgarie	2050	2314	2367	2420	2228	2180	2020	1667	1120	1422	-31
Tchéquie	2257	2277	2177	2164	2066	1998	1876	1776	1538	1419	-37
France	3338	1470	1342	1290	1226	1334	1298	1378	1238	1136	-66

Tableau 1.1.1. Principaux pays européens émetteurs de SO₂.

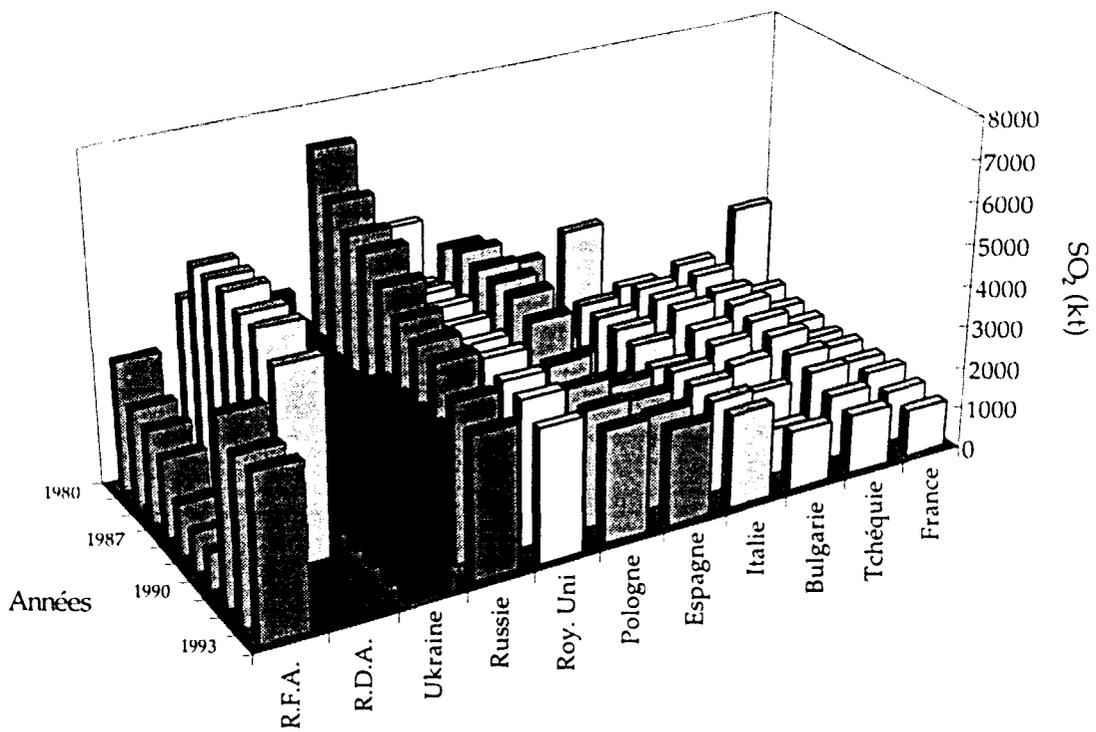


Figure 1.1.1. Principaux pays européens émetteurs de SO₂.

Les principaux pollueurs en Europe sont l'Allemagne, l'Ukraine, la Russie et le Royaume-Uni qui rejettent tous plus de trois millions de tonnes de SO₂ par an. Cependant, depuis 1980, quasiment tous les pays européens ont fortement réduit leurs émissions en SO₂, la diminution la plus importante étant le fait de la France (- 66 %).

L'importance relative des différentes sources d'émissions de SO₂ en France est représentée sur la figure 1.1.2. pour l'année 1990.

On peut constater que 99,8 % des émissions SO₂ de sont dues aux activités anthropiques.

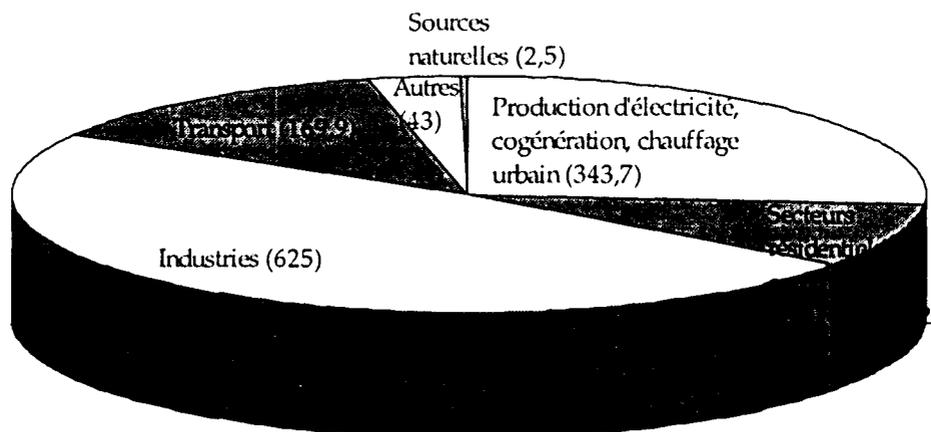


Figure 1.1.2. Les sources d'émissions de SO₂ en France en 1990 (en kt).

I.2. - LA CHIMIE ATMOSPHERIQUE DE L'OXYDATION DE SO₂ [3]

L'acidité des pluies provient essentiellement des oxydes de soufre [4] (65 %) qui sont à l'origine de la formation d'acide sulfurique. En effet, le dioxyde de soufre n'est pas chimiquement inerte et en réagissant avec les radicaux libres générés dans la troposphère, il subit une oxydation conduisant en présence d'eau, à la formation d'acide sulfurique.

Le dioxyde de soufre étant peu sensible aux radiations solaires, malgré une absorption considérable dans le proche UV, l'oxydation de SO₂ en SO₃ se fait par l'intermédiaire de radicaux libres selon deux voies; l'une en phase homogène et l'autre en phase hétérogène.

I.2.1 - Réactions homogènes en phase gazeuse [3]

En absence de catalyseur, la vitesse de transformation de SO₂ en SO₃ est négligeable, de même que la photooxydation. La réaction se fait alors par l'intermédiaire du radical OH :



qui serait suivit par :



La réaction (I.2) est l'étape limitante. HO₂ en réagissant avec NO peut régénérer le radical OH ou former H₂O₂ qui est l'un des agents d'oxydation du SO₂ en phase liquide.



I.2.2 - Réactions en phase hétérogène [3]

L'oxydation du SO₂ se fait en phase absorbée (aérosols, nuages, brouillard) par l'intermédiaire de l'ion HSO₃⁻, les principales espèces oxydantes étant le peroxyde d'hydrogène et l'ozone. Les mécanismes habituellement acceptés sont les suivants :

- espèce oxydante H₂O₂



- espèce oxydante O₃



La vitesse de réaction de HSO₃⁻ avec l'ozone augmente de manière importante avec le pH. Pour les valeurs de pH supérieures à 5,5, cette réaction devient prépondérante par rapport à celle de H₂O₂.

Le produit final de l'oxydation de SO₂ est un aérosol acide qui peut prendre la forme d'un brouillard relativement dense par temps humide.

I.3. - LA LEGISLATION ANTIPOLLUTION

La réglementation environnementale concernant les installations de combustion, très simple il y a quelques décennies, s'est compliquée depuis la loi du 19 juillet 1976. Elle n'a de plus cessé d'évoluer avec l'application des directives européennes. Le texte qui suit est extrait du numéro 140 d'Energie plus [5] et résume la réglementation environnementale des installations de combustion.

« En matière de limitation ou de réduction des émissions atmosphériques polluantes issues des installations fixes de combustion, la réglementation française s'articule autour de deux lois, celle du 2 août 1961 (sur la pollution atmosphérique et les odeurs) et celle du 19 juillet 1976 (sur les installations classées pour la protection de l'environnement). Chacune d'elles a donné lieu à une série de décrets, d'arrêtés et de circulaires d'application, dont certains sont actuellement en cours de révision.

I.3.1 - Loi du 2 août 1961

Elle vise notamment les immeubles et les établissements industriels, commerciaux, artisanaux ou agricoles et précise les dispositions générales qui pourront être prises afin d'interdire ou de réglementer les émissions à l'atmosphère. Ces dispositions concernent trois domaines : la qualité de l'air, l'équipement et l'exploitation des chaudières, la taxe parafiscale sur la pollution atmosphérique.

. La qualité de l'air

Le décret du 13 mai 1974 modifié par le décret du 25 octobre 1991 correspond à la transcription en droit français de la directive européenne sur la qualité de l'air. Il rend possible la création de zones de protection spéciale (ZPS) et l'institution de procédures d'alerte à la pollution atmosphérique portant sur les sources fixes ou mobiles. Il existe six ZPS en France : Lille-Roubaix-Tourcoing ; Lyon-Villeurbanne ; Paris ; départements limitrophes de Paris ; Marseille ; Strasbourg. Les arrêtés de création précisent les conditions auxquelles doivent satisfaire les sources fixes en ce qui concerne les caractéristiques, l'usage et l'entretien des appareils et dispositifs de combustion et l'emploi des combustibles.

Plusieurs de ces arrêtés sont en cours de révision. Les nouveaux textes devraient prévoir des dispositions plus strictes sur les rejets et couvrir un nombre plus important de polluants.

. Exploitation des chaudières

L'arrêté interministériel du 20 juin 1975 définit les équipements et les règles d'exploitation des chaudières dont la puissance dépasse 87 kW, en vue de réduire la pollution atmosphérique et d'économiser l'énergie. Il fixe la liste des appareils de réglage des feux et de contrôle selon la puissance des générateurs, définit les caractéristiques des cheminées et réglemente les émissions particulières, exprimées en indice de noircissement (Bacharach) ou en indice pondéral (g/kWh).

Notons que les grandes installations de combustion (plus de 50 MW), nouvelles ou par extension, sont réglementées par l'arrêté du 27 juin 1990 (voir plus loin).

. Taxe parafiscale

Instituée par le décret de l'arrêté du 7 juin 1985, puis reconduite par le décret et l'arrêté du 11 mai 1990 pour 5 ans, la taxe parafiscale sur la pollution atmosphérique constitue une mesure d'incitation économique qui vient compléter et faciliter l'action réglementaire.

Cette taxe est versée par les installations de combustion de puissance supérieure à 20 MW ou incinérant plus de 3 t/h d'ordures ménagères ou rejetant plus de 150 t/an de composés soufrés, azotés ou d'acide chlorhydrique. Jusqu'au 31 décembre 1994, le taux de cette taxe était de 150 F/t de polluant rejeté (SO₂, NO_x, HCl), les poussières et les composés organiques volatils étant affectés d'un taux nul.

Le produit de cette taxe, qui est actuellement versée par 1500 établissements environ, est géré par l'Ademe pour soutenir le développement de technologies nouvelles et pour aider l'investissement en équipements de dépollution.

I.3.2 - Loi du 19 juillet 1976

Elle vise, entre autres, les établissements industriels qui peuvent présenter des dangers ou inconvénients pour la commodité du voisinage, la santé, la sécurité, la salubrité publique et l'environnement. Elle soumet à déclaration ou à autorisation certaines catégories d'installations

répertoriées dans la nomenclature dite « des installations classées », organise leur inspection et prévoit des sanctions éventuelles.

. La nomenclature des installations classées

Les installations soumises à déclaration ($4 \text{ MW} < P < 20 \text{ MW}$ pour les gaz et le fuel domestique ; $4 \text{ MW} < P < 10 \text{ MW}$ pour combustible à teneur en soufre $< 4 \%$) doivent respecter les prescriptions générales de l'arrêté-type. Les installations soumises à autorisation (puissance supérieure ou combustible contenant plus de 4% de soufre) doivent respecter les prescriptions particulières fixées par l'arrêté préfectoral d'autorisation.

. Les grandes installations de combustion

L'arrêté du 27 juin 1990 transcrit en droit français la directive européenne 88/609 CEE sur les grandes installations de combustion (GIC), c'est-à-dire celles dont la puissance est supérieure ou égale à 50 MW . Il concerne les installations neuves ou celles faisant l'objet d'une extension et atteignant le seuil de puissance. Par installation, il faut ici comprendre chaufferie, celle-ci pouvant comporter plusieurs chaudières de puissance inférieure à 50 MW chacune. L'arrêté fixe des limites d'émission pour les oxydes de soufre (SO_2), les oxydes d'azote ($\text{NO} + \text{NO}_2$, dénommés NO_x) et les poussières en fonction de la puissance thermique et du combustible utilisé. La directive GIC est elle aussi en cours de révision à l'échelon européen et a déjà fait l'objet d'un projet début 1996 (voir tableau 1.3.1). Les limites de rejet seront de toute évidence plus sévères, mais le principe est qu'elles seront définies en s'appuyant sur les « meilleures technologies disponibles » (MTD, en anglais BAT).

. L'arrêté intégré

L'arrêté du 1^{er} mars 1993, dit arrêté « intégré » ou encore arrêté « Barthélémy », concerne les installations de combustion soumises à autorisation. Il regroupe des dispositions générales plus ou moins anciennes disséminées dans une multitude de textes antérieures et des dispositions nouvelles et spécifiques. Il fixe des valeurs limites de rejets dans l'air et dans l'eau pour un très grand nombre de polluants qui, jusqu'alors, n'étaient réglementés que par certains textes spécifiques ou ne l'étaient pas du tout. Dans le domaine de l'air, certaines de ces valeurs s'inspirent de la réglementation allemande.

En résumé, si la puissance de l'installation est comprise entre 87 kW et 1 MW, seuls les rejets de poussières sont réglementés (arrêté du 20 juin 1975). Si la puissance est comprise entre 1 et 20 MW, l'installation sera prochainement soumise à déclaration et devra respecter les limites de rejets fixées dans l'arrêté-type (hors ZPS, où des contraintes plus sévères peuvent être imposées). Si la puissance est supérieure ou égale à 20 MW, l'installation devra respecter les limites de rejets fixées dans l'arrêté préfectoral d'autorisation. Au-delà de 50 MW, ces limites ne pourront pas être inférieures à celles prescrites par l'arrêté du 27 juin 1990 (GIC) [6]. Ajoutons que les centrales thermiques pour la production d'électricité sont soumises désormais à la circulaire du 12 janvier 1993. ».

Le premier jet du projet de refonte de la directive européenne sur les grandes installations de combustion (intégré du 27 juin 1990) est sorti début 1996 fixant de nouvelles limites d'émission beaucoup plus contraignantes que les anciennes. Cette directive devrait concerner les installations neuves dont les permis de construire ou d'exploiter aura été accordé à partir du 1^{er} janvier 1999.

Le tableau 1.3.1. donne les limites d'émission proposées pour les combustibles solides [7] (entre parenthèse et en italique sont indiquées les limites actuelles). De telles limites d'émission imposeront la désulfuration des fumées même avec un charbon à basse teneur en soufre, abaissant la compétitivité de cette source d'énergie.

Polluant	>300 MWth	300-100 MWth	100-50MWth
SO ₂	200 <i>(1200 à 400)</i>	Linéaire de 200 à 600 <i>(1200 à 2000)</i>	600 <i>(2000)</i>
NO _x	200 <i>(650)</i>	400 <i>(650)</i>	400 <i>(650)</i>
Poussières	30 <i>(50)</i>	30 <i>(50)</i>	30 <i>(50)</i>

Tableau 1.3.1. Projets de limites d'émissions pour les GIC neuves (combustibles solides [en mg/Nm³ à 6% d'O₂])

Le projet prévoit aussi d'imposer des rendements énergétiques minima et prévoit également que la température de l'eau de refroidissement ne doit pas s'élever de plus de 3°C entre sa captation et son rejet.

L'ensemble de ces mesures fait dire aux professionnels du milieu que Bruxelles cherche à imposer le gaz naturel dans toutes les chaufferies de puissance supérieure à 50 MW.

Signalons enfin que l'arrêté intégré a été annulé fin octobre 1996 par le conseil d'état pour vice de forme ce qui place actuellement les entreprises et la France dans un vide juridique aux conséquences encore floues [112].

I.4. - LES DIFFERENTS PROCÉDES DE DESULFURATION

Il existe trois façons de réduire les émissions de SO_2 produites dans les installations de combustion :

- élimination de SO_2 contenu dans les gaz de combustion,
- captation de SO_2 , in situ, dans l'installation de combustion elle-même,
- réduction des teneurs en soufre des combustibles.

Le troisième point ne sera pas abordé ici. La technique qui nous intéresse directement dans cette étude est la captation de SO_2 , in situ, en foyer à lit fluidisé. Néanmoins nous passerons en revue les principales méthodes de désulfuration qu'elles soient réalisées in situ ou qu'elles soient appliquées aux gaz de combustion.

I.4.1. - Désulfuration des gaz de combustion [8]

a) Les procédés par voie humide

Nous n'aborderons ici que les procédés non régénératifs avec traitement à la chaux ou au calcaire et dont le sous produit est le gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Après refroidissement, le gaz à traiter entre dans un laveur, où le SO_2 est neutralisé par de la chaux éteinte ou du calcaire micronisé (figure 1.4.1). Cette technique, très classique, permet d'obtenir les rendements de désulfuration les plus élevés, 90 à 95 %, voire plus, avec des rapports Ca/S de l'ordre de 1,1. Le gypse produit, s'il répond à certains critères de pureté, est un produit valorisable dans l'industrie du plâtre notamment. Il faut noter que ces procédés imposent souvent un réchauffage des fumées avant leur rejet à la cheminée, de façon à ramener leur température au-dessus de celle du point de rosée. Le procédé peut être amélioré en utilisant un deuxième réacteur et en neutralisant le SO_2 restant par une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH).

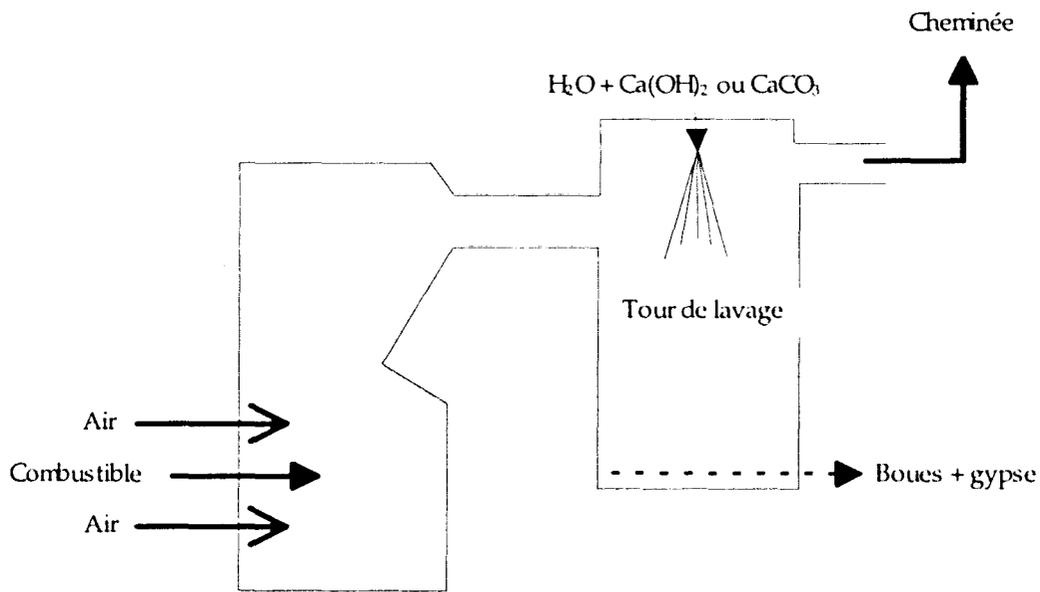


Figure 1.4.1. Désulfuration par lavage.

b) Les procédés semi-humides ou par atomisation

Ces procédés visent à supprimer l'étape de séparation des effluents de lavage que l'on rencontre dans les procédés humides. L'idée des procédés semi-humides est de pulvériser une suspension de chaux éteinte ou de calcaire dans les gaz de manière à assurer simultanément la réaction de neutralisation et l'évaporation de l'eau (figure 1.4.2).

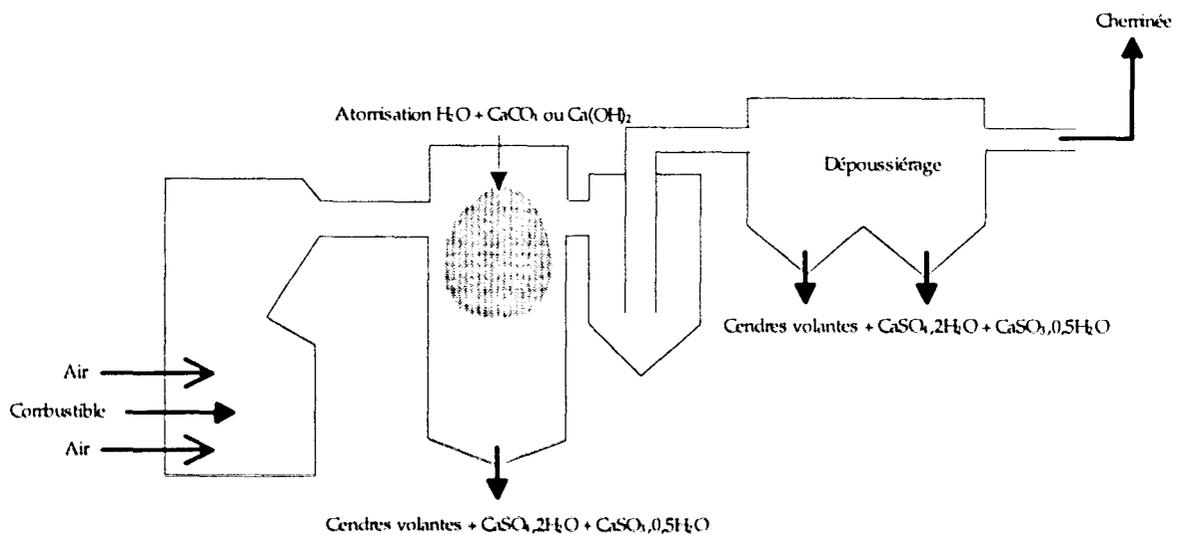


Figure 1.4.2. Désulfuration par atomisation.

Pour les charbons à haute teneur en soufre, les taux de désulfuration sont limités puisqu'on ne peut augmenter la densité de la suspension au-delà d'une certaine limite.

Les résidus sont peu valorisables (mélange de sulfite et de sulfate de calcium) et doivent être mis en dépôt.

Ces procédés, opérant à des températures légèrement supérieures au point de rosée, ne nécessitent pas en principe de réchauffage des fumées avant leur rejet.

Le rendement de désulfuration du procédé est de l'ordre de 90 % pour un rapport Ca/S de 1,5.

c) Les procédés secs

1) SO_2 peut être absorbé à sec à l'aide de réactifs puissants tels que la chaux ou certains carbonates. Comme la réaction solide-gaz a une efficacité relativement limitée, il est nécessaire d'augmenter le temps de contact entre les gaz et le solide. La réaction peut se faire à sec dans un réacteur (figure 1.4.3) ou sur le média poreux du système de dépoussiérage (figure 1.4.4). Un des inconvénients du procédé réside dans le fait que les résidus ne sont pas valorisables en l'état et doivent être stockés. En outre, pour obtenir les mêmes résultats que dans les procédés précédents, les quantités de chaux sont plus importantes occasionnant une augmentation non négligeable de la quantité de déchets solides à mettre en dépôt.

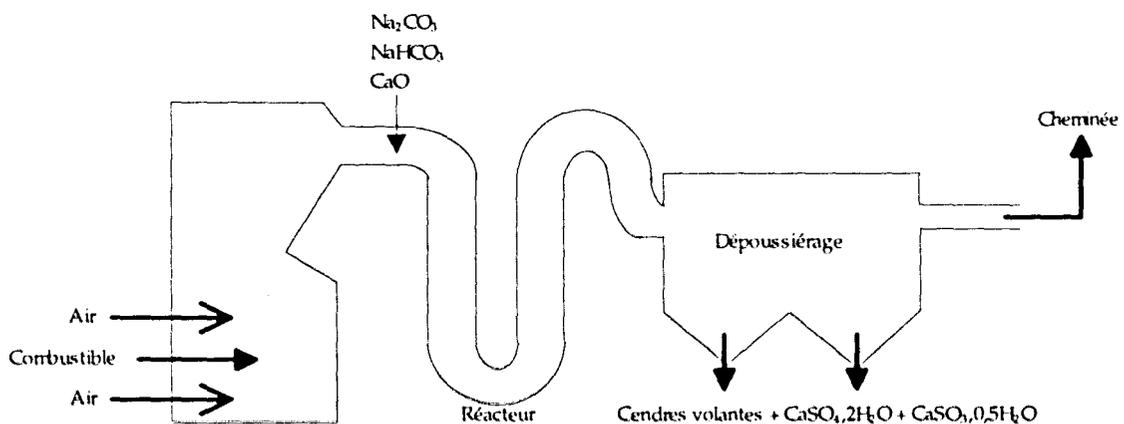


Figure 1.4.3. Désulfuration par absorption à sec dans un réacteur.

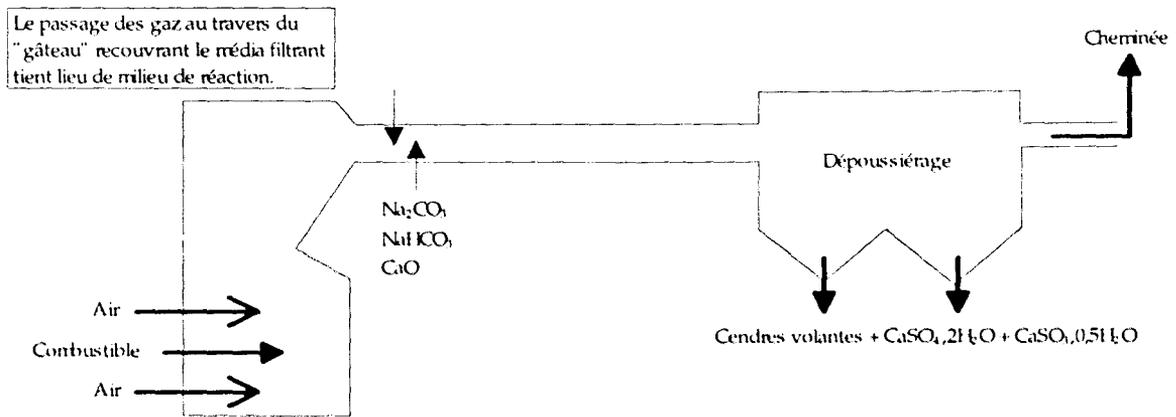


Figure 1.4.4. Désulfuration par absorption à sec sur filtre.

2) Les procédés par irradiation par faisceaux d'électrons (figure 1.4.5). Le procédé par faisceaux d'électrons est basé sur la conversion des molécules NO_x et SO_2 en présence d'eau en leurs acides correspondants par irradiation au moyen d'électrons. Ces acides sont transformés en leurs sels respectifs par un agent neutralisant. Les sels sont ensuite retirés du flux gazeux par des méthodes appropriées de séparation solide-gaz. La majorité des réactions a lieu en phase gazeuse et conduit à la production d'un résidu solide, ce qui signifie que le procédé ne fabrique pas d'eaux résiduaires. De plus, les produits de la réaction (mélange de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ et de NH_4NO_3) sont des agents fertilisants valorisables sous cette forme.

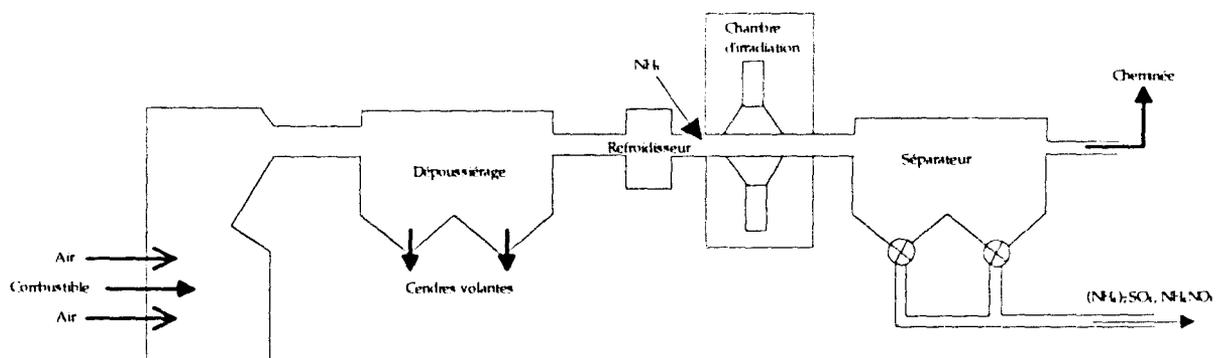


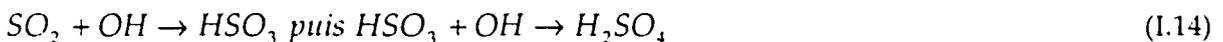
Figure 1.4.5. Désulfuration par ionisation.

Le schéma simplifié des réactions qui ont lieu dans la zone d'irradiation est le suivant [9] :

a) Formation de radicaux libres. La collision des électrons hautement énergétiques avec les molécules d'azote, d'oxygène et d'eau contenues dans les fumées génère des radicaux libres :



b) Réactions d'oxydation de NO_x et SO_2 . Ces composés sont oxydés et respectivement convertis en acides nitrique et sulfurique par les radicaux libres générés par l'irradiation de l'eau vapeur contenue dans les fumées :



c) Réactions de neutralisation. Les acides formés sont neutralisés par un agent alcalin, généralement l'ammoniac, pour former un solide qui sera extrait du réacteur :



La formation des radicaux libres étant quasi instantanée, c'est la phase de neutralisation qui détermine la vitesse de réaction. Les particules du produit final sont formées sur la distance séparant la chambre d'irradiation du dispositif de filtration des solides. Il y a donc risque de dépôt et de colmatage des conduites entre les deux appareils.

Le chlore éventuellement présent dans les fumées sera transformé en HCl qui sera également neutralisé par l'agent alcalin.

Il faut cependant signaler que si l'enlèvement des NO_x est uniquement un phénomène radiatif, SO_2 est oxydé à la fois dans des réactions radio-chimiques indiquées ci-dessus et des réactions thermiques avec la participation de l'oxygène et de l'ammoniac. Ces réactions thermiques sont responsables de plus de 70 % de l'enlèvement de SO_2 .

Les réactions radio-chimiques indiquées ci-dessus ne sont que quelques unes des nombreuses réactions se développant dans la zone d'irradiation. Parmi celles-ci, il faut signaler les suivantes :



On a donc une certaine formation de N_2O , composé stable, inerte dans la basse atmosphère mais contribue au niveau de la stratosphère à la réduction de la concentration en ozone.

I.4.2. - Désulfuration in situ

Les procédés de désulfuration in situ nous intéressent en premier lieu dans cette étude, en particulier, ceux qui se déroulent en lit fluidisé.

a) Le lit fluidisé désulfurant dense (figure 1.4.6)

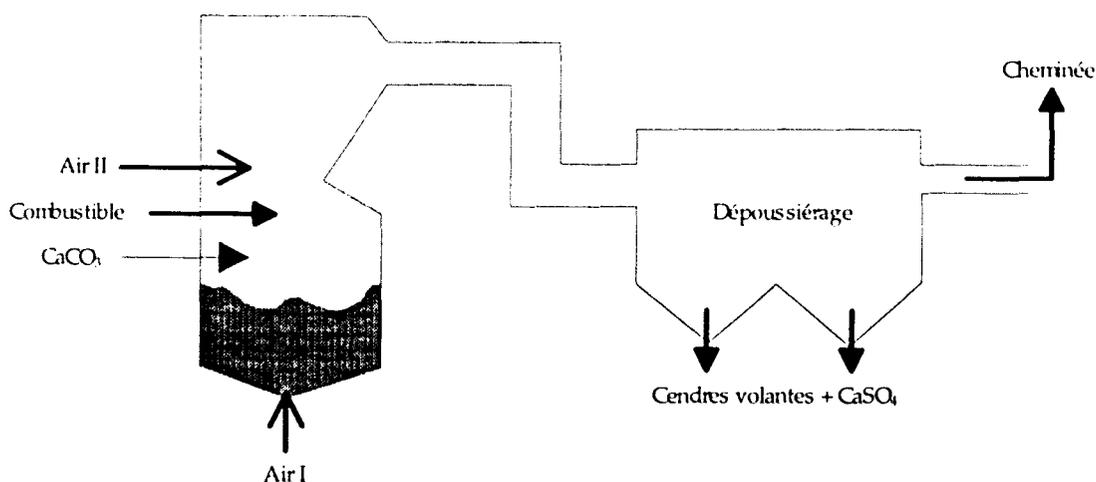


Figure 1.4.6. Lit fluidisé désulfurant dense.

Cette technique de combustion est adaptée aux puissances inférieures à 100 MWth. Le SO_2 est absorbé, dès sa formation par un matériau alcalin mis en état de fluidisation dans le bas de la chaudière. L'échange de chaleur avec le fluide se fait au sein du lit fluidisé d'une part et dans les gaz de combustion d'autre part. Le lit fluidisé est maintenu à une température relativement basse (850°C environ) de façon à favoriser la réaction d'absorption de SO_2 . Les foyers à lits fluidisés produisent moins de NO_x que les foyers classiques. Le réactif est le plus souvent du

calcaire. Le rendement de désulfuration est de l'ordre de 60 à 70 % pour un rapport Ca/S de 2,5. L'efficacité de la désulfuration peut être augmentée en recyclant une partie des matériaux du lit.

b) Le lit fluidisé désulfurant circulant (figure 1.4.7)

Ces lits qui occupent tout le volume de la chaudière, fonctionnent à des vitesses de fluidisation supérieures à 4 m/s. Ces chaudières sont adaptées aux charbons très soufrés et aux combustibles difficiles à brûler et sont conçus pour les fortes puissances (> à 50 MWth). L'efficacité de désulfuration est de l'ordre de 85 % pour un rapport Ca/S de 1,5.

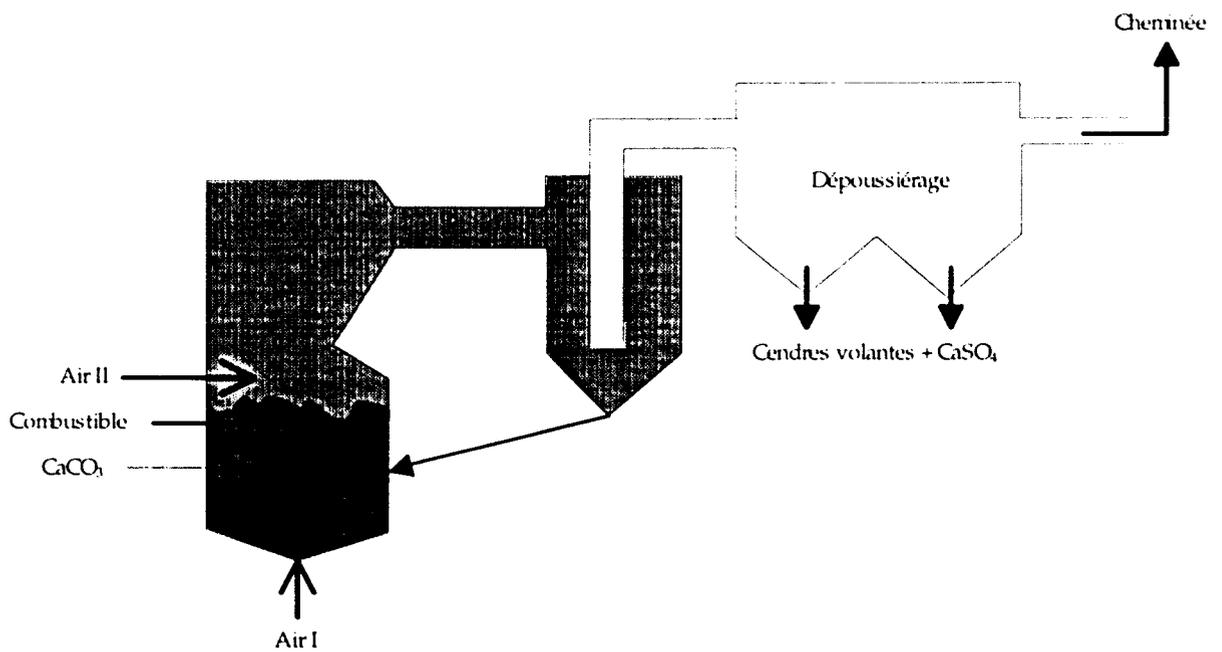


Figure 1.4.7. Lit fluidisé désulfurant circulant.

c) L'injection dans le foyer avec absorption à sec (chaudière à charbon pulvérisé) (figure 1.4.8)

L'agent désulfurant est injecté directement dans la chaudière en même temps que le charbon. L'efficacité de désulfuration par cette méthode est faible de l'ordre de 40 % avec un calcaire pour un rapport Ca/S de 2.

d) L'injection dans le foyer avec humidification

La technique précédente peut être améliorée en injectant de l'eau dans les gaz de combustion et en humidifiant les particules solides ce qui a pour effet d'augmenter l'absorption de SO_2

(procédé Lifac de Tampella). Avec un rapport de Ca/S de 3, l'élimination de SO_2 peut atteindre 90 % (avec du calcaire).

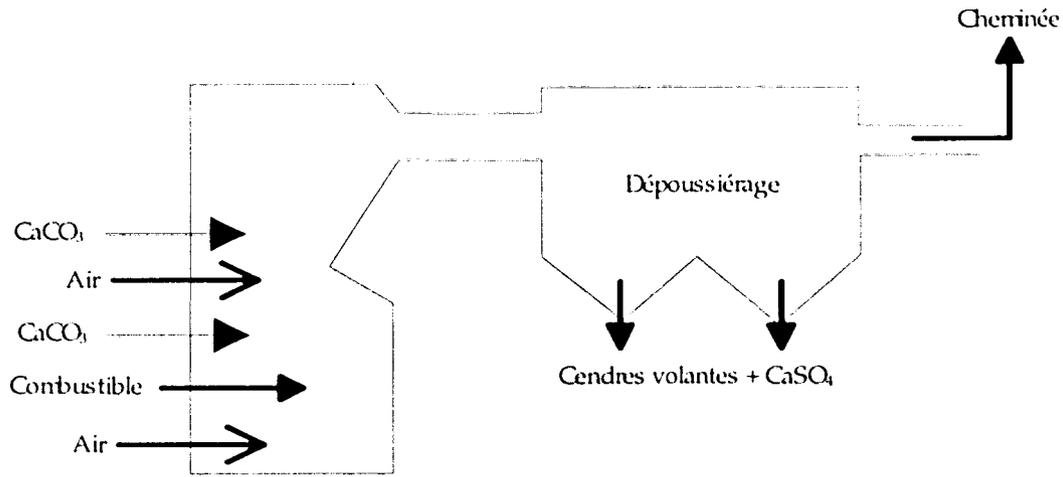


Figure 1.4.8. Désulfuration par injection dans le foyer.

I.5. - LA COMBUSTION EN LIT FLUIDISE : DU LIT DENSE AU LIT CIRCULANT

I.5.1. - Bref historique [10]

On considère généralement que l'histoire des lits fluidisés commence en Allemagne au début des années 1920 avec l'invention du gazogène Winkler. Fritz Winkler découvre en effet, à cette époque, une technique permettant d'obtenir un gaz de synthèse à partir de déchets de charbon mis en suspension dans une colonne. Le système est breveté en 1928 aux USA mais, à cette époque, le terme de « fluidisation » n'est pas encore employé. Ce terme est utilisé pour la première fois en 1929 par Odell (USA) qui dépose un brevet concernant le craquage catalytique en lit fluidisé après de multiples péripéties. Plusieurs ingénieurs ont ensuite l'idée de brûler du charbon en lit fluidisé mais aucune réalisation pratique n'est réellement mise en oeuvre. L'histoire de la combustion en lit fluidisé débute en fait en Angleterre, en 1961, au Marchwood Laboratories de Central Electricity Generating Board (CEGB) avec Douglas Elliot qui développe une chaudière à lit fluidisé réellement opérationnelle.

Indépendamment de Douglas Elliott, Steve Wright travaillant pour le British Coal Utilization Research Association (BCURA), en 1963, développe une chaudière à lit fluidisé pour des applications industrielles. CEGB et BCURA ont cependant des points de vue différents sur la

combustion en lit fluidisé ; ainsi, le premier recommande l'emploi de fines particules de charbon afin de minimiser les surfaces d'échange des chaudières et les problèmes de transport du charbon tandis que le second recommande l'usage de charbon grossièrement broyé afin de minimiser les coûts de construction des chaudières.

Durant les années 60, les USA s'inspirent des travaux anglais du CEGB et du BCURA pour développer leurs propres lits fluidisés bouillonnants.

Au début des années 80, se développe le concept de chaudière à lit fluidisé circulant (LFC) qui offre l'avantage non seulement de brûler des combustibles pauvres comme le fait le lit fluidisé dense classique mais abaisse également très sensiblement les émissions de polluants gazeux sans adjonction d'équipements spéciaux [11]. Ce type de chaudière est donc particulièrement adapté à la combustion des charbons très soufrés, difficilement utilisables avec d'autres technologies étant données les nouvelles directives en matière d'émissions de SO₂. Il faut cependant noter que la technique du lit circulant était employée depuis fort longtemps en génie chimique (industrie pétrochimique en particulier).

La première chaudière à lit circulant française naît en 1987 à Gardanne (Bouches du Rhône) sous licence finlandaise Ahlström et est d'une puissance de 93 MWth (procédé Pyroflow). Cette centrale a été construite pour Aluminium Pechiney. Puis, en 1990, à Carling (Lorraine) à la Centrale Emile Huchet, une chaudière à lit fluidisé de 125 MWe (~ 320 MWth) est mise en service en remplacement d'une tranche de même puissance arrivée en fin de carrière. Cette centrale est alimentée par un combustible pauvre : des schlamms (fins résidus de lavage du charbon). A l'époque, cela en fait la chaudière à lit fluidisé la plus puissante d'Europe. La dernière réalisation en date est, à ce jour, la chaudière de Gardanne d'une puissance de 250 MWe qui se trouve en phase d'essai depuis 1996. Cette unité constitue le groupe à combustion LFC le plus puissant actuellement en service dans le monde. Ces deux dernières chaudières ont été construites par Stein Industrie sous licence Lurgi [12]. La prochaine étape envisagée est la construction d'une unité de 600 MWe [13].

Il n'y a plus aucun projet en France de construction de lit fluidisé dense (ou bouillonnant) compte tenu des inconvénients qu'il présente : faible aptitude à l'extrapolation aux grandes puissances, rendements de combustion faibles par rapport au LFC. L'avenir de la chaudière à lit fluidisé passe donc par le lit circulant ou par le lit sous pression (dont on n'évoquera, ici, que le nom).

I.5.2. - Les caractéristiques du lit circulant (voir figure 1.4.9.)

Les chaudières à lit fluidisé circulant regroupent un certain nombre d'avantages des chaudières à lit fluidisé dense et des chaudières à charbon pulvérisé.

Le combustible et l'agent de désulfuration sont ainsi injectés dans le foyer de combustion avec une granulométrie correspondant à un charbon grossièrement broyé. Le combustible est maintenu en suspension dans le foyer par un courant d'air primaire injecté sous une grille de distribution ; les particules brûlent en suspension et les poussières totalement ou incomplètement brûlées quittent le foyer à la partie supérieure pour être récupérées dans un cyclone. La vitesse ascensionnelle du gaz est de l'ordre de 6 m/s dans la partie haute, après injection de l'air secondaire.

A la base du cyclone, les solides maintenus en fluidisation, sont réinjectés dans le foyer, en partie directement, en partie en traversant un lit fluidisé dense sans combustion (procédé Lurgi) où ils transmettent leur énergie thermique à un échangeur auxiliaire. Les solides sont donc recyclés en permanence (circulation pouvant atteindre 10 à 30 fois le débit de charbon suivant la charge de la chaudière), ce qui permet une excellente combustion (rendement de combustion de l'ordre de 99 %) à une température choisie et maintenue constante, ainsi qu'une excellente utilisation de l'agent désulfurant.

Les gaz partiellement dépoussiérés sortant du cyclone passent dans un carneau où sont installés les échangeurs de chaleur (surchauffeur - économiseur) avant d'être filtrés par des dépoussiéreurs à manches ou des dépoussiéreurs électrostatiques.

Les cendres captées sous le dépoussiéreur sont évacuées directement ou partiellement recyclées vers le foyer. Une partie des cendres est extraite du foyer après refroidissement.

La transmission de chaleur a lieu :

- par rayonnement et convection des gaz et des solides sur les écrans d'eau installés dans le foyer,
- par échange avec les faisceaux installés dans le lit fluidisé extérieur à faible vitesse et sans combustion où le transfert des solides se fait par déversement,
- par convection dans les appareils situés dans le carneau, entre cyclone et dépoussiéreur.

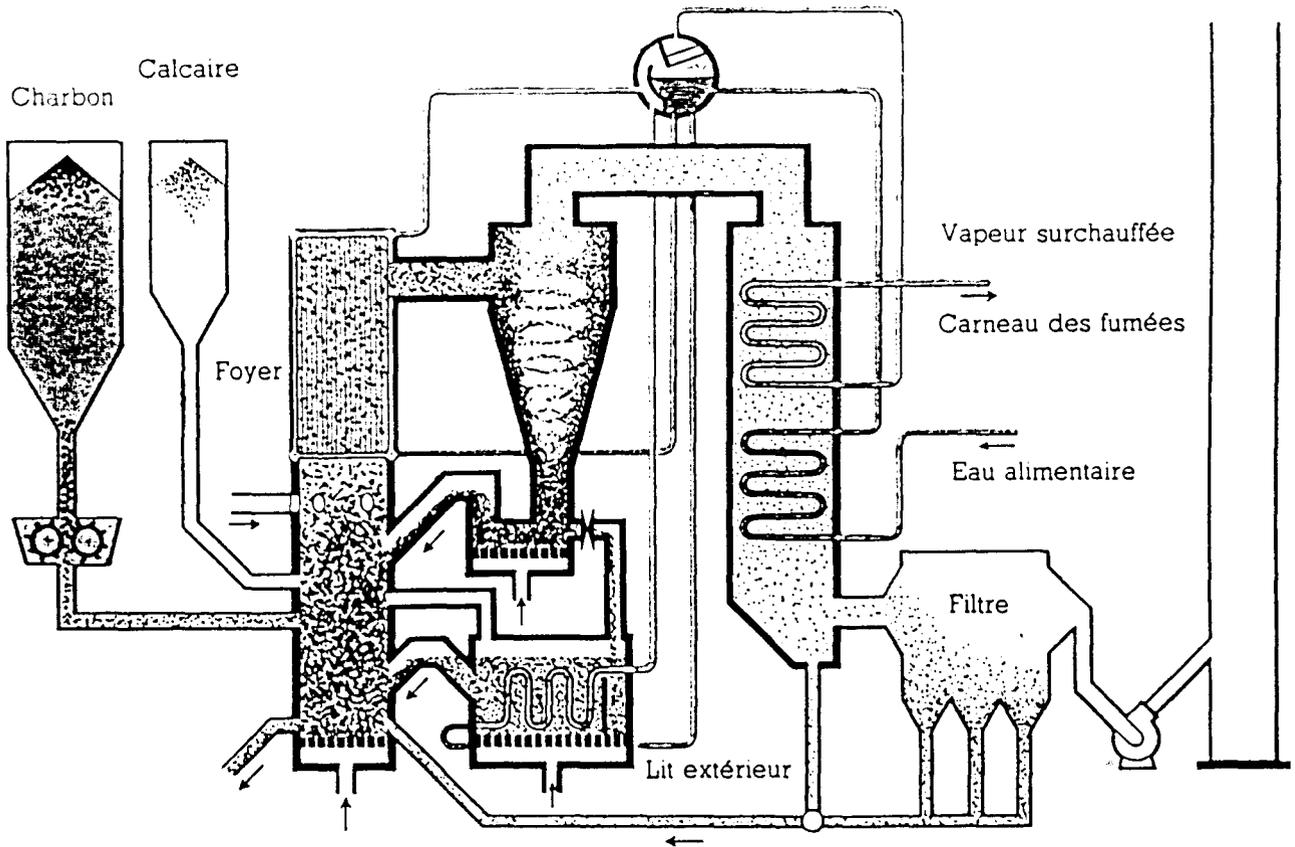


figure 1.4.9. Schéma d'une chaudière à lit fluidisé circulant (procédé Lurgi)

Le réglage de la température dans le foyer est obtenu par modulation des débits des solides recyclés. La réinjection à la base du foyer comprend, en effet, d'une part, les cendres chaudes provenant directement de la récupération sous le cyclone, d'autre part, des cendres refroidies provenant du lit extérieur.

La perte de charge dans le foyer reflète la masse de solide fluidisé et est maintenue constante en réglant le débit de cendres évacuées.

L'injection dans le foyer d'une certaine quantité de calcaire permet la captation des oxydes de soufre. Grâce au lit extérieur, la température est maintenue autour de 850°C, valeur permettant d'obtenir de très bons rendements de désulfuration. La combustion étant réalisée à basse température et de manière étagée, la production d'oxydes d'azote est fortement réduite et la pollution par de tels oxydes est limitée.

CHAPITRE II : LA FLUIDISATION GAZ-SOLIDE

II.1. - Introduction

On appelle fluidisation gaz-solide l'opération qui consiste à maintenir en suspension dans un courant gazeux des particules solides sans que celles-ci soient animées d'un mouvement d'ensemble. Les particules forment alors un lit plus ou moins dense suivant la vitesse de l'écoulement gazeux et, du fait de leur agitation intense les unes par rapport aux autres, leur surface est constamment en contact intime avec la phase gaz. Ce procédé est particulièrement adapté à la combustion de solides difficiles à brûler comme les charbons pauvres, ou très polluants comme les charbons à forte teneur en soufre du fait des fortes valeurs des coefficients de transferts thermiques et de matières inhérentes à ce mode de combustion.

II.2. - Classification des poudres selon Geldart

Le comportement hydrodynamique des lits fluidisés dépend des propriétés physiques des particules et notamment de la taille des particules. Geldart [14], en particulier, propose une classification des poudres en quatre groupes basée sur des critères hydrodynamiques :

- Groupe A : Appartiennent à ce groupe les particules pour lesquelles une expansion considérable du lit a lieu avant l'apparition des bulles : $U_{mb}/U_{mf} > 1$, avec U_{mf} vitesse minimale de fluidisation et U_{mb} vitesse minimale de bullage.

Les caractéristiques physiques des particules sont approximativement les suivantes :

$$20 \mu\text{m} < d_p < 100 \mu\text{m}$$

$$\rho_s < 1,4 \text{ g/cm}^3$$

- Groupe B : Appartiennent à ce groupe les particules pour lesquelles le bullage apparaît juste au dessus de la vitesse minimale de fluidisation ($U_{mb}/U_{mf} \sim 1$). Il s'agit de poudres dont les caractéristiques sont les suivantes :

$$40 \mu\text{m} < d_p < 500 \mu\text{m}$$

$$1,4 \text{ g/cm}^3 < \rho_s < 4 \text{ g/cm}^3$$

- **Groupe C** : Appartiennent à ce groupe des particules très difficiles à fluidiser et ayant tendance à s'agglomérer du fait de l'importance relative des forces interparticulaires. Ce groupe concerne les petites particules de diamètre inférieur à 30 μm .

- **Groupe D** : Appartiennent à ce groupe les grosses particules ou les particules de forte masse volumique et de diamètre important.

Les limites de ces différents groupes sont représentées plus précisément sur la figure 2.1.1.

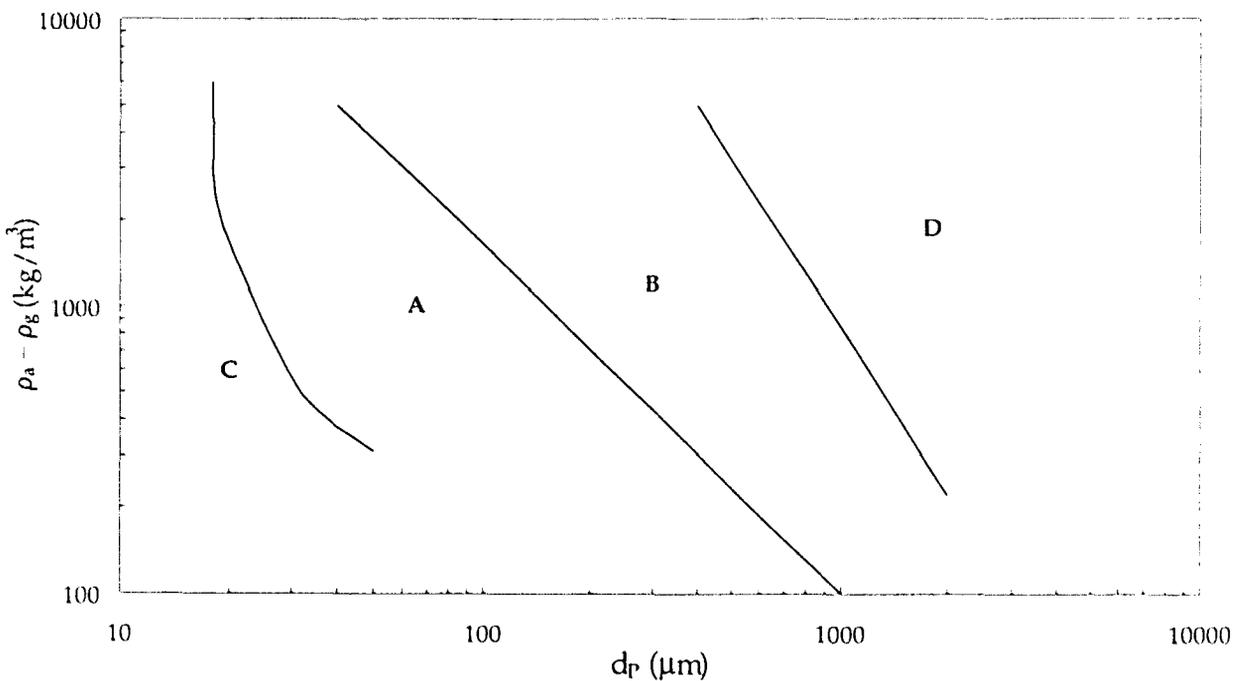


Figure 2.1.1. Classification des poudres selon Geldart [14].

Les sables utilisés dans notre programme expérimental appartiennent au groupe B de Geldart (les caractéristiques complètes des matériaux utilisés dans cette étude sont données au chapitre IV).

II.3. - Phénomène de fluidisation

Une couche de particules, placée dans une colonne de fluidisation dans laquelle circule un courant gazeux ascendant va subir les phénomènes suivants, en fonction de la vitesse du gaz :

- à faible vitesse, le gaz passe entre les particules sans les soulever : la force de frottement gaz-particule est inférieure au poids apparent des particules par unité d'aire de section droite de la colonne. Les particules ne peuvent donc être soulevées ; c'est le lit fixe et la perte de charge du lit augmente avec la vitesse du gaz (figure 2.1.2.a) ;

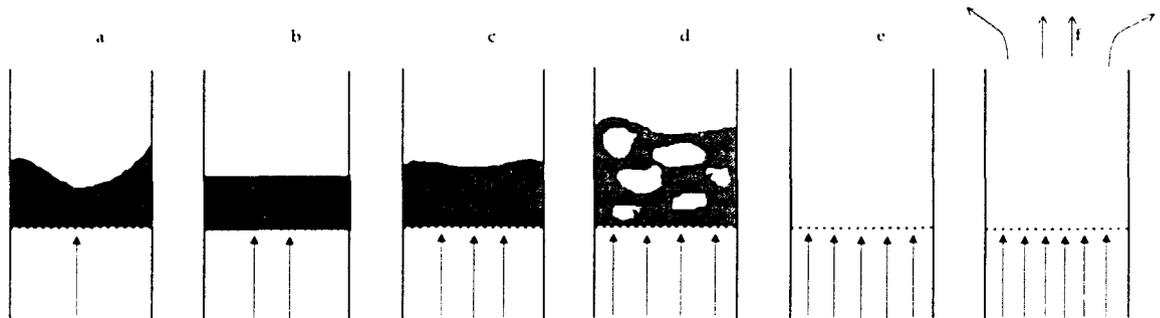


Figure 2.1.2. Le phénomène de fluidisation.

- en augmentant progressivement la vitesse du gaz, il arrive un moment où la force de frottement du gaz devient égale au poids du lit de particules par unité d'aire de section droite de la colonne. Les particules se meuvent alors les unes par rapport aux autres ; la vitesse de gaz correspondante est appelée vitesse minimale de fluidisation. La couche fluidisée ainsi obtenue se comporte comme un pseudo-liquide, elle est fluide, s'écoule comme un liquide, son niveau supérieur reste horizontal lorsque la colonne est inclinée (figure 2.1.2.b) ;

- en continuant à augmenter la vitesse de gaz, on provoque pour les particules des groupes A et B, l'expansion du lit (figure 2.1.2.c), puis l'apparition de bulles (figure 2.1.2.d). La taille des bulles croît alors avec la vitesse de gaz et la hauteur du lit. Si les particules se trouvent placées dans une colonne de fluidisation étroite et que le lit est profond, on finit par atteindre le régime de pistonage, lorsque la taille des bulles devient égale à celle de la colonne (figure 2.1.2.e) ;

- pour des vitesses de gaz encore plus élevées, les particules sont entraînées au-dehors de la colonne, il s'agit de la phase d'entraînement (figure 2.1.2.f).

La figure 2.1.3. représente la perte de charge subie par le gaz dans le lit en fonction de la vitesse de ce gaz. La courbe représentée peut être décomposée en trois zones :

- 1^{ère} partie : la vitesse est inférieure à la vitesse minimale de fluidisation, le lit est fixe et la perte de charge augmente avec la vitesse du gaz. La perte de charge augmente jusqu'à ce qu'elle soit

égale au poids du lit par unité de surface, c'est-à-dire jusqu'au minimum de fluidisation. En général, la perte de charge dépasse légèrement le poids du lit juste avant d'obtenir la fluidisation. Ceci est dû à un tassement initial des particules qu'il est préalablement nécessaire de vaincre.

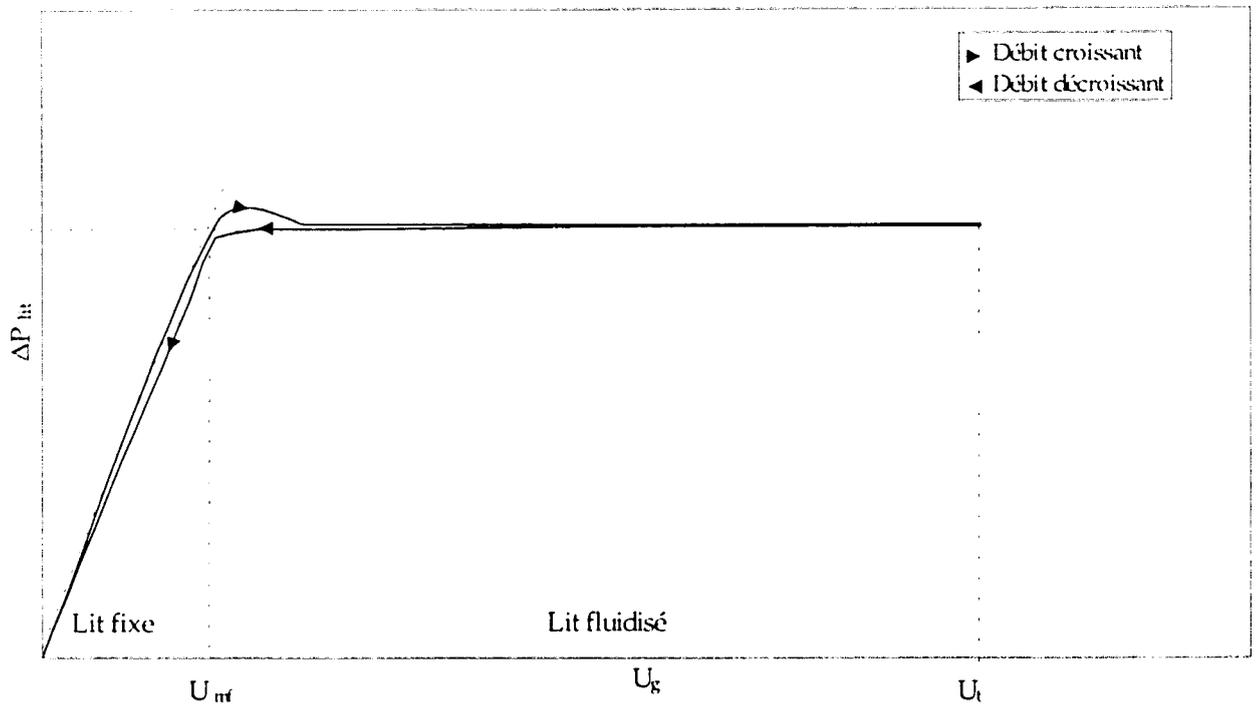


Figure 2.1.3. Perte de charge d'un gaz traversant un lit de particules en fonction de la vitesse du gaz.

- 2^{ème} partie : la perte de charge reste constante malgré l'augmentation de la vitesse du gaz est ce, jusqu'à ce que la vitesse devienne telle que les particules soient entraînées.

- 3^{ème} partie : le lit est entraîné, les particules s'échappent de la colonne.

Expérimentalement, il est préférable de mesurer la vitesse minimale de fluidisation par la méthode de Richardson [15] qui consiste à procéder par défluidisation progressive afin d'éviter les hystérésis qui existe lorsqu'on travaille en fluidisation à débit de gaz croissant (figure 2.1.3).

II.4. - Analyse bibliographique restreinte sur la vitesse minimale de fluidisation

De très nombreuses corrélations permettant d'estimer la vitesse minimale de fluidisation ont été proposées dans la littérature pour divers types de particules et avec différents gaz de fluidisation. La plupart de ces corrélations ont cependant été établies à température ambiante et, peu ont fait l'objet d'une validation à haute température (ce qui nous intéresse dans cette étude).

Nous nous attarderons ici sur l'équation d'Ergun qui sert généralement de référence pour estimer la vitesse minimale de fluidisation. D'autres corrélations dont on trouvera les expressions analytiques en annexe 1 seront ensuite citées et appliquées au sable le plus couramment utilisé au cours de cette étude afin d'estimer leur validité à température ambiante et à 850°C (température à laquelle nous avons principalement travaillé).

Lorsque le lit est fixe, la perte de charge par unité de longueur subie par le gaz à travers la couche de particule peut être donnée par l'équation d'Ergun [16].

$$\frac{\Delta P}{H} = \frac{150 \mu_s (1 - \psi)^2}{(\phi d_p)^2 \psi^3} U_s + \frac{1,75 \rho_s (1 - \psi)}{\phi d_p \psi^3} U_s^2 \quad (\text{II.1})$$

Lorsque le lit est fluidisé, la force exercée par le fluide compense les poids des particules :

$$\Delta P S_c = S_c H_f (1 - \psi) (\rho_s - \rho_g) g \quad (\text{II.2})$$

avec :

ΔP : perte de charge à travers le lit de particules (N m⁻²)

S_c : section droite de la colonne (m²)

H_f : hauteur du lit (m)

ψ : porosité du lit (-)

μ_s : viscosité du gaz (kg m⁻¹ s⁻¹)

ρ_s, ρ_g : masses volumiques du solide et du gaz (kg/m³)

g : accélération de la pesanteur (m.s⁻²)

ϕ : facteur de forme des particules solides (-)

d_p : diamètre moyen des particules (m)

U_s : vitesse du gaz (m/s)

d'où :

$$\frac{\Delta P}{H} = (1 - \psi) (\rho_a - \rho_s) g \quad (II.3)$$

Le minimum de fluidisation correspond à la transition lit fixe - lit fluidisé et, à ce moment, les expressions (II.1) et (II.3) deviennent équivalentes. On obtient alors :

$$(1 - \psi_{mf}) (\rho_a - \rho_s) g = \frac{150 \mu_s (1 - \psi_{mf})^2}{(\phi d_p)^2 \psi_{mf}^3} U_{mf} + \frac{1,75 \rho_s (1 - \psi_{mf})}{\phi d_p \psi_{mf}^3} U_{mf}^2 \quad (II.4)$$

soit :

$$\frac{1,75}{\phi \psi_{mf}^3} \left(\frac{U_{mf} \rho_s d_p}{\mu_s} \right)^2 + \frac{150 (1 - \psi_{mf})}{\phi^2 \psi_{mf}^3} \left(\frac{U_{mf} \rho_s d_p}{\mu_s} \right) = \frac{d_p^3 \rho_s (\rho_a - \rho_s) g}{\mu_s^2} \quad (II.5)$$

soit encore :

$$\frac{1,75}{\phi \psi_{mf}^3} Re_{mf}^2 + \frac{150 (1 - \psi_{mf})}{\phi^2 \psi_{mf}^3} Re_{mf} = Ar \quad (II.6)$$

avec :

$$Re_{mf} : \text{nombre de Reynolds au minimum de fluidisation} \left(Re_{mf} = \frac{U_{mf} \rho_s d_p}{\mu_s} \right)$$

$$Ar : \text{nombre d'Archimède, encore appelé nombre de Galilée, Ga} \left(Ar = \frac{d_p^3 \rho_s (\rho_a - \rho_s) g}{\mu_s^2} \right)$$

La résolution de l'équation (II.6) permet d'estimer U_{mf} .

Les autres corrélations que nous avons utilisé afin d'estimer U_{mf} sont recensées en annexe 1.

L'ensemble de ces corrélations a été appliqué au sable ayant servi à cette étude ($d_p = 113 \mu\text{m}$, $\rho_s = 2640 \text{ Kg/m}^3$) afin d'estimer la validité de ces formules à température ambiante et à 850°C . La

figure 2.1.4.a regroupe les résultats obtenus à 20°C et la figure 2.1.4.b ceux obtenus à 850°C (température habituellement utilisée au cours de l'étude). Pour chaque corrélation, le pourcentage d'écart relatif par rapport à la vitesse expérimentale a été déterminé puis inclus, dans le graphe radar. Ainsi, par exemple, à 20°C, la corrélation proposée par Wen et Yu (le lecteur trouvera en annexe 1 les expressions analytiques des corrélations ainsi que les valeurs numériques s'y rapportant) fournit une valeur présentant un écart de 17 % avec la valeur expérimentale mesurée.

On admet généralement qu'un écart relatif de 25 % est tolérable entre la valeur calculée et la valeur expérimentale. Les figures 2.1.4.c et 2.1.4.d reprennent les résultats précédents mais en tenant compte de cette contrainte. Il apparaît ainsi qu'à 20°C, la plupart des corrélations prédisent des vitesses minimales de fluidisation présentant un écart inférieur à 25 % avec la valeur expérimentale. Les trois corrélations prédisant les meilleures valeurs à 850°C (Frantz - Babu, Shah, Talkwakar - Saxena et Vogel) étant celles qui prédisent les moins bonnes à 20°C. Dans notre cas, à 850°C, la meilleure corrélation est celle de Babu, Shah, Talkwakar. On trouvera en annexe 2, les courbes expérimentales des vitesses minimales de fluidisation déterminées pour les quatre sables utilisés dans l'étude, tout en sachant que le sable de diamètre 113 µm a été utilisé pour la majeure partie de l'étude. On y trouvera également les courbes ayant servi à déterminer les facteurs de forme des différents sables (détermination effectuée à température ambiante).

II.5. - Facteur de forme des particules et porosité du lit fixe

L'équation d'Ergun fait intervenir un paramètre sans dimension ϕ , appelé facteur de forme, qui permet de tenir compte de la non-sphéricité des particules. Ce facteur est défini comme étant le rapport de la surface sphérique équivalente (surface d'une sphère possédant le même volume que la particule) sur la surface de la particule :

$$\phi = \frac{\text{Surface de la sphère de même volume que la particule}}{\text{Surface de la particule}} \quad (\text{II.7})$$

Par définition $\phi = 1$ pour les sphères et est inférieur à 1 pour toutes les autres formes de particule.

La détermination du facteur de forme se faisant dans notre cas en régime laminaire ($Re < 10$), le deuxième terme de l'équation (II.1) (terme d'inertie) peut être négligé devant le premier terme, l'équation devient alors :

$$\frac{\Delta P}{H} = \left(\frac{150 \mu_s (1 - \psi)^2 U_s}{d_p^2 \psi^3} \right) \frac{1}{\phi^2} \quad (II.8)$$

Il suffit alors, pour un lit fixe de particules, de tracer $\Delta P/H$ en fonction de $\frac{150 \mu_s (1 - \epsilon)^2}{d_p^2 \epsilon^3} U_s$, pour accéder à leur facteur de forme ϕ (voir Annexe 2b). Cette méthode a été en particulier proposée par Casal [18].

La porosité en lit fixe, ψ , peut être évaluée en remplissant de sable à ras-bord et sans tassement un récipient de taille connu puis, en pesant le sable. La porosité du lit fixe vaut alors :

$$\psi = 1 - \frac{W}{(\rho_a - \rho_s) V} \quad (II.9)$$

avec :

W : Masse de solide contenue dans le récipient (kg).

V : Volume du récipient (m³).

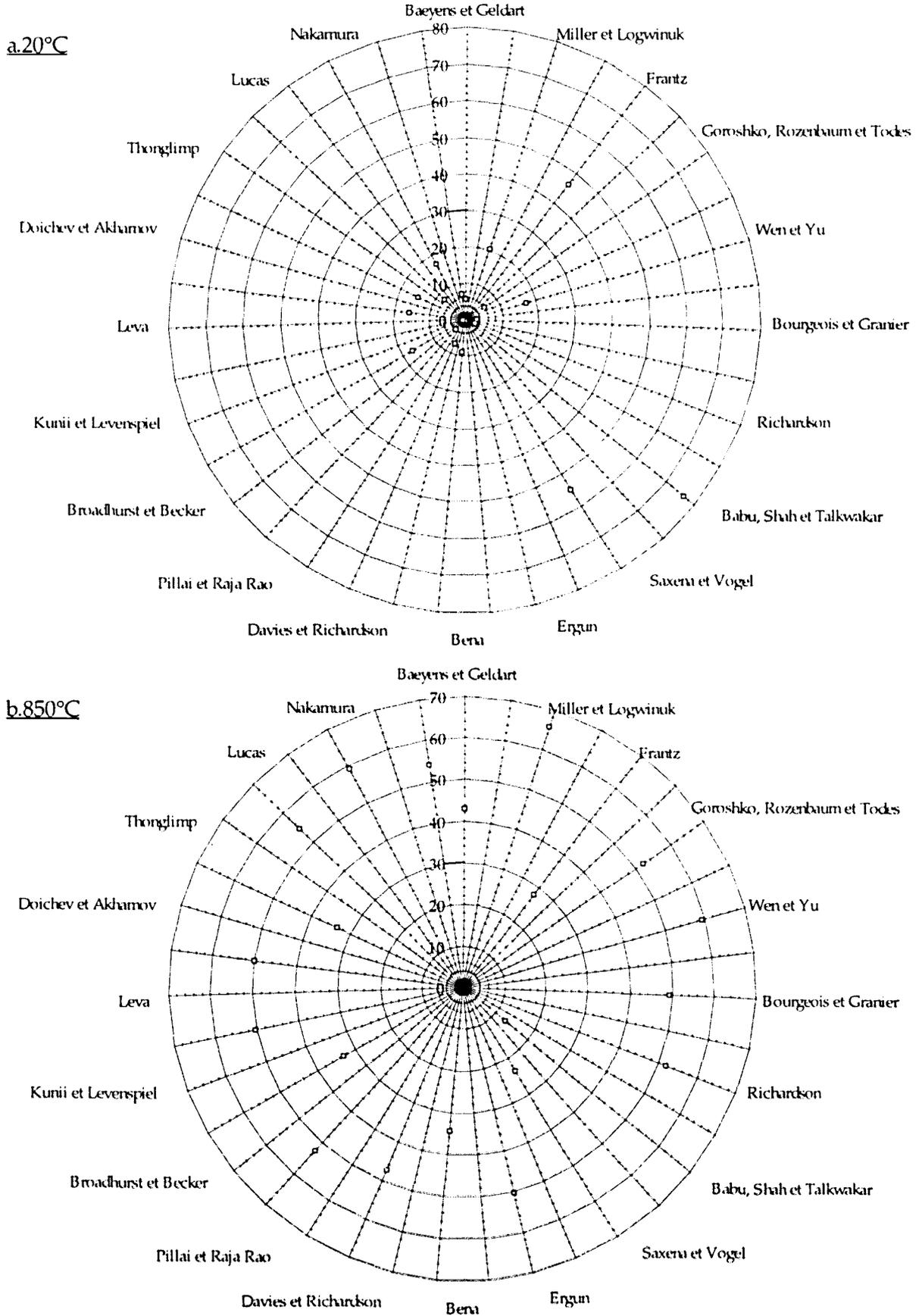
Les résultats de ces différents calculs sont présentés IV.2.1 ainsi qu'en annexe 1.

II.6. - Vitesse terminale de chute des particules

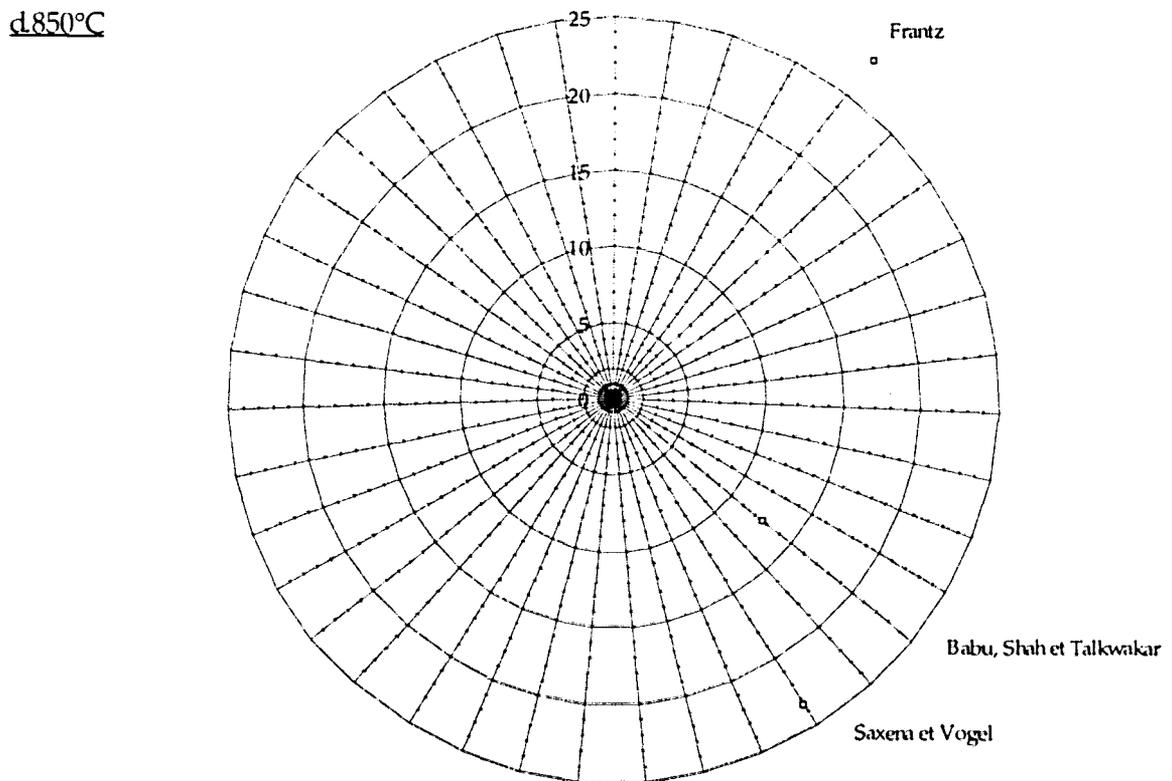
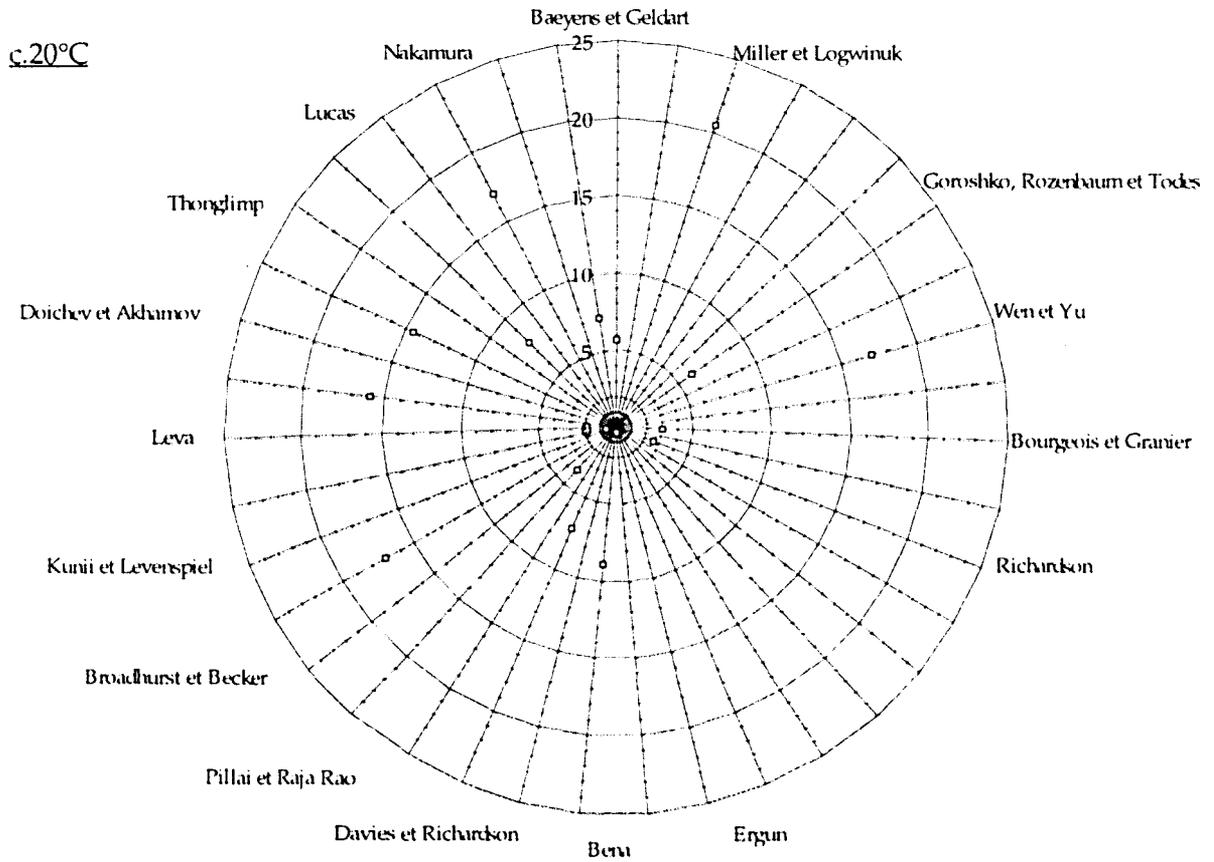
La « vitesse maximale de fluidisation » est très souvent assimilée à la vitesse de chute libre des particules.

En régime laminaire, ou régime de Stokes ($Re < 0,4$), la vitesse terminale U_t vaut :

$$U_t = \frac{(\rho_a - \rho_s) g d_p^2}{18 \mu_s} \quad (II.10)$$



Figures 2.1.4.a et 2.1.4.b : Pourcentage d'écart relatif entre U_{mf} expérimental et U_{mf} calculé à partir de corrélations (20°C et 850°C).



Figures 2.1.4.c et 2.1.4.d : Pourcentage d'écart relatif (<math><30\%</math>) entre U_{mf} expérimental et U_{mf} calculé à partir de corrélations (20°C et 850°C).

Pour les régimes intermédiaires, ou régime d'Allen ($0,4 < Re < 500$), U_t vaut :

$$U_t = \left[1,78 \cdot 10^{-2} \frac{d_p^3 (\rho_a - \rho_s)^2 g^2}{\rho_s \mu_s} \right]^{1/3} \quad (\text{II.11})$$

En régime turbulent, ou régime de Newton ($Re > 500$), U_t vaut :

$$U_t = \sqrt{\frac{(\rho_a - \rho_s) g d_p}{0,33 \rho_s}} \quad (\text{II.12})$$

Pour le sable de $113 \mu\text{m}$, à 850°C , la vitesse maximale de fluidisation vaut environ 40 fois la vitesse minimale de fluidisation.

II.7. - Les modèles de lit fluidisé dense (représentations à une phase et à deux phases)

Nous nous contenterons, ici, de rappeler le principe des modèles monophasique et biphasique.

Le modèle à une phase

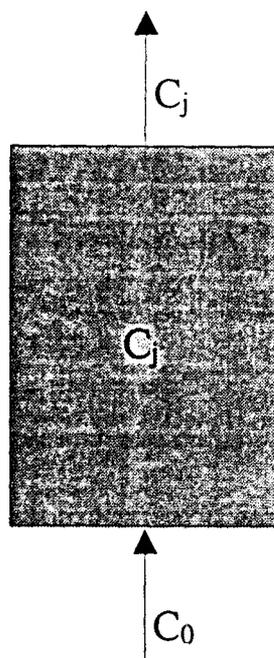


Figure 2.1.5. Modèle du réacteur parfaitement agité.

C'est le modèle le plus rudimentaire de lit fluidisé où l'on assimile le lit à un réacteur parfaitement agité. La concentration C_j de l'espèce j est la même en tout point du réacteur (figure 2.1.5.).

Le bilan des flux molaires se résume à :

$$U_0 S_c C_{0j} = U_s S_c C_j + v_j \quad (\text{II.13})$$

avec :

U_0 et U_s : vitesses des gaz en entrée et en sortie de réacteur (m/s)

C_0 et C_j : concentrations de l'espèce j en entrée et dans le réacteur (mol/m³)

v_j : vitesse de réaction (mol/s)

S_c : surface du réacteur (m²)

Malgré sa rusticité, ce modèle est couramment utilisé dans la modélisation des lits fluidisés (modèle ANL [19], modèle SURE [20]).

Le modèle à deux phases

Ce modèle est également couramment utilisé pour décrire le fonctionnement des lits fluidisés. On considère ici que le lit est composé de deux phases (figure 2.1.6):

- une phase émulsion dans laquelle le gaz s'écoule à la vitesse du minimum de fluidisation. La porosité de cette phase est isotrope et égale à la valeur au minimum de fluidisation. Cette phase est supposée parfaitement agitée ;
- une phase bulle dans laquelle s'écoule le gaz en excès par rapport au minimum de fluidisation. Cette phase est supposée être en écoulement piston.

Le flux échangé entre les deux phases pour une unité de volume élémentaire s'écrit :

$$dF_j = K_{BEj} (C_{Ej} - C_{Bj}) dV \quad (\text{II.14})$$

avec :

K_{BEj} : coefficient de transfert de masse de l'espèce j entre la phase bulle et la phase émulsion (s^{-1})

C_{Ej} : concentration de l'espèce j dans la phase émulsion (mol/m^3)

C_{Bj} : concentration de l'espèce j dans la phase bulle (mol/m^3)

$$(U_0 - U_{mf}) S_c dC_{Bj} = K_{BEj} (C_{Ej} - C_{Bj}) S_c dh \quad (II.15)$$

d'où :

$$\frac{dC_{Bj}}{C_{Ej} - C_{Bj}} = \frac{K_{BEj}}{U_0 - U_{mf}} dh \quad (II.16)$$

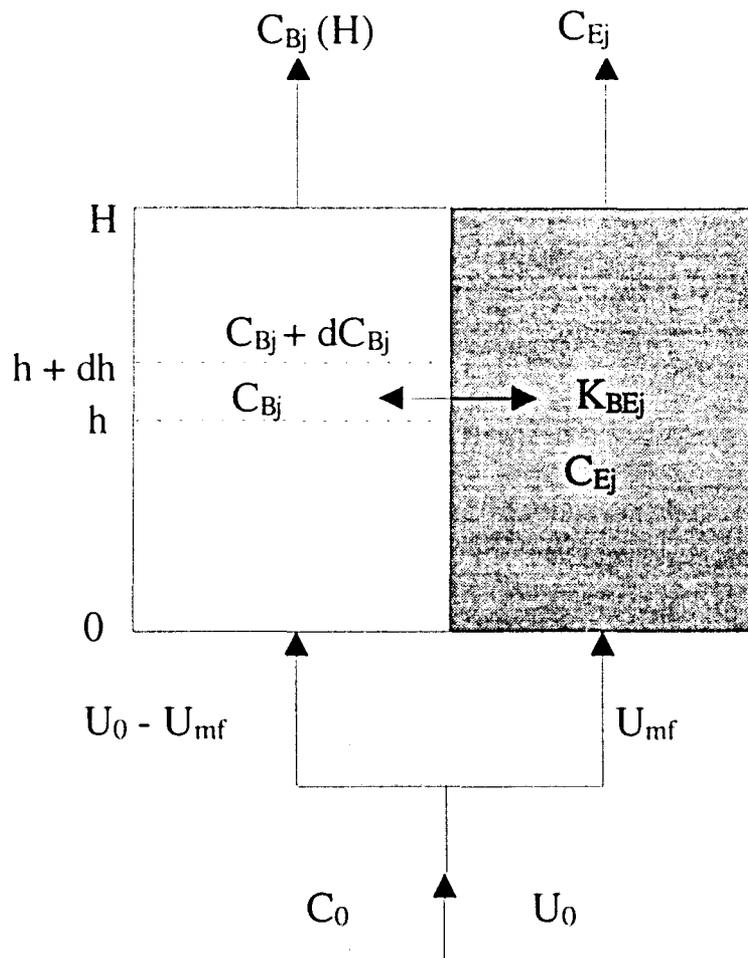


Figure 2.1.6. Modèle à deux phases.

$$\int_{C_0}^{C_{E_j}(h)} \frac{dC_{B_j}}{C_{E_j} - C_{B_j}} = \int_0^h \frac{K_{BE_j}}{U_0 - U_{mf}} dh \quad (\text{II.17})$$

ce qui donne, après intégration :

$$C_{B_j}(h) = C_{E_j} + (C_0 - C_{E_j}) e^{\frac{-K_{BE_j} h}{U_0 - U_{mf}}} \quad (\text{II.18})$$

Le bilan global des flux molaires de l'espèce j s'écrit :

j entrée = j sortie phase bulle + j sortie phase émulsion + j consommé

$$U_0 S_c C_{0_j} = (U_0 - U_{mf}) S_c C_{B_j}(H) + U_{mf} S_c C_{E_j} + v_j \quad (\text{II.19})$$

en remplaçant $C_{B_j}(H)$ par sa valeur, on obtient finalement pour l'expression de la vitesse de disparition de l'espèce j :

$$v_j = S_c (C_{0_j} - C_{E_j}) \left(U_0 - (U_0 - U_{mf}) e^{\frac{-K_{BE_j} H}{U_0 - U_{mf}}} \right) \quad (\text{II.20})$$

Le modèle monophasique du réacteur parfaitement agité et le modèle biphasique considérant une phase bulle et une phase émulsion sont les deux représentations habituellement utilisées pour décrire la réaction de sulfatation en lit fluidisé. En général, pour les petits réacteurs de laboratoire, le modèle monophasique donne des résultats satisfaisants. Pour les lits de taille industrielle, le modèle biphasique est souvent préféré bien qu'il fasse intervenir des paramètres difficiles à mesurer comme la taille des bulles ou les coefficients d'échanges entre les phases. Il existe cependant de nombreuses corrélations permettant d'estimer ces paramètres. Un modèle de réacteur biphasique appliqué à la désulfuration a, en particulier, été utilisé par Lee et Georgakis en 1981 [21]. Ce modèle fait intervenir une équation cinétique semi-empirique et a servi de base à de nombreux modèles suivants. Rayan et Wen en 1980 [22] ont également choisi un modèle biphasique pour modéliser la combustion du charbon en lit fluidisé. Leur modélisation complète du processus prend en compte la dévolatilisation et la combustion du squelette carboné (char), la désulfuration, la dénitrification, l'élutriation et les réactions

chimiques se déroulant hors du lit (freeboard reactions). Plusieurs modèles monophasiques ont été retenus par Zhang et coll. en 1989 [23] et les résultats obtenus ont été comparés à des données issues d'un petit pilote de 1 m³. Les résultats calculés sont jugés en bon accord avec les résultats expérimentaux. Le choix d'un modèle de réacteur n'apparaît pas évident et beaucoup d'auteurs étudient de ce fait les deux options (modèle ANL, modèle SURE). En général, le modèle monophasique ne donne pas de bons résultats si la concentration des gaz dans le lit n'est pas uniforme.

CHAPITRE III - LES CALCAIRES ET LEUR SULFATATION

III.1. - INTRODUCTION ET DEFINITIONS

Le calcium et le magnésium se trouvent en abondance dans la croûte terrestre sous forme de carbonates plus ou moins purs que l'on appelle couramment calcaires. Le calcaire fait partie des matériaux les plus largement utilisés dans la construction et l'industrie à côté du charbon, du pétrole, du fer, du soufre et du sel [24].

Les calcaires peuvent se classer selon leur composition chimique, leur texture, leur origine géologique ou fossile. Les calcaires dolomitiques contiennent un fort pourcentage de carbonate de magnésium, la dolomie pure ayant pour formule chimique $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ et étant composée équimolairement de calcite (CaCO_3) et de magnésite (MgCO_3). Une roche doit contenir au moins 50 % de carbonates de calcium ou de magnésium pour être qualifiée de calcaire (des interprétations plus strictes poussent ce pourcentage à 75 %, voire 90 %).

Le carbonate de calcium se trouve principalement dans le calcaire sous forme de calcite mais se rencontre parfois sous forme d'aragonite de structure cristalline orthorhombique alors que calcite et magnésite sont de structure rhomboédrale. La densité de l'aragonite est supérieure à celle de la calcite (respectivement 2,93 et 2,71). Pour cette raison, l'aragonite est moins stable que la calcite et en présence d'humidité ou exposée à plus de 400°C, elle se recristallise en calcite. Pour ces différentes raisons, la calcite est la forme cristalline du carbonate de calcium la plus couramment rencontrée dans les calcaires.

La caractéristique chimique la plus intéressante du calcaire est le fait qu'il se décompose en oxyde de calcium (CaO) encore appelé chaux vive, lorsqu'il est soumis à de hautes températures libérant ainsi une molécule de dioxyde de carbone. Cette chaux vive peut ensuite être hydratée, donnant l'hydroxyde de calcium ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) encore appelée chaux éteinte.

Les principales impuretés contenues dans les calcaires, hormis le magnésium, sont l'aluminium, le silicium et le fer. L'aluminium, associé au silicium, se trouve majoritairement sous forme d'argile mais d'autres aluminosilicates tels que feldspaths et micas peuvent être présents. Le silicium, en dehors des argiles, peut se trouver à l'état libre sous forme de sable, de fragments de

quartz ou de silex et en tant qu'élément combiné sous forme de feldspaths, micas, talc et serpentine. Le fer se trouve sous forme de limonite ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) et de pyrite (FeS_2) et occasionnellement sous forme d'hématite (Fe_2O_3), de magnétite (Fe_3O_4), de marcasite (FeS_2)... La présence de fer procure au calcaire une couleur rouge-brun. Le sodium et le potassium sont rarement présents en quantités appréciables et sont généralement volatilisés durant la calcination. Le soufre et le phosphore sont souvent présents en faible quantité. Des matières organiques peuvent également se trouver dans les calcaires, leur donnant un aspect gris ou noirâtre. Ces matières organiques procurent généralement un effet bénéfique en désulfuration puisqu'en brûlant rapidement lors de la calcination, elles augmentent la porosité de la chaux résultante [24].

La porosité des calcaires est généralement comprise entre 0 et 20 %. Des valeurs supérieures peuvent toutefois se rencontrer dans les craies. Les caractéristiques physiques et chimiques des calcaires varient fortement d'une carrière à l'autre et dans une moindre mesure au sein d'une même carrière ce qui engendre une grande difficulté à obtenir des échantillons représentatifs d'une carrière (la même remarque est valable en ce qui concerne les charbon).

III.2. - NATURE GEOLOGIQUE DU CALCAIRE [25]

Un calcaire peut être défini comme étant une roche sédimentaire formée de grains et d'un ciment en proportions variables avec une certaine porosité faite de vides communiquants et de vides clos. Grains et ciment sont calcitiques et sont associés à des impuretés insolubles de taille diverse. Le ciment peut être microgranulaire (taille des grains cristallins élémentaires de l'ordre du μm) ou macrogranulaire (taille des grains élémentaires $> 20 \mu\text{m}$). On dit également respectivement micritique et sparitique. Les composants (éléments figurés ou allochèmes) sont de nature diverse et reflètent les conditions de formation du calcaire ; débris de roches calcaires (ou clastes), sphérules (ooïdes sans organisation interne ou oolites à croissance concentrique), débris d'organismes (bioclastes), pelotes de déjection fécale (pellets). La dénomination d'un calcaire reflète les proportions relatives du ciment et des éléments figurés : une micrite sera ainsi composée uniquement de grains micrométriques de calcite alors qu'une sparite sera formée d'un fond continu de grands grains. Une oomicrite sera formée d'ooïdes noyés dans un ciment micritique non dominant [25].

La nature d'un calcaire est donc infiniment variable et gouvernera la réaction de calcination de CaCO_3 .

La dureté d'un calcaire dépendra:

- de la porosité et de la taille des pores,
- de la nature du ciment (micritique ou sparitique), la résistance à la rupture étant inversement proportionnelle à la taille des grains de ciment,
- des pourcentages respectifs de ciment et d'éléments figurés.

III.3. - LA DECARBONATATION DES CALCAIRES

III.3.1. - Généralités

Les particules de calcaire soumises à une haute température (lorsqu'elles sont par exemple injectées dans une chaudière à lit fluidisé) subissent une rapide décomposition endothermique appelée décarbonatation ou calcination. Durant celle-ci, la perte de masse théorique est de 44 % en supposant que le calcaire soit composé uniquement de CaCO_3 . Cette perte de masse est appelée perte au feu :

$$\text{Perte au feu} = 1 - \frac{M_{\text{CaO}}}{M_{\text{CaCO}_3}} = 0,44 \quad (\text{III.1})$$

et se déroule selon la réaction :



La réaction de calcination ne peut avoir lieu qu'à la condition que la pression partielle en CO_2 , dans la phase gaz soit inférieure à sa pression partielle d'équilibre. Hills [26] a mesuré les pressions partielles d'équilibre de CO_2 sur le carbonate de calcium entre 700 et 900°C. Il a constaté que ses résultats expérimentaux étaient correctement représentés par l'équation :

$$P_{\text{CO}_2} (\text{atm}) = e^{-\frac{\Delta H_c}{RT} + \frac{\Delta S_c}{R}} \quad (\text{III.3})$$

où ΔH_c (enthalpie de réaction) = 163 455 J/mol et ΔS_c (entropie de réaction) = 138,86 J.mol⁻¹.K⁻¹.

Stantan [27] propose quant à lui l'expression suivante :

$$P_{\text{CO}_2} \text{ (atm)} = 1,2 \cdot 10^7 e^{\frac{-19140}{T}} \quad (\text{III.4})$$

La pression partielle de CO_2 peut être également calculée à partir des propriétés thermodynamiques des composants de la réaction (III.2). Les courbes tracées à partir des équations III.3, III.4, et de l'équilibre thermodynamique sont représentées sur la figure 3.3.1. Les valeurs utilisées pour le calcul thermodynamique sont données en annexe 3 et sont tirées de l'ouvrage de Knacke et Kubaschewski [28]. On peut noter une bonne correspondance des différentes courbes entre 700 et 900°C mais au delà, les écarts entre le calcul thermodynamique et les équations III.3. et III.4. deviennent significatifs, marquant ainsi la limite de validité des deux équations. On peut estimer la température limite de décarbonatation de la calcite à 780°C compte-tenu des conditions de pression de CO_2 régnant lors de la combustion en lit fluidisé.

La figure 3.3.2. représentant l'équilibre MgCO_3/MgO [28] montre que la décarbonatation de MgCO_3 intervient dès 250°C dans une chaudière à lit fluidisé brûlant du charbon. Les valeurs typiques de pression partielle de CO_2 dans ce type de combustion sont de 12 à 15 kPa.

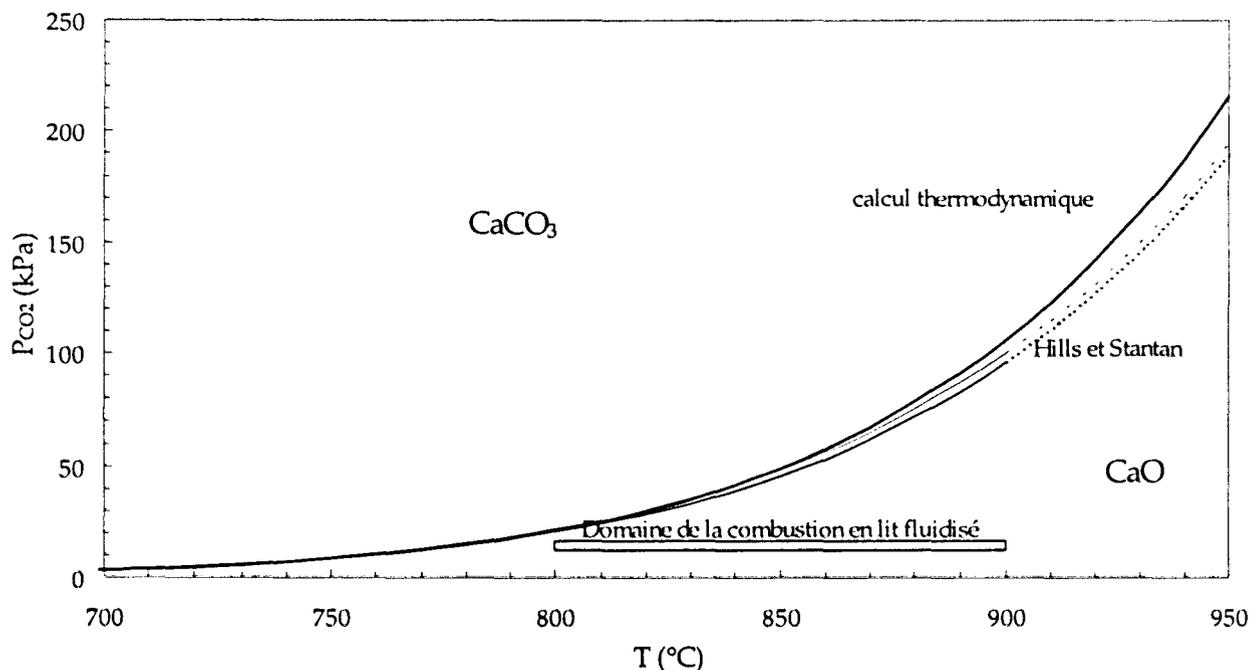


Figure 3.3.1. Pression de dissociation de la calcite.

Les conditions de calcination affectent très fortement la réactivité de l'oxyde de calcium résultant [24]. Les chaux produites à température modérée (800 - 950°C) sont très réactives. A de plus hautes températures, le frittage devient important, diminuant la surface de réaction et, de ce fait, la réactivité de la chaux. Au-dessus de 1 550°C, la chaux produite est totalement dépourvue de réactivité. Certains calcaires subissent une décrépitation durant la calcination, se transformant en poussières, ce qui les rend inaptes à l'utilisation en lit fluidisé.

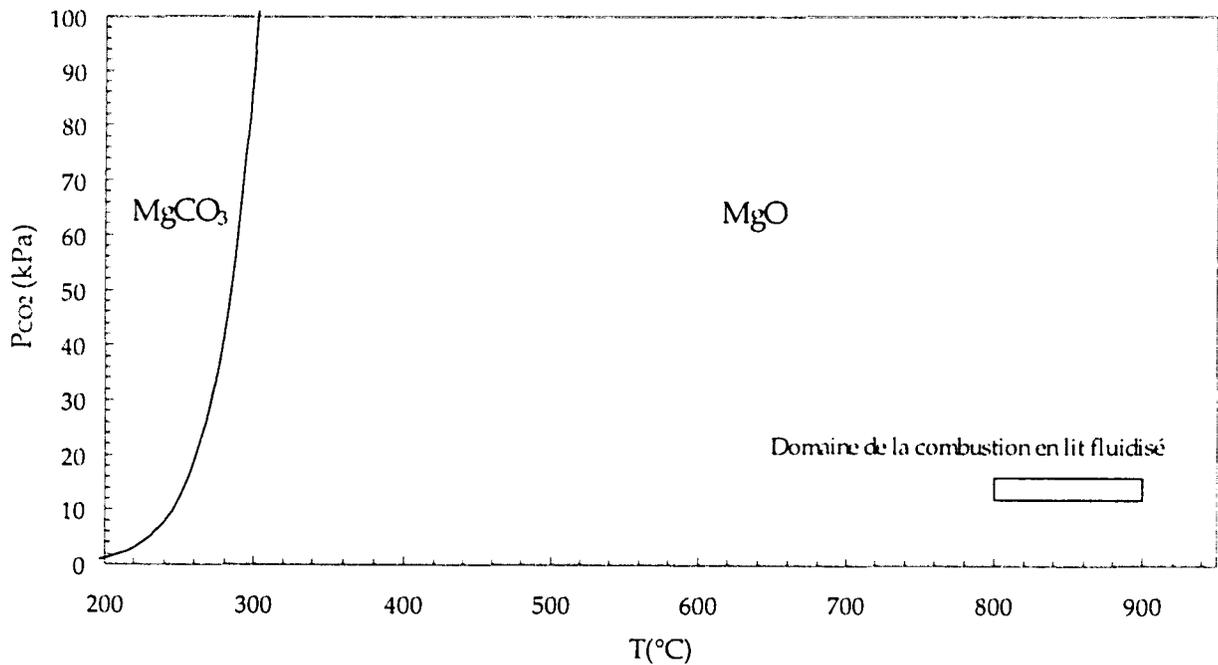


Figure 3.3.2. Pression de dissociation de la magnésite.

En supposant que le calcaire soit initialement non poreux, constitué uniquement de calcite, et qu'aucun frittage ne survienne durant la calcination la porosité, ϵ , de la chaux résultante vaut alors :

$$\epsilon = 1 - \frac{V_{CaO}}{V_{CaCO_3}} = 0,546 \quad (III.5)$$

La masse volumique apparente devient :

$$\rho_a = \frac{V_{CaO}}{V_{CaCO_3}} \rho_{CaO} = 1,518 \text{ g / cm}^3 \quad (III.6)$$

soit un volume poreux V_p de,

$$V_p = \frac{\epsilon}{\rho_a} = 0,36 \text{ cm}^3 / \text{g} \quad (\text{III.7})$$

avec $V_{\text{CaCO}_3} = 36,934 \text{ cm}^3 / \text{mol}$, $V_{\text{CaO}} = 16,764 \text{ cm}^3 / \text{mol}$ et $\rho_{\text{CaO}} = 3,3453 \text{ g} / \text{cm}^3$ [29].

Divers modèles de volume poreux ont été proposés. Le plus simple et le plus ancien est le modèle du pore isolé (Fig. 3.3.3.a), introduit par Thiele [30] dans lequel tous les pores sont cylindriques, identiques, distribués au hasard et sans interconnexions. Puis le modèle du pore aléatoire (Fig. 3.3.3.b) a été proposé introduisant la notion de distribution de taille de pores et d'intersections poreuses. Il a notamment été utilisé pour décrire le processus de sulfatation du calcaire par Gavalas [31]. Le modèle granulaire (Fig. 3.3.3.c) a été proposé pour la première fois par Szekely et Evans [32-33]. Le modèle arborescent (Fig. 3.3.3.d) a, quant à lui, été développé par Simons [34-35].

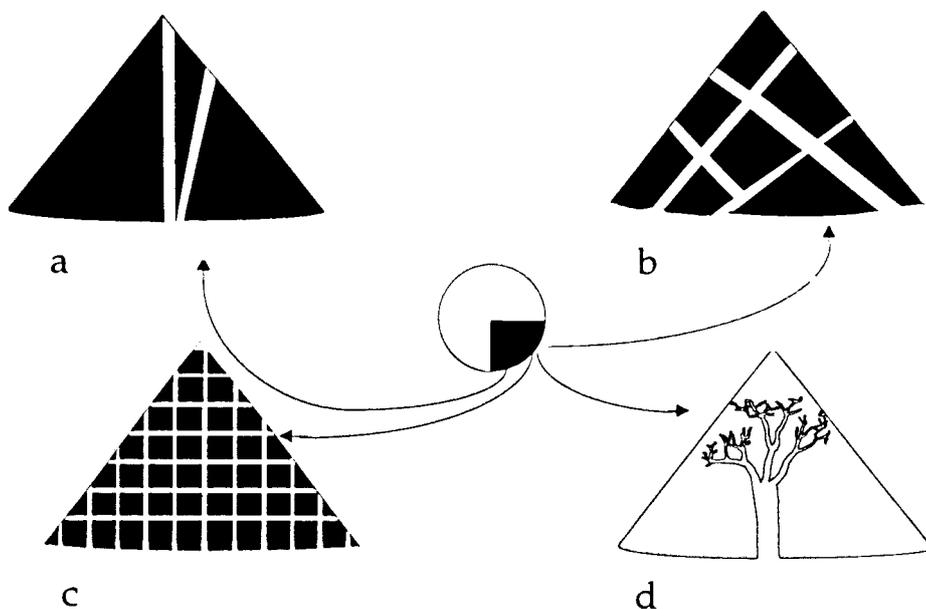


Figure 3.3.3. Les différents modèles de porosité : pores isolés, pores aléatoires, granulaire et pores arborescents.

La forme exacte des pores reste cependant un sujet de controverse ; d'après Kirchgessner [36], la structure poreuse serait en fait de type fissures. Cette observation a été très récemment confirmée par une étude menée à l'ISSeP sur plusieurs calcaires calcinés dans laquelle la porosité est clairement attribuée à des chenaux et à des fissures [37]. Ceci aurait des implications

dans l'interprétation des résultats obtenus en porosimétrie à mercure puisque, dans ce cas, les pores sont supposés cylindriques.

Néanmoins, si l'on suppose que la structure poreuse est de type granulaire (réseau), la surface spécifique vaut :

$$S_s = \frac{6}{d_g \rho_{CaO}} \quad (\text{III.8})$$

avec d_g , diamètre du grain élémentaire de CaO. La surface spécifique est donc inversement proportionnelle au diamètre des cristaux de CaO.

Si l'on suppose maintenant que la structure poreuse est formée de pores cylindriques de diamètre d_p , la surface des pores vaut :

$$S_p = \frac{4 \varepsilon}{d_p \rho_a} \quad (\text{III.9})$$

A porosité et masse volumique constantes, la surface diminue également si le diamètre des pores augmente.

En supposant les particules de chaux sphériques et de diamètre d_p , la surface externe est égale à :

$$S_{ext.} = \frac{6}{d_p \rho_a} \quad (\text{III.10})$$

Sur la figure 3.3.4., les trois surfaces précédemment définies ont été tracées en fonction du diamètre de la particule, du grain ou du pore. On peut remarquer que pour une particule de chaux de 400 μm de diamètre avec des pores de 0,05 μm , la surface interne est environ 3 000 fois plus importante que la surface externe.

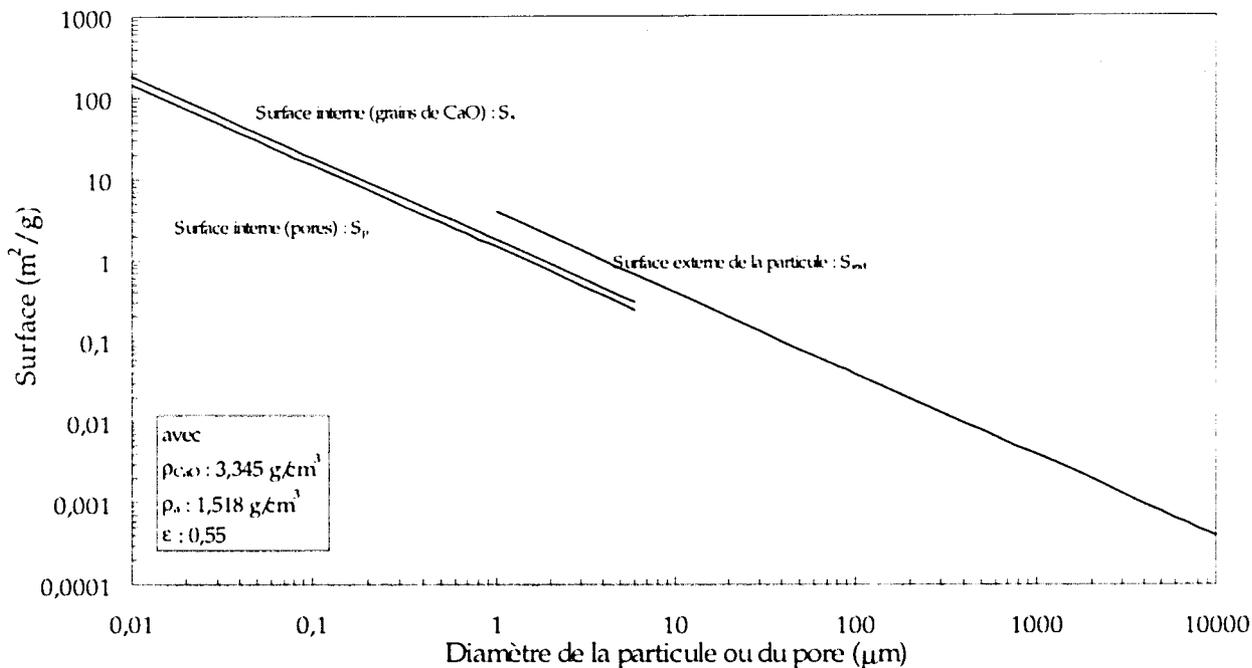


Figure 3.3.4. Surfaces spécifiques externe et interne des calcaires (équations III.8, III.9 et III.10).

III.3.2. - Influences de la température, de la pression de CO₂ et des impuretés

Kirchgessner [36] a calciné des échantillons de 15 g de différents calcaires (< 600 µm) à différentes températures en lit fluidisé. Après 30 mn de calcination dans l'azote, il mesure des surface spécifiques variant de 40 à 60 m²/g pour les calcaires et de 70 m²/g pour une dolomie (figure 3.3.5.). Dans la totalité des cas, la surface spécifique maximale développée se situe entre 750 et 800°C. Au-delà de cette température, le frittage commence à entrer en jeu, augmentant la taille moyenne des pores mais diminuant la surface spécifique.

L'accroissement de la concentration en dioxyde de carbone augmente également très fortement la vitesse de frittage. Ainsi, plus la concentration en CO₂ est élevée plus la surface spécifique initialement développée durant la calcination est faible et plus celle-ci diminue rapidement au cours du temps. Ceci est illustré sur la figure 3.3.6. qui reprend les données de Borgwardt, Bruce et Blake [38] obtenues en réacteur différentiel.

La taille moyenne des pores peut également être augmentée en ajoutant des sels tels que NaCl [39], CaCl₂ [40], Na₂CO₃, Na₂SO₄, K₂CO₃, K₂SO₄ [38]. Ces sels possèdent des points de fusion voisins de 850°C, respectivement 801°C, 782°C, 851°C, 884°C, 891°C et 1 069°C, et forment des films liquides facilitant le réarrangement des ions dans le réseau de CaO et, de par ce fait, le

frittage. Il en résulte un accroissement de la taille des pores dont l'amplitude est déterminée par la quantité de sel ajouté. L'ajout de sels améliore effectivement de manière significative les performances des calcaires en désulfuration [39] mais présente plusieurs inconvénients : corrosion des parties métalliques des chaudières, cendres contenant beaucoup de sels et causant des problèmes environnementaux, difficulté à fluidiser des particules devenues collantes.

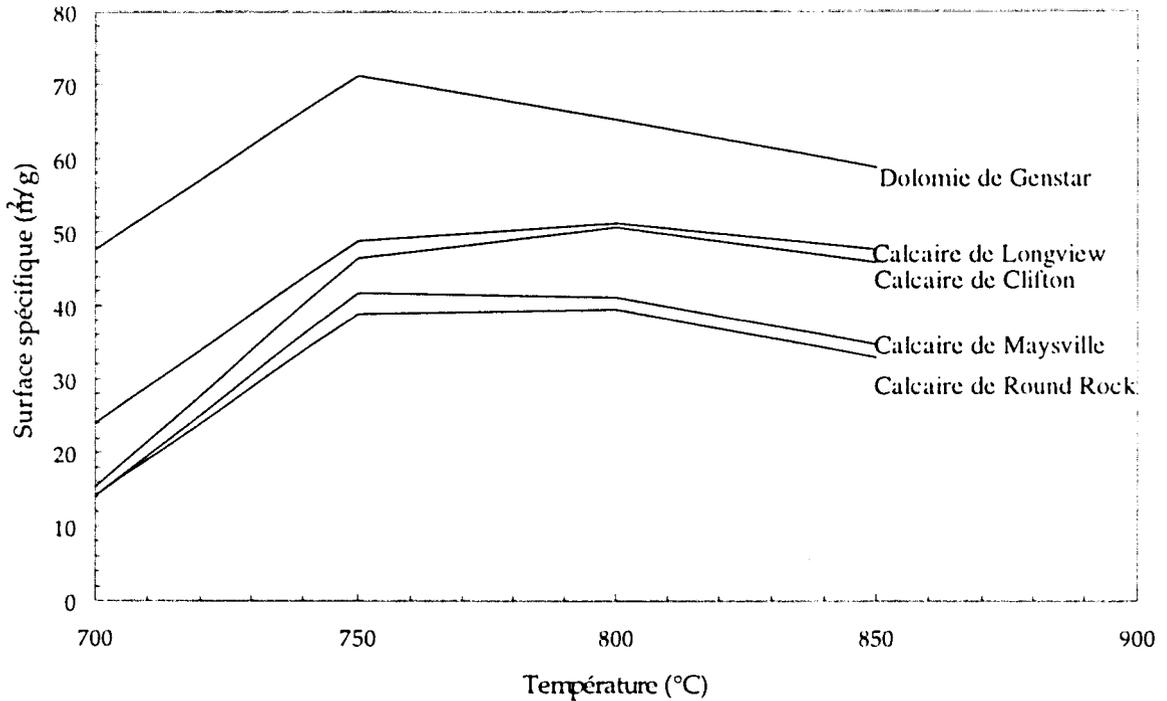


Figure 3.3.5. Surface spécifique des calcaires calcinés en fonction de la température après fluidisation durant 30 mn dans l'azote (Kircheggner 1984).

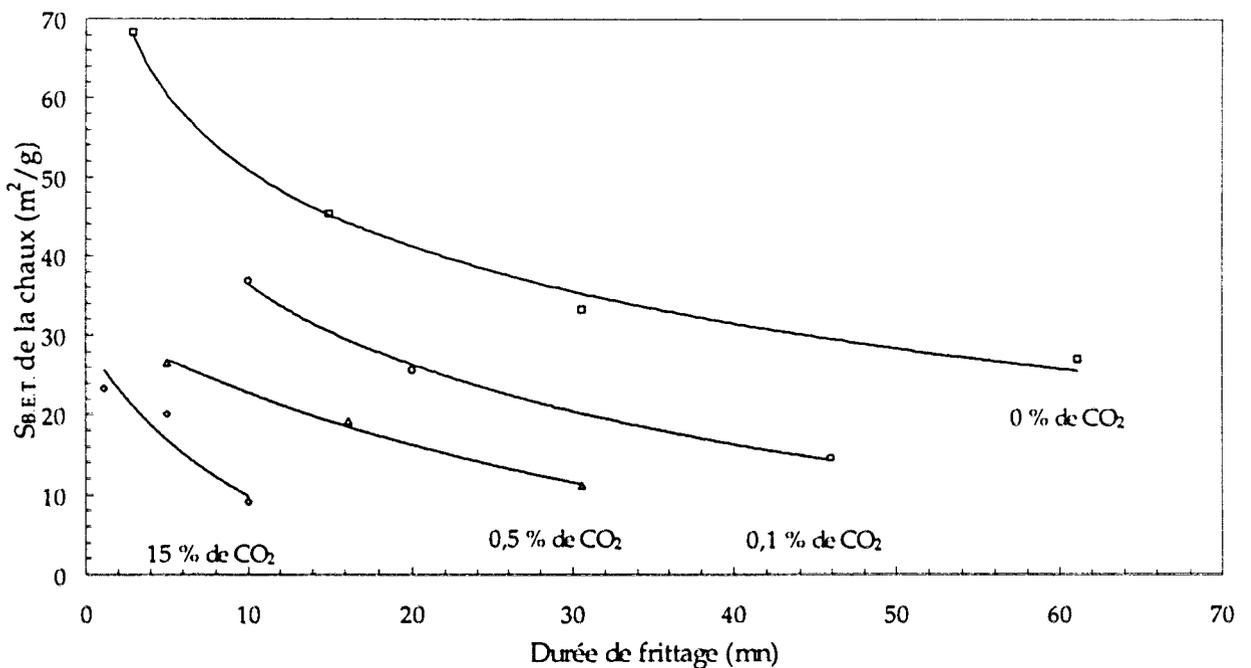


Figure 3.3.6. Effet de la concentration en CO₂ sur la vitesse de frittage à 900°C (Borgwardt 1985).

III.4. - DESULFURATION LORS DE LA COMBUSTION DU CHARBON EN LIT FLUIDISE

L'efficacité désulfurante varie beaucoup d'un calcaire à l'autre, c'est pourquoi depuis le début des années 1970, cette réaction chimique a été l'objet de très nombreuses études afin de prédire la réactivité d'un calcaire donné, à partir de ses caractéristiques physiques ou chimiques. A l'heure actuelle, il est encore nécessaire d'obtenir les données cinétiques d'une façon expérimentale et la connaissance de la composition chimique, de la porosité, de la surface spécifique ou de la dureté d'un calcaire ne permet pas de déterminer de façon précise le pouvoir désulfurant de celui-ci bien que de telles corrélations existent [41] mais manquent de précision.

En revanche, il existe un grand nombre de modèles décrivant plus ou moins correctement la sulfatation d'une particule élémentaire de chaux mais ces modèles sont généralement complexes d'un point de vue mathématique.

III.4.1. Le soufre dans le charbon

La teneur en soufre des charbons est très variable et s'étale de 0,35% pour certains charbons australiens à plus de 7% dans les cas extrêmes (pour certains charbons américains ou canadiens par exemple [23]). Le soufre se rencontre dans le charbon sous deux formes : organique et inorganique. Les formes inorganiques les plus répandues sont la pyrite et la marcasite (FeS_2) et sont le résultat de l'activité anaérobie de certaines bactéries [42]. Les autres formes de soufre inorganiques sont la pyrrhotite (FeS_x , $1 < x < 2$), la chalcopyrite (CuFeS), la galène (PbS), la mispickel (FeS_2 , FeAs_2), la spharèlite (ZnS) qui se trouvent en très faibles proportions. Le soufre inorganique est également présent sous forme de sulfates (BaSO_4 , CaSO_4 , MgSO_4 , Na_2SO_4 , FeSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, K_2SO_4) généralement en faible quantité quand le charbon sort de la mine, mais des sulfates de fer se forment si le charbon est exposé longtemps à l'air [42]. En général, le soufre inorganique se trouve en plus grande quantité que le soufre organique.

Les connaissances concernant le soufre organique dans le charbon sont très limitées. Vraisemblablement, le soufre organique résulte des structures végétales amino-acides soufrées, et l'on considère généralement qu'il existe surtout sous forme de thioéthers soit aliphatiques (ponts sulfures -S- ou disulfures -S-S-), soit hétérocycliques, et dans ce dernier cas d'une grande stabilité [43].

Durant la combustion, la plupart du soufre contenu dans le charbon est converti en dioxyde de soufre (SO_2). Le soufre organique est relâché sous forme de sulfure d'hydrogène (H_2S) avant d'être oxydé en SO_2 .

D'autre part, certains composés calciques contenus dans le charbon participent à la désulfuration en capturant une partie du soufre du charbon; on parle alors d'autodésulfuration ou de désulfuration naturelle.

Plusieurs modèles de structure de charbon ont été proposées dans la littérature, dont les plus généralement acceptés sont les modèles « aromatiques-hydroaromatiques » tel que celui de Wisser (figure 3.4.1.) où l'on trouve des « unités monomères » polycycliques et les différents types de liaisons qui les relient entre elles pour former la « macromolécule ». Un tel modèle ne peut prétendre représenter réellement une fraction d'un charbon existant, mais a pour seul objectif de visualiser les types de structures probables.

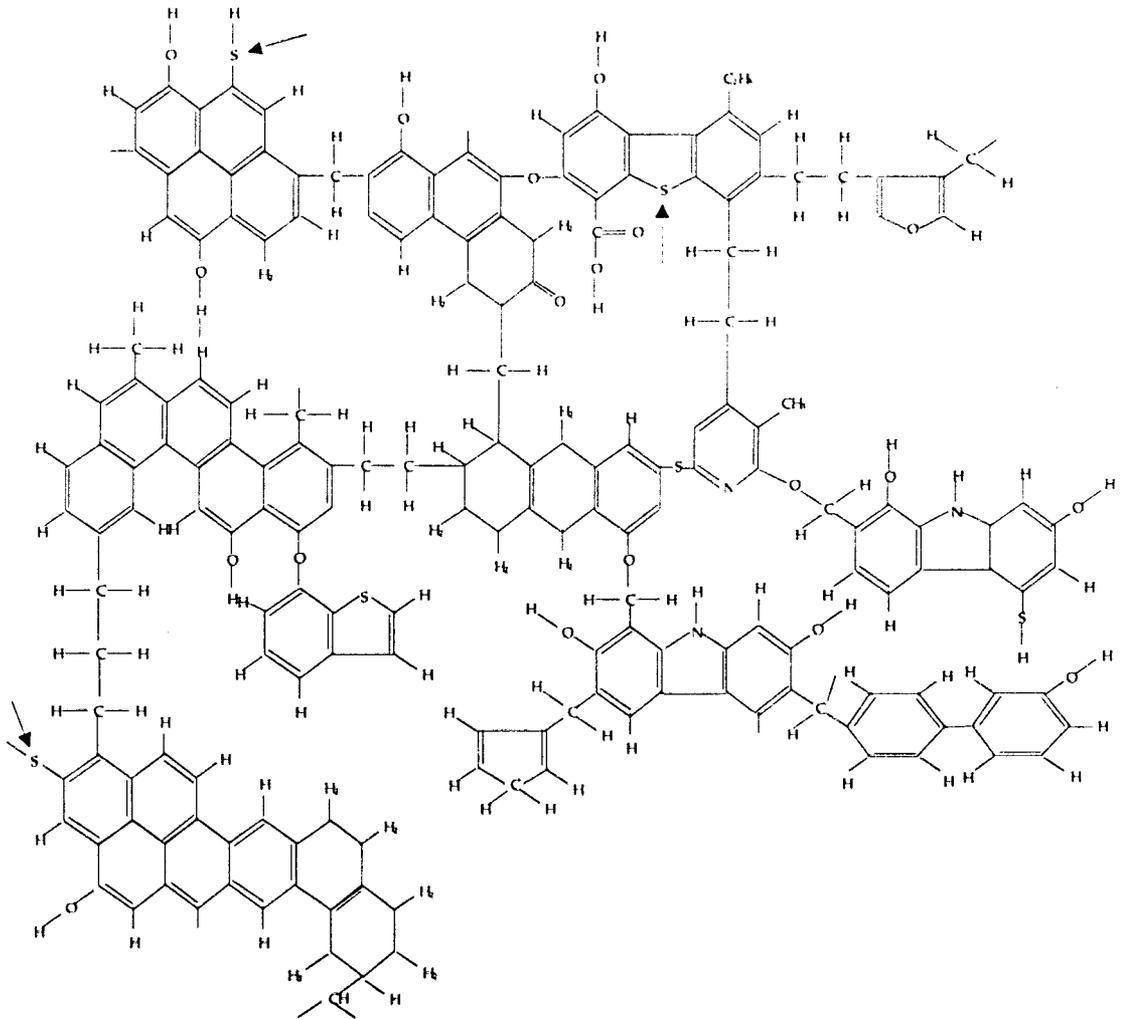
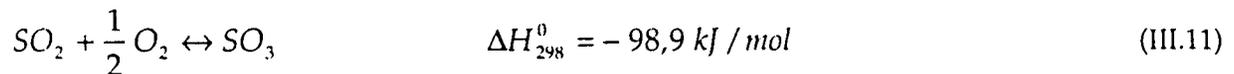


Figure 3.4.1. : Structure chimique du charbon (modèle de Wisser).

III.4.2. - La formation de trioxyde de soufre SO₃

Le dioxyde de soufre peut être oxydé en SO₃ dans les lits fluidisés du fait des faibles températures de combustion rencontrées dans ce genre de chaudière.

La constante d'équilibre du système :



est représentée figure 3.4.2. (voir annexe 3 pour le calcul et les données thermodynamiques). Comme le montre le diagramme d'équilibre, la formation de SO₃ diminue avec la température. Les concentrations d'équilibre en SO₂ et SO₃ d'un gaz contenant initialement 1000 ppm de SO₂ et 2, 4 et 6 % d'oxygène sont représentées figure 3.4.3., entre 500 et 900°C. On note ainsi qu'à 850°C, de 7 à 11 % de SO₂ s'oxyde en SO₃ suivant la concentration en oxygène du mélange gazeux. Dans le cas d'une combustion, accroître le pourcentage d'O₂ du milieu revient à augmenter l'excès d'air et donc à diluer les gaz. La figure 3.4.4. représente l'équilibre SO₂/SO₃ dans une chaudière brûlant un charbon à 0,7 % de soufre (charbon de Freyming) pour des excès d'air variant de 10 à 30 %. Dans ce cas, la concentration de SO₃ varie faiblement puisque l'accroissement de SO₃ dû à l'augmentation de la teneur en O₂ est contrebalancé par la dilution des gaz engendrée par l'excès d'air. Lors de la combustion, la concentration en SO₃ sera inférieure ou égale à la concentration d'équilibre donnée par la figure 3.4.4. Cette concentration dépendra de la vitesse d'oxydation de SO₂, réaction qui est entre autres catalysée par les surfaces métalliques.

Il existe très peu de données dans la littérature concernant les émissions de SO₃ du fait de la difficulté à mesurer les concentrations de ce gaz. Les concentrations en SO₃ dans les fumées de cheminée des grands lits fluidisés brûlant des charbons moyennement soufrés seraient de l'ordre de quelques ppm mais à notre connaissance aucune mesure fiable et précise n'a été réalisée sur les centrales de ce type (tout au moins en France). Tout type de chaudière confondu, on admet en général que de 1 à 5 % du SO₂ s'oxyde en SO₃ [44].

Cependant, si l'on peut considérer que tout le soufre présent dans les fumées de cheminée se trouve sous forme de SO₂ dans un lit fluidisé industriel, nous verrons qu'il n'en est pas de même avec le réacteur à lit fluidisé utilisé dans cette étude pour caractériser les calcaires. En effet, du fait de la taille du réacteur, les surfaces métalliques catalysant la réaction d'oxydation de SO₂,

(parois, grille de fluidisation) sont importantes par rapport au volume du réacteur, ce qui amène le niveau de SO_3 au niveau de l'équilibre thermodynamique (à 850°C et à 6 % d' O_2 environ 12 % du SO_2 est oxydé en SO_3). Ce problème sera abordé en détail au chapitre IV.

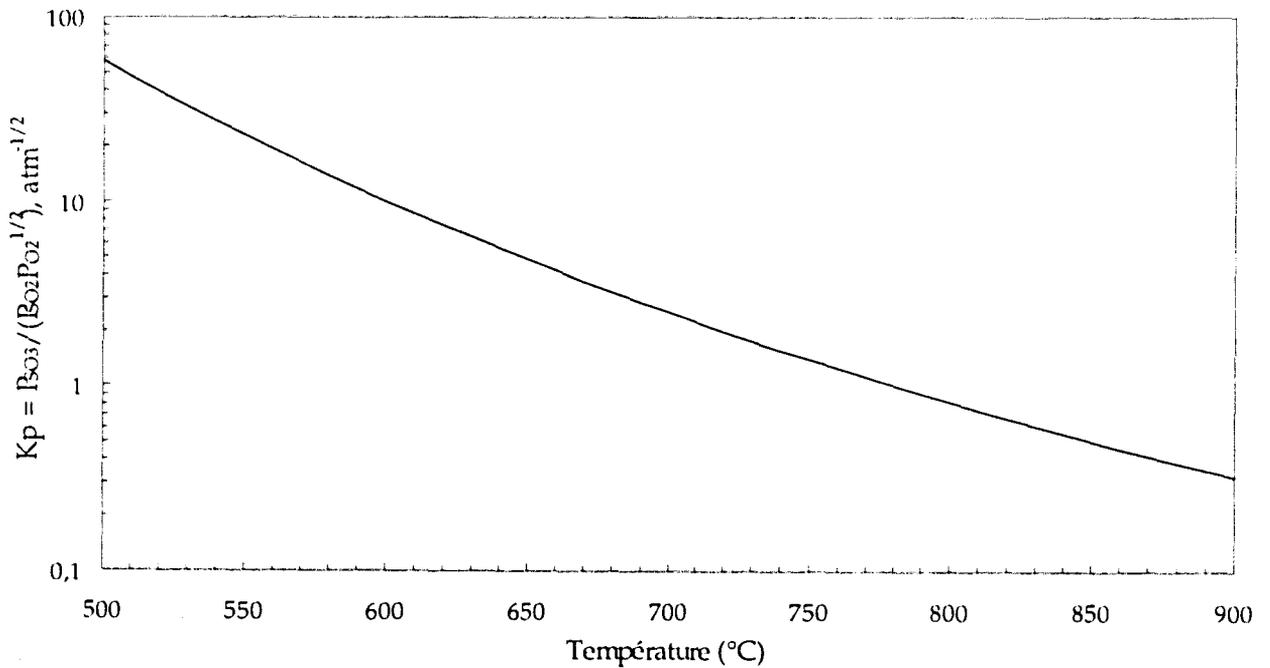


Figure 3.4.2. Constante d'équilibre de la réaction $\text{SO}_2 + \text{O}_2 = \text{SO}_3$.

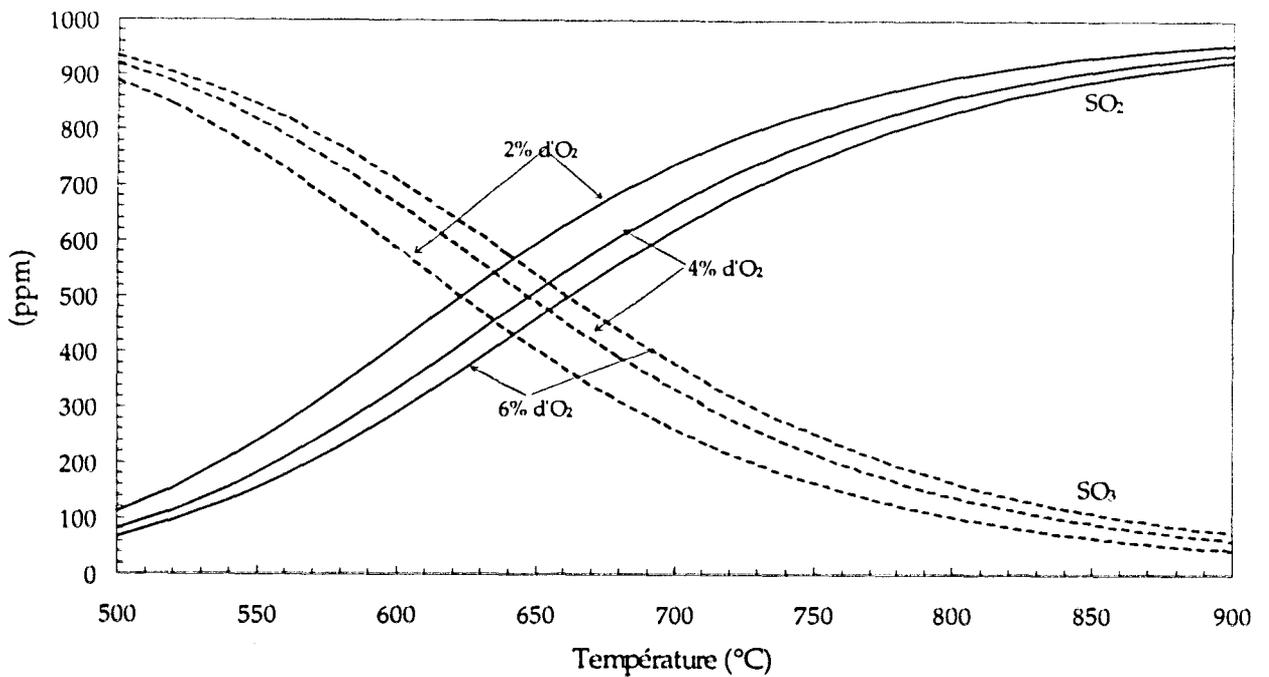


Figure 3.4.3. Concentrations d'équilibre du système $\text{SO}_2 / \text{SO}_3$.

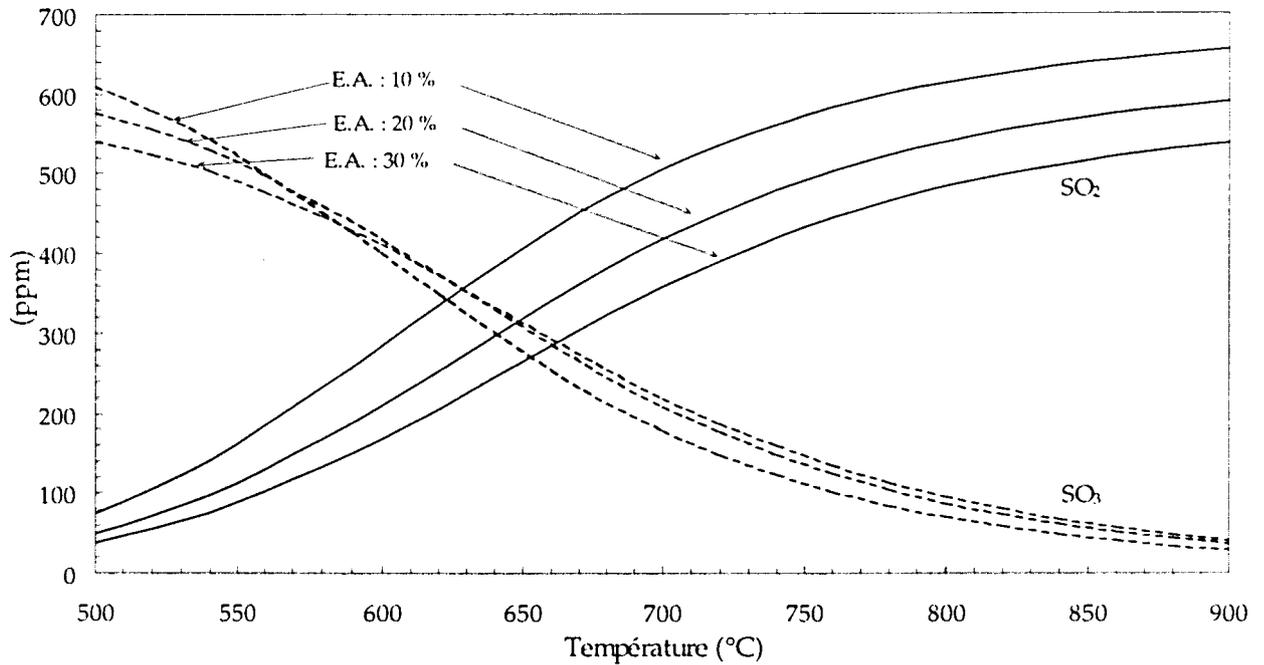


Figure 3.4.4. Concentrations d'équilibre du système SO₂ / SO₃ en lit fluidisé avec différents excès d'air.

III.4.3. - La chimie de la sulfatation

En présence de calcaire, lors de la combustion d'un charbon soufré en lit fluidisé, le dioxyde de soufre libéré, est fixé sous forme solide selon la réaction chimique globale :



Le carbonate de calcium est virtuellement un agent désulfurant mais dès son introduction dans une chaudière à lit fluidisé à pression atmosphérique, il subit une décarbonatation, ce qui entraîne une forte augmentation de sa surface spécifique, accroissant ainsi très fortement son efficacité.

Ouvrons cependant, ici, une parenthèse, pour signaler que dans les lits fluidisés sous pression, la pression partielle de CO₂ est telle, que le carbonate de calcium ne peut se décarbonater. On assiste alors à la sulfatation directe du calcaire. L'étude de la combustion en lit pressurisé fait actuellement l'objet de nombreuses recherches du fait des économies attendues de ce type de combustion. Différentes techniques expérimentales peuvent être employées pour étudier la sulfatation directe du calcaire : le réacteur à lit fixe [45], la thermobalance à pression

atmosphérique utilisant un gaz réactant très concentré en CO_2 afin d'obtenir une forte pression partielle en CO_2 [49], la thermobalance sous pression [46 - 47] ou des essais sur pilote [48]. Nous nous contenterons ici de résumer succinctement les principaux résultats obtenus sous pression par ces différentes techniques.

D'après Illerup et coll. [45], à 10 bar (20 % de CO_2), le taux de sulfatation maximal du calcaire, X_{∞} , diminue entre 750 et 850°C du fait de l'augmentation de la vitesse de frittage de CaCO_3 . De plus, plus la pression totale est élevée, plus X_{∞} augmente.

D'après Fuertes et coll. [49], le taux de sulfatation maximal du calcaire est plus important lorsqu'on réalise la réaction de sulfatation sous forte pression de CO_2 . Ce taux peut dépasser 80% à 875°C.

D'après Yrjas et coll. [46], si le temps de séjour du calcaire dans le réacteur est élevé, le taux de sulfatation maximal est plus élevé à 15 bar qu'à pression atmosphérique. Les calcaires seraient également plus performants que les dolomies à 850°C mais à 950°C ce serait l'inverse (pour un temps de séjour supérieur à 1 heure).

D'après Zevenhoven et coll. [47], à 15 bar (20% de CO_2 et 3000 ppm de SO_2) il existe une relation entre vitesse de sulfatation et porosité initiale du calcaire.

Enfin, d'après Almstedt et Ljungsrom [48] qui ont travaillé sur un pilote, il existe des zones réductrices près des parois de la chaudière mais dans le reste du lit, la concentration en O_2 est constante et peu perturbée par le passage des bulles qui sont par ailleurs plus petites que ne le prévoit la théorie du modèle de réacteur à deux phases (voir § II.1.5.).

Seules trois installations pilotes sont en service dans le monde : une en Suède, une aux Etats-Unis (actuellement arrêtée), une en Espagne, chacune d'une puissance de 80 MWe (constructeur ABB). Une chaudière de 360 MWe est également en construction au Japon. L'intérêt de ce type d'installation est de permettre d'augmenter fortement les rendements des centrales grâce à l'utilisation du cycle combiné qui nécessite des combustibles gazeux ou liquides ou une combustion de solides sous pression. Cependant, dans ce type d'installation, les fumées issues de la combustion sont directement injectées dans la turbine ce qui exige un dépoussiérage extrêmement poussé de celles-ci qui pose actuellement problème. Nous refermerons ici la parenthèse concernant les chaudières à lit fluidisé sous pression.

Dans une chaudière à lit fluidisé à pression atmosphérique, c'est donc la chaux issue de la décarbonatation du calcaire, et non pas le carbonate de calcium, qui se sulfate suivant la réaction :



D'autres produits tels que CaS ou CaSO₃ peuvent également se former. Dans les conditions de température (800 - 900°C) et de pression de SO₂ de la combustion en lit fluidisé atmosphérique, CaSO₃ est thermodynamiquement instable (figure 3.4.7.). Un diagramme des phases du système CaO/O₂/SO₂ ne fera donc apparaître que les composés CaO, CaS et CaSO₄. Un tel diagramme est représenté figure 3.4.5. pour 2 températures différentes : 800 et 900°C. Aux conditions régnant habituellement dans une chaudière à lit fluidisé, seul le sulfate de calcium est thermodynamiquement stable. Cependant, s'il existe des zones réductrices dans la chaudière, alors la formation de CaS devient possible. Les réactions se déroulant dans les zones réductrices ont fait l'objet de nombreuses études au Danemark et en Suède de la part de Hansen et coll [50 - 51] et de Lyngfelt et Leckner [52].

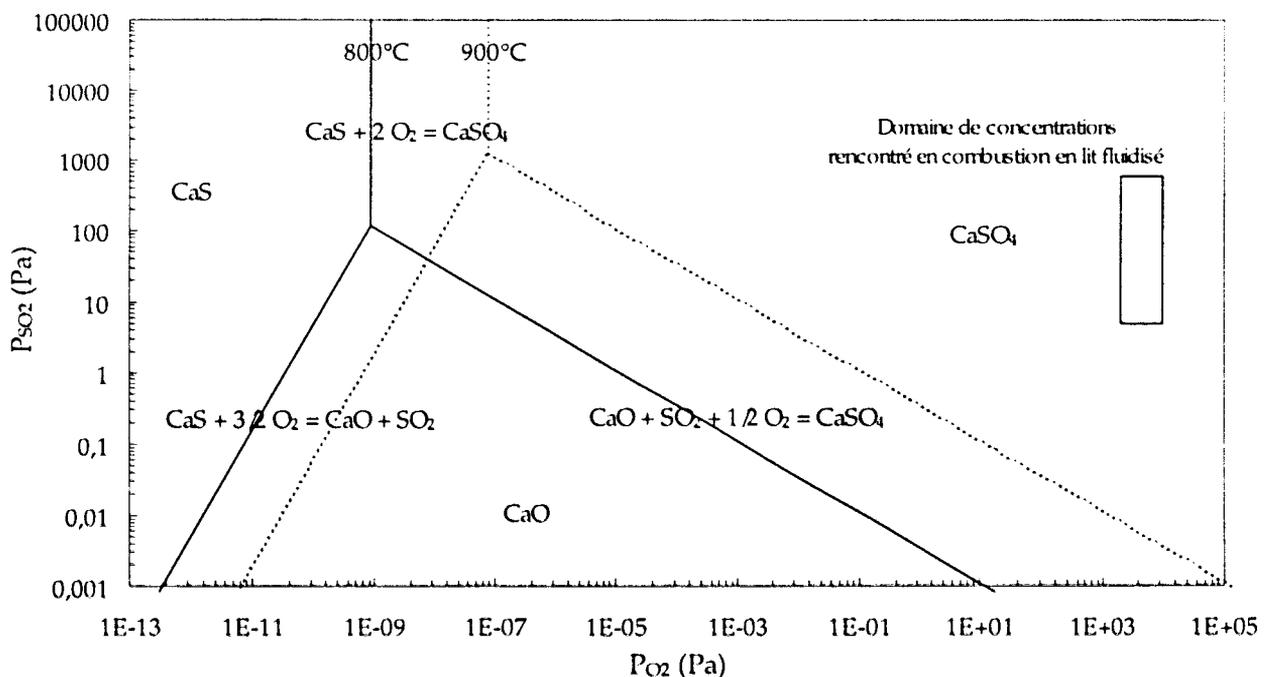


Figure 3.4.5. Diagramme d'équilibre du système CaO/CaS/CaSO₄ à 800 et à 900°C.

MgO peut également se sulfater pour former MgSO₄, mais, dans les conditions régnant en lit fluidisé, MgO est l'espèce thermodynamiquement stable (figure 3.4.6.). La présence de MgCO₃,

dans le calcaire contribue cependant à améliorer les performances de ce dernier, car lors de la décarbonatation du carbonate de magnésium, l'espace libéré augmente la porosité de la chaux et donc sa capacité à capturer SO_2 .

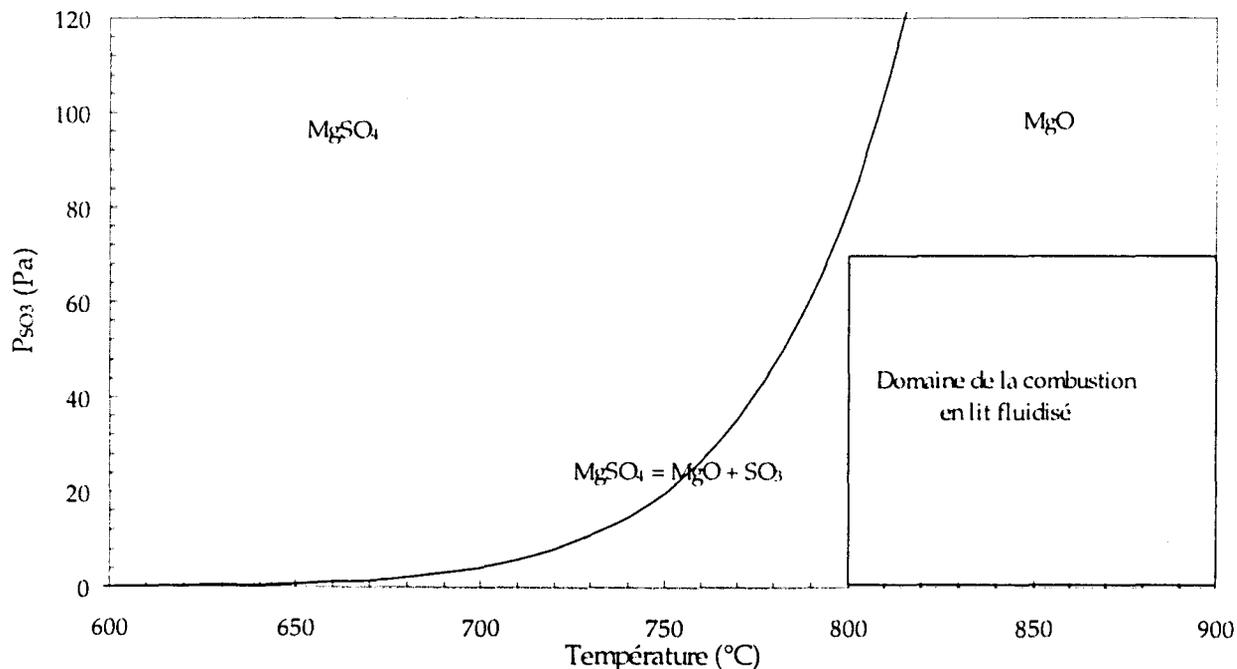
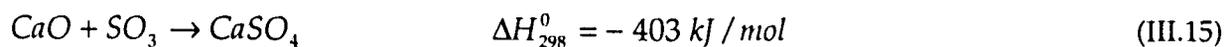
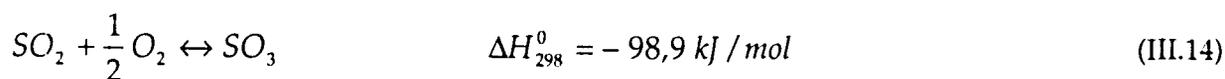


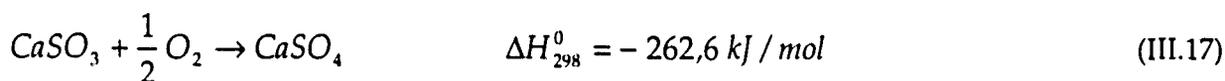
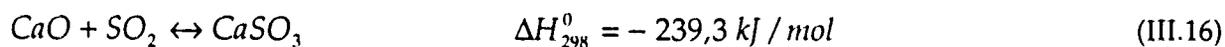
Figure 3.4.6. Pression de dissociation du sulfate de magnésium.

Trois mécanismes peuvent être envisagés pour expliquer la réaction de sulfatation [53] :

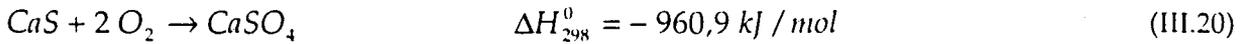
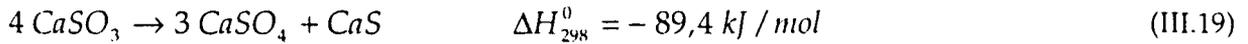
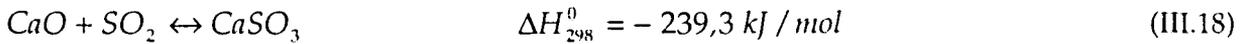
1°) Oxydation initiale de SO_2 en SO_3



2°) Formation initiale de sulfite de calcium CaSO_3



3°) Formation d'un mélange initial sulfure/sulfate



La formation de sulfite de calcium à partir de CaO est toutefois thermodynamiquement impossible dans les conditions régnant en lit fluidisé comme le montre le diagramme d'équilibre représenté figure 3.4.7. Il faut cependant noter que les données thermodynamiques concernant CaSO₃ sont peu fiables et qu'il n'est donc pas totalement exclu que CaSO₃ puisse se former. Le premier mécanisme semble le plus vraisemblable et est celui retenu par Burdett [53] dans sa modélisation de la sulfatation des calcaires.

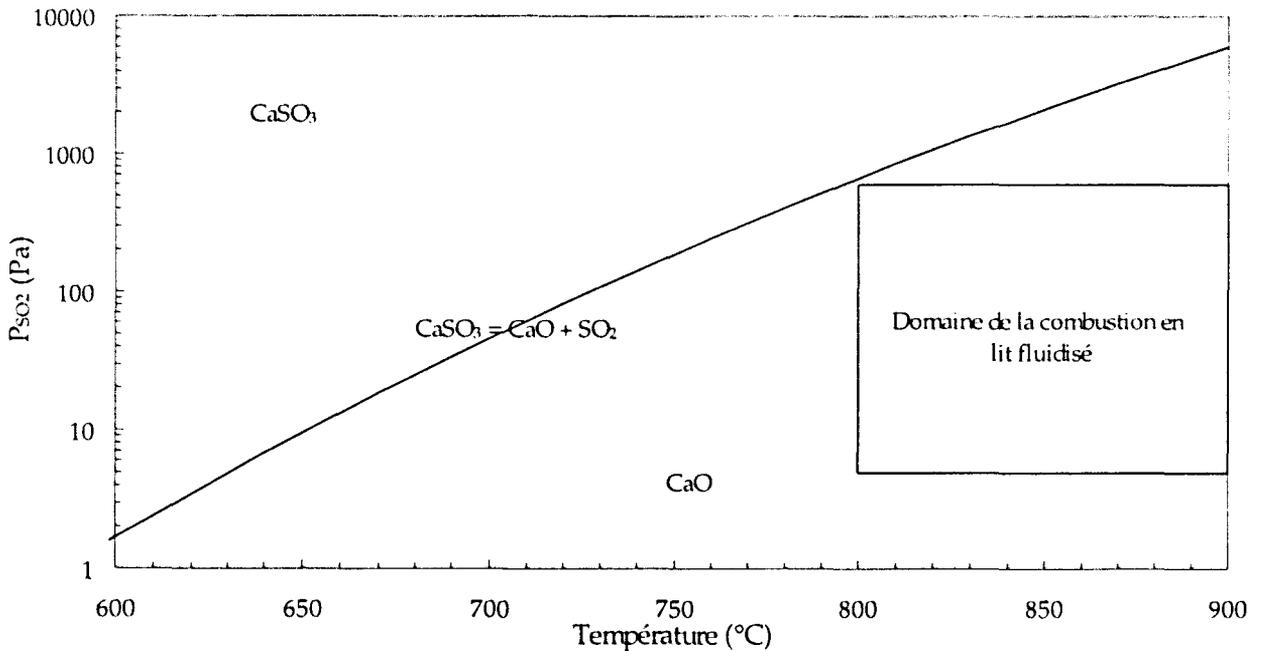
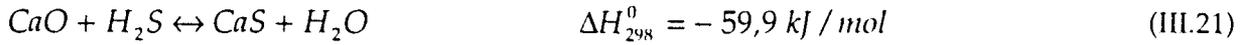


Figure 3.4.7. Diagramme d'équilibre CaO/CaSO₃.

Le graphe 3.4.8. représente le diagramme d'équilibre de SO₃ sur CaO. La pression d'équilibre de SO₃ sur CaO est faible, entre 800 et 900°C, ce qui rend la réaction (III.15) thermodynamiquement très efficace.

Le soufre organique relâché sous forme de sulfure d'hydrogène réagit quant à lui avec CaO dans la zone réductrice de la chaudière pour former du sulfure de calcium selon la réaction [54] :



Le diagramme d'équilibre de H₂S sur CaO pour différentes pressions de H₂O est représenté figure 3.4.9. La pression d'équilibre de H₂S sur CaO étant relativement faible, entre 800 et 900°C, (< 15 Pa pour H₂O < 8 000 Pa), la réaction peut se dérouler dans les zones réductrices de la chaudière. Le CaS formé est ensuite oxydé en CaSO₄.

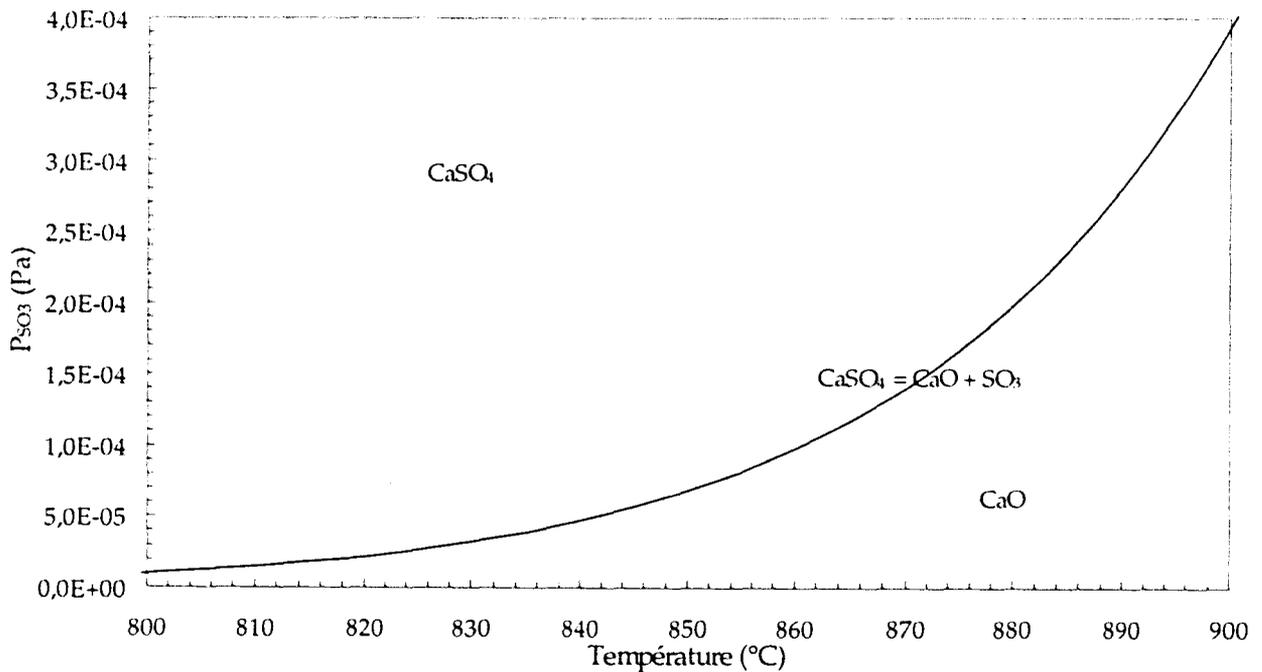
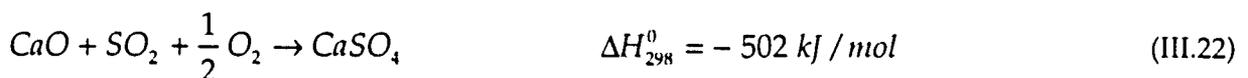


Figure 3.4.8. Diagramme d'équilibre du système CaO/CaSO₄.

En résumé, la désulfuration par les calcaires en lit fluidisé, se déroule en deux étapes. Dans un premier temps, le calcaire est décomposé en chaux puis, dans un deuxième temps, la chaux subit une sulfatation selon la réaction globale :



Le mécanisme exact n'est pas clairement établi, mais, SO₃ est fortement soupçonné d'être l'intermédiaire de réaction [53].

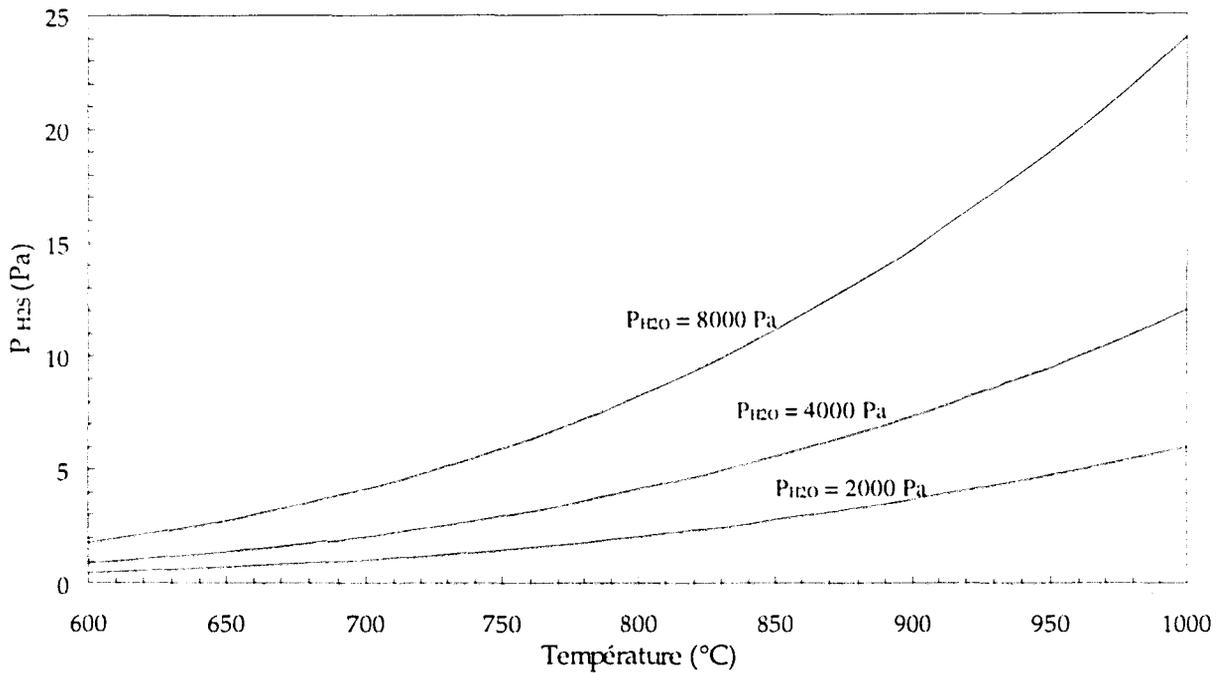


Figure 3.4.9. Diagramme d'équilibre de H₂S sur CaO.

III.4.4. - Caractéristiques des sulfates produits

Comme nous l'avons mentionné au § III.3., le calcaire est peu réactif du fait de sa faible porosité et de sa faible surface spécifique. Cependant, sa calcination conduit à une chaux possédant un réseau poreux très fin, ce qui rend cette dernière hautement réactive. Dans une chaudière à lit fluidisé brûlant un charbon soufré, le SO₂ produit lors de la combustion diffuse vers la surface externe des particules de chaux, puis à travers le système poreux de celles-ci pour réagir aux parois et former CaSO₄. Lorsqu'une couche de CaSO₄ s'est formée aux parois, le SO₂ et l'oxygène (ou SO₃) doivent diffuser également à travers la couche de produit formée avant d'atteindre CaO. La réaction s'arrête quand tous les pores sont remplis ou lorsque les entrées de ceux-ci sont bouchées. Le taux final de sulfatation dépend de la texture initiale de la particule de chaux et des vitesses de diffusion et de réaction chimique.

Le volume molaire de CaSO₄ (45,94 cm³/mol) étant plus important que celui de CaO (16,9 cm³/mol), durant la sulfatation, les pores vont subir un rétrécissement. Il s'ensuit une diminution progressive du volume poreux ainsi que de la vitesse de réaction, CaSO₄ agissant comme une barrière entre CaO et les gaz réactants.

Remarquons ici que, dans de très nombreux articles, on attribue un volume molaire de $52,2 \text{ cm}^3/\text{mol}$ à CaSO_4 . On peut citer Hartman et Coughlin (1974) [55] qui se réfèrent au Handbook CRC of chemistry and physics de 1968. La même valeur est reprise par les mêmes auteurs en 1976 [56] puis par Ramachandran et Smith en 1977 [57], Bhatia et Perlmutter en 1981 [58], Simons et Garman en 1986 [35], Lu et Sotirchos en 1987 [59], Brem en 1990 [60] sans que la liste soit exhaustive. Gullet et Bruce en 1989 [61] ont remarqué cette anomalie et ont effectué une série d'expérience afin de mesurer le volume molaire de CaSO_4 obtenu par sulfatation de chaux. Il ressort de leurs expériences un volume molaire de $48,06 \text{ cm}^3/\text{mol}$, la différence avec le volume molaire désormais couramment admis ($45,94 \text{ cm}^3/\text{mol}$) étant attribuée aux erreurs expérimentales. Dam-Johansen et coll. en 1991 [62] remarquent qu'en fait l'erreur venait du fait que le volume molaire utilisé était celui de la forme hexagonale du sulfate de calcium et non celui de la forme rhomboédrale, seule forme stable entre 40 et 1180°C .

Ce volume molaire est important à connaître car dans certaines modélisations, il sert à déterminer le taux de sulfatation final théorique, c'est-à-dire le taux de sulfatation de la particule quand tous ses pores sont remplis de CaSO_4 . En effet, en supposant que les dimensions de la particule ne changent pas durant la sulfatation, on peut montrer que le taux de conversion maximal théorique χ_∞ doit valoir :

$$\chi_\infty = \frac{\varepsilon_0}{1 - \varepsilon_0} \frac{1}{\kappa - 1} \quad (\text{III.23})$$

où ε_0 est la porosité initiale de la chaux et κ le rapport des volumes molaires de CaSO_4 et CaO ($\kappa = 2,72$).

Sur la figure 3.4.10. ont été représentés les taux de sulfatation maximale réalisables en fonction de la porosité initiale de la chaux pour les deux valeurs de volume molaire de CaSO_4 précédemment citées ($52,2$ et $45,94 \text{ cm}^3/\text{mol}$). Il apparaît ainsi qu'une chaux possédant une porosité initiale de 63 % peut potentiellement se sulfater à 100 % (cas où $V_{\text{CaSO}_4} = 45,94 \text{ cm}^3/\text{mol}$). En prenant la valeur erronée de $52,2 \text{ cm}^3/\text{mol}$, la chaux devra avoir une porosité initiale de 67,4 % pour pouvoir se sulfater entièrement. De la même façon, une chaux possédant une porosité initiale de 60 % (valeur typique) pourra théoriquement se sulfater à 87 % pour $V_{\text{CaSO}_4} = 45,94 \text{ cm}^3/\text{mol}$, et à 72 % pour $V_{\text{CaSO}_4} = 52,2 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Cet écart est loin d'être négligeable et fausse les résultats obtenus par un certain nombre de modélisations dans lesquelles le taux de sulfatation maximal de la particule est calculé et non pas mesuré. Dans la pratique, le taux de

sulfatation final de la particule de chaux n'atteint jamais 100 % et se trouve limité par la texture de la chaux et par les conditions de déroulement de la sulfatation.

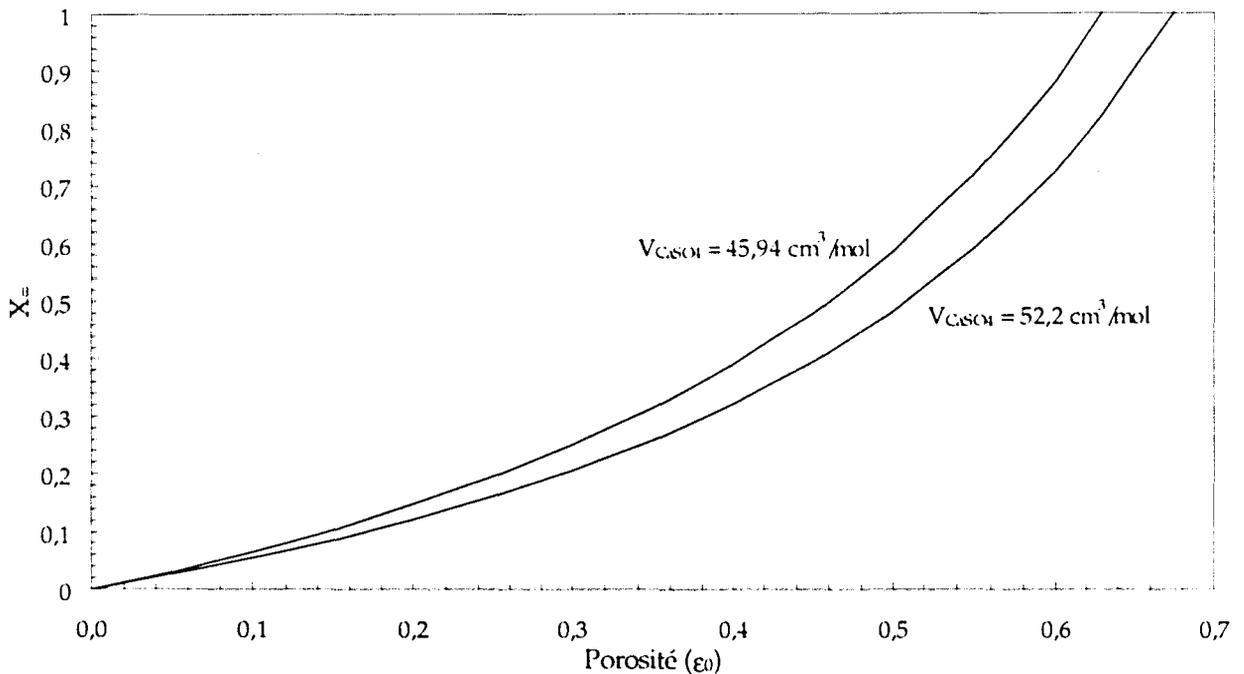


Figure 3.4.10. Taux de sulfatation théorique maximal d'une chaux en fonction de sa porosité initiale.

La texture de la chaux peut être caractérisée approximativement par les 3 paramètres suivants : porosité, diamètre moyen des pores et surface spécifique (§ III.3.). L'entrée des petits pores peut se boucher prématurément par accumulation de $CaSO_4$ avant que les zones profondes du pore aient pu réagir. Le taux de sulfatation est alors inférieur à celui prédit par l'équation (III.2.3.). D'autre part, les vitesses de diffusion finies des gaz limitent également le degré maximal de sulfatation.

III.4.5. - Importance de la méthode de caractérisation

Il existe deux méthodes principales pour caractériser le pouvoir désulfurant d'un calcaire ; la thermobalance et l'introduction d'un « batch » de calcaire dans un lit fluidisé. En thermobalance, le calcaire est dans un premier temps calciné dans une atmosphère ne contenant pas de SO_2 , puis la décarbonatation terminée, la chaux résultante est sulfatée par ajout de SO_2 au gaz réactant. En lit fluidisé, le calcaire est introduit par « batch » dans une atmosphère contenant dès le départ du SO_2 si bien que décarbonatation et sulfatation interfèrent entre-elles. Il en résulte qu'une variation de la concentration en CO_2 ou en SO_2 aura des effets différents sur la vitesse de

sulfatation et sur le taux final de sulfatation selon la méthode de caractérisation employée (Adánez et coll., 1994) [63].

En thermobalance, plus on élève la concentration en SO_2 , plus le taux final de sulfatation et plus la vitesse de sulfatation sont élevés. En lit fluidisé, on observe un maximum du taux final de sulfatation pour une certaine concentration en SO_2 . Ceci est illustré sur le graphe 3.4.11. d'après les données d'Adánez et coll. [63]. Vitesse de calcination, vitesse de sulfatation, vitesse de diffusions interfèrent donc entre elles de manière complexe.

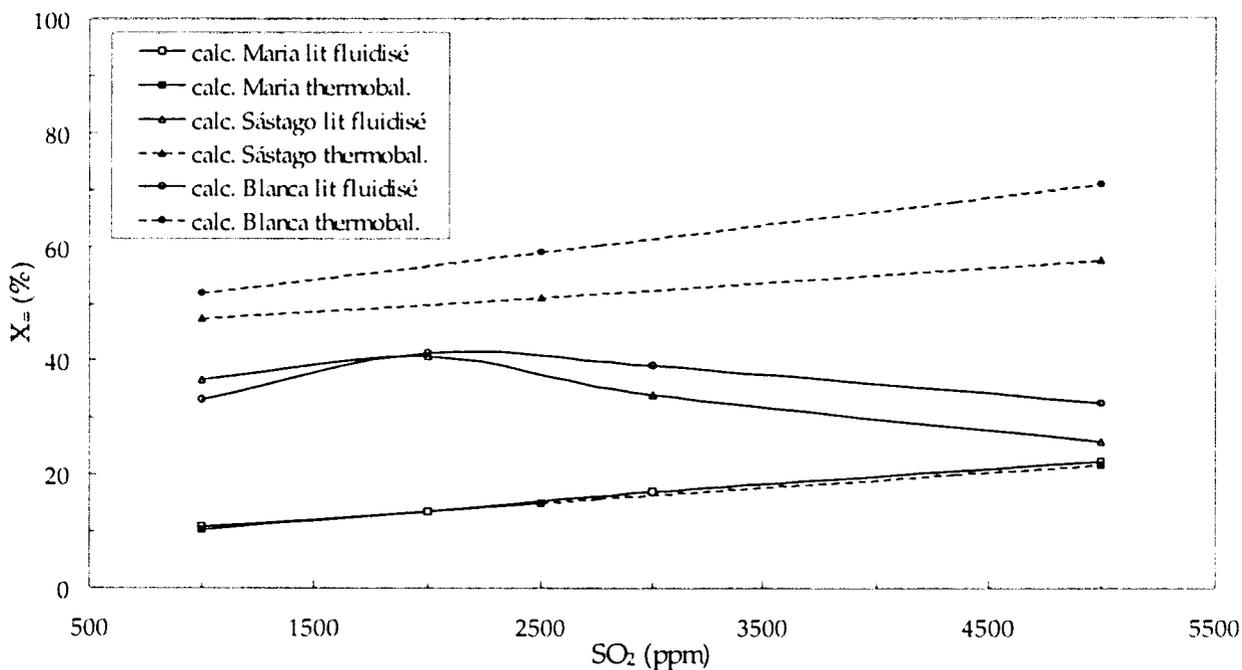


Figure 3.4.11 :Taux de sulfatation maximal du calcaire en fonction de la concentration en SO_2 (thermobalance et lit fluidisé, d'après Adánez et col. [63]).

La concentration en CO_2 affecte également la cinétique de sulfatation mais de manière indirecte en modifiant la taille moyenne des pores (Adánez et coll.) [63]. Selon que la caractérisation du calcaire est menée en thermobalance ou en lit fluidisé, la modification de la concentration en CO_2 entraîne des effets différents. En lit fluidisé, plus la concentration en CO_2 est élevée, plus le taux d'utilisation et plus la vitesse de sulfatation du calcaire sont faibles. En effet, l'augmentation de la concentration en CO_2 entraîne une diminution de la vitesse de décarbonatation, la particule n'a alors le temps de se sulfater que sur ses couches les plus externes (couches décarbonatées). L'enveloppe de $CaSO_4$ qui se forme bloque ensuite la diffusion de SO_2 vers le coeur de la particule. A contrario, si la concentration en CO_2 est faible, la vitesse de décarbonatation est

rapide et la diffusion de SO_2 au sein de la particule de chaux est simultanée avec la réaction de sulfatation dans les couches externes de la particule.

En thermobalance, où calcination et sulfatation se déroulent de façon consécutive, le changement de concentration en CO_2 engendre des effets opposés. En effet, en l'absence de SO_2 , une vitesse de calcination faible (atmosphère riche en CO_2), permet un frittage important et donc l'obtention de plus grands pores qui se boucheront moins rapidement lors de la mise en contact avec SO_2 . Donc, en thermobalance, plus la concentration en CO_2 est élevée, plus le taux final de sulfatation est important. Ceci est illustré sur la figure 3.4.12. d'après les travaux d'Adánez et coll. [63].

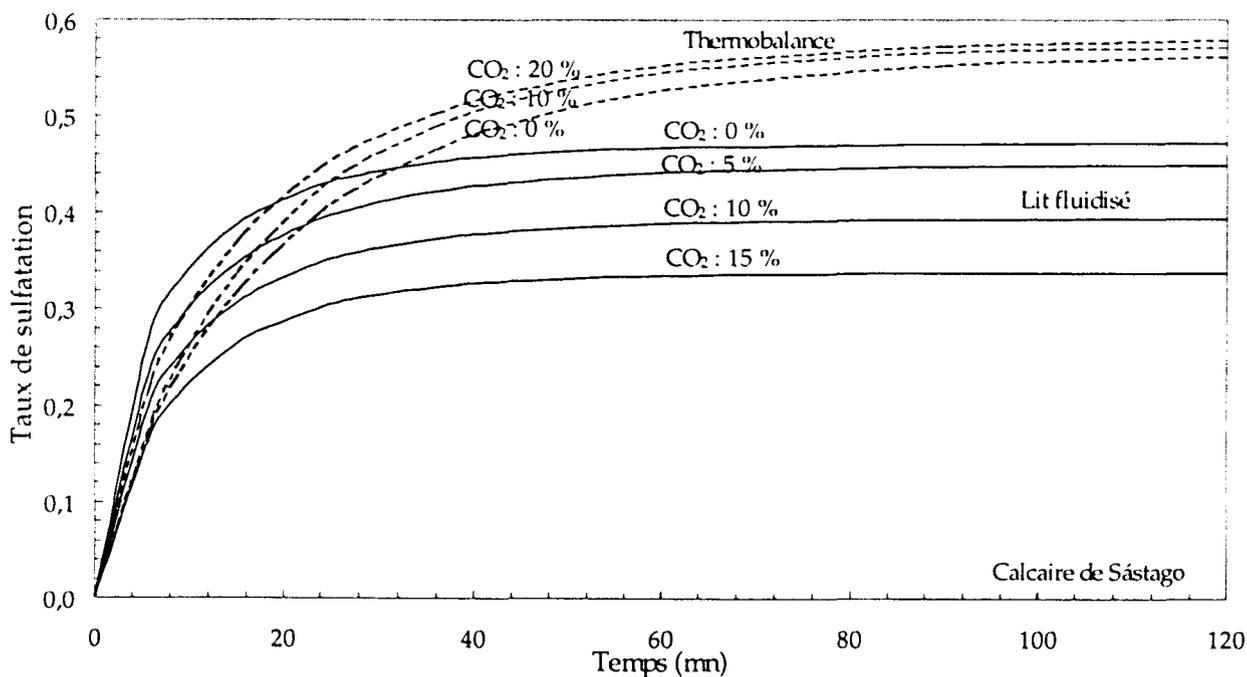


Figure 3.4.12. :Taux de sulfatation maximal du calcaire en fonction de la concentration en CO_2 (thermobalance et lit fluidisé, d'après Adánez et coll. [63]).

La méthode de caractérisation employée pour tester les calcaires revêt donc une grande importance. L'emploi d'un lit fluidisé avec introduction de « batches » semble plus approprié car cette façon de procéder reflète mieux ce qui se passe dans une grande chaudière à lit fluidisé où calcination et sulfatation démarrent simultanément.

III.4.6. - Revue bibliographique des principaux modèles de sulfatation

De nombreux modèles de sulfatation de particules de CaO ont été proposés depuis le début des années 1970. Cette réaction est traditionnellement traitée en deux étapes : décarbonatation du calcaire puis sulfatation de la chaux résultante. Ce genre de réaction gaz-solide est beaucoup plus difficile à modéliser que les réactions gaz-solide catalysées du fait des changements de texture du solide réactant au cours de la réaction. Ainsi durant la sulfatation, la porosité de la particule de chaux diminue progressivement puisque le volume molaire de CaSO₄ (45,94 cm³/mol) est supérieur à celui de CaO (16,764 cm³/mol). Cette réaction fait de plus intervenir trois réactants : O₂, SO₂, CaO qui réagissent pour donner un produit CaSO₄ sans que les intermédiaires de réaction soient à l'heure actuelle clairement établis. Face à la complexité de cette réaction, de nombreux modèles ont donc été proposés

Les modèles prenant en compte les caractéristiques physiques des chaux (porosité, surface spécifique, taille des pores) peuvent se classer en deux grandes catégories : les modèles granulaires et les modèles de pores. Le premier type de modèle considère que les particules de chaux sont constituées de micrograins sphériques non poreux, les vides intergranulaires constituant la structure poreuse. Le modèle du pore considère quant à lui que la porosité est contenue dans des pores cylindriques noyés dans une matrice de CaO non poreuse.

Les modèles granulaires

Le modèle granulaire a été présenté pour la première fois par Szekely et Evans en 1970 [32] pour décrire les réactions gaz-solide mettant en jeu une interface de réaction mobile. Leur but était de trouver une constante de vitesse de réaction indépendante de la texture du solide réactant (porosité, taille des grains) comme cela était le cas précédemment dans le modèle du coeur rétrécissant (« Shrinking core model »[64] très utilisé pour modéliser la combustion du charbon par exemple). Dans le modèle du grain, la porosité ou la taille des grains constituent des paramètres impliqués dans les phénomènes de diffusion (dans la phase gaz et dans la phase solide) aussi bien que dans la réaction chimique. Cette première modélisation qui peut apparaître à première vue triviale, d'après leurs propres auteurs, suppose que les résistances aux transferts de matières externes sont négligeables par rapport aux autres résistances et que la structure du solide n'est pas affectée par la réaction chimique. Dans ce modèle général, le solide réactant est constitué de microsphères (1 à 500 µm) non poreuses. L'espace compris entre ces microsphères ou grains, constitue le système poreux au travers duquel le gaz réactant diffuse et

réagit avec les grains selon le modèle du coeur rétrécissant. Après un certain temps, une couche de produit recouvre la surface des grains et le gaz doit diffuser à travers cette couche pour réagir avec le solide réactant. Cette diffusion à travers la couche de produit solide devient l'étape limitante. Au fur et à mesure que l'on s'approche du centre de la particule, la concentration en gaz réactant décline. Le gradient de concentration qui s'instaure dépend alors du coefficient de diffusion des gaz à travers le réseau granulaire qui dépend lui-même de la texture du solide et de la diffusivité du gaz réactant.

Dans un second article, Szekely et Evans en 1971 [33] s'intéressent plus particulièrement aux effets du frittage sur la porosité de la couche de produit formé et sur ses conséquences sur les taux de conversion des réactants solides. Le changement de cette porosité entraîne une modification des vitesses de diffusion au sein des particules. Szekely et Evans suggèrent une décroissance exponentielle en fonction du temps des coefficients de diffusion.

Hartman et Coughlin en 1976 [56] en appliquant le modèle granulaire à la sulfatation des calcaires montrent qu'à partir d'un certain stade d'avancement de la réaction, l'étape limitante de la réaction est la diffusion à travers le système poreux de la particule. Ils montrent également que diamètre et porosité des particules ainsi que concentration en SO_2 jouent un rôle considérable dans la cinétique de sulfatation du calcaire. Dans leur modèle, une décroissance linéaire de la porosité en fonction du taux de sulfatation est admise.

Ramachandran et Smith en 1977 [65] et Georgakis et coll. en 1979 [66] améliorent le modèle en supposant que la perte de porosité est due à l'accroissement de la taille des grains au cours de la sulfatation.

Ramachandran et Doraiswamy en 1982 [67] supposent que les coefficients de diffusion à l'intérieur de la particule (entre les grains) varient selon le carré de la porosité de cette dernière. Dans leur revue bibliographique critique des modèles existants, ils retiennent pour le modèle granulaire cinq paramètres ; une constante de vitesse de réaction, deux constantes de vitesse de diffusion, le rayon initial des grains et un coefficient empirique représentant le facteur de forme des grains. Les grains ne sont donc plus considérés comme étant des sphères parfaites et de taille uniforme. Mathématiquement, le modèle se complexifie fortement.

Burdett en 1983 [53] retient le modèle présenté par Hartman et Coughlin et suppose que l'intermédiaire de réaction est SO_3 qui se forme dans les pores de la particule, pour diffuser

ensuite à travers la couche de CaSO_4 formée et réagir avec CaO . Il constate que son modèle reflète « raisonnablement bien » les résultats expérimentaux pour des conditions expérimentales variées.

Kocaeffe en 1987 [68] dans sa revue des différents modèles existants, relève le modèle de Lindner et Simonson (1981) dans lequel les grains ne sont plus sphériques et sont en contact avec un certain nombre de grains voisins. Ce nombre de contacts est quantifié par un paramètre de frittage et induit une perturbation dans la symétrie sphérique des grains. Il s'ensuit que l'accessibilité des grains n'est plus isotrope. L'introduction de ce paramètre de frittage s'opère au prix d'une forte complication mathématique du modèle.

Prins et coll. [69] développent un modèle dans lequel les grains sont eux-mêmes composés de micrograins (ou sous-grains). Les particules de chaux sont donc constituées de petites entités, les grains, eux-mêmes constitués de plus petites particules ; les sous-grains. Les particules de chaux, aussi bien que les grains, sont poreux, seuls les sous-grains sont non poreux et constitués purement de sphères homogènes de CaO . Ce modèle décrit de manière plus précise les taux de sulfatation pour les conversions élevées. Il permet également de tenir compte des distributions poreuses bimodales du réactant.

Les modèles de pores

Les modèles de pores constituent la seconde catégorie de modèles développés pour décrire le phénomène de sulfatation des calcaires. Dans ce cas, le solide réactant est considéré comme étant truffé de pores cylindriques qui peuvent s'arranger de différentes façons (pores isolés, pores interconnectés, modèle arborescent) voir figure (3.3.3.). Le gaz réactant diffuse dans les pores et réagit avec le solide réactant au niveau des parois. Lorsqu'une couche de produit s'est formée sur les parois, le gaz doit alors diffuser à travers cette couche de produit avant de réagir avec le solide réactant. A chaque pore est associée une certaine quantité de solide réactant dont la valeur est approximativement égale au volume de solide divisé par le nombre de pores. La réaction s'interrompt quand les couches de produit formées autour de deux pores adjacents entrent en contact (cas où $V_{\text{produit}} < V_{\text{réactant}}$) ou lorsque les pores sont entièrement remplis de produit (cas où $V_{\text{produit}} > V_{\text{réactant}}$). Cependant, le taux de conversion dans le pore dépend généralement de la position axiale, car il se crée un gradient de concentration du gaz réactant dans le pore. Les taux de conversion sont alors plus élevés au niveau des entrées des pores et les

pores se bouchent avant que la totalité du solide réactant, associé au pore, ne soit entièrement convertie.

Le premier modèle de pores a été proposé par Szekely et Evans en 1970 [32] parallèlement à leur modèle granulaire. Dans ce premier modèle, les pores sont supposés cylindriques, isolés et de géométrie constante.

Ramachandran et Smith en 1977 [57] améliorent le modèle en tenant compte des changements de diamètre des pores au cours de la réaction. Chaque pore est figuré par un cylindre de gaz associé à un cylindre de solide concentrique dont le rayon dépend de la porosité de la particule. En comparant leur modèle aux résultats expérimentaux de Hartman et Coughlin (1974), ils constatent que celui-ci prédit correctement la réaction de sulfatation jusqu'à un certain degré de conversion. Cependant, leur modèle surestime le taux maximal de sulfatation des calcaires.

Les modèles de pores se compliquent ensuite, faisant intervenir des fonctions de distribution de taille de pores et prenant en compte l'orientation aléatoire de ceux-ci. Gavalas [31] définit notamment un tel modèle et l'applique à la gazéification du charbon.

Au début des années 1980, Bhatia et Perlmutter [58, 70, 71, 72] publient une série d'articles mettant en jeu un modèle de pores aléatoires faisant intervenir des fonctions de distribution de taille des pores. L'observation d'une température optimale pour la réaction de sulfatation est attribuée au fait que vitesse de diffusion et vitesse de réaction chimique dépendent toutes deux de la température. L'accroissement de cette dernière augmente donc la vitesse de diffusion des gaz mais également la vitesse de colmatage des entrées de pores. En comparant différentes distributions de pores, ils concluent que la distribution uniforme correspond à la réactivité la plus faible des particules.

Christman et Edgar en 1983 [73] publient également un modèle, reposant sur les travaux de Dudukovic (1976) [74] concernant les réactions gaz-solide non catalysées; ce modèle inclut une distribution de taille de pores mais ne tient pas compte des produits formés autour des pores adjacents. Or, ces produits des pores adjacents finissent par bloquer la réaction autour du pore étudié. L'importance de ce phénomène avait pourtant été mise en évidence par Bhatia et Perlmutter en 1980 [70].

Bhatia en 1985 [75], continuant de développer son modèle des pores aléatoires pour les réactions engendrant des accroissements de volume, montre que les petits pores se bouchent les premiers et que certaines distributions de taille de pores entraînent de mauvais taux d'utilisation du solide réactant.

Simons et Garman en 1986 [35] et en 1987 [34] utilisent un modèle de pores arborescents développé antérieurement par Simons et Rawlins en 1980, en y incluant les effets des dépôts de CaSO_4 . Dans le modèle arborescent, la distribution des pores se fait au hasard, avec comme règle fondamentale qu'un pore ne peut avoir d'intersection avec un autre pore qu'à son extrémité. Le modèle arborescent permet de lever certains paradoxes des modèles de pores. En effet, le volume poreux est principalement contenu dans les grands pores tandis que les petits pores contribuent principalement à la surface spécifique, ce qui se traduit dans les équations par le fait que la diffusion des gaz se déroule dans les grands pores alors que la réaction chimique a lieu dans les petits pores. Dans la réalité, la réaction doit se dérouler aux parois des pores dans lesquels le gaz diffuse.

Yu et Sotirchos en 1987 [59] utilisent la théorie de la percolation et montrent que deux calcaires présentant des porosités et des surfaces spécifiques initiales identiques peuvent subir non seulement des évolutions très différentes lors de la réaction de sulfatation mais aussi avoir des taux finals de conversion très éloignés. En ne réalisant que des simulations numériques, ils montrent que plus la distribution de taille des pores est large, plus le volume poreux final inutilisé est important.

Contrastant avec la complexité des modèles précédemment cités, Daniell et Kono en 1987 [76] proposent un modèle de pores cylindriques isolés sans fonction de distribution. Ils concluent que la diffusion à travers la couche de produit peut être négligée et que la taille des pores est un paramètre crucial.

Kocaefer et coll. en 1987 [68] passent en revue les différents modèles existant et relèvent également que le paramètre clé est la distribution de taille des pores.

Enfin, Sotirchos et Zakanitis en 1992 [77] valident le modèle du percolateur de Yu et Sotirchos (1987) en le comparant à des données expérimentales. Ils concluent que leur modèle est en très bon accord avec les données expérimentales. Ils montrent en particulier que plus les grains initiaux de CaO sont petits, plus la réactivité et la capacité désulfurante sont élevées.

Cette revue bibliographique des modèles les plus fondamentaux n'a pas la prétention d'être exhaustive mais retrace les grandes étapes de développement en la matière.

Aussi bien les modèles granulaires que les modèles de pores fournissent des résultats en accord avec les données expérimentales, le choix ne se fait souvent qu'en fonction de la complexité mathématique du modèle. La principale différence entre les deux groupes de modèles réside dans le fait que dans les modèles granulaires la surface de réaction décroît constamment au cours de la sulfatation alors que dans les modèles de pores, elle augmente dans un premier temps, passe par un maximum, puis décroît quand les couches de produits formés autour des pores adjacents se rencontrent. Les schémas de principe du modèle du pore et du modèle granulaire sont représentés figure 3.4.13.

Le principal grief que l'on peut tenir à l'égard de la plupart de ces modèles est leur complexité mathématique puisqu'ils renferment de nombreuses équations différentielles non linéaires dont la résolution passe par des méthodes numériques. Cela en fait des modèles peu pratiques et à dire vrai difficiles à utiliser.

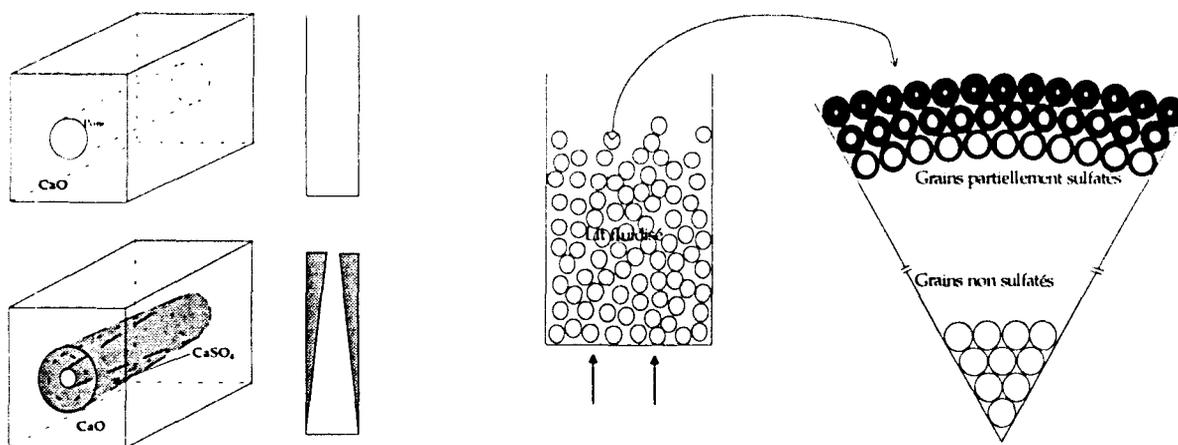


Figure 3.4.13. Schémas de principe des modèles poreux et granulaire.

De nombreux modèles de nature semi-empirique ont également été élaborés afin de remédier à la complexité des modèles précédents. Il n'est pas question ici de tous les citer mais de décrire succinctement les plus connus ou les plus utilisés. L'équation cinétique de nature semi-empirique est alors associée à un modèle de réacteur à une ou deux phases (voir chapitre II) afin de prédire directement un taux de rétention pour un rapport Ca/S donné.

Le modèle de Westinghouse [78, 19]

Durant les années 1970, la firme Westinghouse a développé un modèle de désulfuration en lit fluidisé, basé sur des données obtenues en thermobalance. La principale supposition du modèle est que l'étape limitante de la réaction est la diffusion des gaz à travers le système poreux des particules et que donc seul ce mécanisme doit être pris en compte. Le taux de rétention en SO₂ est donné par l'expression suivante :

$$R = 1 - \frac{U_0}{K H} \left(1 - e^{-\frac{KH}{U_0}} \right) \quad (\text{III.24})$$

avec U₀, vitesse superficielle du gaz de fluidisation et H, hauteur du lit.

Le taux de sulfatation moyen des particules dans le lit, \bar{X} , est alors donné par :

$$\bar{X} = \frac{1}{Ca/S} \left(1 - e^{-\frac{KH}{U_0}} \right) \quad (\text{III.25})$$

avec :

Ca/S : rapport molaire de calcium sur soufre

R : taux de rétention de soufre

K : constante de vitesse obtenue à partir des résultats de thermobalance

$$K = \left(\frac{dX}{dt} \right) \left(\frac{V_l \rho_c^* (1 - \omega)}{C_s V_t} \right) \quad (\text{III.26})$$

avec :

dX/dt : vitesse de sulfatation en thermobalance

V_l : volume de calcaire dans le lit fluidisé

V_t : volume de calcaire dans la thermobalance

ρ_c^{*} : concentration de calcium dans le calcaire

C_s : concentration en SO₂ dans la thermobalance

1 - ω : fraction volumique du lit occupé par le calcaire

La résolution du modèle se fait graphiquement. A partir des données obtenues en thermobalance, la constante de vitesse K est tracée en fonction du taux d'utilisation du calcium. Ensuite, sur le même graphique, K est tracé en fonction du taux d'utilisation du calcium \bar{X} , pour des valeurs arbitraires de Ca/S.

L'intersection des deux courbes donne le taux d'utilisation moyen estimé. Le taux de rétention est alors donné par :

$$R = \left(\frac{Ca}{S}\right) \bar{X} \tag{III.27}$$

Un exemple type des courbes obtenues est donné sur la figure (3.4.14.). Il faut procéder par tâtonnements successifs en faisant varier le rapport Ca/S jusqu'à ce que le taux de rétention désiré soit atteint. Il faut redessiner les courbes dès que les conditions opératoires de la chaudière changent.

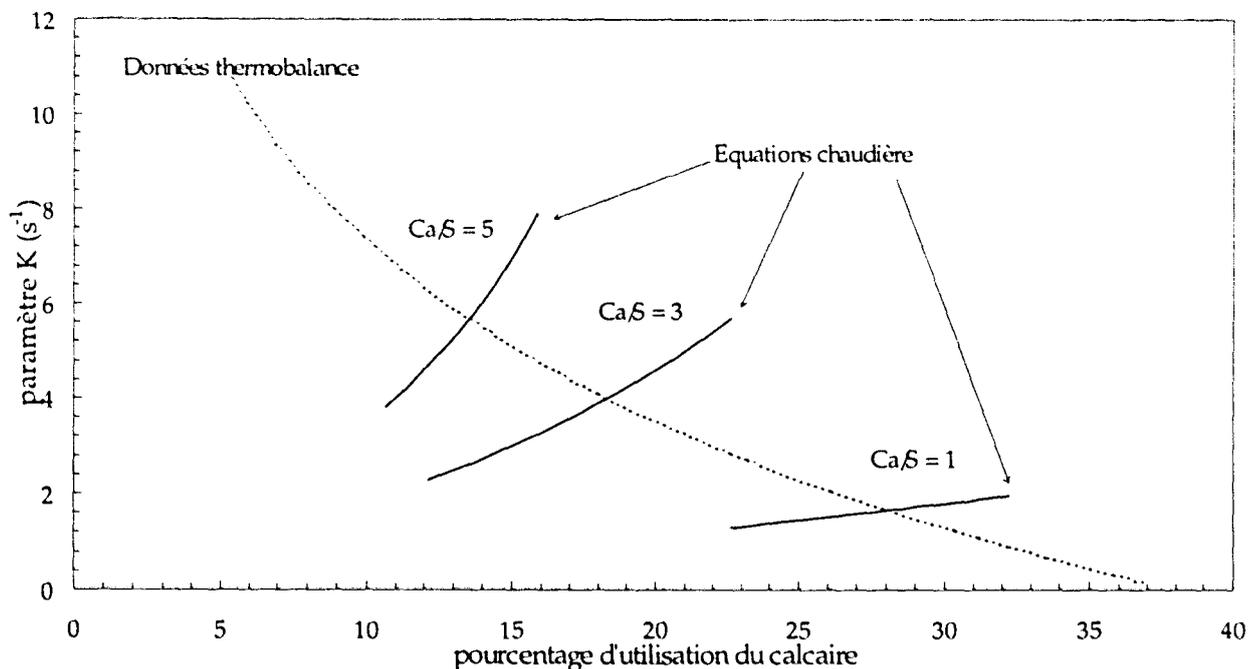


Figure 3.4.14. Graphe type du modèle Westinghouse.

Le modèle ANL [19]

Partant de ce constat, l'Argonne National Laboratory a développé un modèle, connu sous le nom de modèle ANL qui s'affranchit des contraintes graphiques. Le débit de calcaire requis pour obtenir un taux de désulfuration R est donné par la relation :

$$\frac{Ca}{S} = \left(\frac{X_{\infty}}{R} - \frac{U_0 \delta}{H K (1-R)(1-\omega)} \right)^{-1} \quad (III.28)$$

avec :

δ : paramètre d'homogénéité entre la phase bulle et la phase émulsion (dans le cas d'un modèle de lit fluidisé à 2 phases). Le modèle ANL fournit des équations permettant de calculer ce paramètre.

K : constante de vitesse obtenue en thermobalance

La constante de vitesse b est obtenue à partir de l'équation :

$$X(t) = X_{\infty} \left(1 - e^{-\frac{K}{\rho_c} C_x t} \right) \quad (III.29)$$

qui modélise en thermobalance le taux de sulfatation en fonction du temps. Un exemple de courbes obtenues grâce à ce modèle et donné figure 3.4.15.

Le taux maximal de sulfatation X_{∞} , et la constante de vitesse de réaction, sont calculés à partir de la courbe obtenue en thermobalance (graphe incrusté). Les 2 valeurs obtenues servent ensuite à calculer la courbe $R = f(Ca/S)$

L'ANL a également établi des corrélations permettant d'estimer l'influence de la taille des particules de calcaire sur les valeurs de X_{∞} et K, la taille standard retenue étant de 920 μm . Le modèle ANL, en général, sous-estime le taux de rétention de soufre pour un rapport Ca/S donné. Les auteurs du modèle avancent trois explications qui pourraient rendre compte de ce phénomène :

- Le modèle ne tient pas compte de la désulfuration qui pourrait avoir lieu au-dessus du lit et qui pourrait représenter jusqu'à 25 % de la désulfuration totale.
- Le modèle ne tient pas compte du recyclage des fines particules.
- Les expériences en thermobalance ne simulent pas correctement les conditions rencontrées dans une chaudière à lit fluidisé.

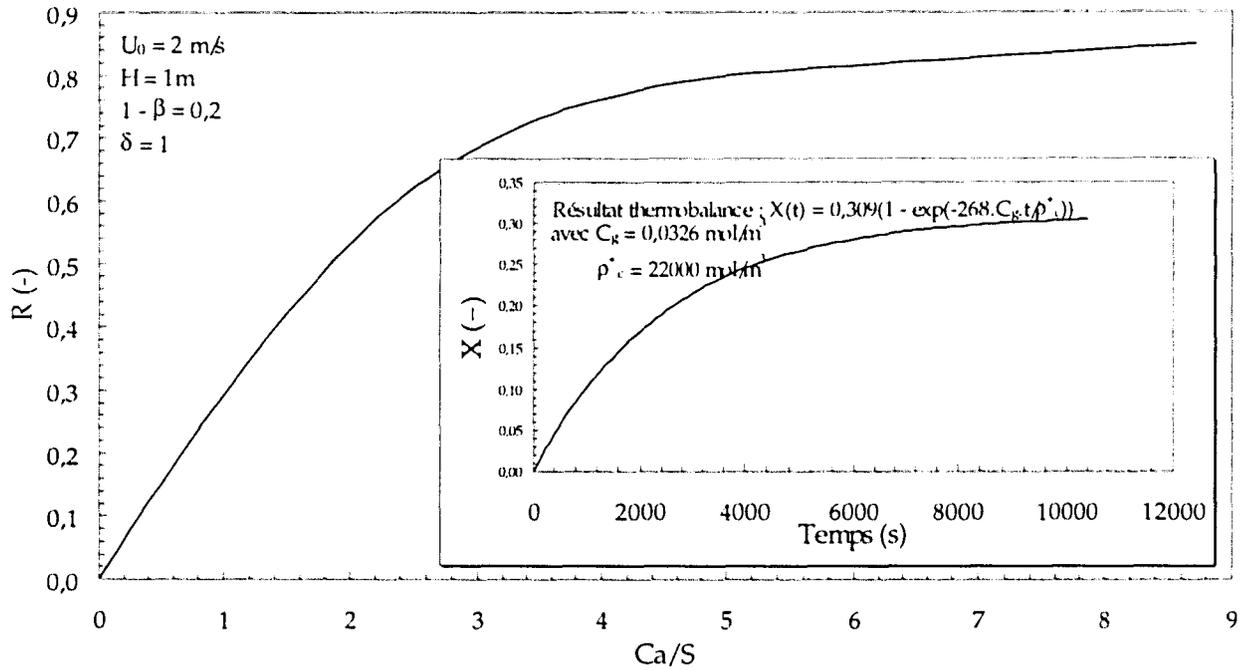


Figure 3.4.15. Graphes types du modèle A.N.L.

Les modèles d'Oak Ridge national laboratory (ORNL) et de Babcock et Wilcox [78]

L'ORNL a développé un modèle mathématique de lit fluidisé dans lequel il existe un module concernant la désulfuration. Le système d'équations obtenu doit être résolu numériquement.

Le modèle de Babcock et Wilcox est basé simplement sur des corrélations et ne repose sur aucun support scientifique. La forme de l'équation obtenue est :

$$\frac{Ca}{S} = \frac{R + \frac{\lambda n \left(\frac{1}{1-R} \right)}{K t (1-F)}}{X/D} \tag{III.30}$$

Le modèle SURE [20, 79]

L'Université de Delft a également développé un modèle semi-empirique dans le milieu des années 1980 appelé modèle SURE (pour Sulfur REtention) basé sur les deux suppositions suivantes : la cinétique de réaction est d'ordre 1 par rapport à SO₂ et la décroissance de la vitesse de réaction est due à la perte progressive de surface de réaction. Tout comme dans le modèle ANL, deux représentations de lit fluidisé ont été formulées : une monophasique et une diphasique. Le modèle repose sur les hypothèses suivantes :

- La vitesse de formation de SO₂ varie de façon linéaire en fonction de la vitesse d'alimentation en charbon ainsi que de la teneur en soufre.
- La vitesse de sulfatation varie de façon linéaire en fonction de la surface de CaO des particules et est d'ordre 1 par rapport à SO₂.
- La taille des particules de calcaire est uniforme.
- L'élutriation et les réactions pouvant avoir lieu en-dehors du lit ne sont pas prises en compte.

Dans le cas de la représentation monophasique, le modèle SURE fournit les expressions analytiques suivantes :

la surface réactive moyenne, $\bar{\sigma}$, vaut :

$$\bar{\sigma} = \frac{1 - (1 - X_{\infty}) e^{\frac{\ln(1 - X_{\infty})}{M(1 - R)}}}{1 + M(1 - R)} \quad \text{(III.31)}$$

le taux moyen de sulfatation de la chaux, \bar{X} , vaut :

$$\bar{X} = \bar{\sigma} M(1 - R) \quad \text{(III.32)}$$

et le rapport Ca/S en fonction du taux de rétention R est donné par :

$$\frac{Ca}{S} = \frac{R}{\bar{X}} \quad \text{(III.33)}$$

où M est défini comme étant le paramètre de rétention et est donné par :

$$M = \frac{k \tau_s \Phi_s}{U_0 S_c q^*} \quad (\text{III.34})$$

avec : k : constante de vitesse (cinétique + diffusion)

$$k = \left(\frac{1}{k_s} + \frac{1}{k_x} \right)^{-1} \quad (\text{III.35})$$

Φ_s : vitesse d'alimentation en soufre

q^* : concentration surfacique en CaO

Dans ce modèle, la constante de vitesse cinétique k , et le taux maximal de sulfatation X_{∞} peuvent être obtenus à partir d'expériences menées en lit fluidisé par introduction de batches.

Ce modèle a fait l'objet d'une validation expérimentale sur un pilote de 4 MWth par Schouten et Van den Bleek en 1988 [80] et un très bon accord a été trouvé entre les prédictions du modèle et les résultats expérimentaux. Ce modèle a subi de nombreux développements afin d'étudier l'influence de la concentration en oxygène sur la sulfatation (Schouten et Van den Bleek en 1988 [81]) ou des interactions possibles avec les NO_x (Lin et coll. en 1991 [82]). Le modèle SURE a été également introduit dans un modèle global de combustion en lit fluidisé conçu par l'I.E.A. (International Energy Agency). Ce modèle de l'I.E.A. fonctionne par modules, le modèle SURE a remplacé un autre modèle semi-empirique développé par Zheng et coll. en 1982 [83] basé sur une analogie avec la désactivation catalytique et que Van den Bleek et coll. en 1989 [84] ont démontré être incorrect. Par la suite, un modèle possédant une base théorique plus solide a été développé sous le nom de modèle SURE 2 (Korbee et coll. en 1991 [85], Schouten et Van den Bleek en 1995 [86]). L'Université de Delft a développé les modèles SURE et SURE 2 avec l'objectif de modéliser plus particulièrement la désulfuration par des agents synthétiques. Ces composés sont constitués d'une matrice d'alumine poreuse recouverte de CaO (8 à 9 % du poids des particules) pouvant se régénérer (Wolf et coll. en 1993 [87], Korbee en 1995 [88]). L'avantage de ce procédé est d'éliminer une grande partie des cendres produites et de pouvoir travailler à des températures inaccessibles avec les calcaires ; son désavantage majeur est son coût très élevé.

Beaucoup d'autres modèles semi-empiriques plus ou moins précis ont été proposés ; le modèle de Zheng et coll. [83] est ainsi entaché d'inexactitudes par exemple [84].

CHAPITRE IV - DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET PROTOCOLES

Ce chapitre décrit le dispositif expérimental employé pour caractériser les calcaires. On y trouvera également une synthèse des caractéristiques des matériaux employés, un certain nombre d'études préliminaires (équilibres SO_2/SO_3 , SO_3 /métaux, problèmes de défluidisation), les protocoles utilisés et les résultats obtenus. Une comparaison succincte avec des résultats obtenus en thermobalance par l'ISSEP (Institut Scientifique de Service Public) de Liège (Belgique) est également effectuée en fin de chapitre.

IV.1. - DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL

IV.1.1. - Le dispositif existant

L'installation expérimentale ayant servi à cette étude a été conçue à la base par I. Flour en 1990 [89] afin de caractériser les charbons. Cette installation comprend un réacteur (figure 4.1.1.) et un système d'analyse de gaz. Le réacteur est formé d'un tube en acier inoxydable réfractaire (Z 12CN 25-20) de 1420 mm de longueur, 105,3 mm de diamètre et de 4,5 mm d'épaisseur. Ce réacteur peut être schématiquement divisé en deux parties :

- une boîte à vent permettant l'injection et le préchauffage du gaz de fluidisation,
- une colonne de fluidisation.

La boîte à vent et la colonne de fluidisation sont séparées par une plaque poreuse en acier inoxydable, de 3 mm d'épaisseur (grille PORAL ; classe 40 avec un seuil d'arrêt absolu de 20 μm).

Chacune de ces parties peut être chauffée indépendamment grâce à trois coquilles chauffantes composées chacune d'une résistance métallique noyée dans une matrice d'alumine (Société A.E.T., Grenoble). Les coquilles de la zone d'injection et de la zone basse de la colonne de fluidisation possèdent une hauteur de 250 mm et une puissance maximale unitaire de 1,9 kW. La coquille de la zone supérieure de la colonne de fluidisation a, quant à elle, une hauteur et une puissance doubles. La puissance totale de chauffe maximale est donc de 7,6 kW. Ces coquilles sont en fait chacune constituée de deux demi-coquilles, ce qui les rend facilement démontables.

La régulation de température des trois zones est assurée par trois régulateurs de type 815 EUROTHERM branchés en mode P.I.D.

Les thermocouples chromel-alumel de régulation et de sécurité se trouvent dans l'espace vide existant entre les coquilles et le tube à mi-hauteur de chacune d'entre elles.

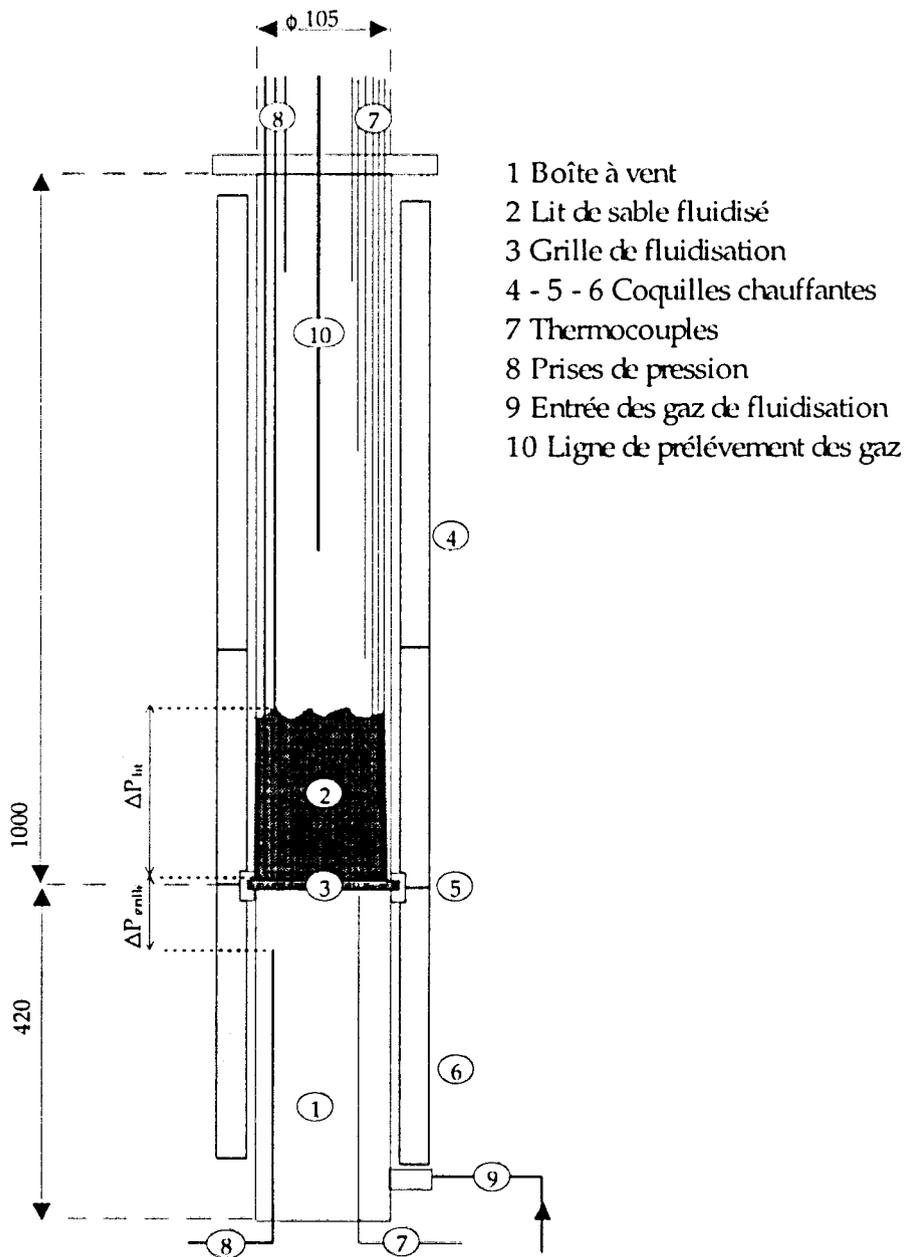


Figure 4.1.1. Schéma du réacteur (dit tube fluidisé).

Initialement en 1990, le réacteur pouvait être alimenté par de l'air comprimé et de l'azote en bouteille régulés par des rotamètres. Par la suite, un ensemble de bouteilles de gaz comprimé (N_2 , O_2 , CO_2 , CO) régulées par des débitmètres massiques (Brooks série 5850E) a été mis en place.

Le tube est à l'origine instrumenté de la façon suivante :

- 4 prises de pression statique situées à :

- 50, + 20, + 220, + 575 mm par rapport à la grille de fluidisation

- 4 thermocouples chromel-alumel situés à :

- 50, + 40, + 150, + 300 mm

- 1 canne de prélèvement des gaz réglable en hauteur.

La mesure des pressions est réalisée par des capteurs différentiels à membrane (Schlumberger série 6000).

L'analyse des gaz (O_2 , CO, CO_2) est réalisée en continu à l'aide de trois analyseurs :

- un analyseur O_2 : Oxynos 1 (Leybold-Heraeus, Allemagne) à détection paramagnétique,
- un analyseur CO_2 : Unor 6 N (Maihak, Allemagne) à détection infrarouge,
- un analyseur CO : Finor F (Maihak, Allemagne) à détection infrarouge.

Les gaz sont prélevés au-dessus du lit grâce à une canne en acier inoxydable et filtrés par une cartouche en bronze fritté. Ils sont ensuite séparés sur deux voies avant d'être dirigés vers les analyseurs. Une voie passe à travers une colonne de gel de silice vers l'analyseur O_2 . L'autre voie passe à travers une colonne de $CaCl_2$ vers les analyseurs CO et CO_2 . Une pompe située en amont permet d'alimenter les analyseurs à un débit de 230 NI/h. L'ensemble des mesures est envoyé à un enregistreur Molytek 32 voies, relié à un PC.

IV.1.2. - Les modifications apportées

Depuis 1990, l'installation a subi de nombreuses améliorations. Les gaz pouvant alimenter le réacteur comprennent désormais : CO_2 , N_2 , O_2 , CO, air et SO_2 (ajouté pour cette étude). Ces différents gaz sont régulés précisément par des débitmètres massiques, ce qui permet de synthétiser des mélanges de gaz reproduisant par exemple l'atmosphère régnant dans un foyer de combustion. Du fait de l'utilisation de SO_2 , toutes les pièces en bronze de l'installation (raccords, filtre fritté) ont été remplacées par de l'acier inoxydable. Un condenseur a également

été ajouté sur la ligne de prélèvement des gaz afin de piéger les composés condensables pouvant se former dans le tube (eau, acide sulfurique,...). Ces composés ont un effet très néfaste sur la pompe à vide et peuvent endommager gravement l'analyseur de SO_2 . Le condenseur constitue la seule protection de l'analyseur de SO_2 (l'analyseur de O_2 est également protégé contre les condensats par une colonne de gel de silice et les analyseurs de CO_2 et CO par une colonne de CaCl_2).

La filtration des gaz a été améliorée et est désormais assurée par un système de deux filtres en acier inoxydable fritté. Le premier filtre possède un seuil d'arrêt de $40\ \mu\text{m}$ et se trouve en amont du condenseur, le second possède un seuil d'arrêt de $15\ \mu\text{m}$ et est placé en aval.

Un système de dérivation des gaz a été installé permettant par simples commutations de vannes d'analyser au choix les gaz étalons, les gaz entrant dans le réacteur ou les gaz sortant du réacteur.

Le contrôle de la température du lit a été amélioré. Le tube est désormais équipé de sept thermocouples situés à -10 , $+10$, $+100$, $+200$, $+300$, $+500$ et $+700$ mm par rapport à la grille de fluidisation.

Enfin, un système d'injection mécanique du calcaire a été monté en haut du tube. Ce système permet d'introduire très rapidement le calcaire au sein du lit en évitant les envols (figure 4.1.2).

Un schéma simplifié de l'installation complète est représenté figure 4.1.3.

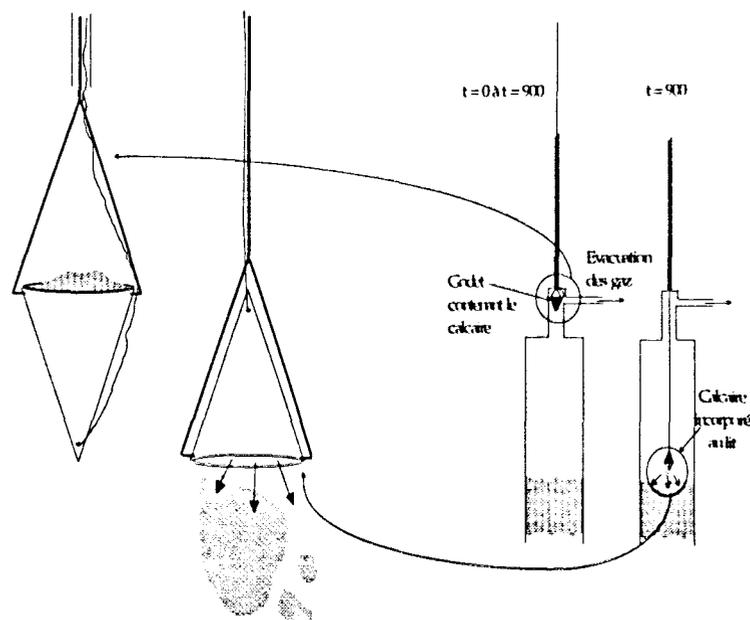


Figure 4.1.2. Schéma simplifié du système d'injection du calcaire.

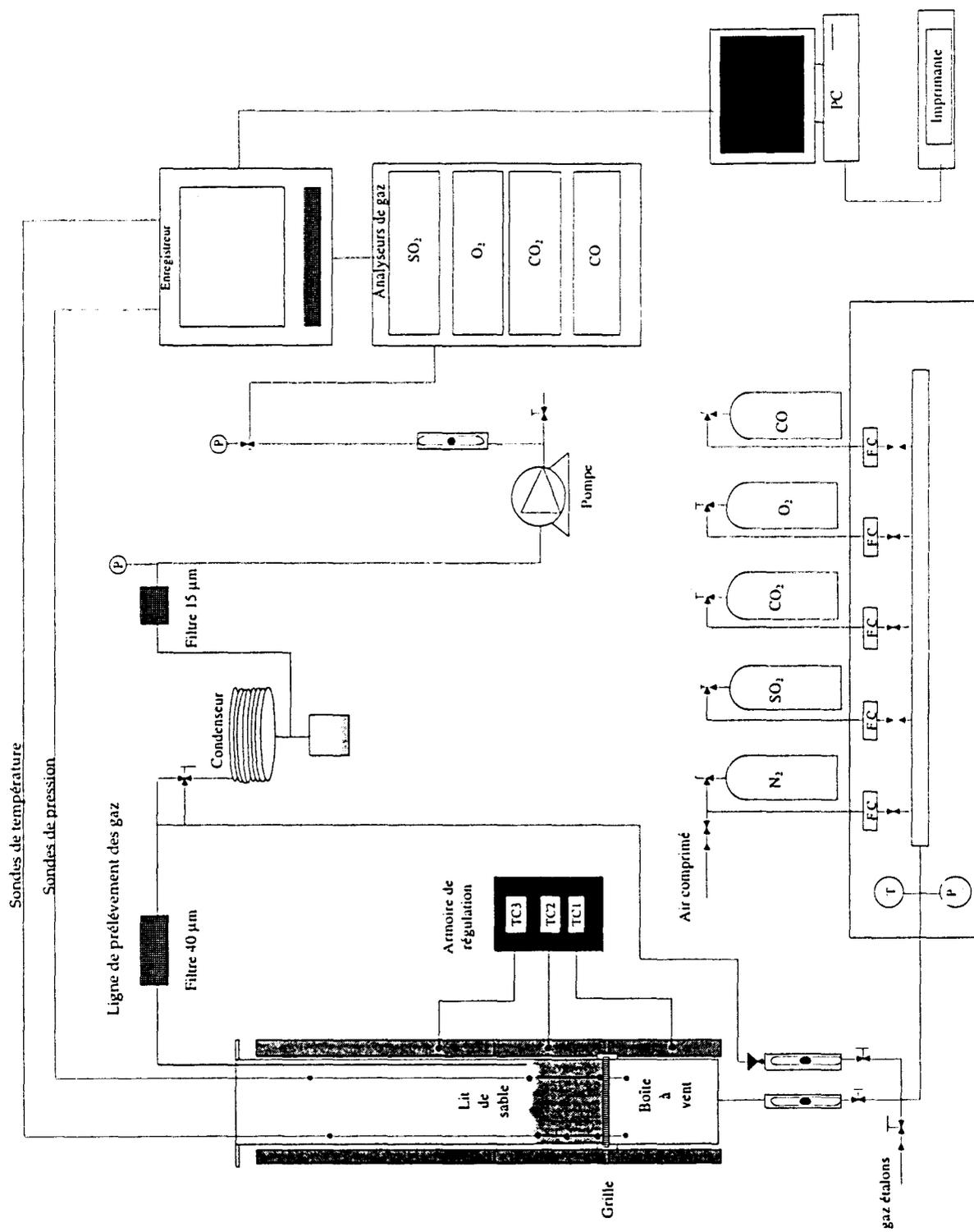


Figure 4.1.3. Schéma simplifié de l'installation expérimentale.

IV.2. - LES MATERIAUX UTILISES

Toutes les caractéristiques des matériaux utilisés au cours de cette étude sont répertoriées dans ce paragraphe. Les matériaux peuvent se classer ici en deux catégories : les matériaux constituant le lit fluidisé proprement dit (inertes) et les matériaux à évaluer en tant qu'agent désulfurant. A la première catégorie, appartiennent quatre sables de granulométrie et de composition chimique différentes et à la seconde une quarantaine de calcaires plus quelques produits annexes (hydroxyde de calcium [Prolabo, Rectapure], oxalate de calcium [Labosi]) utilisés épisodiquement lors d'études complémentaires (défluidisation, autres agents désulfurants....).

IV.2.1. - Les sables

La quasi totalité des essais a été réalisée avec un lit de sable dont les particules possèdent un

diamètre moyen d_p de 113 μm (diamètre surface - volume : $d_p = \frac{\sum N_i d_{p_i}^3}{\sum N_i d_{p_i}^2}$, avec d_{p_i} diamètre

moyen correspondant à la classe i , et N_i nombre de particules dans la classe i). Trois autres sables de granulométrie supérieure ont été utilisés lors de l'étude de la défluidisation qui est traitée plus loin (§ IV.3.3.). La répartition granulométrique des quatre sables, déterminée au granulomètre LASER (COULTER 200) ainsi que leur diamètre moyen d_p sont donnés figure 4.2.1.

Ces quatre sables de rivière comportent peu d'impuretés (la principale impureté étant généralement l'aluminium) comme le montre le tableau 4.2.1.; la teneur en calcium est très faible et le taux de silice est supérieur à 98,4 % pour les quatre sables.

Le sable de Seine de diamètre moyen 113 μm a été retenu car il présente une distribution granulométrique étroite et un diamètre d_p faible, ce qui permet d'utiliser des vitesses de fluidisation peu élevées. Cette caractéristique est importante car elle diminue les problèmes d'élutriation lors de l'étude des tranches granulométriques les plus fines des calcaires (0 – 315 μm). Ce sable appartient au groupe B de Geldart (voir chapitre II), à la frontière du groupe A ; une expansion du lit avant l'apparition des bulles caractérise cette zone. Les autres caractéristiques physiques des sables sont résumées dans le tableau 4.2.2. On y trouve la masse volumique réelle, ρ_p , mesurée au pycnomètre à hélium, la hauteur d'un lit fixe de 2 kg, H_{f} , ainsi que la porosité du lit fixe ψ , le facteur de forme ϕ (voir §II.1.5), la vitesse minimale de fluidisation à 850°C, U_{m} (voir chapitre II) ainsi que l'indice de qualité de la fluidisation définie comme étant

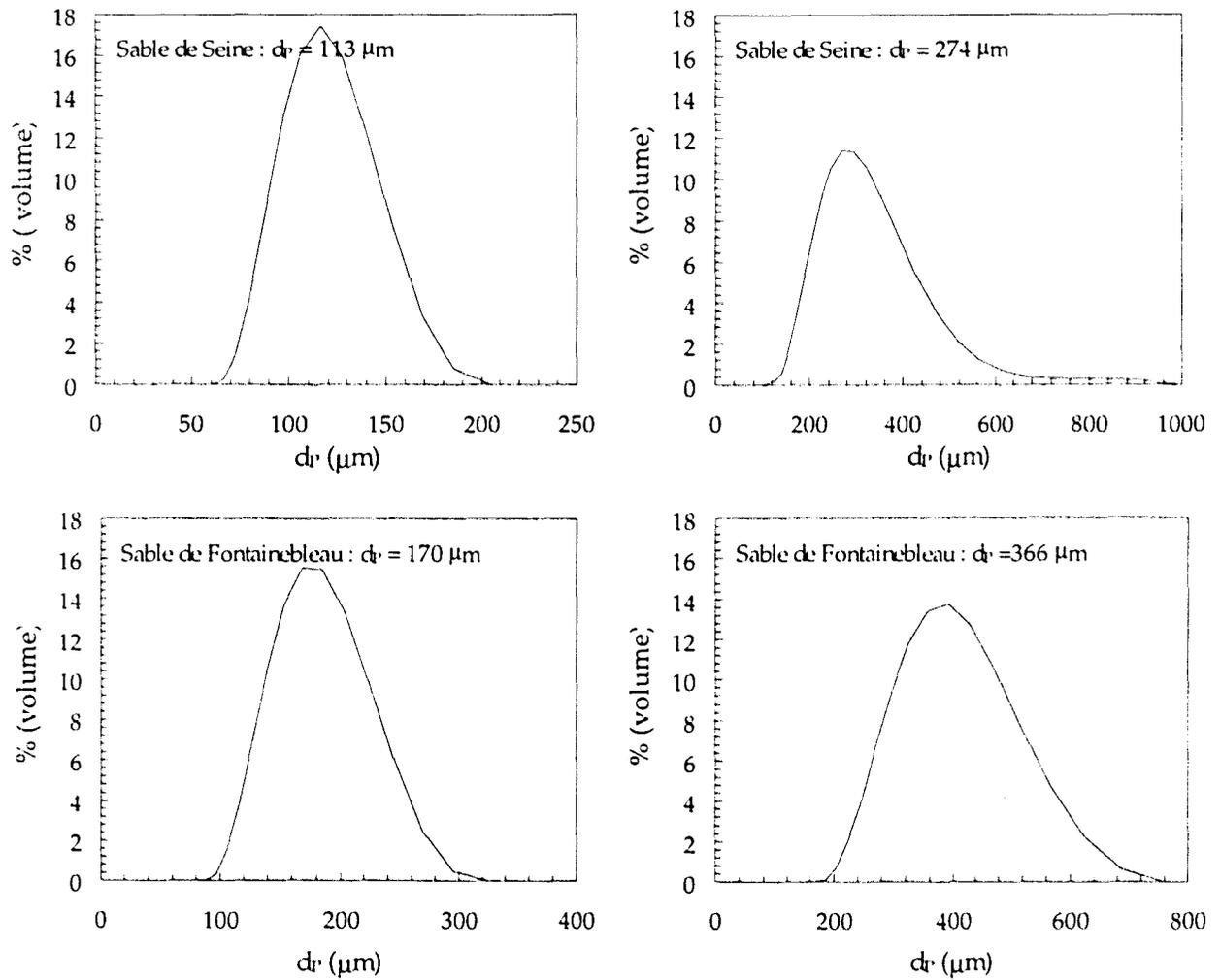


Figure 4.2.1. Distribution granulométrique des différents sables.

	Sable de Seine 113 μm	Sable de Fontainebleau 170 μm	Sable de Seine 274 μm	Sable de Fontainebleau 366 μm
SiO ₂	98,44	99,5	98,4	98,52
Fe ₂ O ₃	< 0,2	0,1	< 0,2	0,64
Al ₂ O ₃	0,67	0,3	0,5	< 0,2
TiO ₂	< 0,15	0,1	< 0,15	< 0,14
P ₂ O ₅	0,01		0,02	0,02
CaO	< 0,25	< 0,1	< 0,25	0,26
MgO	0,03	< 0,1	0,03	0,07
K ₂ O	0,36	< 0,1	0,15	< 0,04
Na ₂ O	0,15	< 0,1	0,18	0,06
Mn ₂ O ₃	< 0,06		< 0,06	< 0,06
SO ₃	< 0,05		< 0,05	< 0,05

Tableau 4.2.1. Composition chimique des sables.

égale au rapport de la perte de charge totale du lit fluidisé sur le poids du lit (Wg) par unité de section droite de la colonne (S_c) : $\Delta P_t / (Wg/S_c)$.

	Sable de Seine 113 μm	Sable de Fontainebleau 170 μm	Sable de Seine 274 μm	Sable de Fontainebleau 366 μm
d_p (μm)	113	170	274	366
ρ_p (kg/m^3)	2650	2650	2640	2650
H_u (mm)	172	164	154	159
ϕ	0,69	0,77	0,69	0,58
$\Delta P_t / (Wg/S_c)$	0,95	0,95	0,93	0,93
ψ	0,49	0,47	0,44	0,46
U_{mf} à 850°C (cm/s)	1,1	1,8	2,5	4,8

Tableau 4.2.2. Caractéristiques physiques des sables.

IV.2.2. - Les calcaires

Une quarantaine de calcaires originaires de quatre pays (France, Belgique, Tchéquie et Allemagne) ont été étudiés. La majeure partie de l'étude a cependant porté sur les calcaires français (environ 30 calcaires) et sur les calcaires belges (une dizaine de calcaires) puisque cette étude fait partie d'un projet CECA (Convention n° 7220-ED/023) impliquant la France (CERCHAR) et la Belgique (ISSeP). Les calcaires tchèques et le calcaire allemand ont été inclus à l'étude du fait de leurs caractéristiques intéressantes.

Il existe deux grands lits fluidisés circulants en France ; l'un situé à Carling (Lorraine) et l'autre à Gardanne (Bouches-du-Rhône). Une bonne partie des calcaires étudiés est donc originaire des régions limitrophes à ces départements. Les autres calcaires français proviennent du Pas-de-Calais, de l'Isère, de la Dordogne, de la Bourgogne, du Calvados et du Maine-et-Loire. Chaque calcaire est symbolisé par une ou deux lettres (A, B, ..., AA, AB.....). La provenance des calcaires français ainsi que la localisation des deux grands lits fluidisés circulants en service en France sont représentés sur la figure 4.2.2. Les calcaires belges ont été sélectionnés par l'ISSeP sur des critères de pureté géologique dans la perspective d'établir une corrélation entre origine pétrographique et pouvoir désulfurant (les analyses géologiques des différents calcaires belges réalisées par un pétrographe de l'ISSeP sont données en annexe 4).

Les calcaires français sont donc représentatifs d'une carrière donnée tandis que les calcaires belges sont représentatifs d'un type pétrographique.

Caractérisation chimique

Une analyse chimique a été effectuée sur l'ensemble des calcaires (tableau 4.2.3.). Celle-ci a été réalisée pour les calcaires français par absorption atomique au laboratoire central de Charbonnages de France. L'analyse comporte également :

- la perte en eau résultant du séchage des calcaires à 105°C,
- la perte au feu déterminée par pesée d'échantillons avant et après calcination à 975°C,
- la teneur en CO₂ basée sur la décomposition d'un échantillon par un acide, le CO₂ dégagé étant retenu par un absorbant.

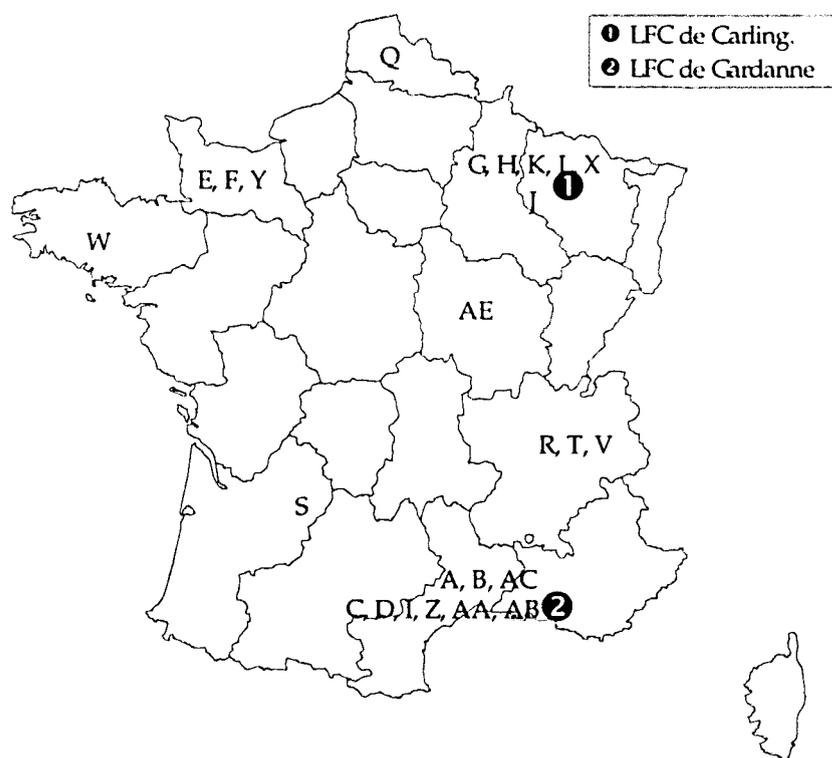


Figure 4.2.2. Localisation des calcaires étudiés et des deux grands lits fluidisés circulants français

Les calcaires français possèdent pour la plupart des caractéristiques chimiques voisines (voir tableau 4.2.3.). Les taux de CaO sont proches de 56 % (valeur théorique pour la calcite pure) à l'exception du calcaire J qui contient un fort pourcentage de silice (calcaire marneux) et de AF

qui est un calcaire dolomitique (20 % de MgO). Le calcaire Q qui possède un taux de cendres plus élevé peut être classé parmi les craies. Les taux en alumine et en fer sont faibles pour tous les calcaires à l'exception de J où ces deux impuretés sont probablement associées à la silice.

Les calcaires belges sont également homogènes du point de vue de la composition chimique (très voisine des calcaires français). Deux calcaires sont fortement dolomités (AS et AT) et l'un faiblement (AL). Les analyses chimiques de ces calcaires ont été réalisées par l'ISSeP par fluorescence X.

Les calcaires tchèques sont beaucoup moins purs mais peu d'analyses chimiques complètes ont été réalisées. Leur taux de cendres est cependant généralement nettement supérieur à celui des calcaires français et belges. Les calcaires M et C4 contiennent un fort pourcentage de silice et le calcaire VP est de nature dolomitique. Tout comme pour le calcaire J, des taux appréciables de fer et d'aluminium semblent associés à la silice pour M et C4.

Caractérisation granulométrique

Chaque calcaire devant être testé est séparé en trois tranches granulométriques : 0 - 315 µm, 315 - 600 µm et 600 - 1000 µm. Cela permet d'étudier l'influence de la taille des particules sur le taux maximal de sulfatation et sur la vitesse de sulfatation. La tranche 315 - 600 µm ayant été la plus étudiée, une analyse granulométrique (granulomètre COULTER 200) a été réalisée sur une grande partie des calcaires lui appartenant. On trouvera la distribution granulométrique de ces calcaires en annexe 5. Ces analyses granulométriques ont été effectuées dans l'eau et sans utilisation d'ultrasons afin d'éviter de briser les particules de calcaires qui sont parfois friables. Les différentes répartitions granulométriques sont relativement homogènes à l'exception de Q qui est une craie friable et surtout du calcaire tchèque O qui contient un taux de CaO relativement faible (voir tableau 4.2.3.). Il est probable que ces deux calcaires se soient en partie

désagrégés dans l'eau lors de leur analyse. Le diamètre moyen ($\frac{\sum N_i v_{pi}}{\sum N_i}$, avec v_{pi} volume moyen correspondant à la classe i , et N_i nombre de particules dans la classe i) des autres calcaires de la tranche granulométrique (315 - 600) est voisin de 500 µm.

Caractérisation texturale

Les calcaires possèdent une porosité et une surface spécifique initiales qu'il est intéressant de connaître avant de les calciner ou de les sulfater. Les volumes poreux ont donc été mesurés à l'aide d'un porosimètre à mercure (Autopore 9200 et Autopore III 9420 de Micromeritics)

		Analyse chimique										
		Calcaire	H ₂ O 105°C	Cendres 975°C	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	CO ₂
F R A N C A I S	A	0,2	56,1	0,4	0,14	0,2	54	0,23	0,08	0,32	42,46	
	B	0,7	56	0,68	0,06	0,18	53,5	0,34	0,04	0,48	43,61	
	C	0,5	56,5	1,09	0,14	0,37	53,5	0,29	0,04	0,09	42,33	
	D	1,5	57,6	2,92	0,27	0,89	51,7	0,69	0,1	0,12	41,85	
	E	0,2	56,4	1,05	0,28	0,38	53,2	0,47	0,07	0,14	41,64	
	F	0,3	56,7	1,17	0,37	0,42	53,1	0,44	0,08	0,22	41,35	
	G	0,2	55,9	0,45	0,05	0,17	54	0,37	0,01	0,11	43,29	
	H	0,2	56,1	0,73	0,11	0,28	53,2	0,56	0,01	0,13	43,31	
	I	1,1	55,3	2,42	0,54	0,34	49,8	0,88	0,09	0,17	37,96	
	J	0,6	65,5	15,64	1,83	2,02	44	0,43	0,57	0,39	33,42	
	K	0,2	56,4	0,94	0,13	0,49	53,5	0,39	0,08	0,23	42,87	
	L	0,2	56,5	1,21	0,21	0,53	53,1	0,4	0,04	0,07	43,35	
	Q		62,2	1,81	0,16	0,34	59,1	0,19	0,03	0,04		
	R		57,1	1,1	0,2	0,49	54,1	0,3	0,05	0,03		
	S		57,5	0,26	0,07	0,06	55,4	0,2	0,01	0,02	43,1	
	T		57,3	0,24	0,05	0,14	55,6	0,15	0,01	0,02		
	U		56,8	0,26	0,05	0,06	54,9	0,13	0,01	0,02		
	V		56,8	0,43	0,2	0,16	54,7	0,21	0,01	0,02		
	W		56,2	<0,5	<0,1	<0,2	53,2	1,35	<0,02	0,06		
	WA		56,2	<0,5	<0,1	<0,2	53,2	1,35	<0,02	0,06		
X		56,4	1,1	0,2	0,5	53,3	0,4	0,06	0,15	43,1		
Y		56,5	1,1	0,3	0,4	53,1	0,4	0,08	0,2	41,5		
Z		56,4	<0,5	<0,1	<0,2	55,5	0,2	<0,02	0,05			
AA		57,2	1,8		<0,2	55,4						
AB		56,9	0,9		<0,2	55,8						
AC		56,7	<0,5		<0,2	55,8						
AE		57,1	<0,5	0,2	<0,2	55,9	0,4					
AF		51,7	<0,2	0,15	0,16	31	19,9			47,2		
B E L G E S	P		57	1,14	0,16	0,25	53,7	0,13	0,04	0,02		
	AL		55,72	0,02	0,25	0,01	51,6	3,77	0,01	0,03		
	AM		56,59	1,12	0,2	0,01	53,32	0,84	0,07	0,24		
	AN		56,27	0,02	0,01	0,01	55,42	0,53	0,01	0,01		
	AO		56,27	0,3	0,09	0,1	54,38	0,65	0,04	0,03		
	AP		57,43	1,3	0,29	0,33	53,51	1,06	0,12	0,13		
	AQ		57,09	0,29	0,07	0,06	55,17	0,52	0,03	0,2		
	AR		58,14	2,46	0,33	0,46	52,75	1,01	0,19	0,02		
	AS		53,43	0,01	0,32	0,01	30,16	21,97	0,01	0,17		
	AT		52,82	0,01	0,09	0,01	31,25	21,46	0,01	0,05		
	AU		57,85	1,97	0,17	0,24	53,92	0,42	0,06	0,13		
AV		57,85	2,31	0,34	0,39	53,32	0,52	0,09	0,11			
All.	AW		57,3	1,59	0,26		55,5					
T C H E Q U E S	M	6,1	66,2	15,53	1,86	3,79	35,8	0,73	0,88	0,09	33,76	
	N	7,03					39,1					
	O	24,7					38,5	0,79			30,8	
	AG		67,4				40					
	AH		58,5				45					
	AI		65,3				47					
	AJ		59				40,9					
	AK		62,9				41,7					
	C4	0,7		22,33	1,44	2,58	38,7	0,74	0,85	0,08	30,99	
	VP	0,2		1,34	0,16	1,04	45,8	11,56	0,15	0,05	39,54	
KU	0,2		0,16	0,16	1,07	53,6	1,31	0,11	0,04	43		
Aut.	Hydrox. de Ca				0,08		72,6					
	Oxalate de Ca						38,6					

Tableau 4.2.3. Composition chimique des calcaires.

généralisant des pressions de 4 kPa à 400 MPa ce qui permet de mesurer des pores de 300 μm à 3 nm. On trouvera en annexe 6 le principe de mesure de cette technique.

Les surfaces B.E.T. des calcaires ont été déterminées par adsorption d'azote ou de krypton à l'aide d'un analyseur Coultronics 2100 E.

Il faut noter que les surfaces spécifiques et les porosités des calcaires non calcinées étant très faibles, les techniques citées ci-dessus ne sont pas toujours adaptées à ce type de mesures. Par exemple, la mesure de la surface par la méthode d'adsorption utilisée (B.E.T.) devient ici, imprécise pour les surfaces inférieures à $1\text{m}^2/\text{g}$ (d'après la norme NF X 11-621).

Concernant les mesures porosimétriques, seuls les pores de diamètre inférieur à 6 μm ont été pris en compte. On considérera en effet que les volumes poreux associés à des diamètres supérieurs sont dus aux vides interparticulaires [90]. La répartition des pores des principaux calcaires français est donnée en figure 4.2.3. On peut établir un classement selon l'importance du réseau poreux initial des calcaires :

- réseau poreux important (porosité > 12 %) : E, L, O, Q, X,
- réseau poreux moyen (12 % > porosité > 8 %) : S, U, Y, AE,
- réseau poreux faible (porosité < 5%) : A, R, V, W, Z, AA, AB, AC, AF.

Les calcaires E, L, Q, S, U, Y, AE possèdent une certaine porosité centrée sur des pores d'environ 0,4 μm (0,09 μm pour O et 0,6 μm pour X). On peut s'attendre à ce que cette porosité initiale entraîne un taux de sulfatation final plus important pour ces calcaires (voir chapitre V). L'ensemble des caractéristiques physiques des calcaires déduites des mesures porosimétriques et des surfaces B.E.T. est présenté en tableau 4.2.4. Les mesures effectuées par l'ISSeP sur les calcaires belges (sauf AR et AS) sont inscrites en italique et ne sont données qu'à titre indicatif car elles n'ont pas été obtenues par la même procédure. Leur validité peut en effet être mise en question ; ainsi les valeurs des masses volumiques apparentes mesurées sont très faibles tout comme les porosités, ce qui est anormal. Ceci provient très certainement du fait que les mesures n'ont pas été effectuées sur une tranche granulométrique précise comme nous l'avons nous-mêmes fait mais sur des calcaires grossièrement broyés. Par la suite nous ne discuterons donc que des mesures effectuées au CERCHAR. On peut ainsi noter que :

- la porosité des calcaires bruts est comprise entre 0 et 20 % à l'exception du calcaire tchèque C4 et de la craie Q ce qui est en accord avec les données de la littérature (voir § III.1.) ;

- les masses volumiques réelles mesurées sont proches de celle de la calcite ($2,71 \text{ g/cm}^3$) ;
- il n'existe pas de relation entre la surface B.E.T. et la surface déduite des mesures porosimétriques. Ceci est illustré par la figure 4.2.4. sur laquelle les calcaires Q et O ont été exclus du fait de leur surface spécifique relativement importante. Les surfaces déduites des mesures porosimétriques sont cependant peu fiables. En effet, les pressions très élevées appliquées en porosimétrie endommagent fortement le réseau poreux et modifient ses caractéristiques initiales. A l'exception des calcaires Q et O, les surfaces B.E.T. des calcaires sont très faibles et inférieures à $1 \text{ m}^2/\text{g}$ (sauf Y, AU (tuffeau, matériau très friable par nature, et AV (craie)).

IV.3. - PRELIMINAIRES A L'ETUDE

Après avoir passé en revue le dispositif expérimental et les principales caractéristiques chimiques et physiques des matériaux utilisés, ce paragraphe est consacré aux études préliminaires telles que comportement de l'installation face au dioxyde de soufre, gaz connu pour son haut pouvoir corrosif, son affinité à réagir avec de nombreux métaux ou pour sa propension à s'oxyder en trioxyde. Il sera également évoqué les problèmes de défluidisation rencontrés et l'étude qui en a suivie.

IV.3.1. - Equilibre SO_2/SO_3

L'ensemble du dispositif expérimental est réalisé en acier inoxydable réfractaire (Z 12CN 25-20). Or, les surfaces métalliques sont connues pour catalyser la réaction d'oxydation du dioxyde de soufre, [91]. La première étude réalisée a donc été de mesurer l'ampleur de ce phénomène.

Dans la suite de l'étude, le pouvoir désulfurant des calcaires sera évalué en fluidisant un lit de sable ($d_p = 113 \mu\text{m}$) de 2 kg à environ $7 U_{mf}$ (600 NI/h) avec un gaz de fluidisation composé de 12 % de CO_2 , 6 % d' O_2 , 0,2 % de SO_2 ($\sim 5700 \text{ mg/Nm}^3$) et le complément à 100 % en azote. Ce gaz se rapproche de la composition des fumées de combustion d'un charbon comportant un taux de soufre de 3 à 4 %.

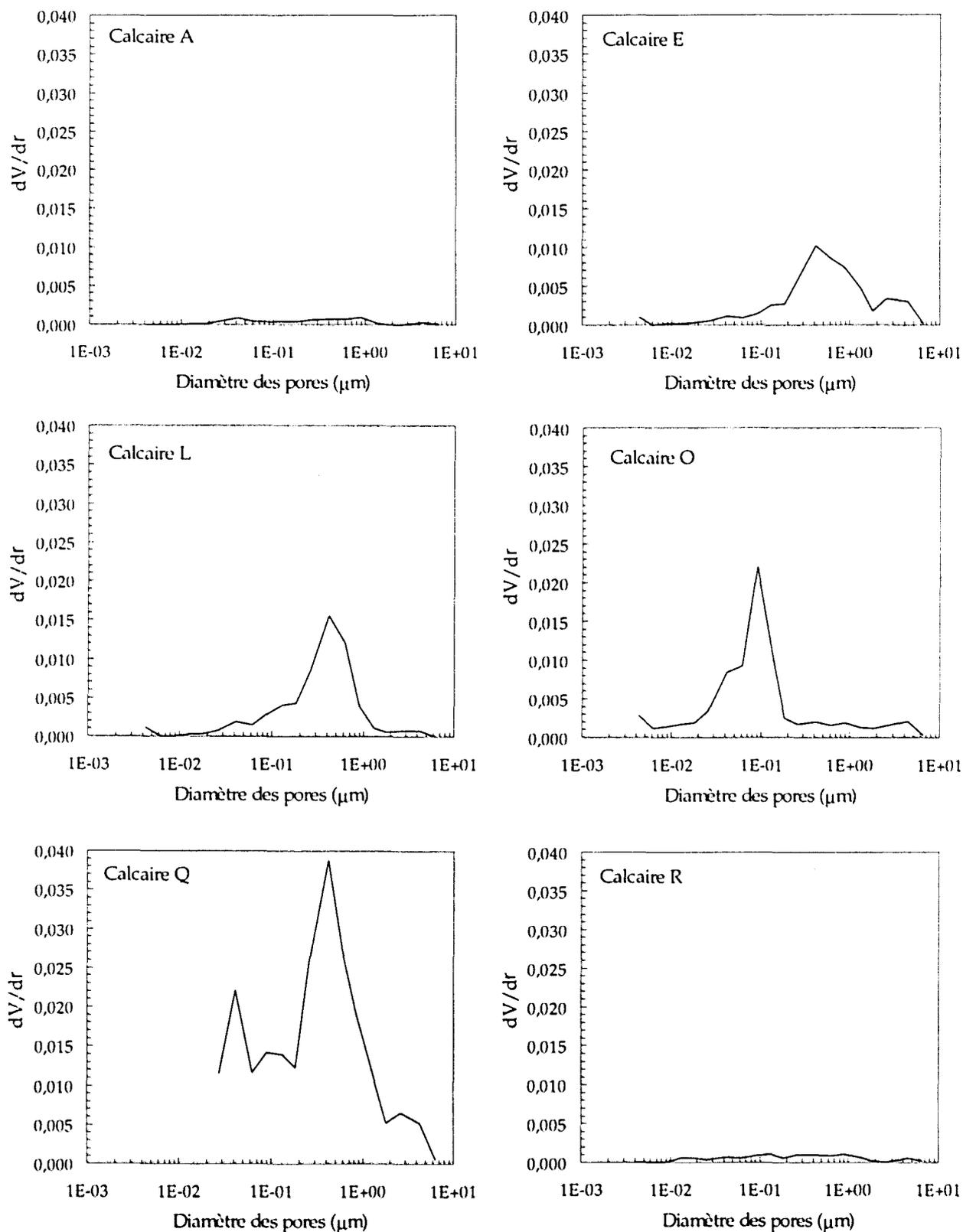


Figure 4.2.3. Distribution de taille de pores des calcaires bruts

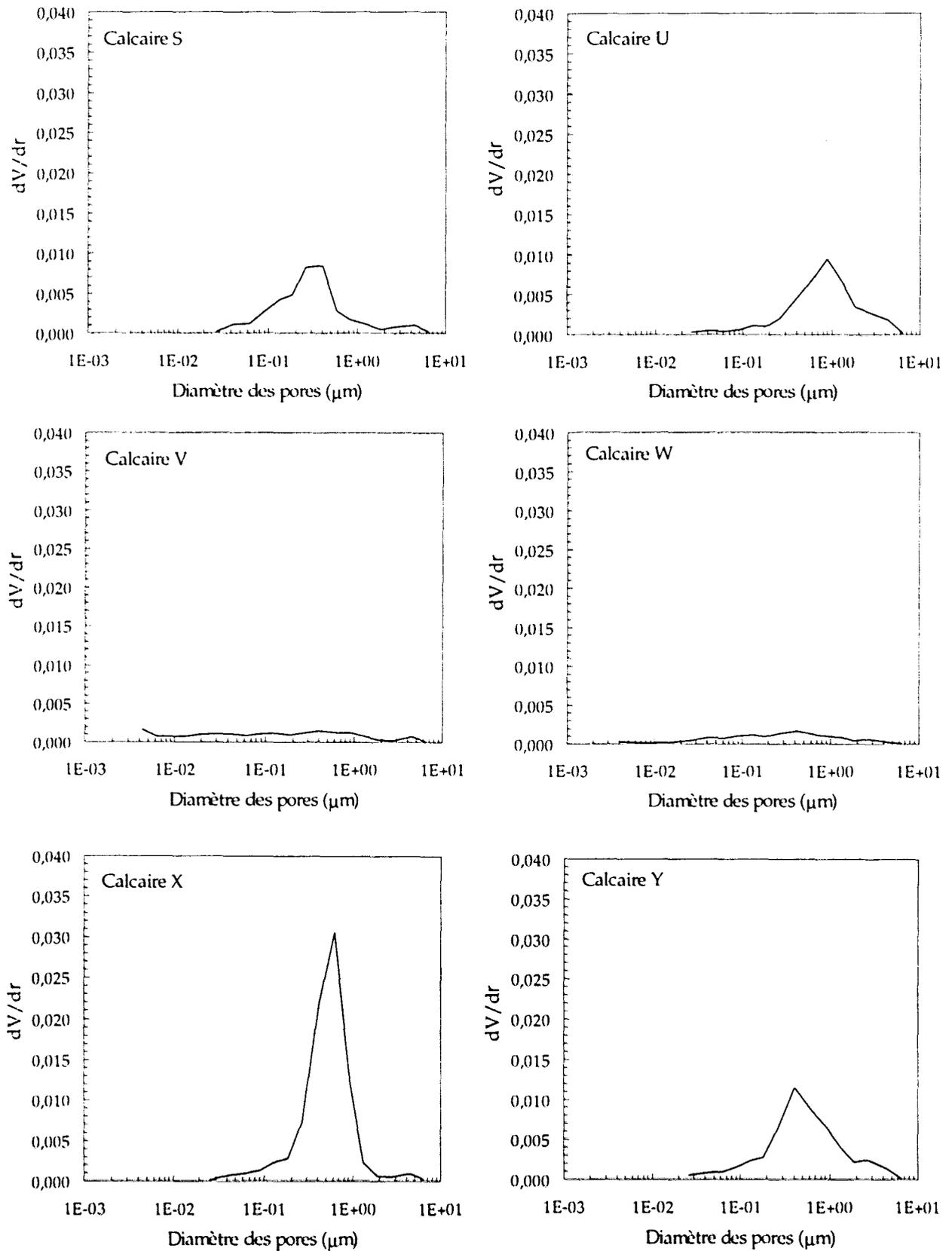


Figure 4.2.3. Distribution de taille de pores des calcaires bruts

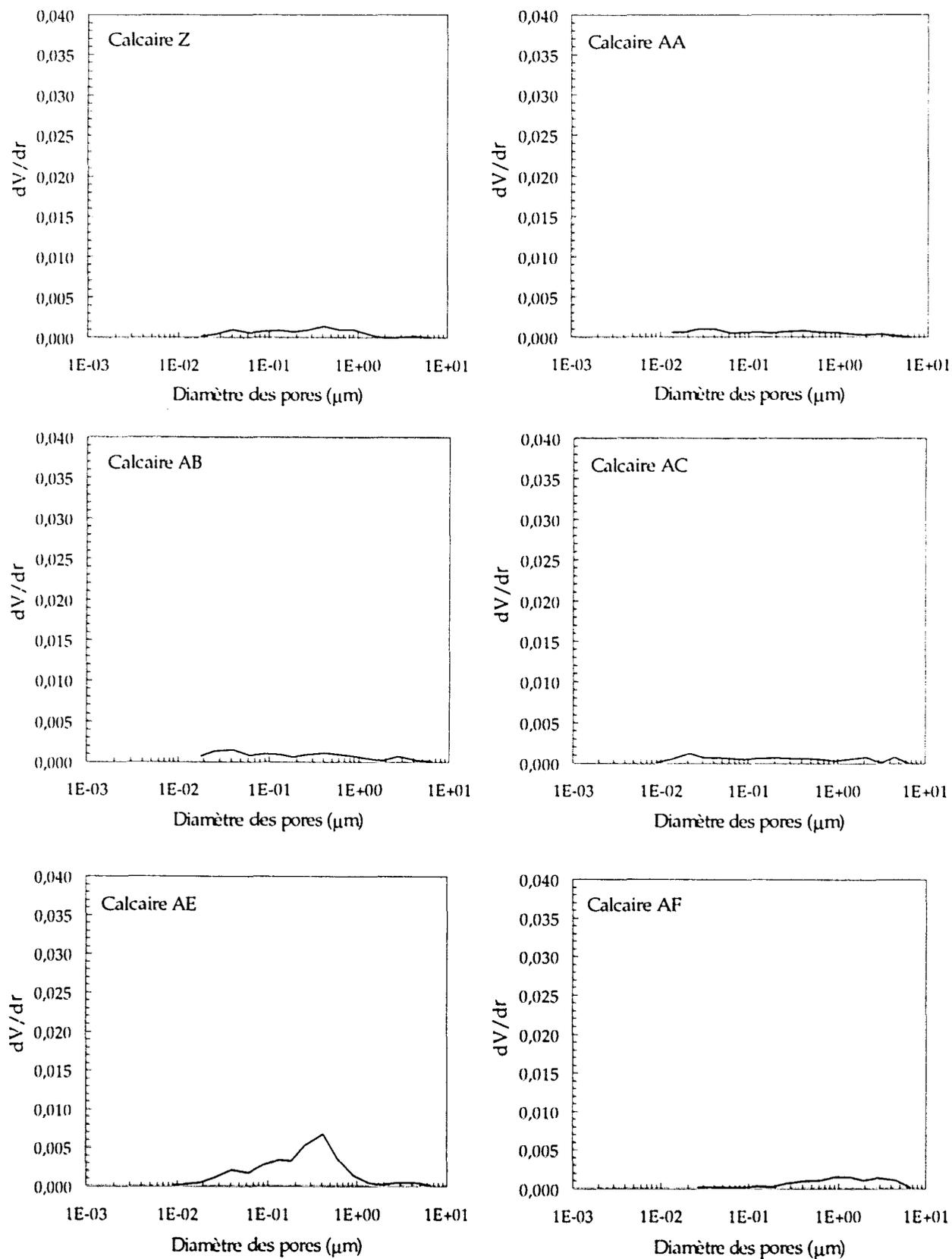


Figure 4.2.3. Distribution de taille de pores des calcaires bruts

	Calcaire 315-600µm	Porosité (%)	Diamètre moyen des pores (µm)		Volume poreux (cm ³ /g)		Surface poreuse au poro. Hg (m ² /g)		Surface B.E.T (m ² /g)	Masse volumique (g/cm ³)	
			Ensemble	<6µm	total	<6µm	totale	<6µm		Apparente	Réelle
F R A N C A I S	A	1,7	0,659	0,090	0,048	0,007	0,292	0,288	0,187	2,635	2,681
	E	12,8	0,223	0,115	0,108	0,056	1,945	1,938	0,625	2,290	2,625
	L	13,7	0,103	0,102	0,060	0,060	2,331	2,331	0,598	2,301	2,667
	Q	34,6	0,171	0,128	0,300	0,225	7,029	7,019	7,919		
	R	2,6	0,362	0,071	0,051	0,010	0,564	0,559	0,314	2,558	2,625
	S	9,3	0,356	0,190	0,073	0,039	0,823	0,818	0,203	2,395	2,641
	U	9,8	0,907	0,419	0,092	0,042	0,405	0,399	0,157	2,352	2,608
	V	4,4	0,086	0,022	0,070	0,017	3,225	3,219	0,439	2,532	2,649
	W	3,5	0,170	0,056	0,041	0,013	0,962	0,958	0,347	2,620	2,715
	X	18,2	0,588	0,375	0,134	0,085	0,913	0,907	0,652	2,138	2,613
	Y	11,9	0,493	0,269	0,095	0,051	0,770	0,765	1,262	2,315	2,628
	Z	2,5	0,619	0,108	0,055	0,010	0,357	0,352	0,235	2,579	2,644
	AA	2,8	0,096	0,023	0,045	0,011	1,877	1,873	0,175	2,631	2,707
	AB	3,1	0,269	0,070	0,046	0,012	0,688	0,683	0,325	2,581	2,663
AC		0,092	0,042	0,023	0,010	0,976	0,974	0,162			
AE	8,0	0,260	0,113	0,077	0,033	1,182	1,177	0,835	2,421	2,632	
AF	2,8	2,132	0,301	0,078	0,011	0,147	0,140	0,212	2,667	2,744	
XX	19,0	0,677	0,129	0,458	0,087	2,709	2,694	0,502	2,180	2,690	
AY	3,9	1,869	0,079	0,364	0,015	0,779	0,765	0,229	2,591	2,696	
B E L G E S	AI	0,7	0,155		0,181	0,003	4,565		0,540	1,840	2,665
	AM	2,6	0,115		0,170	0,010	5,980		0,470	1,867	2,730
	AN	0,1	0,150		0,194	0,000	5,120		0,320	1,766	2,680
	AO	2,7	0,100		0,207	0,010	8,005		0,510	1,759	2,760
	AP	0,3	0,250		0,204	0,001	3,255		0,500	1,743	2,700
	AQ	2,1	0,185		0,234	0,008	5,360		0,160	1,688	2,785
	AR	1,9	3,564	0,075	0,356	0,007	0,399	0,386	0,650	2,545	2,593
	AS	5,6	1,168	0,066	0,367	0,021	1,256	1,243	0,380	2,737	2,900
	AT	1,4	0,703		0,109	0,005	2,330		0,270	2,146	2,770
	AU		0,190		0,641		15,285		2,500	1,192	2,885
AV	13,7	0,573		0,499	0,055	5,043		2,000	1,171	2,603	
All.	AW	9,9	0,811	0,098	0,337	0,040	1,664	1,650	1,055	2,442	2,710
T	O	17,3	0,086	0,038	0,181	0,079	8,366	8,354	7,211	2,182	2,637
C	C4	25,7	0,139	0,036	0,508	0,131	14,633	14,615		1,962	2,640
H	VP	4,2	1,739	0,075	0,375	0,016	0,862	0,845		2,621	2,735
E	KU	3,9	6,594	0,276	0,384	0,015	0,233	0,217		2,619	2,726

Tableau 4.2.4. Analyses porosimétriques et surface B.E.T. des calcaires.

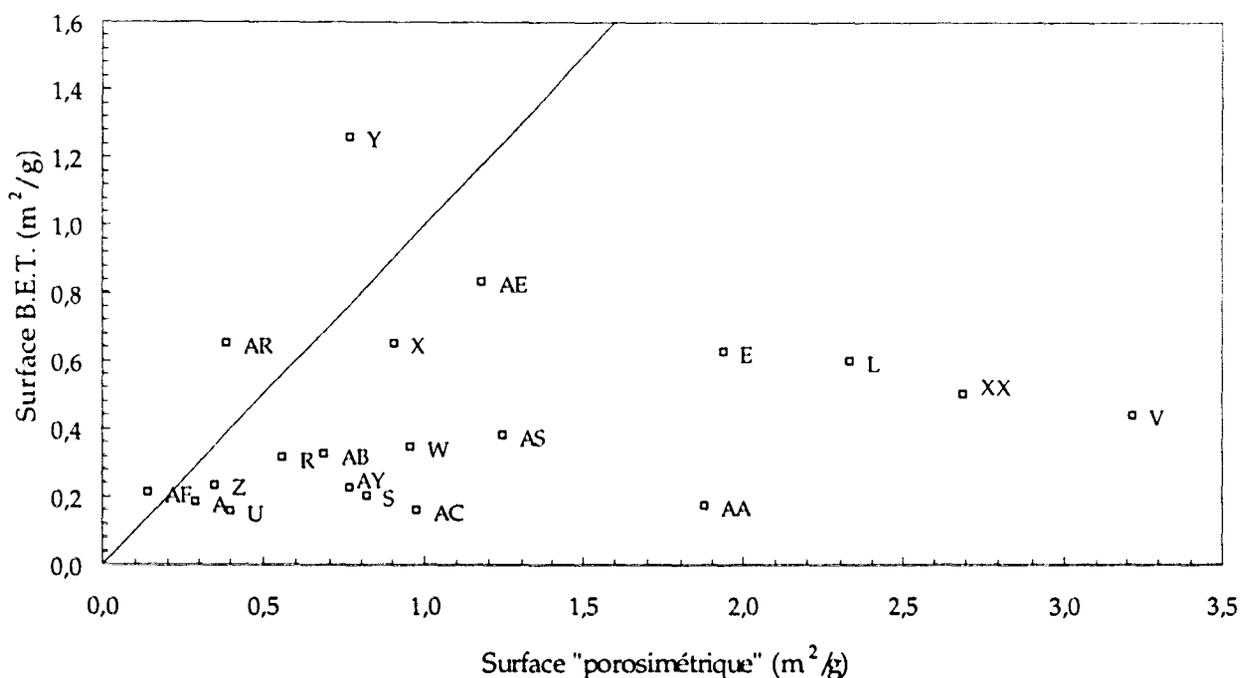


Figure 4.2.4. Comparaison des surfaces porosimétriques et B.E.T.

Ce même gaz a donc été utilisé pour mesurer le degré d'oxydation du SO_2 en SO_3 à différentes températures et à deux débits différents : 600 NI/h et 800 NI/h. La concentration de dioxyde de soufre est mesurée avant l'entrée du gaz dans le réacteur puis à la sortie du réacteur et ce pour différentes températures. La différence de concentration mesurée fournit alors le degré d'oxydation de SO_2 (les mesures sont suffisamment longues pour que les équilibres d'adsorption des oxydes de soufre sur les parois métalliques soient établis). Une comparaison est ensuite réalisée avec les concentrations attendues de l'équilibre thermodynamique du mélange SO_2 - SO_3 (voir § III.4.2.). L'ensemble de ces résultats est présenté en figure 4.3.1.

On peut constater qu'entre 800 et 900°C, les valeurs expérimentales sont très proches des valeurs à l'équilibre thermodynamique. On peut noter au passage qu'à des températures plus faibles, plus la vitesse du gaz est élevée, plus les concentrations sont éloignées de l'équilibre thermodynamique. Pour la suite de l'étude, il faudra donc tenir compte de l'oxydation d'une partie du SO_2 puisque l'analyseur I.R. est incapable de détecter le trioxyde de soufre. A 850°C, le taux d'oxydation de SO_2 est d'environ 12 - 14 %. Il faudra donc corriger la concentration de SO_2 détectée, dans des proportions équivalentes, pour obtenir la véritable concentration en SO_2 en sortie de réacteur.

IV.3.2. - Equilibres SO_2 /métaux

Outre la perte par oxydation, une partie du SO_2 peut également disparaître par sulfatation des métaux de l'installation (paroi du réacteur, plaque poreuse, canne de prélèvement...), puisque l'étude se déroule en milieu oxydant. En effet, au démarrage de l'installation, il est nécessaire d'attendre un certain laps de temps (d'environ une heure) avant d'atteindre une concentration stable en SO_2 en sortie de tube (le lit de sable est fluidisé sous air jusqu'à 850°C, puis une fois cette température atteinte, le mélange $\text{N}_2 + \text{CO}_2 + \text{O}_2 + \text{SO}_2$ est utilisé comme gaz de fluidisation). Ceci peut être dû à une chimisorption de SO_2 sur les parois métalliques ou à une physisorption sur la ligne d'analyse de gaz qui est en Téflon.

Les constantes d'équilibre de dissociation des sulfates pouvant éventuellement se former ont donc été calculées sur un large domaine de température. Les principaux métaux constituant le tube sont le fer, le nickel (~ 20 %) et le chrome (~ 25 %) qui peuvent se sulfater pour donner les produits suivants : FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, NiSO_4 et $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. La constante d'équilibre de dissociation du sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) a également été calculée étant donné que les composés d'aluminium représentent la principale impureté contenue dans le sable. L'ensemble de ces

équilibrés est présenté en figure 4.3.2. ainsi que la concentration d'équilibre théorique de SO_3 (nous avons vu au § IV.3.1. qu'entre 800 et 900°C la concentration réelle est très proche de la concentration d'équilibre thermodynamique).

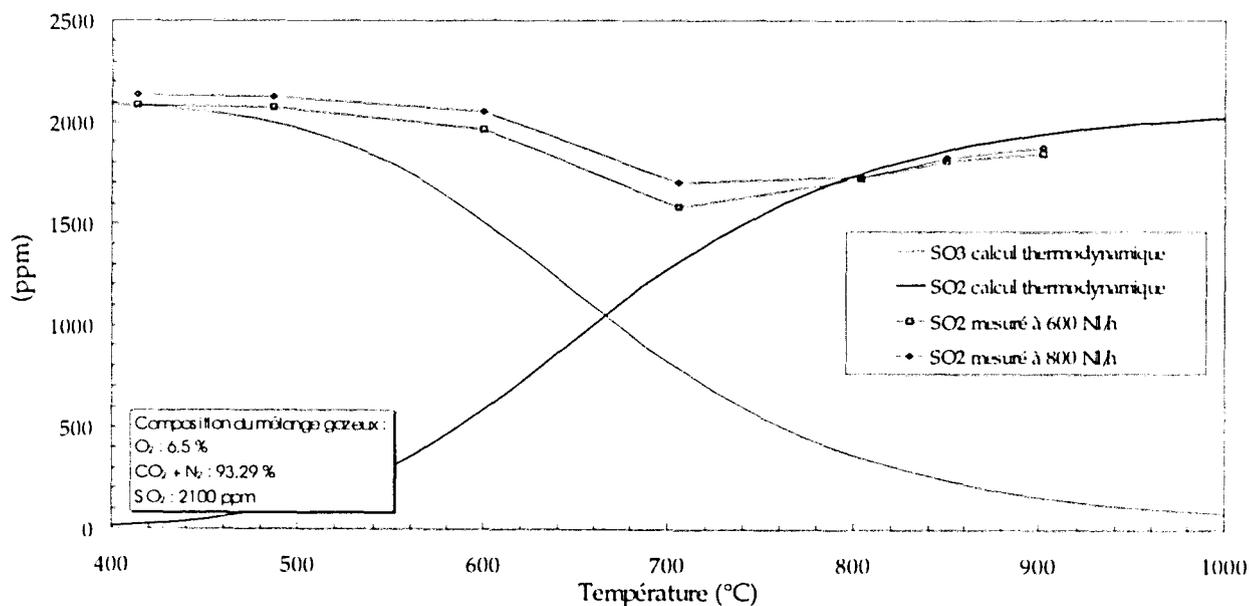


Figure 4.3.1. Equilibres SO_2/SO_3 expérimental et théorique en fonction de la température.

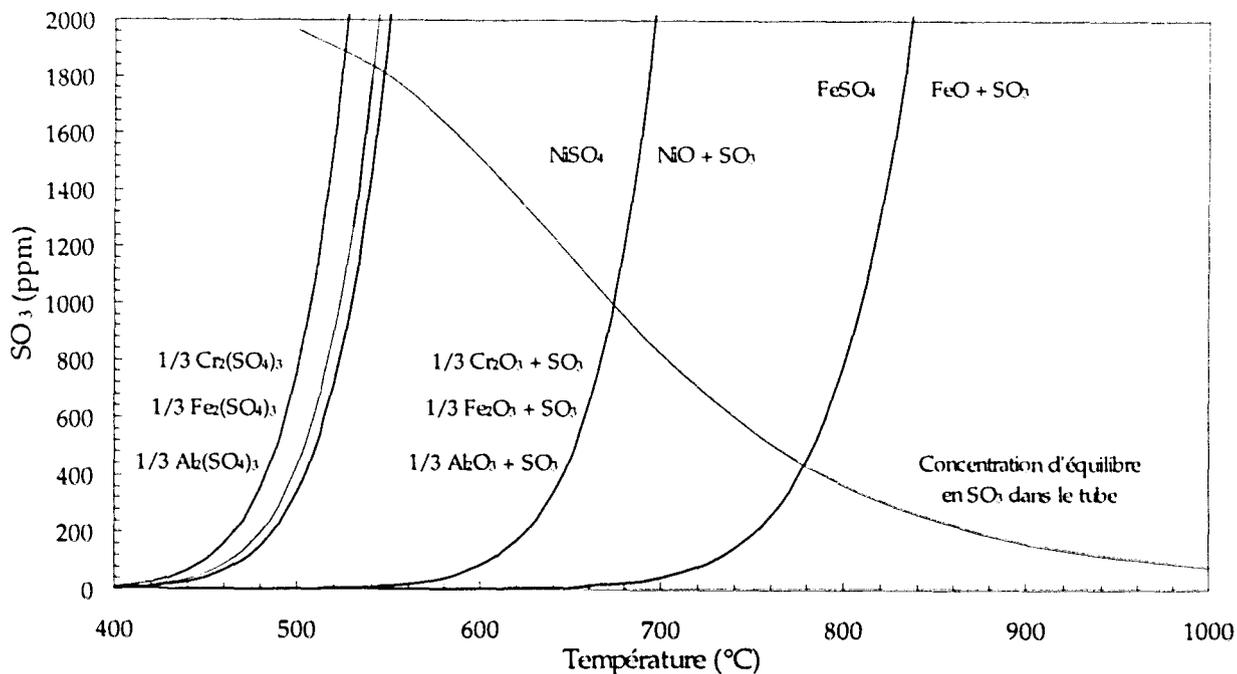


Figure 4.3.2. Concentrations de SO_3 en équilibre avec les sulfates de différents métaux.

Entre 800 et 900°C, la concentration de SO_3 est inférieure à 400 ppm ce qui interdit la formation des différents sulfates envisagés. Le sulfate le plus stable aux hautes températures est FeSO_4 , mais à une concentration en SO_3 de 300 ppm, il se décompose vers 750°C. La formation du sulfate ferreux n'est donc possible que dans la zone la plus haute du tube qui se trouve à une température de 600 à 650°C mais est impossible dans le lit proprement dit chauffé lui à 850°C. Il est également envisageable que la structure de FeSO_4 formé soit différente de la structure classique si l'on suppose une adsorption en monocouche, mais cela devrait en faire une espèce moins stable, ce qui va à l'encontre de l'explication recherchée. La forme sous laquelle a lieu l'adsorption du soufre est donc difficilement déterminable.

Cette adsorption de soufre peut entraîner des conséquences gênantes. En effet, lors de l'injection de calcaire dans le lit fluidisé, la concentration en SO_2 chute brutalement de 2000 ppm à quelques ppm ou centaines de ppm selon les calcaires et selon les conditions expérimentales. Cette brutale chute de concentration de SO_2 peut alors entraîner une désorption de SO_2 des parois métalliques sulfatées.

Nous avons tenté de déterminer la quantité de soufre s'adsorbant sur les parois métalliques de notre installation. Sur la figure 4.3.3, la concentration en SO_2 dans le réacteur a été représentée en fonction du temps. Durant les 300 premières secondes, une partie du gaz de fluidisation est analysée avant son entrée dans le réacteur (par l'intermédiaire d'un circuit de dérivation, voir figure 4.1.3). A $t = 300$ secondes, une vanne de commutation est actionnée et la totalité du gaz de fluidisation pénètre dans le réacteur. Les parois métalliques du réacteur favorisent alors l'oxydation de SO_2 par effet catalytique (voir § IV.3.1.). La concentration en SO_2 retrouve une valeur stable en environ 30 secondes. A $t = 900$ secondes l'arrivée en SO_2 est coupée, on intègre alors la courbe de concentration en SO_2 en fonction du temps. On peut ainsi estimer la quantité de SO_2 désorbée à 30 mg (limite supérieure).

En effet, cette valeur est en grande partie due à la durée du temps de séjour des gaz dans le réacteur (la première transition dure 30 secondes) et si désorption il y a, elle peut être négligée puisque un batch de 5 g (0,05 moles) de calcaire pur (quantité habituellement injectée dans le tube fluidisé) se sulfatant à 20 % (valeur relativement faible) peut capturer $0,05 \times 0,2 = 0,01$ mole de SO_2 soit 640 mg. Les 30 mg représentent moins de 5 % de cette valeur. La quantité de soufre désorbée des parois de l'installation, à 850°C, quand la concentration en SO_2 du gaz de fluidisation chute brutalement est donc très faible et sera négligée. Cette quantité dépend d'ailleurs probablement de l'état de surface des parois métalliques. En effet, au début de cette

étude, un tube âgé de plusieurs années et ayant servi à caractériser des charbons avait été utilisé pour les premières expériences. L'état de surface en était altéré et les valeurs des niveaux de SO_2 désorbé étaient alors nettement supérieures.

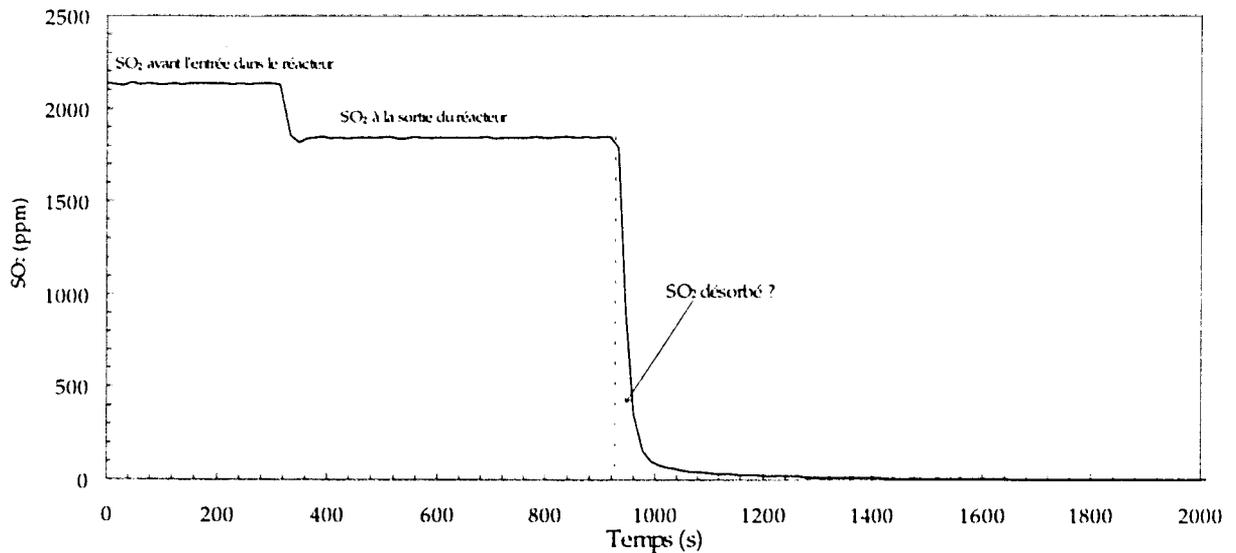


Figure 4.3.3. Désorption de SO_2 par coupure de l'alimentation en SO_2 .

IV.3.3. - Les problèmes de défluidisation

Un type de problème inattendu est survenu lors d'une étude préliminaire à la sulfatation des calcaires. Ces expériences préliminaires avaient pour objet l'étude de la décarbonatation des calcaires (sans sulfatation) et mettaient de ce fait en jeu un gaz de fluidisation ne contenant pas de SO_2 . Des comparaisons avec des essais antérieurs réalisés en thermobalance étaient ensuite prévus. Or, il s'est avéré que lorsqu'on introduisait une dizaine de grammes de calcaire dans un lit de sable de 2 kg à 850°C fluidisé à $7 U_{mf}$, une défluidisation survenait dans les minutes suivantes provoquant une prise en masse des grains de sable en un bloc monolithique. Une refluidisation pouvait être obtenue en diminuant substantiellement la température ($\sim 650^\circ\text{C}$) ou après qu'une quantité beaucoup plus importante de calcaire ait été introduite dans le lit. Ce problème de défluidisation a fait l'objet d'une étude séparée dans laquelle quatre sables différents et plusieurs précurseurs de CaO (calcaires, chaux éteinte, oxalate de calcium) ont été utilisés à la suite de quoi une communication a été présentée à la 13^{ème} Conférence Internationale sur la Combustion en lit fluidisé (Orlando, Hyatt, USA, 1995) et publiée dans les comptes-rendus de cette conférence. Le lecteur trouvera une copie de l'article rédigé à cet effet en annexe 9 pour plus d'information. Nous nous contenterons ici de résumer brièvement cette étude en signalant

que la prise en masse du lit survient quand on ajoute 1% de calcaire à un lit de sable fluidisé à 850°C et à $6 U_{mf}$. La chaux issue de la décarbonatation du calcaire réagirait en effet, avec certaines impuretés du sable (orthoclases) et formerait alors une phase visqueuse qui provoquerait l'agglomération des grains de sable. Il existe cependant des moyens pour empêcher cette défluidisation ; saturer les sites actifs par addition de fortes quantités de calcaire puis agiter mécaniquement et vigoureusement le lit ou détruire à haute température les sites actifs avec de l'acide sulfurique.

IV.4. - RECUPERATION ET CARACTERISATION DES CHAUX PRODUITES

Lors de la décarbonatation, les caractéristiques physiques des calcaires subissent de profondes modifications (voir chapitre III). Le réseau poreux, en particulier, est totalement remodelé sans qu'il soit possible de prédire ce remodelage à partir des caractéristiques physiques initiales des calcaires. Six calcaires ont, de ce fait, été calcinés de deux manières différentes : en thermobalance et en lit fluidisé. Les chaux résultantes ont ensuite été récupérées et analysées au porosimètre à mercure afin de déterminer leur structure poreuse.



La thermobalance du CERCHAR a été conçue par l'Institute of Gas Technology (I.G.T.) de Chicago. Elle permet de suivre l'évolution de masse d'échantillons de 10 g au maximum dans des atmosphères variables et bien contrôlées (hydrogène, vapeur d'eau, gaz de synthèse...) jusqu'à 1300°C et 70 bars. Le débit de gaz est suffisamment élevé (jusqu'à 3 m³/h) pour que la conversion du gaz soit toujours négligeable. Le poids est mesuré par un capteur de force et enregistré directement sur micro-ordinateur avec une précision de 0,1 %.

Le panier qui contient l'échantillon est suspendu au capteur par une chaîne en or et un fil de métal. Un moteur pas-à-pas permet d'introduire rapidement l'échantillon dans le réacteur qui se trouve déjà à la température et à la pression voulues.

Les températures et les débits de gaz sont contrôlés par le micro-ordinateur, qui assure également l'acquisition de toutes les données (température, pression, débits de gaz et poids).

Le schéma de principe de la thermobalance est donné en annexe 7.

Les six calcaires R, X, Y, AA, AB, AC de la tranche granulométrique 600 - 1000 μm ont donc été calcinés dans la thermobalance chauffée préalablement à 850°C à pression atmosphérique et dans laquelle circulait un gaz composé de 12 % de CO_2 , 6 % d' O_2 et 82 % de N_2 . Les caractéristiques des solides obtenus sont répertoriées en tableau 4.4.1. La tranche granulométrique 600 - 1000 μm a été choisie afin de pouvoir comparer les essais obtenus en thermobalance avec ceux réalisés dans le tube fluidisé.

En effet, pour récupérer les calcaires calcinés dans le tube, un panier en treillis de mailles 500 μm en acier inoxydable a été construit. Ce panier cylindrique possède une hauteur de 300 mm et un diamètre de 75 mm. Le calcaire est placé dans le panier puis ce dernier est plongé dans le lit fluidisé chauffé à 850°C. Etant donnée la taille du maillage, seuls les calcaires de la tranche granulométrique (600 - 1000 μm) peuvent être récupérés par cette méthode. Le panier, une fois plongé dans le lit, le sable fluidisé par le mélange gazeux : O_2 : 6 % ; CO_2 : 12 % ; N_2 : 82 % pénètre dans celui-ci du fait de son diamètre moyen très inférieur (113 μm), fluidisant de ce fait le calcaire qui s'y trouve. Une fois le calcaire entièrement décarbonaté (la décarbonatation est terminée quand la concentration de CO_2 retrouve sa valeur initiale : 12 %, ce qui demande une dizaine de minutes), le panier est retiré du lit. Le sable s'écoule alors lentement du panier et la chaux est récupérée afin de l'analyser. Il faut cependant noter que cette manipulation est délicate à réaliser et que le lit se défluidise facilement lors de l'introduction du panier (peu de chaux ont donc été récupérées de cette façon). D'autre part, la récupération de chaux de la tranche granulométrique (315 - 600 μm) à l'aide d'un panier en treillis de maille 250 μm a été tentée sans succès, le lit se défluidisant immédiatement ou le sable ne pénétrant pas dans le panier. La technique reste dans tous les cas peu pratique et aléatoire.

Les mesures porosimétriques et de surface B.E.T. réalisées sur les chaux produites en thermobalance et en tube fluidisé sont présentées en tableau 4.4.1.

Les remarques suivantes peuvent être formulées :

- Les porosités des chaux produites en thermobalance et en tube fluidisé sont globalement très proches mis à part le cas du calcaire R qui ne s'est visiblement pas complètement décarbonaté en lit fluidisé (sa masse volumique apparaît trop faible d'après les mesures). Les porosités (excepté R en tube fluidisé) varient de 47,5 à 57,1 % ce qui est assez proche de la valeur théorique pour une calcite initialement non poreuse : 54,6 % (voir équation III.5.).

- Le diamètre moyen des pores des chaux produites en thermobalance est environ deux fois supérieur à celui des chaux produites en tube fluidisé et varie selon les chaux. Les chaux produites en tube fluidisé présentent souvent une distribution poreuse bimodale plus ou moins accentuée (cas de X, Y et dans une moindre mesure de AA, AB et AC) comme le montrent les figures 4.4.1. Ce phénomène semble moins accentué en thermobalance. Il existe donc deux familles de pores : des macropores de 0,4 à 0,6 μm et des mésopores centrés sur 0,04 μm . En comparant ces résultats avec les distributions poreuses des calcaires bruts (figures 4.2.3.), il apparaît que les macropores existent déjà avant la calcination ; celle-ci ne fait donc que les accentuer. Les mésopores sont par contre engendrés lors de la calcination. La distribution de taille de ces mésopores est, de plus, étroite.

- Le volume d'intrusion (en ne prenant en compte que les pores $< 6 \mu\text{m}$) est proche de la valeur théorique calculée pour la calcination de la calcite pure (0,36 cm^3/g) donnée par l'équation III.7.

- Les surfaces B.E.T. des chaux produites en tube fluidisé sont beaucoup plus importantes que celles des chaux produites en thermobalance (sauf pour AA). Ceci est dû à la plus grande abondance de petits pores pour les chaux produites dans le tube fluidisé. En effet, réaliser la calcination en thermobalance, exige un temps beaucoup plus long qu'en tube fluidisé du fait des vitesses de transferts de matière plus faibles, ce qui favorise le frittage.

- Les masses volumiques « réelles » déterminées à partir des mesures porosimétriques (tableau 4.4.1) sont assez proches de la masse volumique de CaO ($\rho_{\text{CaO}} = 3,3453 \text{ g/cm}^3$). La différence peut être attribuée à la présence de micropores dans lesquels le mercure ne pénètre pas, à une décarbonatation incomplète du calcaire ou aux impuretés qu'il contient. Il faut souligner que les masses volumiques « réelles » des chaux calcinées en tube fluidisé sont toutes plus élevées (mis à part R) que celles obtenues en thermobalance ce qui pourrait être attribué à une meilleure décarbonatation.

- Les masses volumiques apparentes sont proches de la valeur théorique de la calcite calcinée pure : 1,518 g/cm^3 (équation III.6.) ce qui montre qu'à 850°C et sous 12 % de CO_2 , la taille des particules reste à peu près constante. Les particules de chaux X et Y ont cependant tendance à subir une expansion par rapport aux calcaires dont elles sont issues alors que AA, AB et AC ont tendance à subir une contraction.

Les caractéristiques des chaux produites en thermobalance et en tube fluidisé sont donc sensiblement différentes. Ces différences sont peu marquées si l'on ne regarde que les valeurs globales : porosité, volume poreux, masses volumiques mais, deviennent importantes si l'on s'intéresse aux distributions de taille des pores. Ceci illustre parfaitement l'importance à accorder à la méthode de caractérisation. Si la porosité est le seul paramètre que l'on désire obtenir, une calcination en thermobalance sera équivalente à une calcination en lit fluidisé. Par contre, si les données concernant la surface spécifique ou la répartition en taille du réseau poreux sont nécessaires, alors la calcination en tube fluidisé « reflétera » certainement mieux les processus en jeu dans une grande chaudière à lit fluidisé. L'importance de la méthode de caractérisation a d'ailleurs déjà été mise en évidence au § III.4.5. en référence aux travaux d'Adánez et coll. [64].

Chaux 600-1000 μ m	Porosité (%)	Diamètre moyen des pores (μ m)		Volume poreux (cm ³ /g)		Surface poreuse au poro. Hg (m ² /g)		Surface B.E.T (m ² /g)	Masse volumique (g/cm ³)	
		Ensemble	<6 μ m	total	<6 μ m	totale	<6 μ m		Apparente	Réelle
Tube fluidisé										
R	34,0	0,055	0,050	0,196	0,178	14,14	14,14	7,92	1,907	2,889
X	56,1	0,067	0,063	0,430	0,404	25,64	25,64	9,36	1,389	3,166
Y	55,1	0,071	0,065	0,424	0,387	23,87	23,87	16,97	1,423	3,166
AA	49,7	0,050	0,045	0,329	0,299	26,50	26,50	1,35	1,665	3,311
AB	49,5	0,043	0,039	0,332	0,299	30,69	30,69	3,93	1,656	3,28
AC	47,5	0,043	0,042	0,285	0,280	26,38	26,37	14,46	1,699	3,236
Thermobalance										
R	51,5	0,155	0,143	0,359	0,332	9,30	9,29	3,26	1,549	3,194
X	57,1	0,103	0,097	0,463	0,437	18,05	18,04	3,12	1,307	3,047
Y	56,2	0,161	0,148	0,458	0,419	11,37	11,36	1,37	1,341	3,061
AA	48,7	0,083	0,083	0,301	0,302	14,51	14,51	3,20	1,614	3,144
AB	49,3	0,080	0,080	0,306	0,305	15,25	15,25	1,83	1,614	3,183
AC	48,8	0,093	0,093	0,306	0,306	13,22	13,22	1,13	1,595	3,117

Tableau 4.4.1. Analyses porosimétriques et surfaces B.E.T. des chaux.

IV.5. - PROTOCOLES

Nous avons vu au § IV.4., l'importance que revêtait la méthode employée pour calciner les calcaires et que les chaux produites en thermobalance diffèrent significativement des chaux produites en lit fluidisé. Lors de l'étude de la sulfatation, cette différence est encore accentuée puisqu'en thermobalance calcination et sulfatation sont réalisées consécutivement et non de manière simultanée comme en tube fluidisé ou en chaudière industrielle (§ III.4.5.). La précision des données obtenues en thermobalance peut donc être mise en doute et les résultats obtenues en tube fluidisé sont ici jugés beaucoup plus proches de la réalité industrielle. La suite de l'étude portera donc sur la calcination et sur la sulfatation simultanées des calcaires dans notre lit fluidisé.

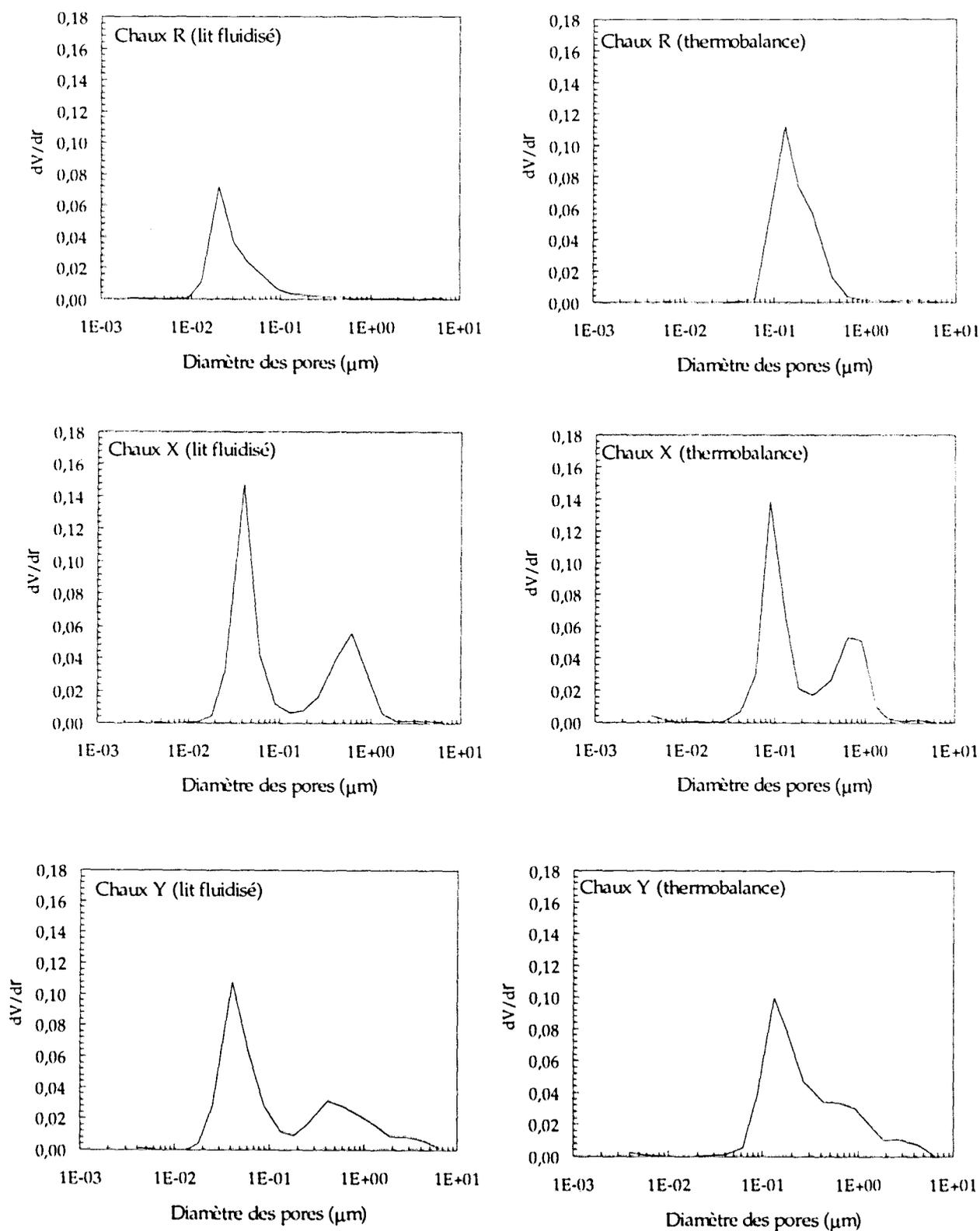


Figure 4.4.1. Distribution de taille des pores des calcaires calcinés (chaux). Comparaison lit fluidisé et thermobalance.

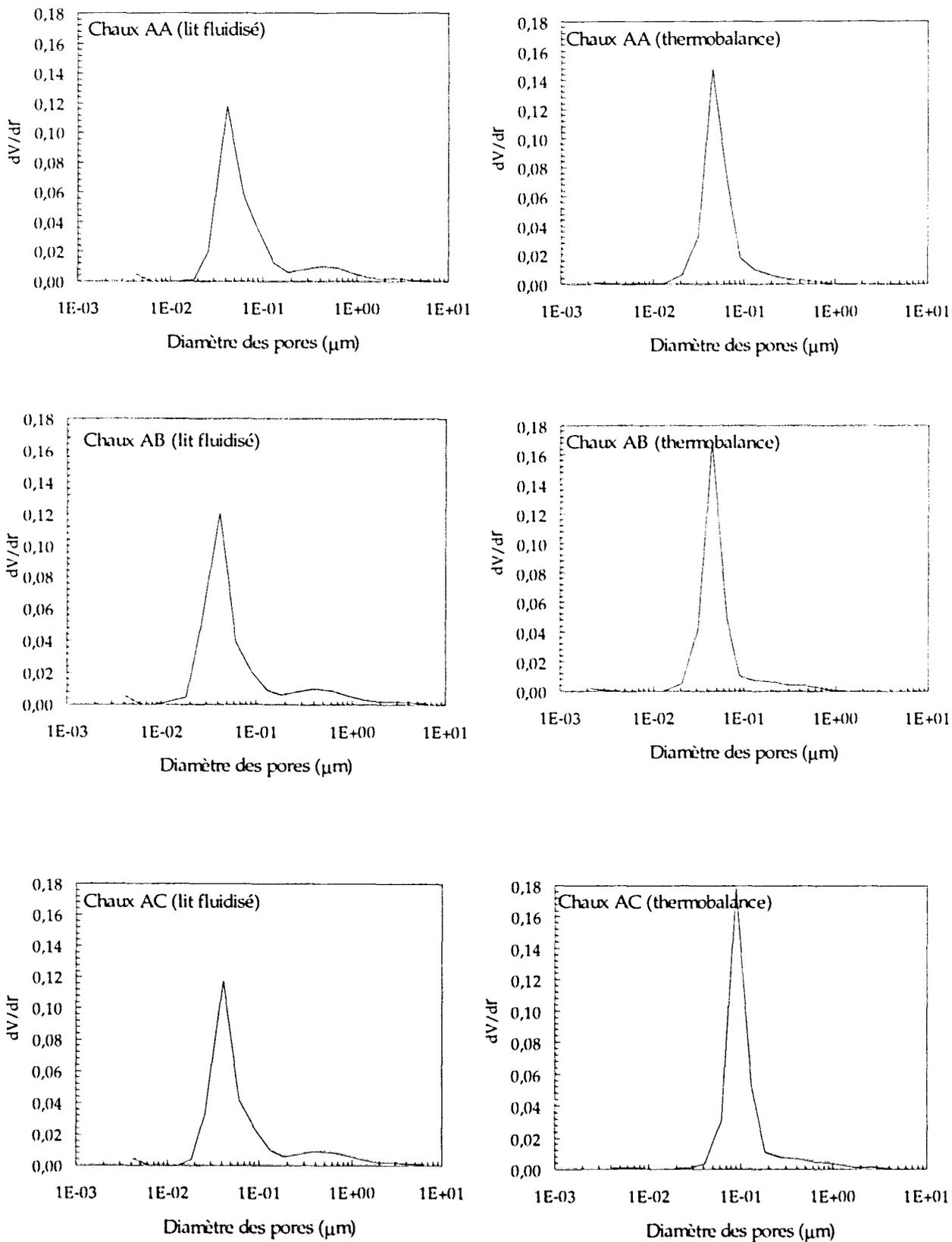


Figure 4.4.1. Distribution de taille des pores des calcaires calcinés (chaux). Comparaison lit fluidisé et thermobalance.

L'ensemble des essais de sulfatation des calcaires a été mené dans un lit de sable de 2 kg (toutes les caractéristiques de ce sable sont données au § IV.2.1.). Sauf indication contraire, les essais se sont effectués à 600 NI/h soit environ $7 U_{mf}$, avec un gaz de fluidisation composé de 12 % de CO_2 ; 6 % d' O_2 ; 0,2 % de SO_2 et le complément à 100 % en N_2 . La plupart des essais a été réalisée à 850°C, température habituellement considérée optimale en désulfuration. Cette température optimale varie en fait d'un calcaire à l'autre et se situe typiquement entre 800 et 900°C. La recherche de cette température optimale de sulfatation a été menée sur les calcaires tchèques (voir chapitre V).

La masse de calcaire injectée a été fixée à 5 g, quantité suffisamment faible pour éviter une chute de la température du lit lors de la décarbonatation endothermique (voir § III.3.1.) et qui permet une sulfatation complète en un temps raisonnable (environ 3 heures) et quantité suffisamment élevée pour obtenir un échantillon représentatif d'un lot donné (les quantités utilisées habituellement en thermobalance sont typiquement dix fois inférieures). Des échantillons d'autre masse allant de 1 à 7 g ont cependant été testées sur plusieurs calcaires afin d'évaluer l'influence de la masse injectée sur les données cinétiques obtenues.

Les calcaires ont été évalués sur trois tranches granulométriques quand la répartition initiale le permettait : 0 - 315 μm , 315 - 600 μm et 600 - 1000 μm afin d'apprécier l'effet de taille des particules sur le pouvoir désulfurant. L'emploi d'une faible vitesse de fluidisation, environ 8 cm/s (600 NI/h), permet d'étudier même la tranche granulométrique 0 - 315 μm en minimisant les envols.

IV.5.1. - Déroulement d'un essai

L'installation expérimentale est nettoyée avant chaque essai, un soin particulier étant porté sur la ligne d'analyse de gaz (nettoyée à l'eau, à l'alcool et à l'acétone puis séchée à l'air), le dioxyde de soufre ayant la fâcheuse tendance à former de l'acide sulfurique en présence de traces d'eau. Le lit de sable est renouvelé, chaque journée d'essai, une journée permettant de réaliser deux essais. L'ensemble des analyseurs est étalonné avant chaque essai.

Le réacteur est mis en chauffe en fluidisant le sable avec de l'air jusqu'à atteindre une température de lit uniforme de 850°C. Une fois cette température atteinte, l'air est remplacé par le mélange gazeux contenant le SO_2 . Il est alors nécessaire d'attendre environ deux heures pour stabiliser le niveau de SO_2 .

Le calcaire, pesé exactement, est ensuite placé dans un godet (figure 4.1.2) puis recouvert d'une couche de sable protectrice et le tout est installé au-dessus du tube.

Au temps $t = 0$, l'acquisition des données démarre (analyses de gaz, températures, débit, pressions). Durant les 300 premières secondes, les gaz sont analysés avant leur entrée dans le réacteur puis à $t = 300$ secondes, une vanne de commutation est actionnée afin d'analyser les gaz en sortie de réacteur. Ces deux mesures permettent de déterminer la quantité exacte de SO_2 qui s'oxyde en SO_3 dans le réacteur. A $t = 900$ secondes, le système d'injection est déclenché, le godet contenant le calcaire descend alors très rapidement dans le réacteur, se retourne brutalement juste au-dessus du lit injectant ainsi instantanément le calcaire dans le sable fluidisé. Le schéma de principe du système d'introduction du calcaire est représenté en figure 4.1.2.

L'acquisition est maintenue jusqu'à ce que les concentrations de gaz retrouvent leur niveau initial. La fréquence d'acquisition se fait au rythme d'une acquisition toutes les 15 secondes.

IV.5.2. - Courbes d'analyse de gaz

Un exemple de courbes de concentration de gaz en fonction du temps est représenté en figure 4.5.1. Cet exemple correspond à l'injection de 5 g de calcaire X de la tranche granulométrique 315 - 600 μm .

Les remarques suivantes peuvent être formulées :

- Le degré d'oxydation de SO_2 en SO_3 est évalué à partir des concentrations en SO_2 avant et après le passage des gaz dans le réacteur (avant introduction de calcaire) : $[2100 - 1815]/2100 = 0,135$. Cette valeur est proche de celle de l'équilibre thermodynamique à 850°C : 0,115 (voir § IV.3.1.).

- L'élévation brutale de la concentration en CO_2 , à $t = 930$ secondes correspond à la décarbonatation du calcaire après son injection dans le tube. Il s'écoule donc 30 secondes entre l'injection du calcaire et la détection du pic de CO_2 par l'analyseur. La décarbonatation complète est obtenue en approximativement 5 minutes.

- La sulfatation démarre au même instant que la décarbonatation, ce qui se traduit par la chute brutale de la concentration en SO_2 du gaz. Le taux de désulfuration des gaz est, dans cet exemple, très important durant les premières minutes (jusqu'à 95 %). La concentration en SO_2 remonte ensuite progressivement au fur et à mesure de la sulfatation de la chaux et tend vers

une asymptote. La durée de la sulfatation est importante devant celle de la décarbonatation (de l'ordre de 9000 secondes dans l'exemple présenté en figure 4.5.1).

- La variation de la concentration en oxygène est très faible durant un essai. Une légère diminution est enregistrée lorsque le calcaire se décarbonate du fait de la dilution des gaz engendrée par le dégagement de CO_2 .

La performance d'un calcaire en désulfuration sera donc évaluée à partir des enregistrements des concentrations en CO_2 et SO_2 au cours du temps. L'ensemble des calculs effectués à partir de ces courbes est présenté au § IV.7.

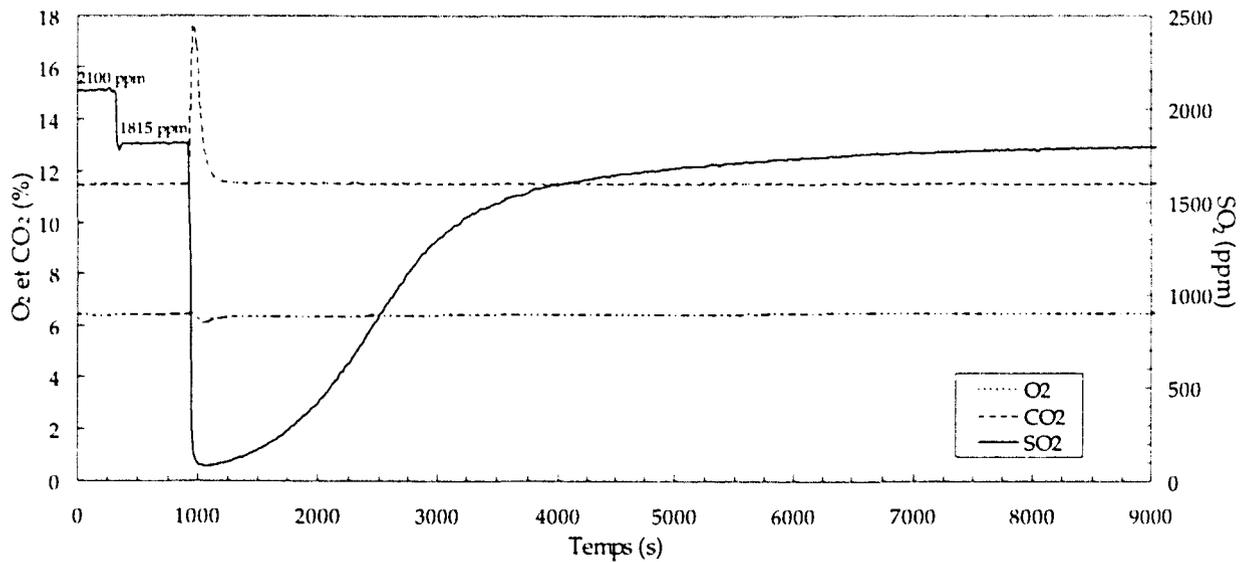


Figure 4.5.1. Exemple de variations de concentration de gaz lors d'un essai de sulfatation
(5 g de calcaire X [315 - 600 μm])

IV.6. - SURVEILLANCE DE LA QUALITE DE LA FLUIDISATION

Avant d'exploiter les résultats, il est nécessaire de s'assurer de la validité d'un essai donné et, en particulier, de contrôler la qualité de la fluidisation au cours de l'essai.

En effet, les caractéristiques de la grille de fluidisation en acier inoxydable fritté sont garanties par le fabricant jusqu'à 450°C. Or, la majeure partie de cette étude se déroule à 850°C, ce qui met la grille de fluidisation à rude épreuve. Avant cette étude, le contrôle de l'état de la grille ne faisait l'objet d'aucune attention particulière. Cependant, le fait de travailler à des vitesses de fluidisation basses (~ 8 cm/s), à des températures élevées et dans des atmosphères soufrées,

semble accélérer le vieillissement de la grille. En particulier, on peut observer une augmentation graduelle de la perte de charge de la grille à chaque nouvelle journée d'essai, ce qui peut être attribué à une obturation progressive du distributeur poreux. Il est donc nécessaire de remplacer la grille dès que sa perte de charge devient trop élevée (150 mm de colonne d'eau constitue une limite à ne pas franchir). Ainsi, au cours de cette étude, une douzaine de grilles ont été utilisées. La perte de charge de chaque grille, en fonction du nombre de journées d'utilisation, est représentée en figure 4.6.1. Seuls les essais réalisés à 850°C et à 600 NI/h sont pris en compte. Pour chaque grille, on observe une augmentation progressive de la perte de charge au cours du temps avec des évolutions parfois imprévisibles. Ainsi, la grille n° 3 s'est brutalement détériorée après 32 jours d'essais. La perte de charge de la grille n° 4 a chuté entre la 38^{ème} journée et la 43^{ème} journée d'essais, une fissure ayant probablement endommagée la grille (entre les journées 38 et 43, des liqueurs salines particulièrement corrosives ont été calcinées dans le tube pour une autre étude). La grille n° 2, d'une classe différente, utilisée au tout début de l'étude, possédait un seuil d'arrêt absolu des particules de 13 µm et résistant très mal à 850°C.

L'usure de chaque grille évolue donc de façon différente et parfois inattendue. Il est ainsi nécessaire de contrôler systématiquement l'état de la grille au cours de chaque essai. De plus, afin de prolonger la durée de vie des grilles, la fluidisation a été maintenue (avec de l'air) après l'arrêt de chaque essai jusqu'au refroidissement complet du lit.

Le contrôle de la perte de charge de la grille ne permet cependant pas de déterminer si cette dernière assure une fluidisation homogène du lit de sable. Elle permet juste de suivre l'usure de la grille au cours du temps et de la comparer aux autres grilles. Afin de déterminer la (non) validité d'un essai, il est nécessaire de suivre les fluctuations de la perte de charge du lit au cours d'un essai. En effet, si la grille ne permet plus une fluidisation homogène, des « zones mortes » vont se créer au sein du lit ce qui se traduira par des fluctuations de la perte de charge du lit. D'autre part, durant les 300 premières secondes de chaque essai, environ un quart du gaz de fluidisation est prélevée avant son entrée dans le réacteur afin de l'analyser. Ce prélèvement n'entraîne aucun effet sur la qualité de la fluidisation lorsque la grille est neuve mais entraîne une défluidisation partielle plus ou moins importante lorsque la grille est détériorée ce qui se traduit par une chute de la perte de charge du lit durant les 300 premières secondes. Ceci est illustré sur la figure 4.6.2. avec deux essais concernant le calcaire Y. Nous rappellerons ici que la perte de charge du lit, ΔP_{lit} , est mesurée entre deux prises de pression situées à +20 et à +220 mm par rapport à la grille de fluidisation (figure 4.1.1.) et que la mesure des pressions est effectuée à

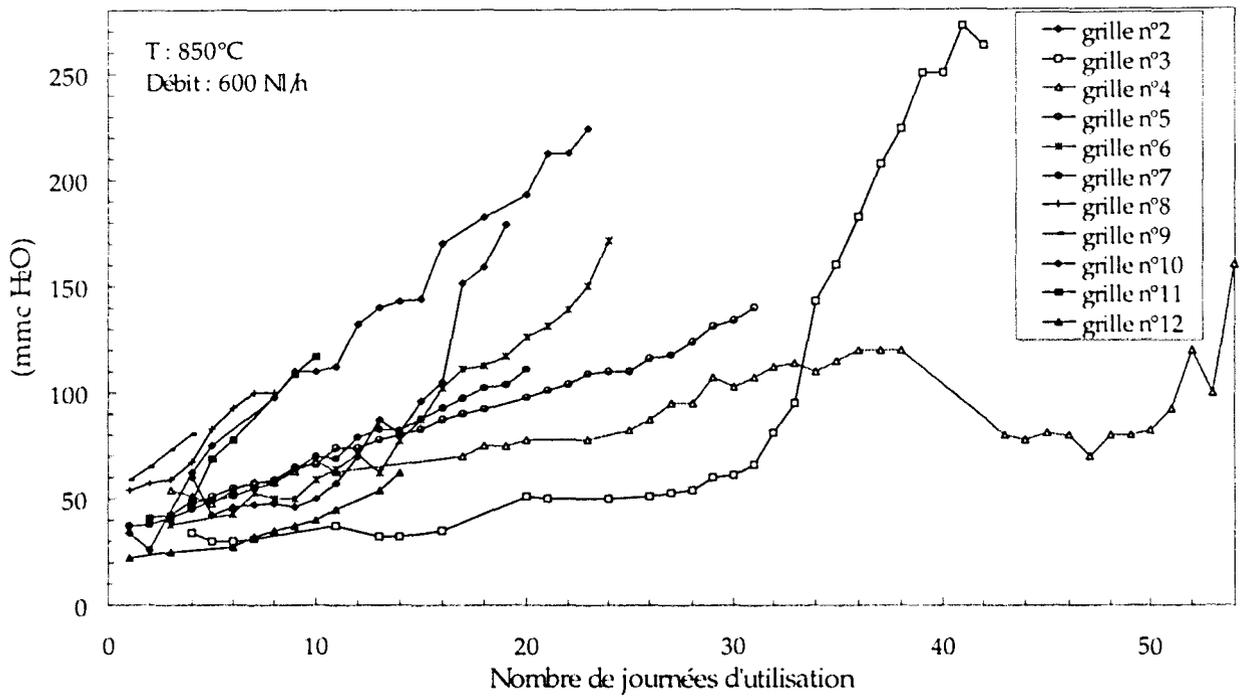


Figure 4.6.1. Perte de charge des grilles de fluidisation en fonction du nombre de journées d'essai.

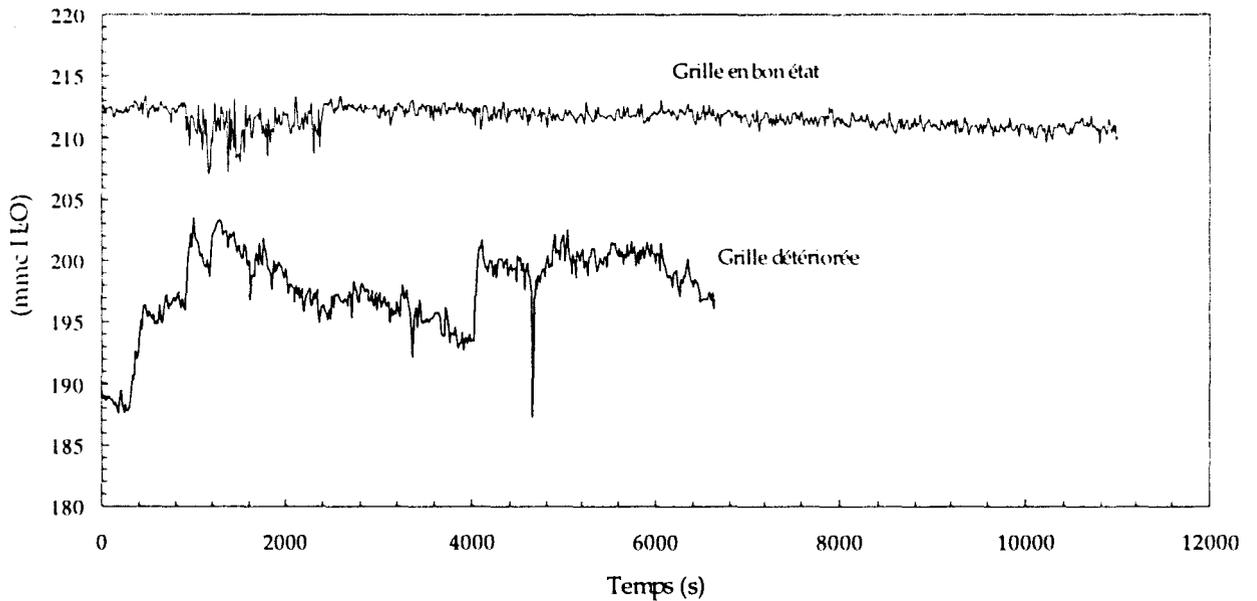


Figure 4.6.2. Comparaison de la perte de charge du lit au cours d'un essai entre une grille neuve et une grille détériorée.

l'aide de capteurs différentiels à membrane (Schlumberger série 6000) au rythme d'une acquisition toutes les 15 secondes. On peut constater sur la figure 4.6.2. qu'une grille en bon état assure une fluidisation homogène durant tout l'essai ce qui se traduit par des fluctuations de perte de charge faibles et stables autour d'une valeur moyenne (la légère diminution de la perte de charge au cours du temps peut être attribuée à l'éluvation des particules) et qu'une grille

détériorée entraîne par contre de brusques variations de la perte de charge du lit de plusieurs millimètres de colonne d'eau trahissant ainsi l'existence de zones partiellement défluidisées au sein du lit. Pour chaque test de calcaire, la perte de charge du lit en fonction du temps sera donc incluse au dépouillement de l'essai afin de le valider ou de l'invalider.

IV.7. - EXPLOITATION DES COURBES D'ANALYSE DE GAZ

L'allure des courbes de concentration des différents gaz (CO_2 , O_2 , SO_2) en fonction du temps a été explicitée au § IV.5.2. Ce paragraphe-ci décrit l'exploitation qui en est faite.

IV.7.1. - Quantité de CO_2 dégagé

Le calcul de la quantité de CO_2 dégagé permet de contrôler le bon déroulement de la décarbonatation. Cette valeur est ensuite comparée à celle calculée à partir de l'analyse chimique (tableau 4.2.3.).

La calcination du calcaire entraîne une augmentation du débit gazeux en sortie de réacteur dont il faut tenir compte.

Soient :

- Q : le débit total de gaz entrant dans le réacteur (NI/s)
- $X_{\text{CO}_2}^0$: le pourcentage de CO_2 dans le gaz entrant dans le réacteur
- X_{CO_2} : le pourcentage de CO_2 dans le gaz sortant du réacteur
- q : le débit de CO_2 dégagé par la calcination du calcaire (NI/s)

Lors de la calcination, le pourcentage de CO_2 en sortie de réacteur, X_{CO_2} , vaut :

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{\frac{X_{\text{CO}_2}^0}{100} Q + q}{Q + q} 100 \quad (\text{IV.1})$$

Le débit de CO_2 dégagé par la calcination vaut donc :

$$q = \frac{X_{CO_2} - X_{CO_2}^0}{100 - X_{CO_2}} Q \quad (IV.2)$$

soit un débit total, Q' , de :

$$Q' = Q + q = Q \left(\frac{100 - X_{CO_2}^0}{100 - X_{CO_2}} \right) \quad (IV.3)$$

La quantité de CO_2 dégagé entre l'instant t et l'instant $t + \Delta t$ est déterminée en intégrant la courbe de concentration de CO_2 par la méthode des trapèzes (voir figure IV.7.1).

$$n_{CO_2}(t \rightarrow t + \Delta t) = \frac{Q(100 - X_{CO_2}^0)}{22,4} \left(\frac{X_{CO_2}(t + \Delta t) - X_{CO_2}^0}{100 - X_{CO_2}(t + \Delta t)} + \frac{X_{CO_2}(t) - X_{CO_2}^0}{100 - X_{CO_2}(t)} \right) \frac{\Delta t}{200} \quad (IV.4)$$

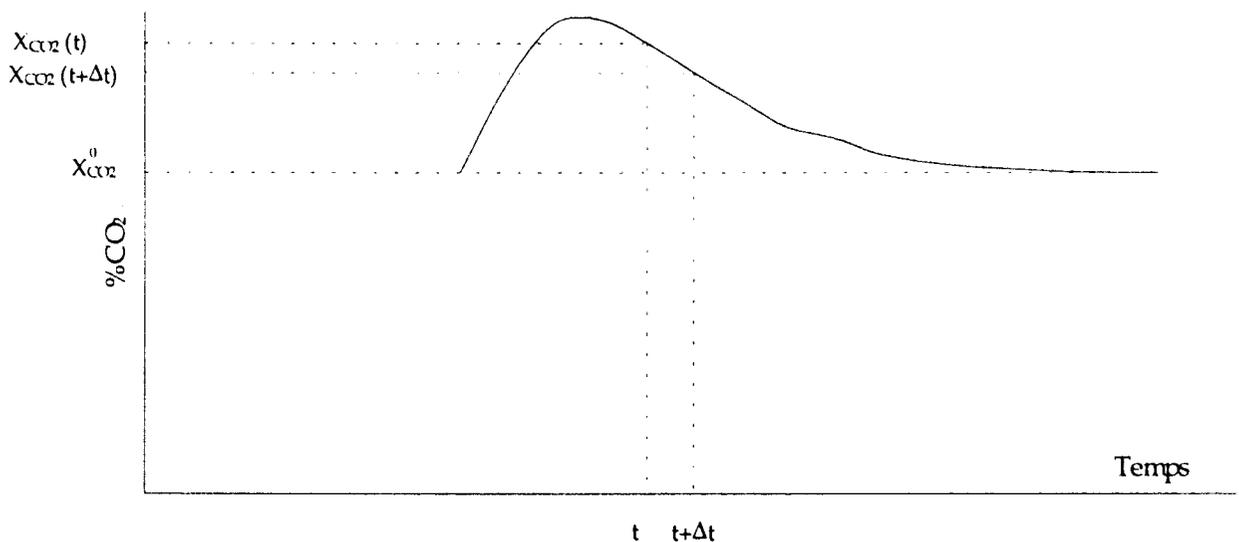


Figure 4.7.1. Principe de l'intégration par la méthode des trapèzes (cas du CO_2).

La sommation sur tous les Δt permet d'obtenir la quantité de CO_2 dégagé. En pratique, la sommation est effectuée durant les 10 minutes suivant l'injection de calcaire. Le résultat peut alors être comparé à la quantité théorique :

$$n_{CO_2}^{théorique} = \frac{m X_{CaO}}{100 M_{CaO}} \quad (IV.5)$$

où :

- m : est la masse de calcaire introduite dans le réacteur (en g)
- X_{CaO} : le pourcentage de CaO dans le calcaire (voir tableau 4.2.3.)

IV.7.2. - Quantité de SO₃ capturé et vitesse de sulfatation

Le calcul de la quantité de soufre capturé doit tenir compte de l'oxydation d'une partie du SO₂ en SO₃ (voir § IV.3.1.). Ainsi, lorsqu'en sortie du réacteur la concentration détectée en SO₂ est de 1800 ppm, on peut estimer qu'également environ 300 ppm de SO₃ sont présents (dans l'hypothèse d'un réacteur à 850°C) mais invisibles pour le détecteur de SO₂. Dès lors, deux hypothèses peuvent être envisagées pour estimer la concentration de SO₃ sortant du réacteur durant la sulfatation :

a) Les deux gaz sont continuellement en équilibre thermodynamique. La pression partielle en SO₃ est alors déduite de la condition d'équilibre de la réaction.



$$P_{SO_3} = \frac{P_{SO_2} P_{O_2}^{1/2}}{K_p} \quad (IV.6)$$

où K_p est la constante d'équilibre de cette réaction (1,9671 atm^{1/2} à 850°C)

b) Les deux gaz possèdent la même cinétique de réaction. Ainsi, si x % de SO₂ est capturé par le calcaire, le même pourcentage de SO₃ l'est également. Connaissant les niveaux initiaux en SO₂ et SO₃, en équilibre avec SO₂ et O₂, le calcul est facilement réalisable. Cette deuxième méthode a été retenue par Hamer [91] qui s'est trouvé confronté au même problème lors de son évaluation de calcaires canadiens.

Pour notre part, nous avons comparé les deux hypothèses au début de l'étude. Les pressions partielles de SO₃ (SO₃ = SO₂ + SO₃) calculées par les deux méthodes lors d'un essai de sulfatation sont présentées en figure 4.7.2. On peut constater que les deux pressions calculées sont très

voisines, particulièrement lorsque la vitesse de sulfatation est importante. La différence

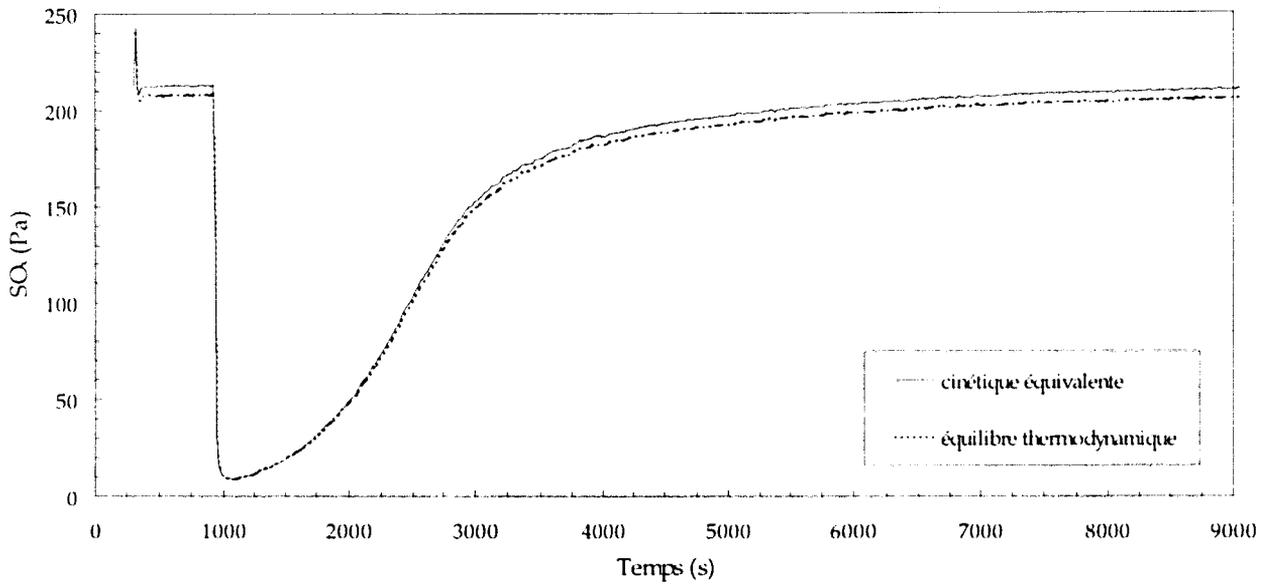


Figure 4.7.2. Comparaison des pressions en SO_x lors d'un essai de sulfatation en supposant des cinétiques de réaction équivalentes entre SO_2 et SO_3 , ou en supposant les deux gaz en équilibre thermodynamique.

augmente pour les pressions en SO_2 plus importantes quand la réaction est pratiquement terminée. Cette différence est due au fait que bien que l'on se trouve très près de l'équilibre thermodynamique (figure 4.3.1.) un léger écart existe néanmoins

Dans la suite de l'étude, l'évaluation de la concentration en SO_3 se fera donc en supposant que les cinétiques de réaction de SO_2 et SO_3 sont identiques ce qui ne peut engendrer que de très faibles erreurs dans les calculs.

La quantité de SO_x capturé entre l'instant t et l'instant $t + \Delta t$ est déterminée en intégrant la courbe de concentration de SO_x par la méthode des trapèzes.

$$\Delta n_{SO_x}(t \rightarrow t + \Delta t) = \frac{Q(100 - X_{CO_2}^0)}{22,4} \left(\frac{X_{SO_x}^0 - X_{SO_x}(t + \Delta t)}{100 - X_{CO_2}(t + \Delta t)} + \frac{X_{SO_x}^0 - X_{SO_x}(t)}{100 - X_{CO_2}(t)} \right) \frac{\Delta t}{2.10^6} \quad (IV.7)$$

où $X_{SO_x}^0$ est la concentration de SO_x entrant dans le réacteur et X_{SO_x} la concentration sortant du réacteur (exprimées en ppm). La sommation sur tous les Δt ($\Delta t = 15$ secondes pour tous nos essais) permet d'obtenir la quantité de SO_2 capturé. Le taux de sulfatation du calcaire au temps t , se calcule alors facilement.

$$X_{t_i} = \frac{n_{SO_2}(t_i)}{m \frac{X_{CaO}}{M_{CaO}}} \quad (IV.8)$$

ce qui permet de suivre le taux de sulfatation en fonction du temps. Cette courbe peut se mettre en équation sous la forme de la fonction suivante (modèle cinétique proposé par l'ANL [19] (voir §III.4.6.)) :

$$X(t) = X_{\infty} \left(1 - e^{-A \frac{P_{SO_2}}{RT} t^{n'}} \right) = X_{\infty} \left(1 - e^{-A C_{SO_2}^n t^{n'}} \right) \quad (IV.9)$$

où :

- X : est le taux de sulfatation calculé
- X_{∞} : est le taux final de sulfatation, déterminé expérimentalement
- P_{SO_2} : est la pression partielle de SO_2 entrant dans le réacteur
- $C_{SO_2}^n$: est la concentration de SO_2 entrant dans le réacteur
- A et n' : sont deux paramètres caractéristiques du calcaire étudié.

Un modèle simplifié ne prenant en compte que le paramètre A peut être utilisé. Ces deux paramètres sont à ajuster pour faire correspondre la courbe expérimentale et la courbe calculée. Cette équation a été établie pour exploiter des expériences menées en thermobalance dans lesquelles la pression de SO_2 peut être considérée comme constante. Dans notre cas la pression de SO_2 subit de fortes variations et l'équation IV.9 ne peut représenter qu'une approximation très grossière. Une autre approche sera proposée au chapitre suivant.

L'équation IV.9 a été en fait utilisée afin d'essayer d'établir des correspondances entre les résultats obtenus avec notre lit fluidisé et ceux obtenus en thermobalance par l'ISSeP. Elle permet en effet de reproduire assez fidèlement la courbe expérimentale obtenue en lit fluidisé comme le montre la figure 4.7.3. L'avantage de cette équation, outre sa simplicité, réside dans le fait qu'elle a été largement utilisée dans la littérature ce qui permet des comparaisons aisées avec des travaux antérieurs.

Malheureusement, l'évaluation des calcaires en lit fluidisé par injection de batches entraîne de très importantes variations de SO_2 qui dépendent du temps mais également de la quantité de

calcaire injectée. Ainsi, suivant la quantité de calcaire initialement introduite dans le lit, on obtient des taux de sulfatation en fonction du temps très différents, ce qui se traduit par une forte variabilité des paramètres A et n' (tableau 4.7.1.). Ceci est également illustré sur la figure 4.7.4. représentant les courbes obtenues après injection de 2, 5 et 7 g de calcaire Y. Il n'est donc pas possible, à partir de ces courbes, de déterminer des paramètres caractéristiques du calcaire indépendants de la quantité introduite.

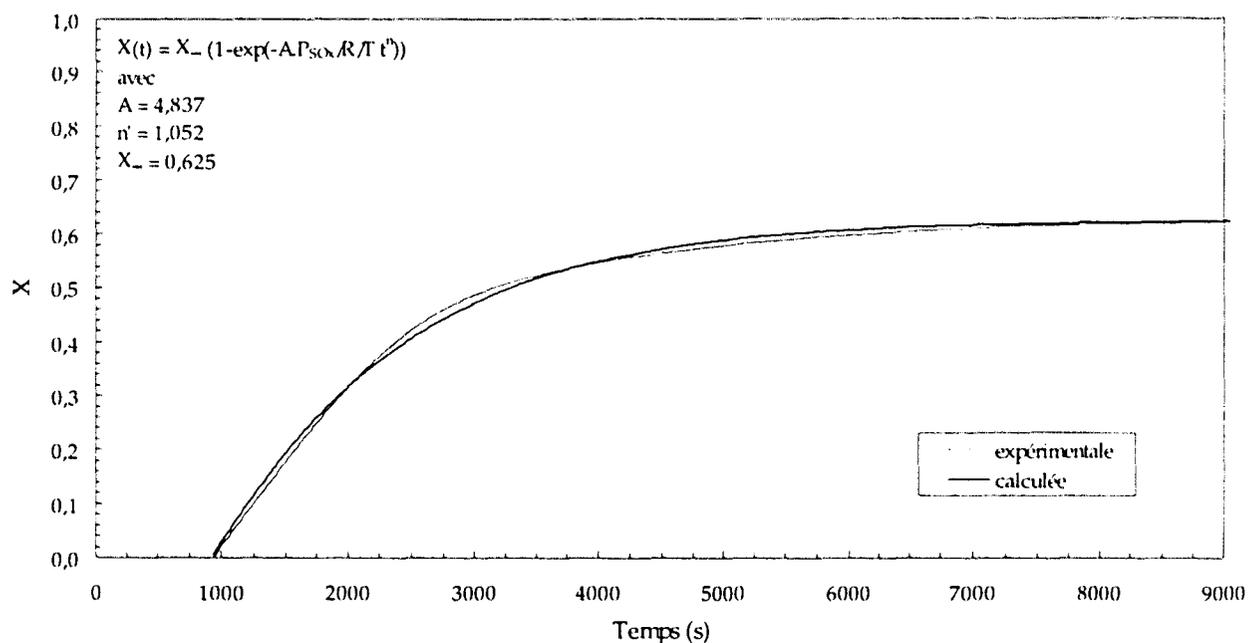


Figure 4.7.3. Taux de sulfatation en fonction du temps. Comparaison avec l'équation cinétique du modèle ANL. (calcaire X 315 - 600 μm).

Masse (g) Paramètre Calcaire	2		5		7	
	A	n'	A	n'	A	n'
L	41,9	0,83	9,9	0,97	6,4	0,99
O	38,4	0,88	9,4	0,99	3,2	1,11
R	174,2	0,70	120,7	0,70	138,5	0,65
W	41,3	0,90	23,6	0,89	14,6	0,93
X	10,9	1,05	4,8	1,05	4,3	1,01
Y	48,8	0,83	14,9	0,92	5,7	1,00
Z	41,0	0,95	87,5	0,71	49,8	0,87

Tableau 4.7.1. Valeur des paramètres A et n' de l'équation IV.9 suivant la quantité de calcaire testée.

La variable temps n'est pas adéquate pour caractériser les calcaires par cette méthode. Aussi, les vitesses de sulfatation ne seront pas exprimées en fonction du temps mais en fonction du taux de

sulfatation du calcaire. La vitesse de sulfatation expérimentale, v , est calculée en prenant la dérivée du taux de sulfatation par rapport au temps.

$$v = \frac{X_{t+\Delta t} - X_{t-\Delta t}}{2 \Delta t} \quad (IV.10)$$

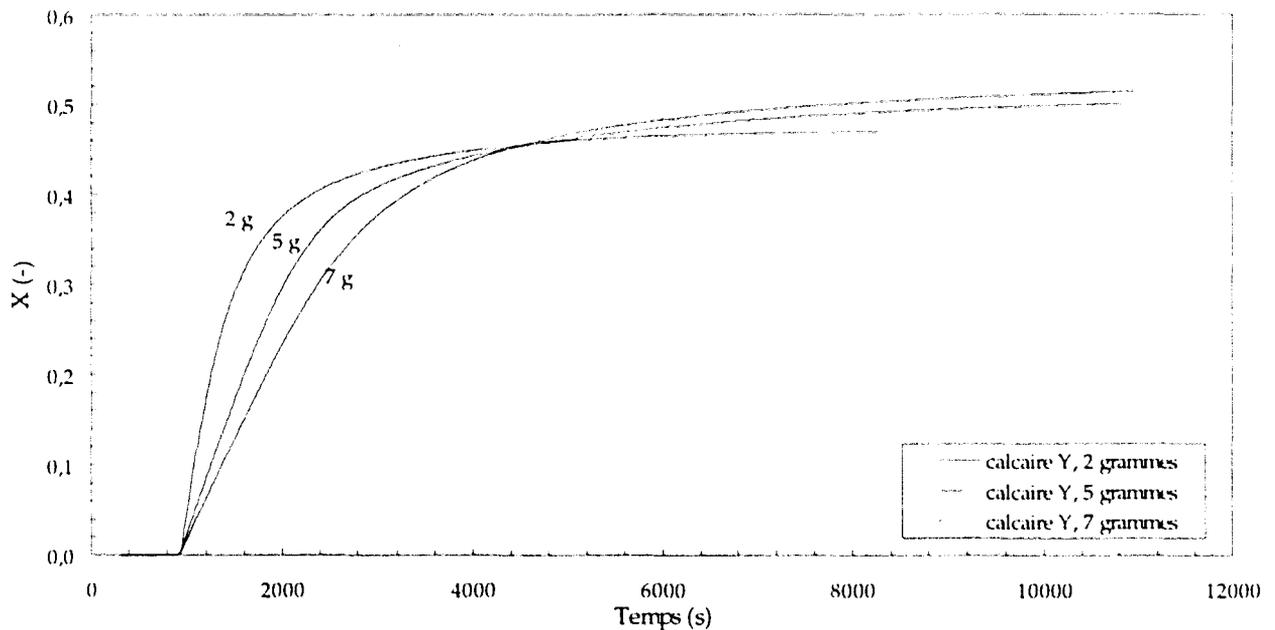


Figure 4.7.4. Influence de la quantité de calcaire injectée sur le taux de sulfatation en fonction du temps.

Les vitesses obtenues à partir des courbes de la figure 4.7.4. sont représentées en figure 4.7.5. La variable est le taux de sulfatation du calcaire. On peut constater que plus la quantité de calcaire injectée est importante, plus la vitesse de la réaction est faible. Ceci est bien sûr dû au fait que l'injection de grandes quantités de calcaire consomme la quasi totalité du SO_2 disponible, amenant la concentration de ce gaz dans le réacteur à un niveau très faible ce qui limite la vitesse de réaction.

La vitesse de sulfatation a été établie par Borgwardt en 1970 [92] comme étant d'ordre 1 par rapport à SO_2 .

$$v = k S_{CaO} C_{SO_2} \quad (IV.11)$$

où :

k : constante de vitesse de la réaction

S_{CaO} : surface réactive de CaO

C_{SO_x} : concentration en SO_x

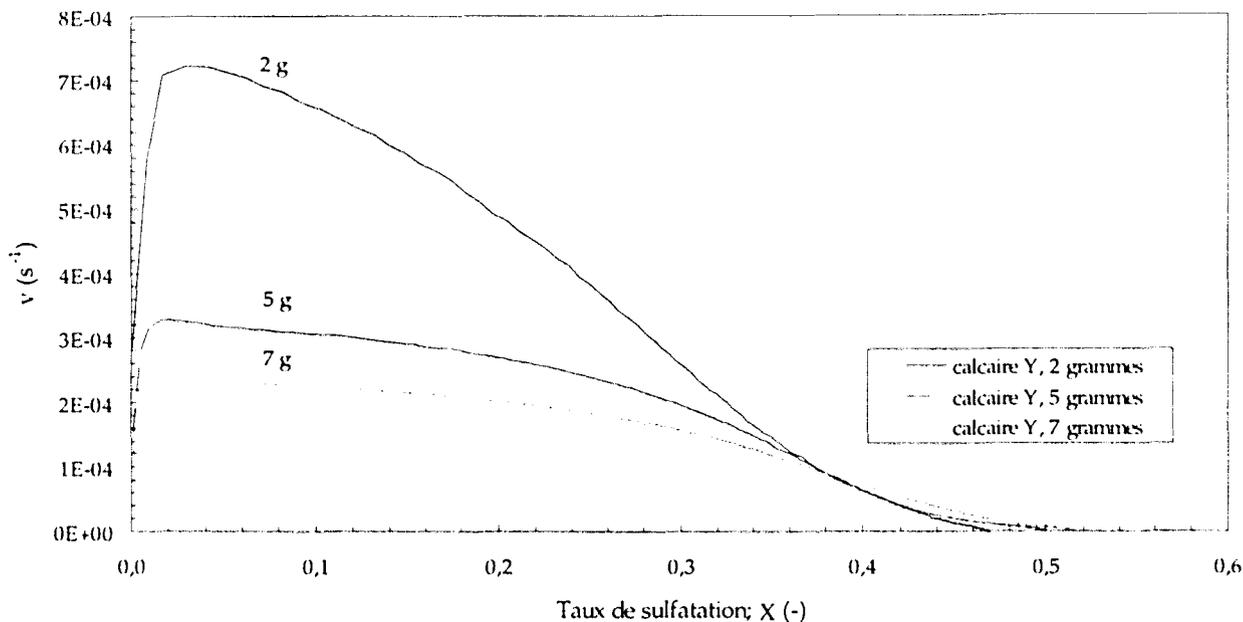


Figure 4.7.5. Influence de la quantité de calcaire injectée sur la vitesse de sulfatation.

Afin de s’affranchir des variations de concentration en SO_x , les vitesses de sulfatation ont été divisées par la pression en SO_x régnant dans le réacteur (SO_x détecté en sortie en supposant un réacteur parfaitement agité (voir § II.1.6.)). La grandeur mesurée est alors v/P_{SO_x} en fonction du taux de sulfatation X . Les courbes obtenues pour le calcaire Y sont présentées en figure 4.7.6. Les trois courbes tracées pour 3 quantités différentes de calcaire se superposent remarquablement bien. Dans la limite des quantités testées (2 à 7 g), la courbe $v/P_{SO_x} = f(X)$ est donc très peu sensible à la quantité de calcaire initialement injectée dans le réacteur. Pour cette raison, cette courbe servira par la suite à déterminer les caractéristiques cinétiques de l’ensemble des calcaires (voir chapitre V.).

Afin d’optimiser la superposition des courbes, la pression P_{SO_x} présente au dénominateur a été calculée en fonction de la pression d’entrée et de la pression de sortie de SO_x . Des comparaisons réalisées sur plusieurs calcaires ont permis de déterminer que cette pression devait être égale à :

$$P_{SO_x} = 0,99 P_{SO_x}^{sortie\ de\ réacteur} + 0,01 P_{SO_x}^{entrée\ de\ réacteur} \tag{IV.12}$$

Cette correction empirique permet de tenir compte du fait que le réacteur réel n'est pas tout à fait un réacteur parfaitement agité.

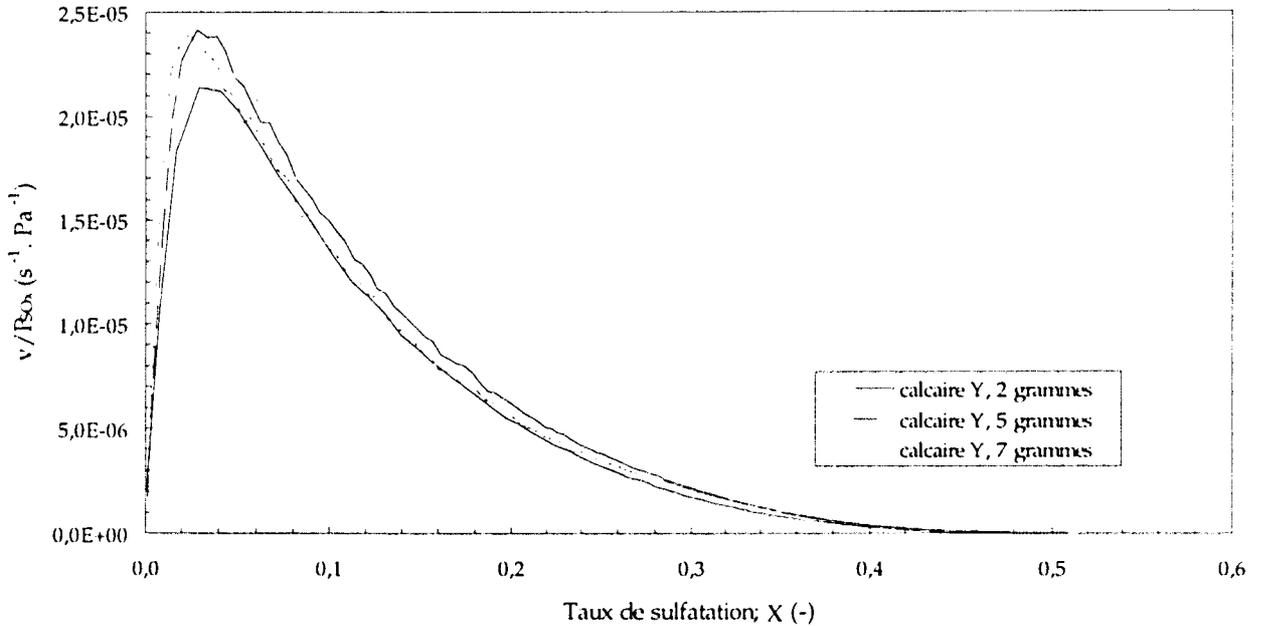


Figure 4.7.6. Comparaison des courbes v/P_{SO_x} en fonction de X pour différentes quantités de calcaire injectées.

Si la courbe v/P_{SO_x} possède l'avantage d'être quasiment indépendante de la quantité de calcaire injectée (pour des masses allant de 2 à 7 g), elle présente l'inconvénient d'être extrêmement sensible à la pression en SO_x régnant dans le lit. L'injection de 5 g de calcaire peut faire chuter la pression de SO_x à une dizaine de Pa voire moins (figure 4.7.2.) ; si pour une raison donnée la qualité de la fluidisation est mal assurée (grille détériorée par exemple), cette pression chutera à un niveau moins faible et dans notre exemple, un écart de pression 5 Pa entraînera une variation de 50 % dans le rapport v/P_{SO_x} initial. Le contrôle de la qualité de la fluidisation, comme explicité au paragraphe IV.6. revêt donc ici une importance particulière. Aussi, en plus du contrôle systématique de l'état de la grille en cours de chaque essai, un calcaire servant de référence a été régulièrement testé dans le tube afin de s'assurer de la répétabilité des essais au cours du temps.

L'importance de la qualité de la fluidisation est illustrée par la figure 4.7.7. réalisée à la même échelle que la figure 4.7.6. Sur cette figure, trois essais effectués avec une grille détériorée et différentes masses du même calcaire sont représentés. On peut constater que non seulement les rapports V/P_{SO_x} calculés sont très inférieurs à ceux de la figure 4.7.6. (grille en bon état) mais que, de plus, les trois courbes représentant les trois quantités de calcaires ne se superposent plus entre elles.

Le fait d'utiliser la courbe v/P_{SO_2} pour caractériser un calcaire donné est donc délicat étant donné l'extrême sensibilité de la méthode aux faibles variations de la chute initiale de la pression en SO_2 . Cela exige un grand soin dans les tests et une attention particulière quant à la qualité de la fluidisation. Au cours de cette étude, un certain nombre d'incidents ont frappé l'installation, la mettant hors service durant six mois. Les résultats obtenus avant ces problèmes n'ont pu être reproduits ultérieurement. Une chute moins prononcée de la concentration en SO_2 en début de sulfatation (de quelques dizaines de ppm) dans la campagne d'essai réalisée après les incidents est apparue. Malgré une étude approfondie du problème, aucune explication valable n'a été trouvée à ce jour. Les problèmes d'absorption-désorption ne semblent pas en être la cause, pas plus que la qualité de la fluidisation, les débits de pompage sont restés identiques et le temps de réponse de l'analyseur SO_2 est resté inchangé. Il existe donc deux séries de données cinétiques qu'il convient de comparer entre elles avec prudence.

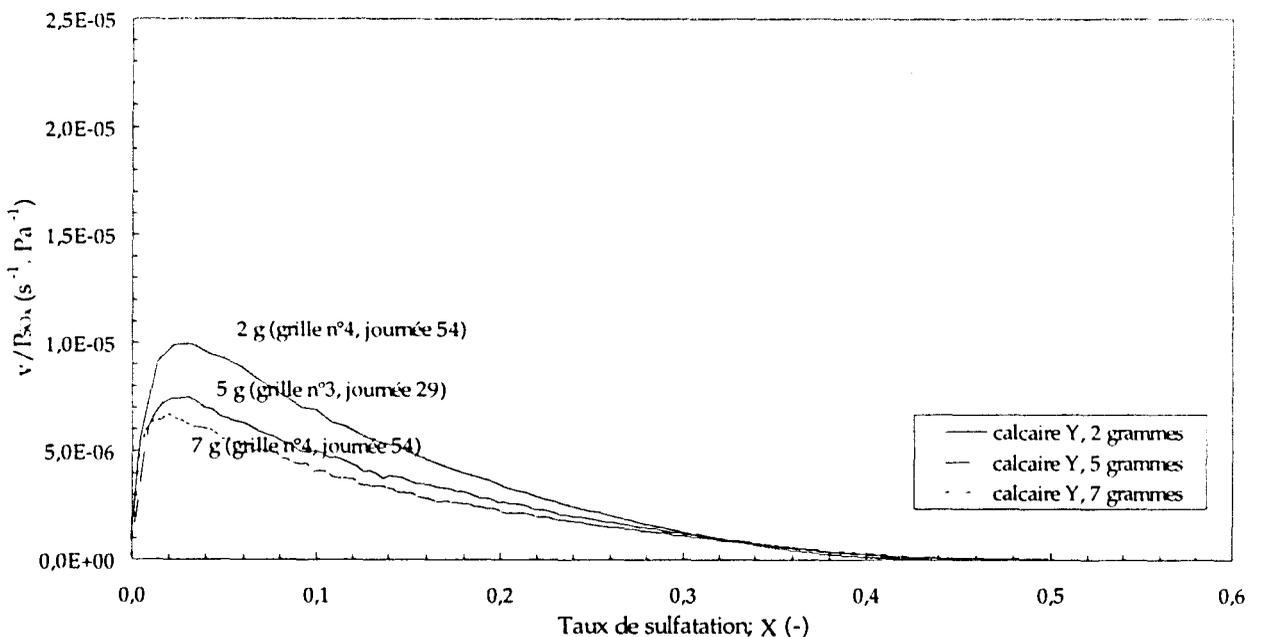


Figure 4.7.7. Comparaison des courbes v/P_{SO_2} en fonction de X pour différentes quantités de calcaire injectées avec une grille de fluidisation en mauvais état.

Pour chaque calcaire testé, une feuille résumant les principaux calculs décrits précédemment est éditée. Elle comporte :

- un graphe indiquant les concentrations de gaz enregistrées durant l'essai (O_2 , CO_2 et SO_2) et la perte de charge du lit permettant le contrôle de la qualité de la fluidisation ;

- un graphe indiquant le rapport v/P_{SO_x} en fonction du taux de sulfatation et servant à déterminer les paramètres cinétiques (voir chapitre V.) ;
- un graphe représentant le taux de sulfatation en fonction du temps ainsi que la même courbe calculée à partir de l'équation cinétique utilisée par l'ANL pour réaliser éventuellement des comparaisons avec des essais en thermobalance ;
- un graphe indiquant à titre indicatif les taux de rétention immédiat et cumulé de SO_x au cours de l'essai et permettant de comparer rapidement les performances d'une masse donnée de calcaire. Les taux de rétention immédiat, R_i , et cumulé, R_c , sont définis comme suit :

$$R_i = \frac{\text{Débit de } SO_2 \text{ entrant} - \text{Débit de } SO_x \text{ sortant}}{\text{Débit de } SO_x \text{ sortant}} \quad (\text{IV.13})$$

$$R_c = \frac{\text{Quantité de CaO sulfaté au temps } t_i}{\text{Quantité de } SO_2 \text{ ayant traversé le réacteur de } t = 0 \text{ à } t = t_i} \quad (\text{IV.14})$$

- un tableau résumant les principales données et principaux résultats de l'essai.

Une telle feuille est présentée en figure 4.7.8. concernant le calcaire U de granulométrie 315 - 600 μm . L'ensemble des résultats ne sera cependant pas présenté ici sous cette forme étant donné le volume qu'il représente. Les résultats seront donc donnés au chapitre suivant sous la forme de quatre paramètres cinétiques (r_p , a, b, n) permettant de retracer l'ensemble de ces courbes (hormis la perte de charge du lit).

IV.8. - ESSAIS DE SULFATATION AVEC LA THERMOBALANCE DE L'ISSeP

Une partie des calcaires français a été calcinée puis sulfatée en thermobalance par l'ISSeP. Ces essais n'ont cependant pas été réalisés dans les conditions souhaitées et ne sont mentionnés, ici, qu'à titre indicatif.

En thermobalance, le test se déroule en deux étapes :

- 1°) Le calcaire est calciné dans un gaz ne contenant pas de SO_2 .
- 2°) Une fois la décarbonatation terminée, le SO_2 est ajouté au gaz pour sulfater le calcaire.

Les conditions opératoires utilisées par l'ISSeP sont :

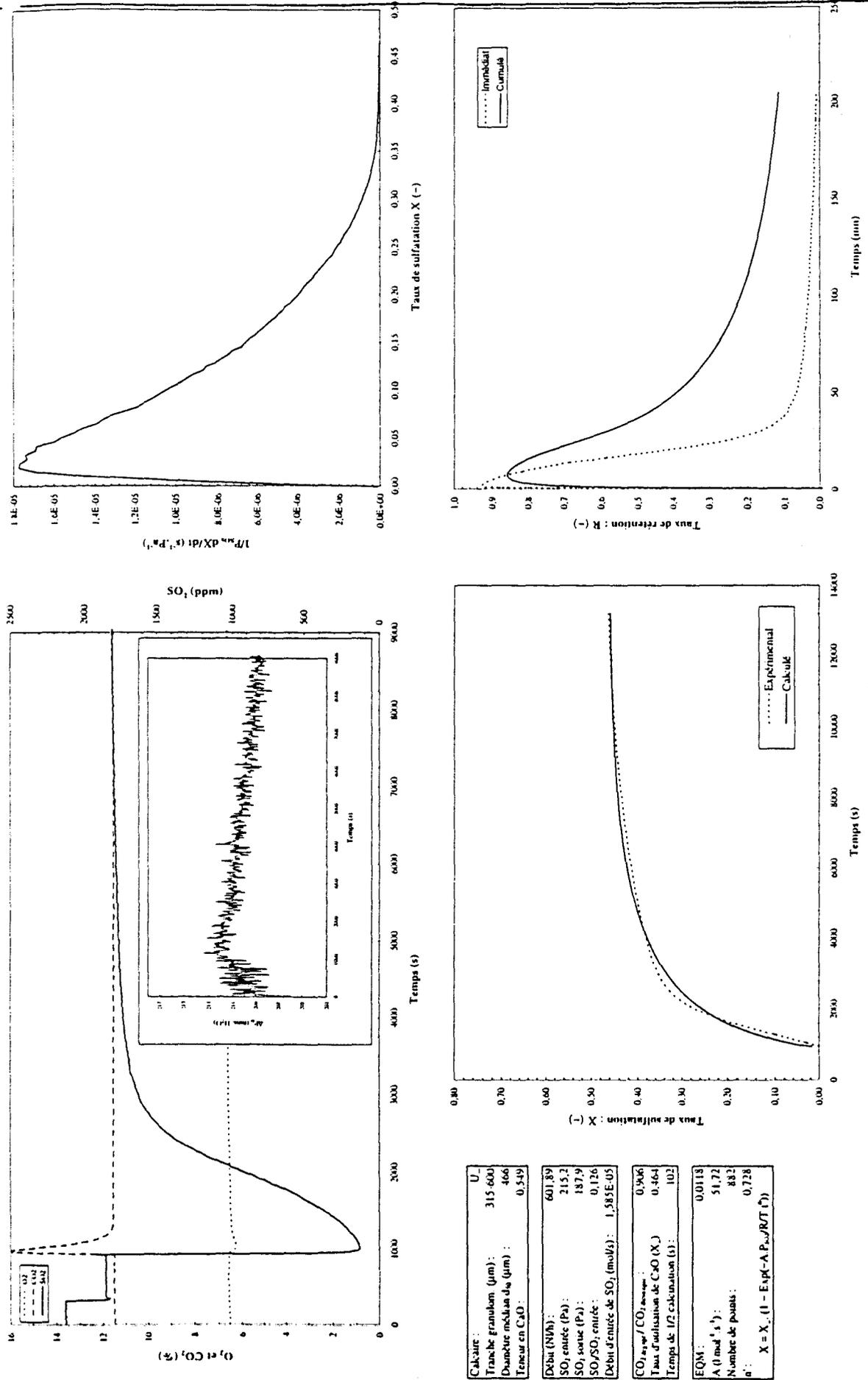


Figure 4.7.8. Feuille dépeillement type résultant d'un essai en lit fluidisé.

- pour la décarbonatation :

- . gaz : 12 % de CO₂, 88 % de N₂
- . débit : 300 ml/mn

- pour la sulfatation :

- . gaz : 12 % de CO₂, 6 % d'O₂, 4800 ppm de SO₂ (valeurs approximatives)
- . débit : 1200 ml/mn

La masse de calcaire initiale utilisée est de 300 à 400 mg et la thermobalance est chauffée à 850°C. La sulfatation est réalisée directement après la décarbonatation, en laissant l'échantillon dans le four à 850°C et en modifiant uniquement la composition du gaz, évitant ainsi toute reprise d'humidité et de CO₂.

Par rapport aux essais réalisés sur le lit fluidisé, la concentration en SO₂ est environ 2,5 fois plus élevée, ce qui rend les comparaisons ardues. La comparaison est également difficile avec les essais de l'ANL [19] qui sont normalisés à 3 000 ppm de SO₂.

La comparaison des essais lit fluidisé - thermobalance se limitera donc aux taux de sulfatation maximum obtenus par les deux méthodes. Les résultats sont donnés au chapitre V.

CHAPITRE V : RESULTATS OBTENUS SUR LE PETIT LIT FLUIDISE- DISCUSSION

Ce chapitre est consacré à la présentation des résultats expérimentaux et à leur analyse. L'influence, de la température de réaction, de la granulométrie, de la composition chimique ou de la texture du calcaire sur le taux de sulfatation maximal et sur la vitesse de réaction y est analysée. Une comparaison est établie entre les études effectuées en lit fluidisé et celles effectuées en thermobalance (ISSeP). Une équation cinétique comportant 4 paramètres et proposée antérieurement par Chang et Thodos [41] est également décrite puis appliquée à nos calcaires.

V.1. - LE TAUX MAXIMAL DE SULFATATION

Le taux maximal de sulfatation peut être évalué comme nous l'avons montré au chapitre III (équation III.23) à partir de la porosité initiale de la chaux, ϵ_p , et du rapport des volumes molaires de CaSO_4 et de CaO . On suppose dans ce calcul que le taux maximal de sulfatation est atteint quand tous les pores de la particule sont remplis de CaSO_4 . En pratique, le taux maximal de sulfatation est inférieur à cette valeur du fait du bouchage prématuré des entrées de pores ou de l'existence de volumes poreux inaccessibles au sein de la particule de chaux. Le taux maximal de sulfatation est donc en réalité, déterminé par intégration de la courbe représentant la quantité de soufre capturé en fonction du temps (équation IV.8) pour t variant de 0 à l'infini (en pratique généralement de 2 à 3 heures).

V.1.1. - L'influence de la granulométrie du calcaire

Comme il l'a été décrit au paragraphe IV.2.2., trois tranches granulométriques ont été réalisées sur les calcaires quand cela était possible ; 0-315 μm ; 315-600 μm ; 600-1000 μm . Pour chacune de ces tranches, le taux de sulfatation maximal du calcaire a été déterminé à 850°C et à environ 7 U_{m} (600 Nl/h) selon le protocole décrit au paragraphe IV.5.1.

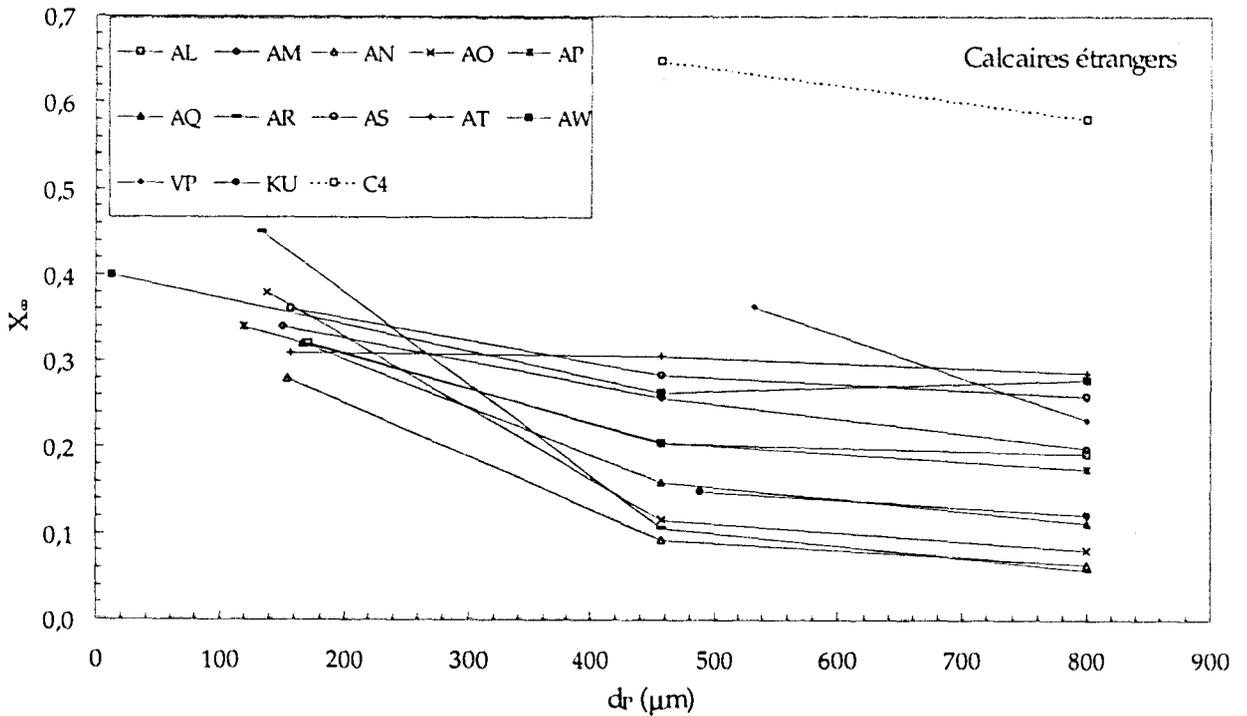
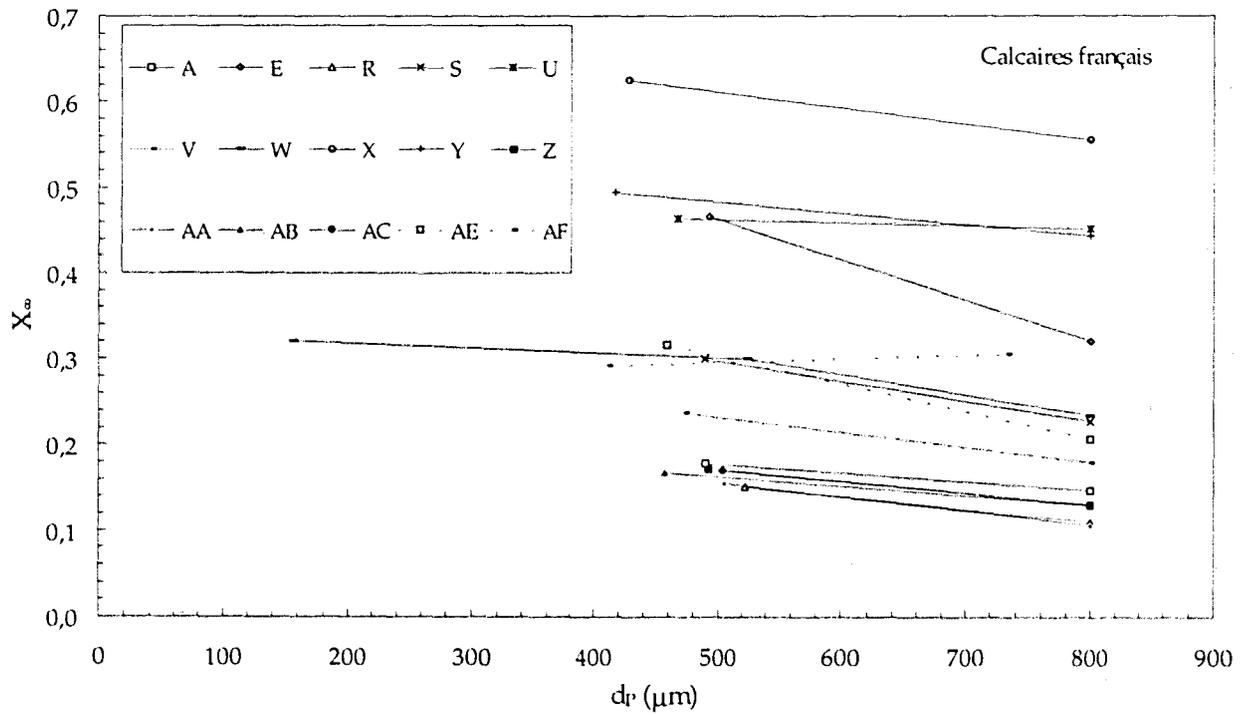
Le tableau 5.1.1. regroupe les taux de sulfatation maximal, X_{m} , obtenus pour les différents calcaires sur les différentes tranches granulométriques. Le diamètre moyen d_p des calcaires des différentes tranches granulométriques n'ayant pas été systématiquement déterminé, la valeur

moyenne de la tranche lui a été attribuée lorsqu'il était inconnu. Les résultats sont présentés sous une forme graphique en figures 5.1.1.a. et 5.1.1.b. On peut noter que le taux de sulfatation final augmente quand le diamètre des particules diminue, ceci étant particulièrement net entre les deux premières tranches granulométriques. Ces résultats sont en accord avec ceux de Burdett [53] ou ceux d'Adánez et García-Labiano [63] qui observent le même phénomène sur des tests menés en thermobalance. Diminuer la taille des particules de calcaire permet donc d'augmenter leur pouvoir désulfurant. Cependant, en pratique, dans une chaudière à lit fluidisé, on se heurte très rapidement au problème d'élutriation des particules (dans une chaudière à lit dense, la vitesse de fluidisation est typiquement de 1 à 2 m/s ce qui correspond respectivement aux vitesses d'envol de particules de calcaire d'environ 200 et 350 μm de diamètre).

	Calcaire	Tranche 0 - 315 μm		Tranche 315 - 600 μm		Tranche 600 - 1000 μm	
		d_r	X_s	d_r	X_s	d_r	X_s
F R A N C A I S	A			490	0,18	800*	0,15
	E			474	0,50		
	G	157*	0,70				
	H	157*	0,66				
	I	157*	0,46				
	J	157*	0,29				
	K	157*	0,57				
	L			493	0,47	800*	0,32
	Q			356	0,75		
	R			523	0,15	800*	0,11
	S			489	0,30	800*	0,23
	U			467	0,46	800*	0,45
	V			473	0,24	800*	0,18
	W	157*	0,32	525	0,30	800*	0,24
	WA	157*	0,40	457	0,53		
	X			429	0,63	800*	0,56
	Y			418	0,49	800*	0,44
	Z			492	0,17	800*	0,13
	AA			505	0,16	800*	0,11
	AB			457*	0,17	800*	0,13
AC			504	0,17	800*	0,13	
AE			459	0,32	800*	0,21	
AF			412	0,29	734	0,31	
AY			442	0,28	814	0,24	
B E L G E S	AL	170	0,32	457*	0,20	800*	0,19
	AM	150	0,34	457*	0,26	800*	0,20
	AN	154	0,28	457*	0,09	800*	0,06
	AO	138	0,38	457*	0,12	800*	0,08
	AP	119	0,34	457*	0,21	800*	0,17
	AQ	166	0,32	457*	0,16	800*	0,11
	AR	133	0,45	457*	0,11	800*	0,06
	AS	157*	0,36	457*	0,28	800*	0,26
	AT	157*	0,31	457*	0,31	800*	0,29
All.	AW	12	0,40	457*	0,26	800*	0,28
T C H E Q U E S	O			457*	0,65	800*	0,45
	AG	157*	0,43				
	AH	157*	0,24				
	AI	157*	0,37				
	AJ	157*	0,38				
	AK	157*	0,39				
	C4			457*	0,65	800*	0,58
	VP			533	0,36	800*	0,23
	KU			488	0,15	800*	0,12

Tableau 5.1.1. Taux maximal de sulfatation en fonction de la tranche granulométrique du calcaire.

* : non mesuré, diamètre médian de la tranche.



Figures 5.1.1.a. et 5.1.1.b. Taux maximal de sulfatation en fonction de la tranche granulométrique du calcaire.

V.1.2. - L'influence de l'origine pétrographique du calcaire

Les calcaires belges ont été caractérisés pétrographiquement (voir § IV.2.2. et annexe 4). L'objectif est ici de déterminer s'il existe des critères pétrographiques permettant de prédire l'efficacité désulfurante d'un calcaire. En particulier, la capacité de sulfatation d'un calcaire doit dépendre de la taille des grains élémentaires de CaCO_3 , qui constituent les particules. En effet, le facteur qui limite la réaction est généralement attribué à la vitesse de diffusion des gaz réactants à travers la couche de CaSO_4 , qui se forme autour de chaque grain élémentaire (voir § III.4.6.). Les gros grains supporteront donc des taux de sulfatation plus faibles que les petits pour un temps de séjour donné des particules dans la chaudière.

Neuf calcaires belges ont été sulfatés dans le petit lit fluidisé. Les taux de sulfatation obtenus sur la tranche 0-315 μm sont tous voisins de 0,3 à l'exception de AR qui se sulfat à 45 % (voir tableau 5.1.1.). Ce taux de 0,3 est relativement faible par rapport aux valeurs obtenues pour les calcaires français. Concernant les tranches 315-600 μm et 600-1000 μm , les différences sont nettement plus marquées. On notera, en particulier, que le calcaire AR qui possédait le taux de sulfatation le plus élevé sur la tranche 0-315 μm , obtient un des taux les plus faibles sur les deux autres tranches.

Les trois calcaires obtenant les meilleurs taux de sulfatation sont AT, AS et AM. AT est un tuffeau, matériau poreux et friable, ce qui peut expliquer ses bonnes performances (du moins par rapport aux autres calcaires belges). Vraisemblablement, sa porosité secondaire importante (voir annexe 4) permet d'obtenir une sulfatation plus poussée des grains. D'autre part, sa friabilité doit engendrer une attrition des particules qui favorise également la sulfatation de la chaux. AS est une dolomie, comportant des cristaux de dolomite de taille moyenne (60 à 200 μm). Dans ce cas, la décarbonatation de MgCO_3 , entraîne un surplus de porosité permettant une sulfatation plus élevée des grains de CaO (voir § III.4.3.).

Aucun critère objectif ne permet d'expliquer les bonnes performances de AM si ce n'est la présence de matière organique soupçonnée d'être disséminée dans la pâte micritique du calcaire. Cette matière organique, en brûlant, accroît le volume poreux, permettant ainsi une meilleure sulfatation des particules.

Les deux calcaires obtenant les taux de sulfatation les plus faibles sont AN et AO. Concernant AN, aucune dolomitisation ne peut être observée et concernant AO, quelques plages

millimétriques de dolomites ferrifère sont présentes. AN et AO sont également les deux calcaires dont les allochèmes sont formés en grande partie de calcisphères.

Les calcaires ayant des taux de sulfatation intermédiaires ; AL, AP, AQ sont plus ou moins dolomités.

L'analyse pétrographique des calcaires ne permet pas d'obtenir des critères fiables pour prédire les taux de sulfatation finals. Les calcaires analysés présentant les meilleurs taux sont en général ceux qui sont plus ou moins dolomités ou qui contiennent des matières organiques. Ces composés libèrent en effet un certain volume durant leur calcination ce qui permet une meilleure sulfatation. La présence de calcisphères en tant qu'allochèmes semble être par contre un élément défavorable.

Devant la petite quantité de calcaires analysés, il faut toutefois rester prudent mais il semble qu'une analyse pétrographique soit de peu d'utilité puisque les matières organiques et le carbonate de magnésium peuvent être détectés facilement lors d'une analyse chimique.

Terminons, en signalant que l'ensemble des calcaires belges date de l'ère primaire (dévonien supérieur pour AP, AQ et AR et carbonifère inférieur pour AL, AM, AN, AO, AS et AT). A ce propos, Münzner et Bonn [94,95] dans leur étude concernant l'utilisation de calcaires et de dolomies en lit fluidisé, concluent que l'âge géologique du calcaire peut servir très grossièrement à effectuer un premier tri ; plus le calcaire est géologiquement âgé, plus sa porosité et plus son taux d'utilisation sont faibles. Dans leur étude, Münzner et coll. remarquent que les calcaires formés à l'ère secondaire (trias, jurassique, crétacé) obtiennent en règle générale des taux de sulfatation finals supérieurs à ceux du primaire (dévonien). L'ensemble des calcaires belges testés s'étant formé à l'ère primaire, on peut alors logiquement s'attendre, d'après la règle énoncée par Münzner, à des capacités de sulfatation plutôt faibles, ce qui est effectivement constaté.

V.1.3. - L'influence de la composition chimique du calcaire

D'après Kim et coll. [96], plusieurs tentatives qui se sont toutes soldées par des échecs, ont été effectuées pour trouver des corrélations entre composition chimique et capacité de sulfatation des calcaires. Certains additifs, comme les sels d'alcalins [38, 39, 40] sont pourtant connus pour leur capacité à augmenter les taux de sulfatation de la chaux (voir § III.3.2.). Le fer exerce

également une action sur la capacité de sulfatation mais ses effets peuvent être positifs ou négatifs (Desai et Yang [97]).

La composition chimique des calcaires est intimement liée à leur histoire géologique, or nous avons vu qu'il était difficile de trouver de corrélations entre géologie et capacité désulfurante des calcaires si ce n'est que les calcaires les plus jeunes sont généralement les meilleurs. Il est donc a priori peu probable de trouver une relation entre la composition chimique et le taux de sulfatation final des calcaires.

Les calcaires dont nous disposons présentent malheureusement peu de variations chimiques, si ce n'est les 4 dolomies AF, AS, AT et VP. Le calcaire C4 (calcaire O séché) est en fait le seul qui diffère significativement des autres, du fait de son fort taux de silice.

Les taux de sulfatation finals des calcaires de la tranche 315-600 μm ont été portés en fonction du pourcentage des éléments chimiques suivants : CaO (figure 5.1.2.) Fe_2O_3 (figure 5.1.3.), MgO (figure 5.1.4.), K_2O (figure 5.1.5.), Na_2O (figure 5.1.6.).

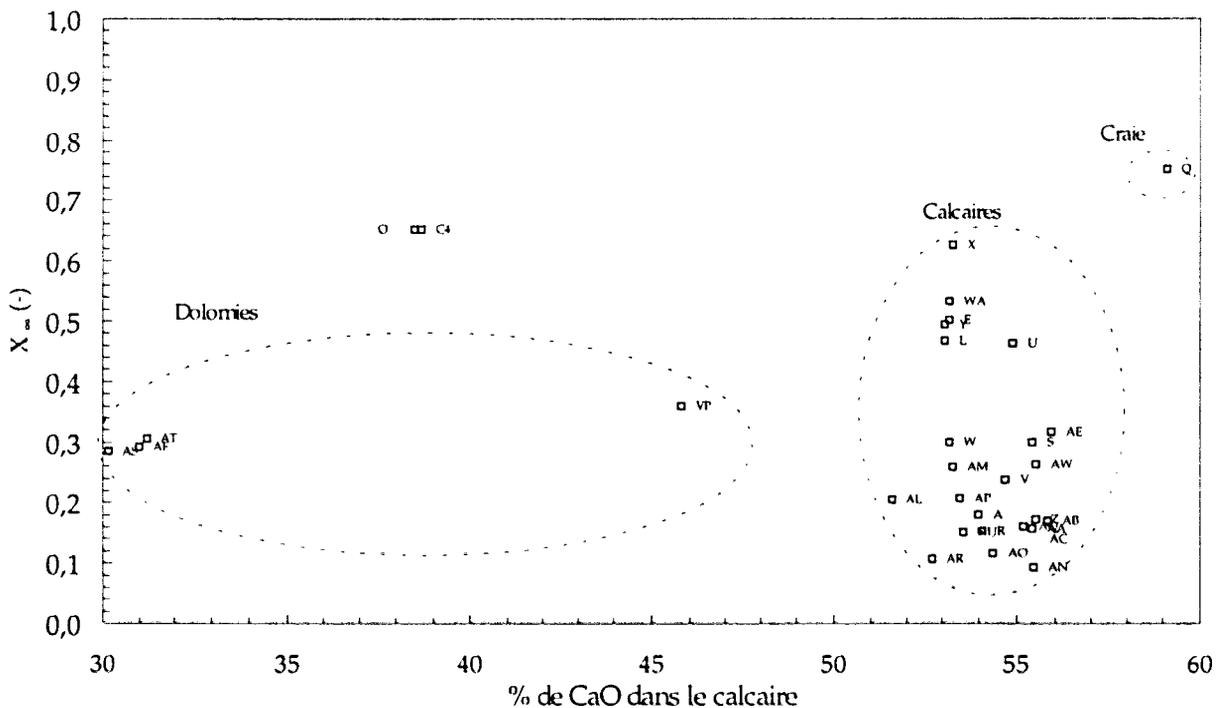


Figure 5.1.2. Taux maximal de sulfatation en fonction du taux de CaO initial dans le calcaire [315-600 μm].

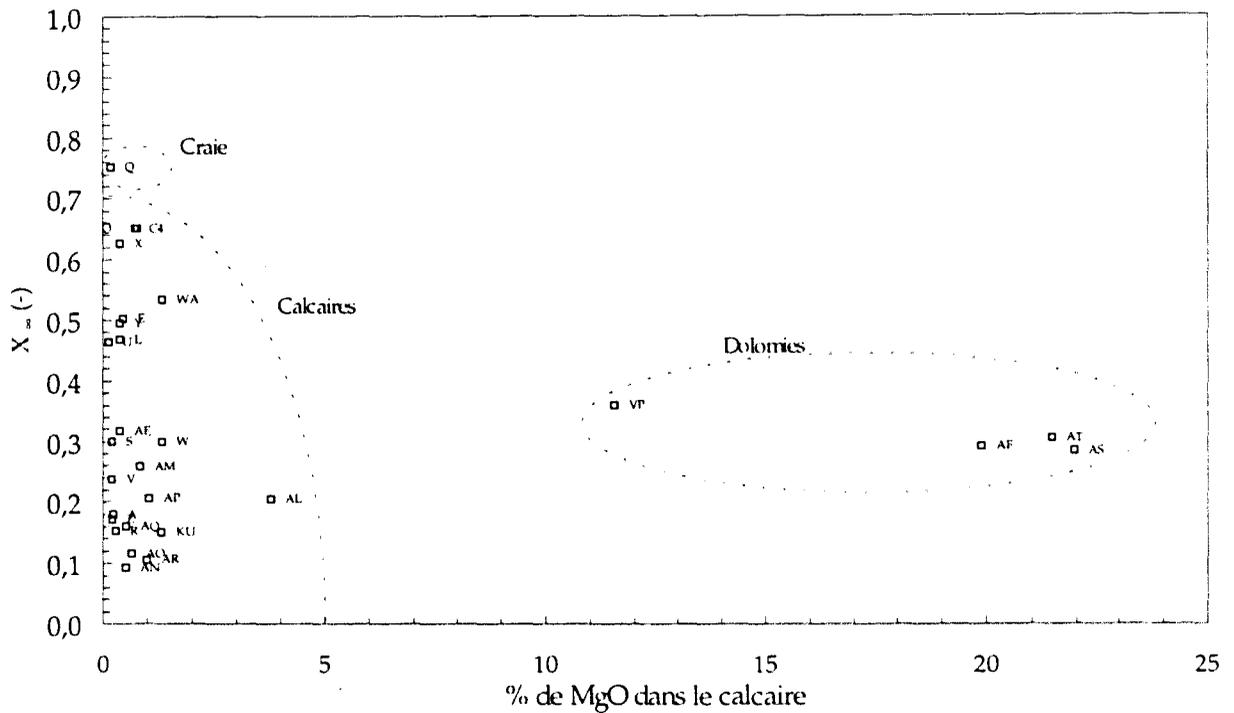


Figure 5.1.3. Taux maximal de sulfatation en fonction du taux de MgO initial dans le calcaire [315-600 μm].

Les figures 5.1.2. et 5.1.3. permettent de distinguer nettement trois groupes ; la craie Q possède la capacité de sulfatation et le taux de CaO les plus élevés, les quatre dolomies AF, AS, AT et VP ont des taux de sulfatation voisins (0,29 à 0,36) mais la dolomie la plus riche en CaCO_3 (VP) est celle qui possède la meilleure capacité de sulfatation, enfin les taux de sulfatation finals des autres calcaires sont totalement indépendants de leur teneur en CaO et en MgO. Il faut noter qu'un calcaire ne se classe dans aucun des groupes précédents ; C4 qui est un calcaire tchèque très siliceux mais qui possède cependant une très forte capacité de sulfatation.

Les autres figures 5.1.4., 5.1.5. et 5.1.6. ne permettent d'établir aucune corrélation entre un élément chimique donné et la capacité des calcaires à se sulfater. La même conclusion est valable pour les composés SiO_2 et Al_2O_3 (graphes non représentés).

La composition chimique des calcaires ne permet donc pas de prévoir leur capacité de sulfatation. Les taux finals de sulfatation des dolomies sont moins éparpillés que ceux des calcaires mais il convient de rester prudent quant aux conclusions devant le peu de matériaux testés.

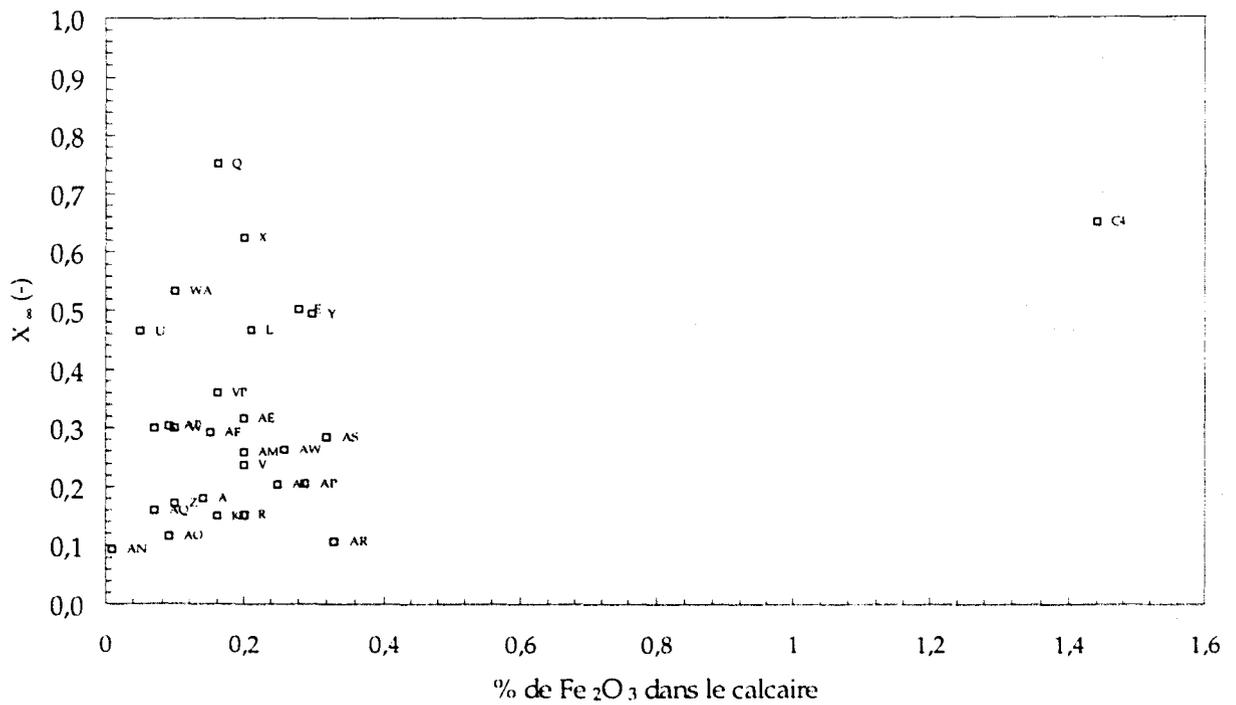


Figure 5.1.4. Taux maximal de sulfatation en fonction du taux de Fe_2O_3 initial dans le calcaire [315-600 μm].

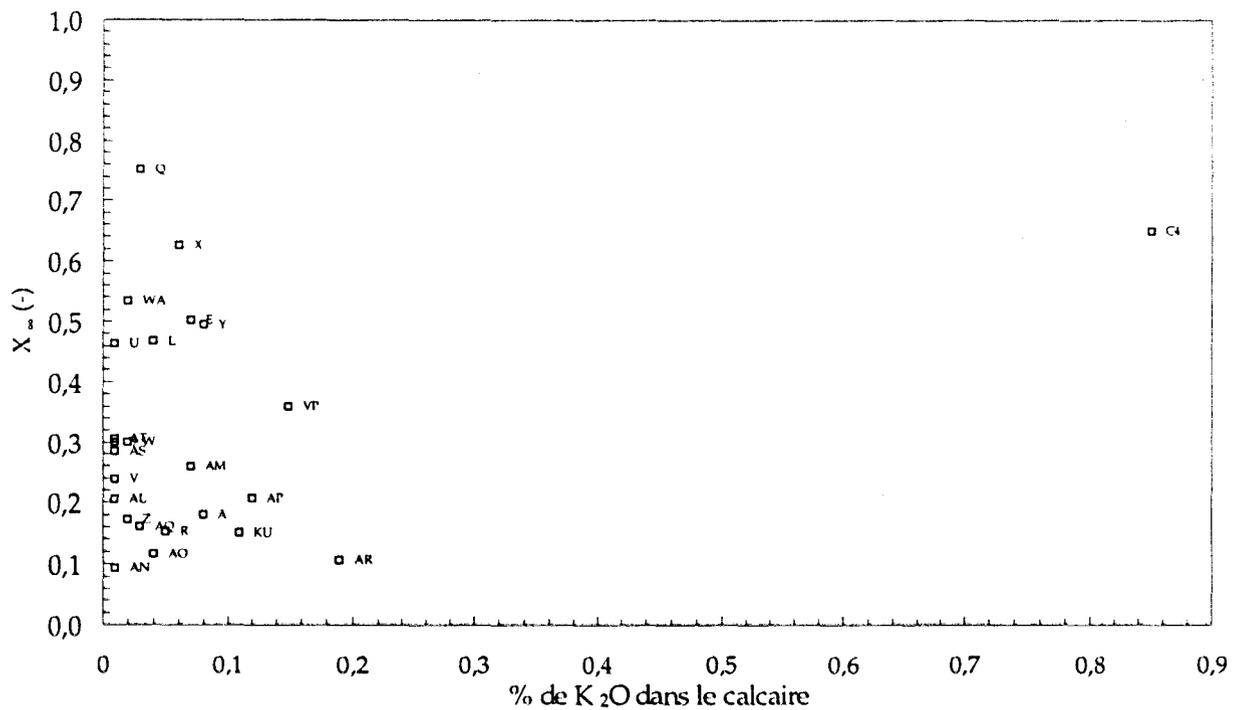


Figure 5.1.5. Taux maximal de sulfatation en fonction du taux de K_2O initial dans le calcaire [315-600 μm].

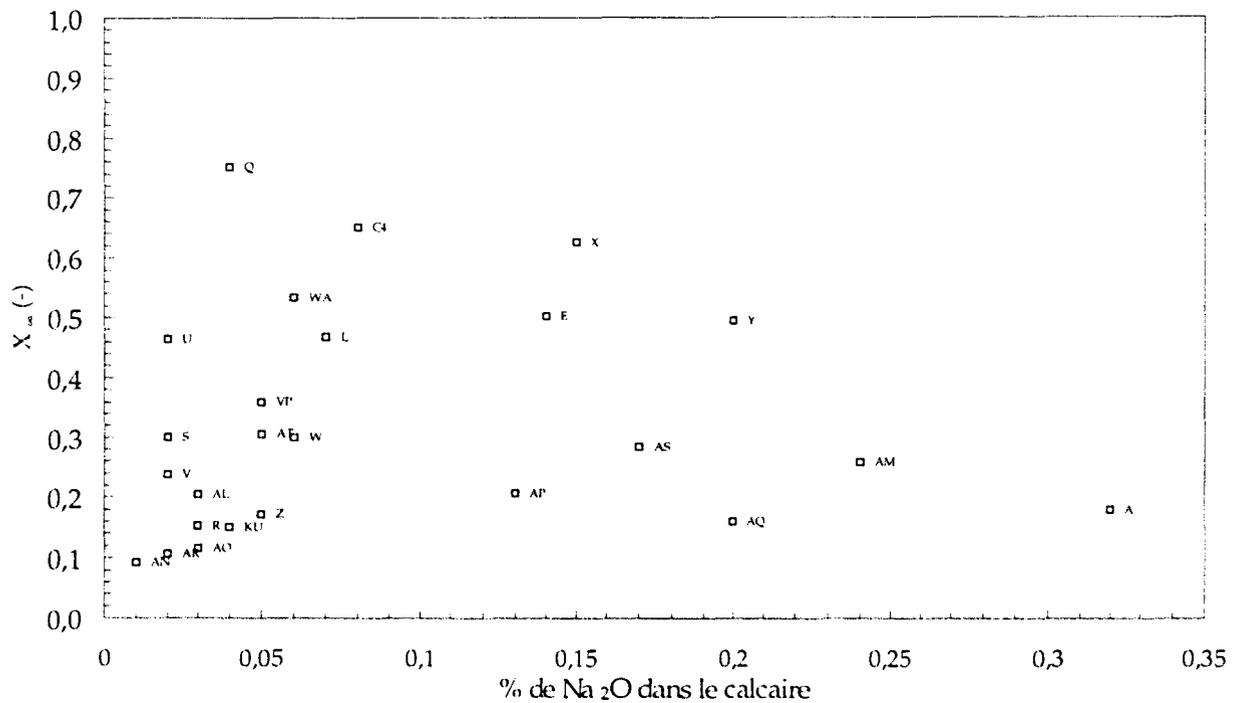


Figure 5.1.6. Taux maximal de sulfatation en fonction du taux de Na₂O initial dans le calcaire [315-600 μm].

V.1.4. - L'influence du diamètre moyen des pores (calcaires non calcinés et calcaires calcinés)

La connaissance de la texture (diamètre moyen des pores, surface spécifique, porosité initiale) des calcaires ou de leurs chaux résultantes après calcination, pourrait également constituer des indicateurs de capacité de sulfatation. Une analyse porosimétrique permettrait alors d'estimer les taux de sulfatation finals des calcaires.

Le taux de sulfatation final des calcaires de la tranche granulométrique 315-600 μm a été représenté en fonction du diamètre moyen des pores des particules sur la figure 5.1.7. (les données se trouvent dans les tableaux 4.2.4. et 5.1.1.). A la vue de cette figure, on peut constater qu'il n'existe aucune relation entre les deux variables. On peut cependant noter que les calcaires obtenant les taux de sulfatation les plus importants (O, Q, E, L, Y, X, U) sont ceux qui possèdent un volume important de pores compris entre 0,1 et 0,8 μm de diamètre (voir distribution de taille des pores dans les calcaires en figure 4.2.1.). Ce n'est donc pas tant le diamètre moyen des pores que le volume poreux associé à cette famille de pores qui détermine le taux de sulfatation final du calcaire.

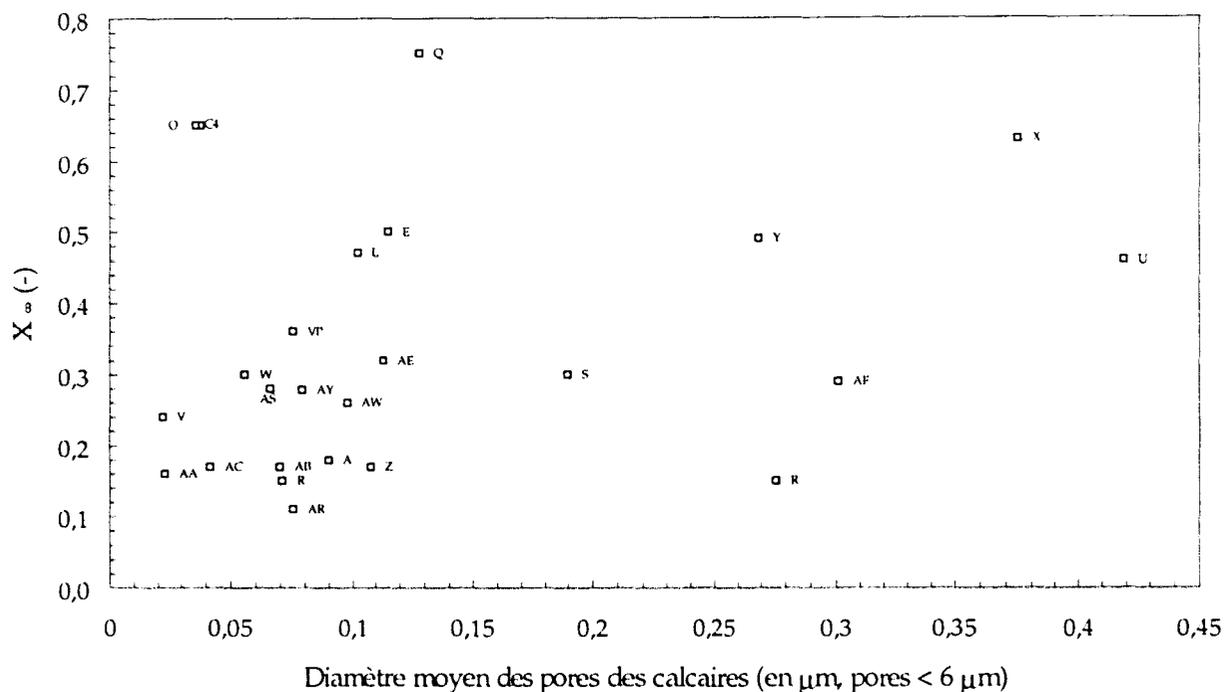


Figure 5.1.7. Taux maximal de sulfatation en fonction du diamètre moyen des pores du calcaire [315-600 μm].

Six calcaires de la tranche granulométrique 600-1000 μm ont également été calcinés en thermobalance et en lit fluidisé, puis caractérisés texturalement (voir § IV.4, tableaux 4.4.1. et 5.1.1.), ce qui permet de tracer le taux de sulfatation (obtenu en lit fluidisé) en fonction du diamètre moyen des pores des chaux résultantes (figure 5.1.8.). Comme précédemment indiqué au paragraphe IV.4., on peut remarquer que les chaux produites en thermobalance possèdent des diamètres de pores moyens plus importants que celles produites en lit fluidisé. Ceci peut être attribué au frittage plus important qu'elles subissent en thermobalance. Devant le peu de chaux caractérisées (six), il convient de rester prudent quant aux conclusions. Pour les chaux produites en thermobalance, il semble n'exister aucune corrélation entre le diamètre moyen des pores et le taux maximal de sulfatation (mesuré en lit fluidisé). Par contre, en lit fluidisé, les deux calcaires obtenant les meilleurs taux de sulfatation (X et Y) sont ceux dont les chaux possèdent les pores de plus grand diamètre moyen (la distribution de taille des pores est donnée figure 4.4.1.). Cette relation entre le diamètre moyen des pores des particules de chaux et le taux maximal de sulfatation a également été mise en évidence par Couturier et coll. [98] mais sur des calcaires calcinés puis sulfatés en thermobalance. Leur programme expérimental comprenait 12 chaux (ou calcaires) différentes dont le diamètre moyen des pores s'échelonnait de 0,05 μm à 0,18 μm . Cet intervalle de diamètre de pores correspond bien à celui que nous obtenons sur nos chaux calcinées en thermobalance (voir figure 5.1.8.). L'existence d'une relation linéaire entre le diamètre moyen des pores des chaux produites en lit fluidisé et le taux maximal de sulfatation

serait donc en accord avec les résultats obtenus en thermobalance par Couturier et coll. Le fait de ne pas retrouver la même relation dans nos expériences menées en thermobalance pourrait être attribué à un frittage des grains élémentaires de chaux, plus ou moins important selon la durée du temps de séjour du calcaire dans la thermobalance, mais également au fait que les taux maximaux de sulfatation utilisés pour la comparaison sont ceux, mesurés en lit fluidisé.

Nous concluons donc ce paragraphe en retenant que les chaux produites en lit fluidisé et ayant un diamètre moyen des pores supérieur à 0,06 μm possèdent les taux de sulfatation les plus élevés et que nous n'avons pu établir aucune relation entre le diamètre moyen des pores du calcaire non calciné et le taux de sulfatation maximal.

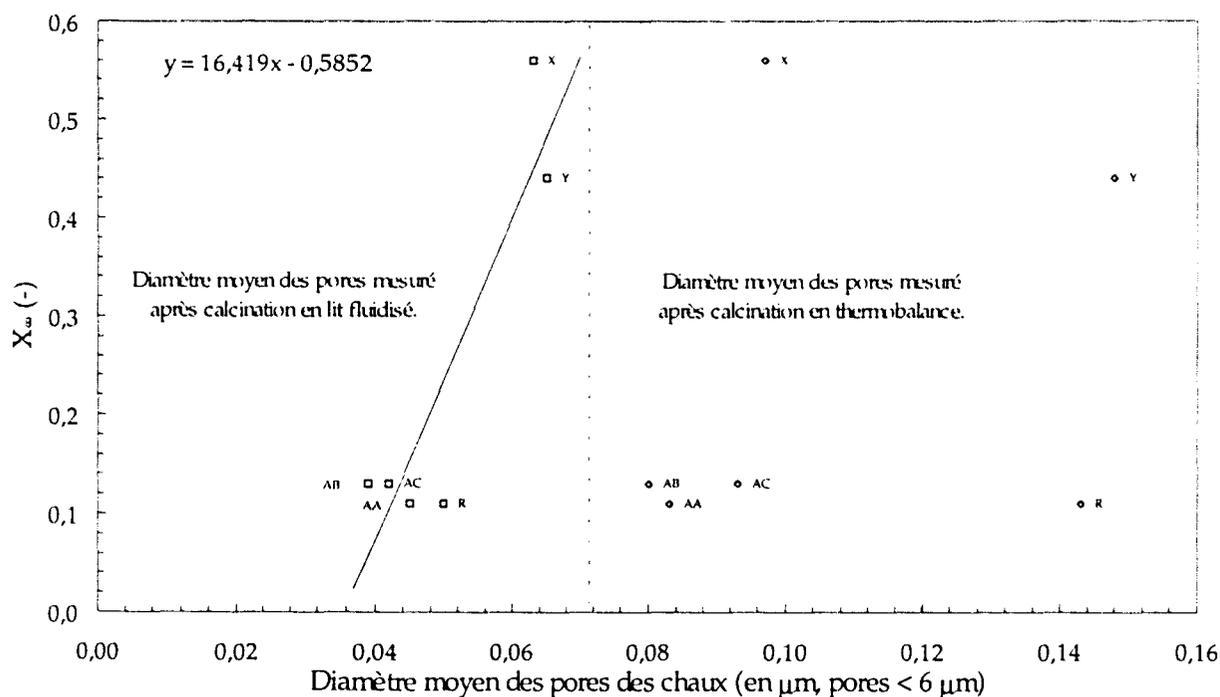


Figure 5.1.8. Taux maximal de sulfatation en fonction du diamètre moyen des pores des chaux [600-1000 μm].

V.1.5. - L'influence de la surface spécifique (calcaires non calcinés et calcaires calcinés)

Le taux de sulfatation maximal des chaux a été représenté en fonction de la surface spécifique des calcaires non calcinés de la tranche 315-600 μm sur les figures 5.1.9. (surface déduite des mesures porosimétriques et déterminée à partir de l'équation III.9.) et 5.1.10. (surface B.E.T., voir § 4.2.2.). Comme le montrent ces deux graphes, le taux de sulfatation maximal des calcaires ne peut être corrélé à leur surface spécifique. Les surfaces spécifiques et en particulier les surfaces B.E.T. jugées ici beaucoup plus représentatives des surfaces réelles (voir § IV.2.2.) sont au

demeurant, en général, très faibles (inférieures à 1 m²/g) sauf pour des cas particuliers (Q qui est une craie et C4 qui est un calcaire à fort taux de silice).

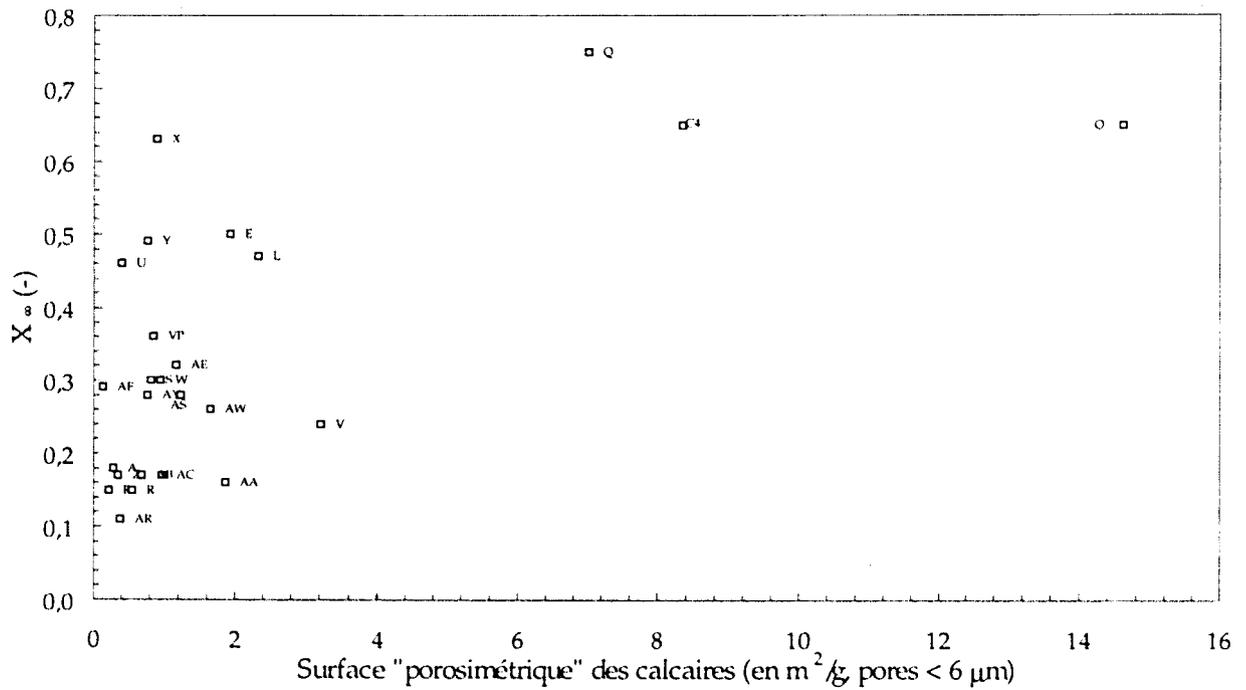


Figure 5.1.9. Taux maximal de sulfatation en fonction de la surface spécifique des calcaires [315-600 μm] déduite des mesures au porosimètre à mercure.

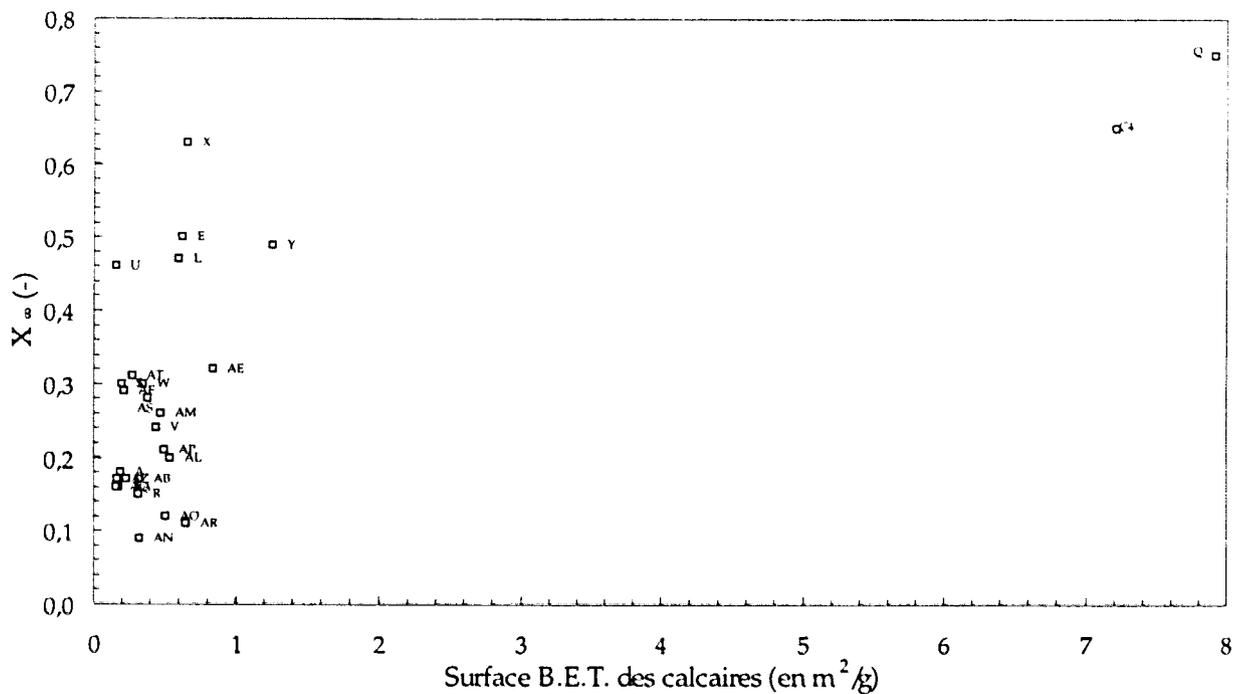


Figure 5.1.10. Taux maximal de sulfatation en fonction de la surface B.E.T. des calcaires [315-600 μm].

Certains auteurs, comme Borgwardt et Bruce [99] ont cependant remarqué une corrélation entre la surface spécifique des calcaires et le taux de sulfatation maximal mais en utilisant des

matériaux aux caractéristiques différentes des nôtres, en particulier les diamètres des particules étaient de l'ordre du micron ou de la dizaine de microns (ce qui élimine les problèmes de limitations de vitesses des gaz par diffusion).

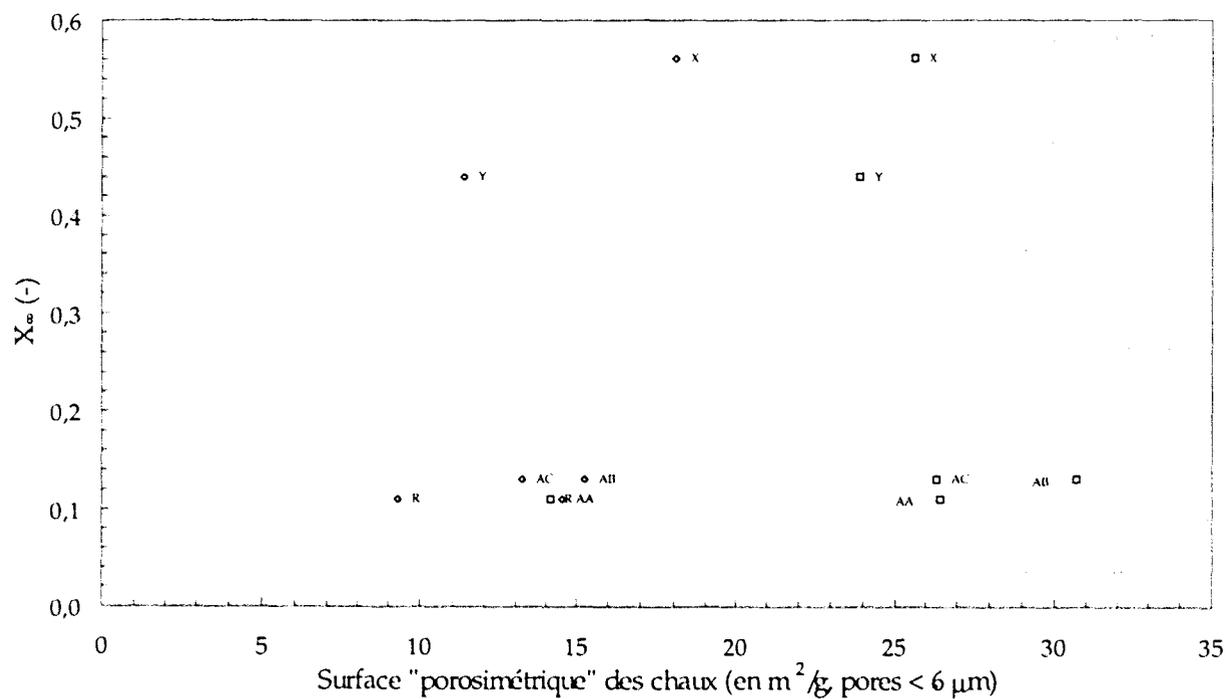


Figure 5.1.11. Taux maximal de sulfatation en fonction de la surface spécifique des chaux [600-1000 µm] déduite des mesures au porosimètre à mercure (losange : thermobalance ; carré : lit fluidisé).

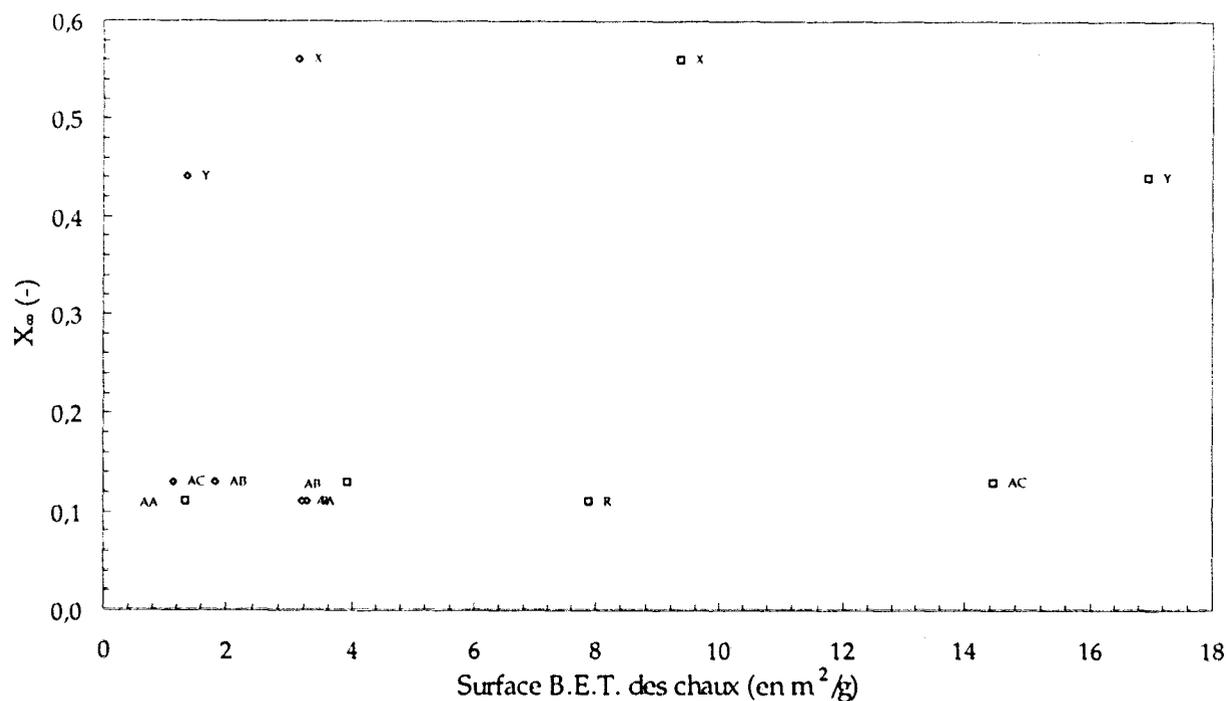


Figure 5.1.12. Taux maximal de sulfatation en fonction de la surface B.E.T. des chaux [600-1000 µm] (losange : thermobalance ; carré : lit fluidisé).

Le taux de sulfatation maximal des chaux a été représenté en fonction de leur surface spécifique sur les figures 5.1.11. (surface « porosimétrique ») et 5.1.12. (surface B.E.T.) pour la tranche 600-1000 μm . Il n'existe aucune corrélation entre la surface B.E.T. ou la surface « porosimétrique » des chaux et leur taux maximal de sulfatation et ceci aussi bien pour les calcaires calcinés en thermobalance qu'en lit fluidisé.

V.1.6. - L'influence du volume poreux (calcaires calcinés et calcaires non calcinés)

Le taux de sulfatation maximal des calcaires a été représenté en fonction de la porosité initiale du calcaire de la tranche granulométrique 315-600 μm sur la figure 5.1.13. Ce graphe montre que le taux maximal de sulfatation varie en fonction de la racine carrée de la porosité initiale du calcaire. Un calcaire de porosité initiale élevée se sulfatera donc de manière plus complète en lit fluidisé (cas des calcaires Q, O, C4, X, L, E, Y). Il faut cependant noter que la tendance reste grossière, ainsi les calcaires AW et U possèdent des porosités initiales identiques mais des taux de sulfatation finals variant du simple au double.

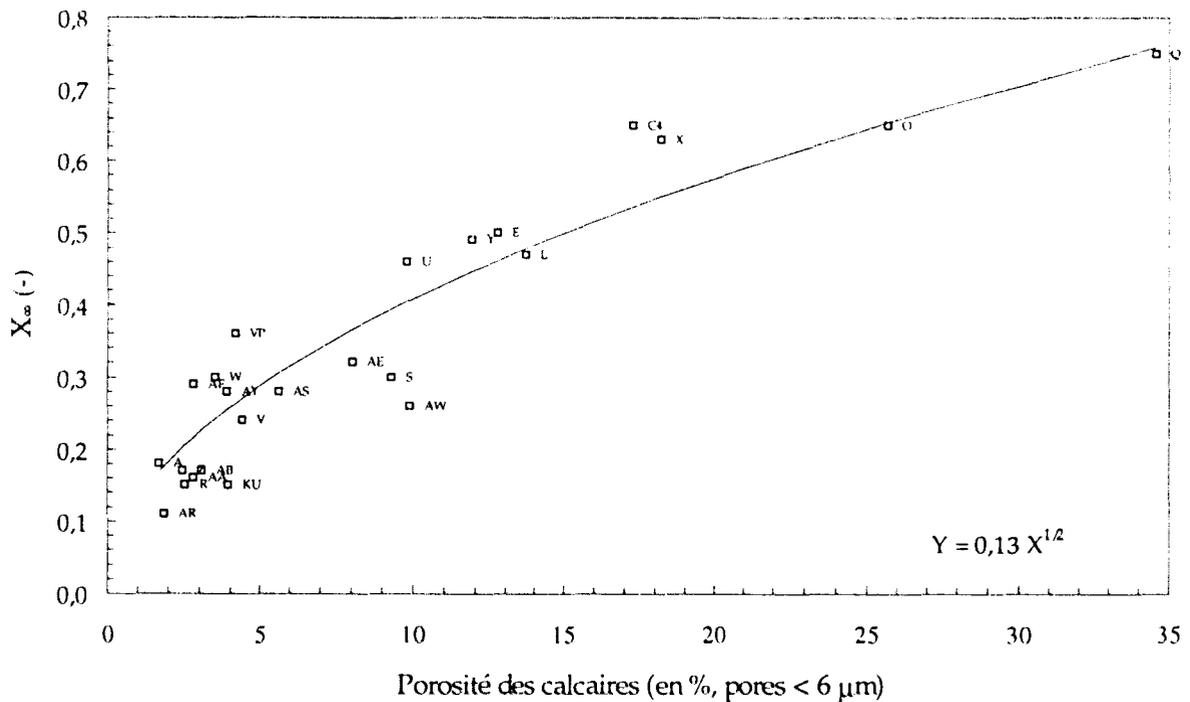


Figure 5.1.13. Taux maximal de sulfatation en fonction de la porosité initiale des calcaires [315-600 μm].

Le taux de sulfatation maximal des calcaires de la tranche granulométrique 600-1000 μm a été représenté en fonction de la porosité de leur chaux correspondante sur la figure 5.1.14. Aussi bien pour les chaux obtenues en thermobalance qu'en lit fluidisé, il semble exister une relation linéaire entre les deux variables. Le taux de sulfatation maximal semble donc être une fonction

linéaire de la porosité initiale de la chaux (la chaux R obtenue en lit fluidisé a été exclue de la corrélation car elle a certainement subi une décarbonatation incomplète).

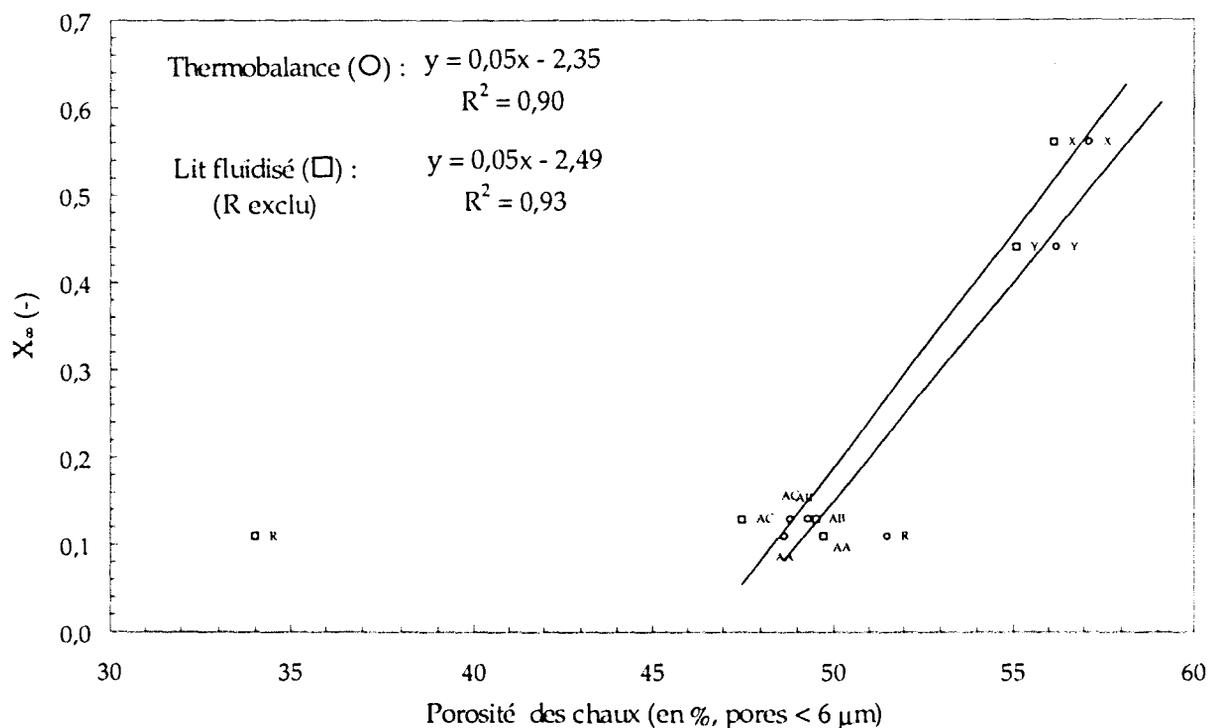


Figure 5.1.14. Taux maximal de sulfatation en fonction de la porosité des chaux [600-1000 µm].

On peut également noter que les calcaires possédant la porosité initiale la plus élevée (X et Y sur la figure 5.1.13.), développent une porosité finale après calcination plus importante (figure 5.1.14.).

Les taux finals de sulfatation expérimentaux sont très inférieurs aux taux finals de sulfatation théoriques calculés à partir de l'équation III.23. (figure 5.1.15., établie pour les calcaires de la tranche granulométrique 600-1000 µm). Nous rappellerons que dans ce calcul, on suppose que le taux maximal de sulfatation est atteint quand tous les pores de la particule sont remplis de CaSO₄. Il faut donc conclure qu'il existe des volumes poreux inaccessibles (porosité fermée) ou/et qu'il survient un bouchage prématuré des entrées de pores au cours de la réaction empêchant le bon déroulement de la sulfatation jusqu'à sa valeur maximale théorique. Les calcaires qui obtiennent les plus faibles taux de sulfatation sont d'ailleurs ceux qui possèdent les pores de plus faible diamètre moyen (voir § V.1.4.) et qui sont donc susceptibles de se boucher les plus prématurément.

On peut aussi rappeler que les porosités des chaux obtenues en thermobalance et en lit fluidisé sont très voisines alors que le diamètre de pore moyen des particules varie du simple au double (voir figure 5.1.8. et §IV.4.). Il faut donc conclure que les calcaires calcinés en lit fluidisé possèdent plus de pores mais de plus petit diamètre que ceux calcinés en thermobalance.

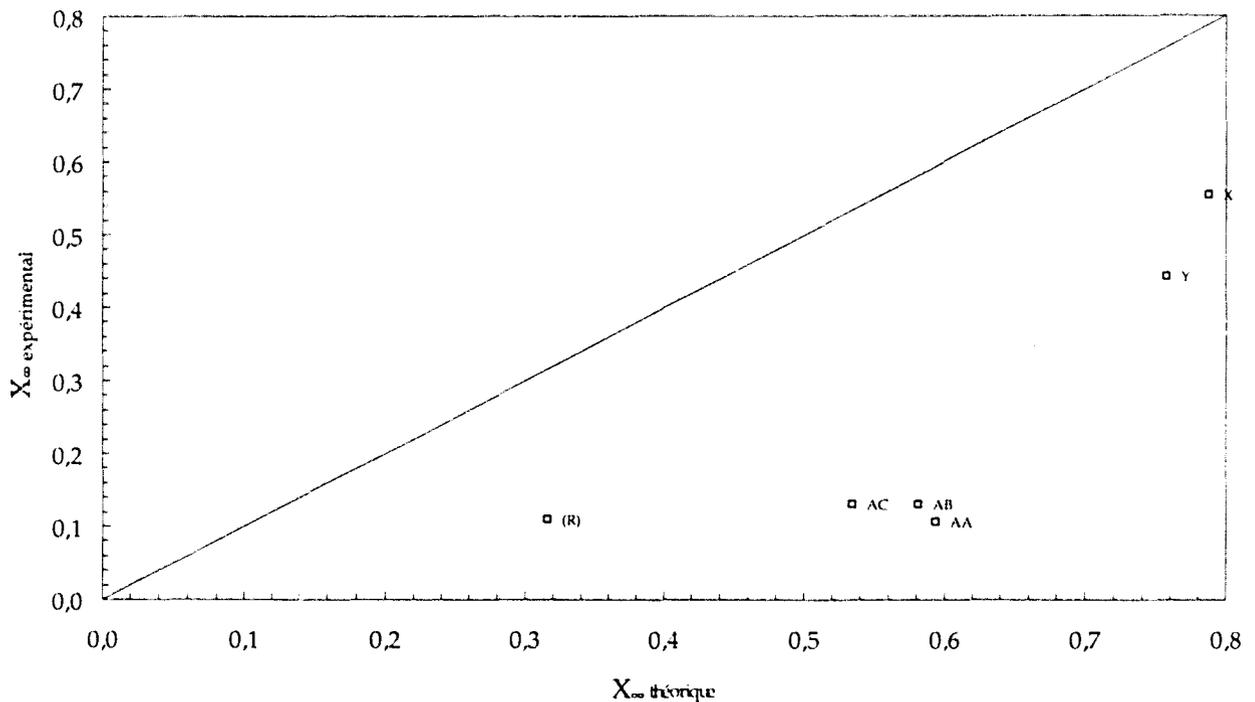


Figure 5.1.15. Comparaison des taux maximaux de sulfatation théoriques et expérimentaux en lit fluidisé (tranche granulométrique 600-1000 μm).

V.1.7. - Comparaison des taux de sulfatation obtenus en thermobalance et en lit fluidisé

Un certain nombre de calcaires français appartenant à la tranche granulométrique 315-600 μm ont été calcinés puis sulfatés dans la thermobalance de l'ISSeP dans les conditions opératoires décrites au §IV.8. Nous rappellerons simplement ici qu'en thermobalance, décarbonatation et sulfatation sont effectuées consécutivement, et non simultanément comme en lit fluidisé, et que l'ISSeP a utilisé pour sulfater les chaux un gaz contenant environ 2,5 fois plus de SO_2 que celui que nous avons nous-mêmes utilisé. Globalement, les calcaires se classent de la même façon en thermobalance et en lit fluidisé quant à leur taux maximal de sulfatation (taux de sulfatation au bout de 220 minutes pour les tests menés en thermobalance, voir figure 5.1.16.).

On peut cependant noter que les taux maximaux de sulfatation sont systématiquement supérieurs en thermobalance. Ceci peut être attribué aux distributions de taille de pores

différentes, observées dans les deux cas ; les particules de chaux produites en thermobalance possèderaient des pores de plus grand diamètre (tableau 4.4.1.) dont les ouvertures se boucheraient moins vite lors de la sulfatation. De plus, en lit fluidisé, la décarbonatation et la sulfatation s'effectuent en même temps et interfèrent de manière complexe. Ces résultats sont en accord avec ceux d'Adánez et coll. [63] présentés au § III.4.5.

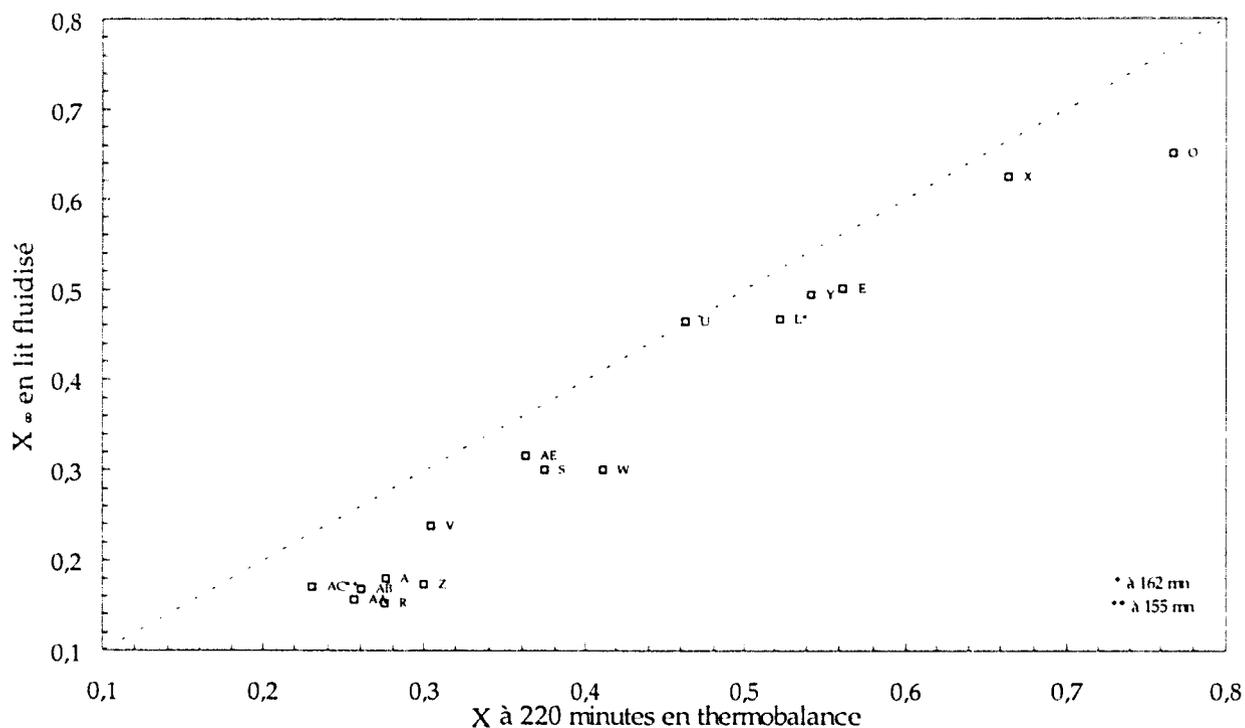


Figure 5.1.16. Comparaison des taux maximaux de sulfatation de la tranche [315-600 μm] en lit fluidisé et en thermobalance.

V.1.8. - L'influence de la température

Le taux maximal de sulfatation dépend donc de manière complexe et parfois assez obscure de la nature et des caractéristiques texturales des calcaires, mais aussi de la façon dont la décarbonatation et la sulfatation ont été effectuées (thermobalance ou lit fluidisé). D'autres paramètres dépendant des conditions opératoires peuvent influencer sur ce taux maximal de sulfatation tels que : concentration en CO_2 , concentration en SO_2 , vitesse des gaz de fluidisation ou température du réacteur.

L'influence de la concentration des gaz n'a pas n'a pas fait l'objet d'expériences dans cette étude mais a été traitée au § III.4.5. en relatant les travaux d'Adánez et coll. [63] sur le sujet.

L'influence de la température sur le taux maximal de sulfatation a, par contre, été étudiée sur les calcaires tchèques C4, VP et KU pour deux tranches granulométriques, 315-600 μm et 600-1000 μm . Les taux maximaux de sulfatation ont été mesurés à trois températures différentes : 820°C, 850°C et 875°C, ce qui couvre une bonne partie du domaine de température habituellement rencontré en chaudière à lit fluidisé. Les résultats sont présentés en figure 5.1.17. L'effet de la température est variable suivant les calcaires : pour les calcaires VP et KU, présentant des porosités faibles et des taux de sulfatation médiocres, les taux maximaux de sulfatation augmentent avec la température ; pour le calcaire C4, très poreux, le taux maximal de sulfatation diminue avec la température ou passe par un minimum. Le comportement, dans tous les cas, dépend de la tranche granulométrique : les résultats obtenus pour la tranche 600-1000 μm sont toujours inférieurs à ceux obtenus pour la tranche 315-600 μm . L'existence d'une température optimale de sulfatation est par ailleurs, très souvent citée dans la littérature, et a fait l'objet de nombreuses discussions. Cependant, aucune explication satisfaisante n'a réellement été trouvée (Hansen et coll. [50], Adánez et coll. [63]). Ce phénomène est d'ailleurs observable aussi bien dans les tests menés en laboratoire que dans les chaudières industrielles. En ce qui concerne les tests menés en laboratoire, deux explications peuvent être avancées :

- La vitesse de sulfatation augmente avec la température mais dans le même temps la vitesse de frittage des grains s'accroît également ce qui cause des dommages irréversibles à la texture des particules et, en particulier, modifie le diamètre des pores dont dépend en partie le taux maximal de sulfatation. Les deux phénomènes sont donc en compétition ce qui explique l'existence d'une température optimale de désulfuration (Hansen et coll. [50] se référant à Hague (1979), Hartman et Trnka (1980) et Dogu (1981)).

- Il existe deux processus menant à la formation de CaSO_4 ; le premier processus se déroule selon les équations III.16 et III.17 et le second selon les équations III.14 et III.15. Au-dessus de 850°C, le premier processus s'arrête étant donnée l'instabilité thermodynamique de CaSO_4 . En augmentant la température, on diminue également la pression d'équilibre de SO_3 et donc la vitesse de formation de CaSO_4 (Hansen et coll. [50] se référant à Moss (1970)). Selon la vitesse de formation de CaSO_4 , les entrées de pores se bouchent alors plus ou moins vite, et le taux maximal de sulfatation est plus ou moins important

La première explication apparaît la plus probable bien qu'elle n'ait jamais été mise en évidence dans les chaudières industrielles.

On peut également noter que le calcaire C4, qui contient un fort pourcentage de silice semble obtenir son meilleur taux de sulfatation à de plus faibles températures. Cela confirmerait l'effet néfaste de la silice à haute température (Couturier [90] se référant à Hartman et coll. (1978)).

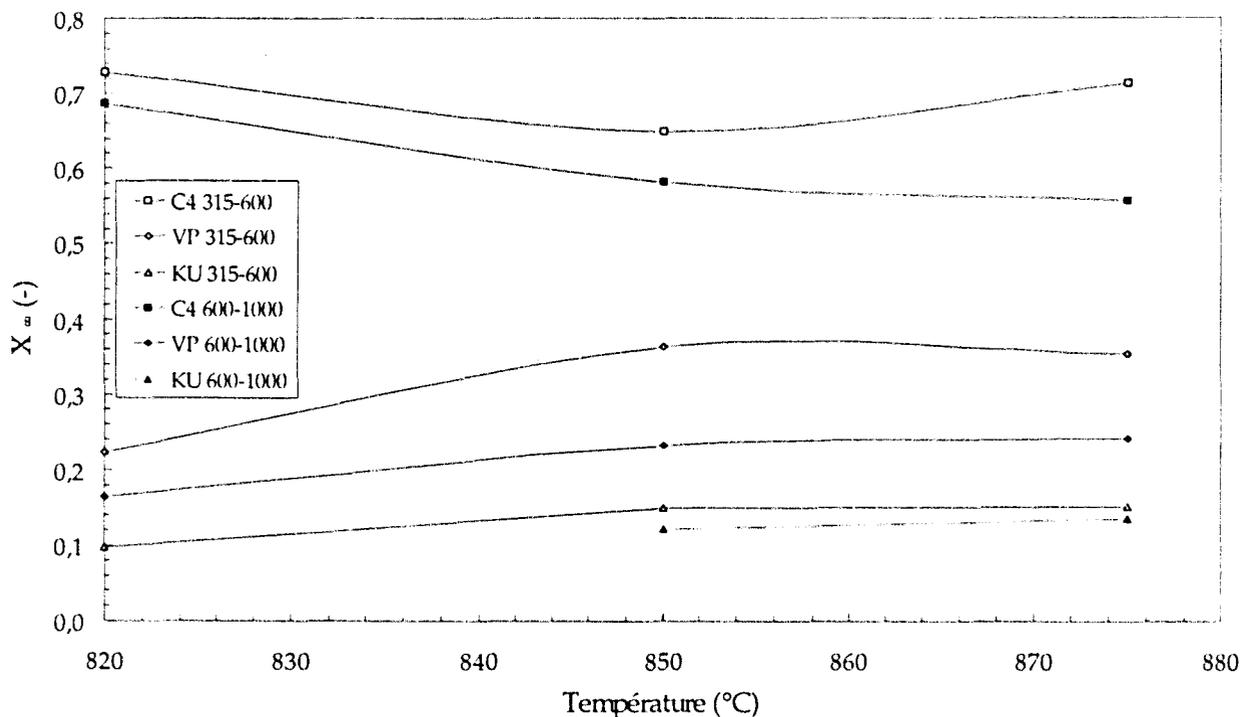


Figure 5.1.17. Taux maximal de sulfatation en fonction de la température (calcaires tchèques).

En conclusion, on retiendra que le taux maximal de sulfatation dépend :

- des propriétés « intrinsèques » du calcaire : le taux maximal de sulfatation augmente avec la porosité initiale du calcaire.
- des caractéristiques granulométriques de l'échantillon : le taux maximal de sulfatation augmente quand le diamètre moyen des particules diminue.
- des conditions opératoires de la décarbonatation qui déterminent la distribution de taille des pores : pour des volumes poreux identiques, il existe différentes distributions de pores, et en particulier un diamètre optimal en deçà duquel le taux maximal de sulfatation décroît par bouchage prématuré des entrées des pores.
- des conditions opératoires de la sulfatation et, en particulier, de la température dont l'influence est complexe.

La composition chimique du calcaire ne semble pas jouer de rôle important et il est préférable de mettre l'accent sur l'âge géologique du calcaire. Les calcaires les plus jeunes sont souvent ceux qui possèdent une forte porosité et qui obtiennent les meilleurs taux de sulfatation.

D'autre part, connaissant les propriétés des particules de chaux vives obtenues après la calcination des calcaires, et en particulier, leur diamètre moyen de pores et leur porosité, on peut estimer leur taux final de sulfatation (figures 5.1.8. et 5.1.14.). Ce taux est très inférieur à la valeur théorique calculée à l'aide de l'équation III.23 où l'on suppose que le taux final de sulfatation est atteint quand tous les pores sont remplis de CaSO_4 , ce qui montre, qu'en pratique, un bouchage prématuré des entrées de pores s'opère au cours de la réaction de sulfatation.

V.2. - LA VITESSE DE SULFATATION

V.2.1. - Introduction

La vitesse de sulfatation du calcaire constitue le deuxième paramètre important à prendre en compte lorsqu'on étudie la désulfuration. En effet, certains calcaires peuvent a priori avoir des taux finals de sulfatation importants mais posséder des vitesses de réaction faibles. Dans ce cas, si leur temps de séjour dans une chaudière à lit fluidisé est court, leur capacité désulfurante sera médiocre. L'objectif est, ici, de trouver une équation cinétique dont les paramètres peuvent être interprétés à partir des caractéristiques texturales ou chimiques des calcaires et de forme relativement simple afin d'éviter la résolution d'équations différentielles complexes.

Nous avons retenu l'équation développée par Chang et Thodos [41] : $r = r_0 e^{-aX} e^{-bX^n}$. Cette équation, qui est une combinaison de deux fonctions exponentielles décroissantes, comporte quatre paramètres et présente l'avantage de couvrir tout le domaine de sulfatation des particules de calcaire, alors que la plupart des autres équations développées, ne sont valables que sur la première partie du domaine réactionnel. a et b sont deux paramètres qui traduisent la diminution de la vitesse de réaction que l'on observe au fur et à mesure de la progression de la sulfatation de la particule. Ces paramètres peuvent être reliés à des constantes générales α et γ qui servent à définir des facteurs d'efficacité de réaction η et ζ traduisant respectivement la résistance à la diffusion des gaz dans les pores et la résistance à la diffusion à travers la couche solide CaSO_4 . Chang et Thodos proposent également une série de corrélations permettant d'estimer la vitesse de sulfatation à partir des caractéristiques texturales et chimiques des chaux.

Ils utilisent, pour établir leurs corrélations, les données de l'ANL [19] obtenues à partir de tests menés en thermobalance donc à pression de SO_2 constante.

Nous allons, dans ce chapitre, reprendre leur démarche en l'appliquant à nos résultats obtenus en réacteur à lit fluidisé ce qui demande quelques modifications ; puisqu'à la différence de la thermobalance, les pressions partielles de SO_2 varient dans le temps et dans une bien moindre mesure dans le volume du réacteur. Cette dernière variation sera considérée comme étant très faible et nous assimilerons notre lit fluidisé à un réacteur parfaitement agité en appliquant simplement une correction sur la concentration des gaz de sortie afin d'avoir une estimation correcte de la concentration régnant dans le réacteur (voir § 4.7.2).

V.2.2. - Allure de l'équation cinétique

Nous avons vu au § IV.7.2. que pour un calcaire donné, la courbe $v/P_{SO_2} = f(X)$ était peu sensible à la quantité de calcaire injectée dans le réacteur. Ce sera donc la courbe $v/C_{SO_2} = f(X)$ qui sera mise en équation (avec $C_{SO_2} = 0,99 C_{SO_2}^{sortie\ de\ réacteur} + 0,01 C_{SO_2}^{entrée\ de\ réacteur}$). Les rapports v/C_{SO_2} (en $m^3/mol/s$) dépendent du taux de sulfatation X des particules (figure 4.7.6). C'est donc cette variable, jugée plus représentative que le temps, qui a été choisie pour tracer les courbes v/C_{SO_2} avec C_{SO_2} comme variable indépendante dans l'expression de la vitesse de réaction. Nous rappellerons, par ailleurs ici, la définition des différentes variables.

$$X = \frac{\text{Quantité de CaO sulfatée à un moment donné}}{\text{Quantité de CaO introduite dans le réacteur}} \quad (V.1)$$

$$v = \frac{dX}{dt} \quad (\text{en } s^{-1}) \quad (V.2)$$

Afin de simplifier les expressions, nous appellerons, r , le rapport de la vitesse définie ci-dessus sur la concentration en SO_2 .

$$r = \frac{v}{C_{SO_2}} = \frac{1}{C_{SO_2}} \frac{dX}{dt} \quad (\text{en } m^3 \text{ mol}^{-1} s^{-1}) \quad (V.3)$$

Lorsqu'on trace la courbe $r = f(X)$ (figure 5.2.1.), la première partie de la courbe, couvrant typiquement la moitié du taux maximal de sulfatation, peut être assimilée à une fonction exponentielle.

$$r = r_0 e^{-a X} \quad (V.4)$$

L'exemple représenté sur la figure 5.2.1. concerne le calcaire Y de la tranche granulométrique 315-600 μm . Les ordonnées ont été représentées sur une échelle linéaire mais également logarithmique afin de pouvoir mieux visualiser les écarts sur tout le domaine de sulfatation considéré.

En recherchant les paramètres optimaux de l'équation V.4., décrivant au mieux la première moitié de la courbe expérimentale, on obtient la valeur de 0,3707 pour r_0 (extrapolation de r à $X = 0$) et de 9,69 pour a . On peut constater que la courbe calculée concorde remarquablement bien avec la courbe expérimentale.

La décroissance exponentielle de r au fur et à mesure de l'augmentation du taux de sulfatation peut être attribuée à la décroissance progressive de la vitesse de diffusion des gaz à travers le réseau poreux des particules (Chang et Thodos [41]). On peut d'ailleurs définir un facteur d'efficacité, η , représentant le rapport de la vitesse de réaction observée sur la vitesse de réaction si la résistance à la diffusion dans les pores était absente.

$$\eta = \frac{\text{Vitesse de réaction observée}}{\text{Vitesse de réaction sans résistance à la diffusion à travers les pores}} \quad (V.5)$$

Ce facteur d'efficacité diminue de manière exponentielle avec le taux de sulfatation

$$\eta = \eta_0 e^{-a X} \quad (V.6)$$

Durant cette première période qui dure grossièrement jusqu'à la moitié du taux maximal de sulfatation, les parois des pores peuvent être considérées comme étant directement accessibles au(x) gaz réactant(s), la seule résistance étant celle due à la diffusion des gaz dans les pores. Au-delà de cette période, une couche dense de CaSO_4 recouvre les parois des pores et le(s) gaz réactant(s) doivent la traverser avant de pouvoir réagir avec CaO . La diffusion à travers la

couche de produit formé devient alors l'étape limitante de la réaction, et l'on peut définir un nouveau facteur d'efficacité, ζ (V.7).

$$\zeta = \frac{\text{Vitesse de réaction sans résistance à la diffusion à travers les pores}}{\text{Vitesse de réaction sans résistance à la diffusion à travers les pores et à travers la couche de produit}}$$

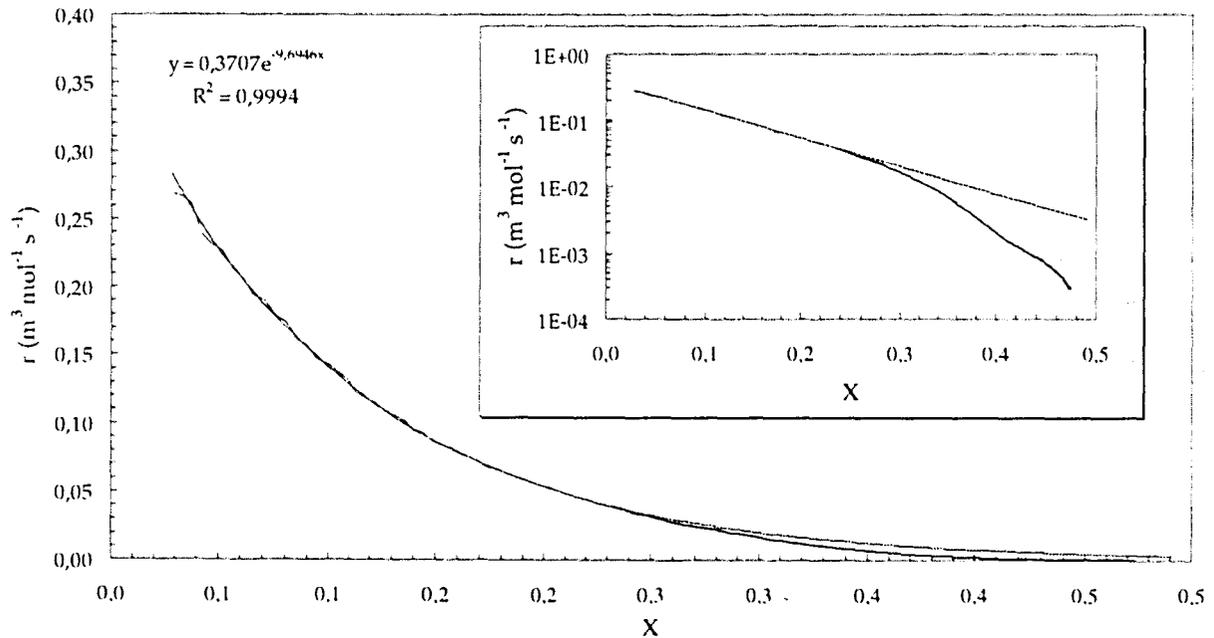


Figure 5.2.1. Calcul des paramètres r_0 et a de l'équation cinétique.

A partir de ce stade, la vitesse de réaction décroît fortement au fur et à mesure de l'augmentation du taux de sulfatation et ce nouveau facteur d'efficacité peut s'écrire

$$\zeta = \zeta_0 e^{-b X^n} \tag{V.8}$$

L'exposant n indique que ζ diminue très rapidement quand le taux de sulfatation augmente.

Le rapport de la vitesse de réaction sur la concentration en SO_2 peut alors s'écrire :

$$r = \eta \zeta k \tag{V.9}$$

où k est la constante de vitesse de réaction.

En $X = 0$, il n'y a pas de couche de produit donc $\zeta = \zeta_0 = 1$, l'équation (V.9) devient :

$$r_0 = \eta_0 k \quad (V.10)$$

En substituant (V.6, V.8 et V.10) dans (V.9), on obtient

$$r = r_0 e^{-aX} e^{-bX^n} \quad (V.11)$$

$$\text{soit } -\ln \frac{r}{r_0 e^{-aX}} = b X^n \quad (V.12)$$

Connaissant les paramètres r_0 et a pour la première partie de la courbe $r = f(X)$, il est possible à partir de l'équation (V.12) de déterminer b et n en traçant $-\ln(r/(r_0 e^{aX})) = f(X)$. Dans notre exemple, on obtient les valeurs de 165,4 pour b et de 5,49 pour n (figure 5.2.2.).

La courbe obtenue à partir de notre exemple est représentée sur la figure 5.2.3. avec les ordonnées représentées en échelle linéaire et logarithmique. Comme le montre cette figure l'équation V.11 à quatre paramètres r_0 , a , b , n permet bien de décrire la courbe expérimentale sur tout le domaine de sulfatation hormis la toute première partie correspondant aux premiers instants de la décarbonatation du calcaire. Cette période non décrite par l'équation, très courte, dure environ 30 secondes pour les calcaires de la tranche granulométrique 315-600 μm .

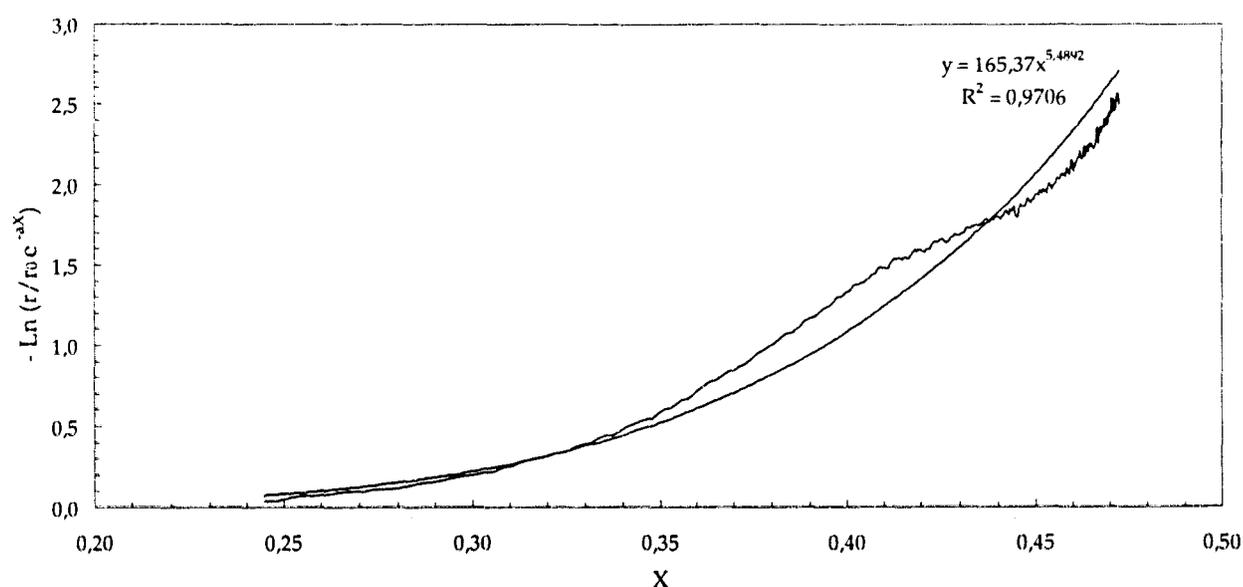


Figure 5.2.2. Calcul des paramètres b et n de l'équation cinétique.

Afin de mieux comparer des calcaires présentant des taux finals de sulfatation, X_{∞} très différents, on peut normaliser le taux de sulfatation en posant $\xi = X/X_{\infty}$ [41]; les équations V.6 et V.8 deviennent alors :

$$\eta = \eta_0 e^{-\alpha \xi} \tag{V.13}$$

$$\zeta = \zeta_0 e^{-\frac{\gamma}{n} \xi^n} \tag{V.14}$$

avec

$$\alpha = a X_{\infty} \tag{V.15}$$

$$\gamma = b n X_{\infty}^n \tag{V.16}$$

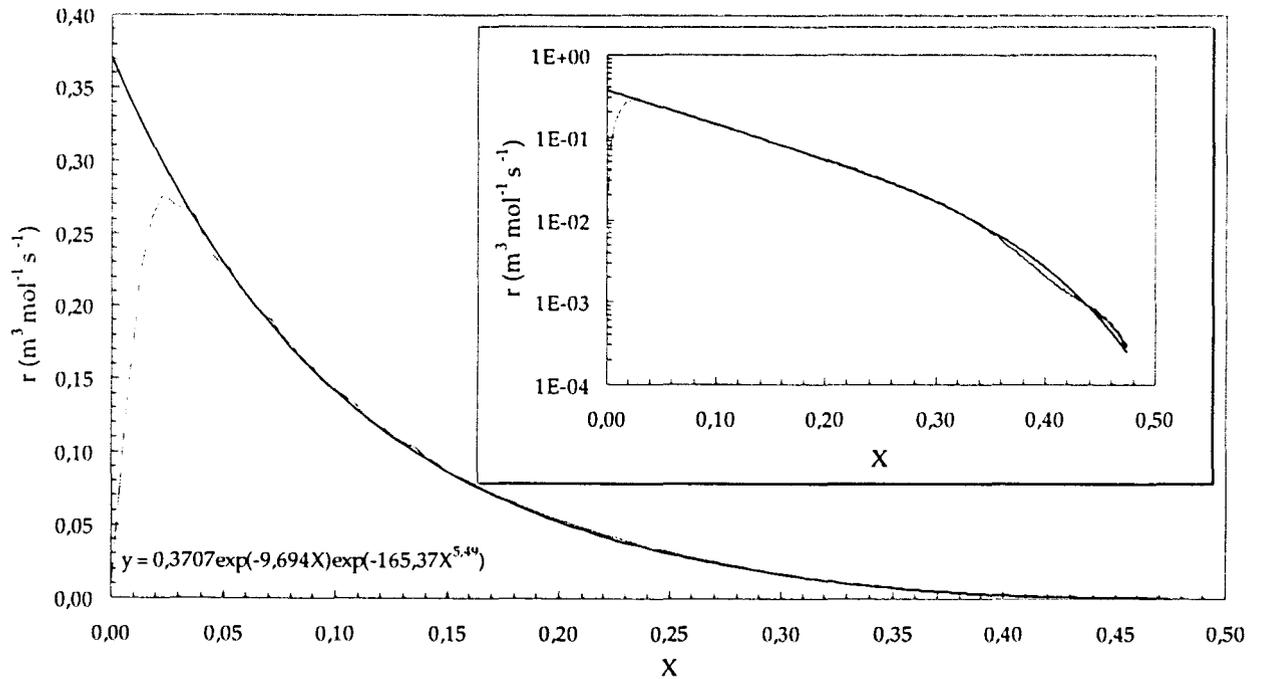


Figure 5.2.3. Représentation de l'équation cinétique sur tout le domaine réactionnel (Calcaire Y [315-600 μm]).

Ces nouveaux paramètres α et γ caractérisent mieux les calcaires que les paramètres a et b comme nous allons le voir dans l'analyse des résultats qui suit.

V.2.3. - Présentation des résultats

Les paramètres r_p , a , b , n , α , et γ ont été calculés pour une grande partie de nos calcaires. Les résultats sont présentés dans le tableau 5.2.1. On y trouve les données cinétiques et le taux maximal de sulfatation pour les calcaires français de la tranche granulométrique (315-600 μm)

	Calcaire	Tranche gran.	Température (°C)	r_0	a	b	n	X_{∞}	$\alpha = aX_{\infty}$	$\gamma = bnX_{\infty}^n$	$\beta = \gamma/n$
FRANCAIS	A	315-600	850	0,1205	28,90	1,60E+05	6,56	0,179	5,17	13,2	2,013
	E	315-600	850	0,2821	8,69	1,74E+02	5,88	0,501	4,35	17,6	2,997
	L	315-600	850	0,2587	10,19	8,05E+02	7,51	0,467	4,76	19,8	2,643
	R	315-600	850	0,1903	34,67	1,08E+04	4,49	0,152	5,27	10,3	2,290
	S	315-600	850	0,2206	17,56	1,49E+04	7,35	0,300	5,27	15,8	2,143
	U	315-600	850	0,2391	9,31	3,94E+02	5,43	0,464	4,32	33,1	6,097
	V	315-600	850	0,2502	23,15	1,15E+05	7,48	0,241	5,58	20,5	2,737
	W	315-600	850	0,1648	7,78	3,47E+02	7,61	0,533	4,14	22,0	2,893
	X	315-600	850	0,3932	6,52	3,88E+01	5,13	0,625	4,08	17,8	3,478
	Y	315-600	850	0,3707	9,69	1,65E+02	5,49	0,474	4,59	15,1	2,745
	Z	315-600	850	0,1529	31,61	8,45E+05	7,10	0,163	5,15	15,3	2,156
	AA	315-600	850	0,1293	28,93	5,87E+04	5,37	0,156	4,51	14,6	2,726
	AB	315-600	850	0,1885	33,23	2,48E+06	7,84	0,168	5,58	16,5	2,100
	AC	315-600	850	0,1386	28,82	1,81E+06	7,69	0,170	4,90	16,8	2,186
	AE	315-600	850	0,305	16,96	1,00E+04	7,25	0,316	5,36	17,2	2,368
	AF	315-600	850	[190]	39,41	5,24E+04	7,91	0,292	11,51	24,5	3,096
BELGES	AL	0-315	850	9,6953	27,50	2,07E+04	7,70	0,315	8,66	21,8	2,834
	AM	0-315	850	7,0131	22,95	2,12E+04	8,05	0,340	7,80	28,9	3,585
	AN	0-315	850	0,2195	27,98	1,00E+37	62,51	0,256	7,16	63,8	1,021
	AO	0-315	850	0,5371	16,82	2,01E+02	5,18	0,387	6,51	7,6	1,472
	AP	0-315	850	1,6368	19,53	3,92E+03	6,75	0,339	6,62	17,9	2,645
	AQ	0-315	850	4,6853	28,07	3,13E+02	5,05	0,327	9,18	5,6	1,108
	AL	315-600	850	0,1119	22,33	1,45E+07	9,61	0,194	4,33	19,9	2,076
	AM	315-600	850	0,2221	21,22	1,12E+06	9,47	0,252	5,35	22,7	2,401
	AN	315-600	850	0,0712	47,04	7,43E+05	5,12	0,084	3,95	11,8	2,307
	AO	315-600	850	0,218	51,22	7,17E+06	6,81	0,113	5,79	17,4	2,553
	AP	315-600	850	0,1219	24,17	3,60E+06	9,10	0,198	4,79	13,0	1,432
	AQ	315-600	850	0,0863	23,14	1,32E+04	4,56	0,156	3,61	12,5	2,752
	AL	600-1000	850	0,0451	23,57	3,59E+07	10,62	0,191	4,50	8,8	0,831
	AM	600-1000	850	0,0713	24,33	2,51E+07	10,24	0,195	4,74	13,8	1,348
	AN	600-1000	850	0,0208	44,35	4,02E+05	4,29	0,052	2,31	5,3	1,246
	AO	600-1000	850	0,0196	22,17	2,04E+05	4,37	0,082	1,82	16,0	3,660
AP	600-1000	850	0,0428	25,19	2,13E+09	12,43	0,178	4,48	12,8	1,026	
AQ	600-1000	850	0,0429	44,03	5,49E+05	5,85	0,112	4,93	8,8	1,506	
TCHÉQUES	O	315-600	850	0,7078	9,23	8,23E+02	13,80	0,650	6,00	29,7	2,155
	C4	315-600	820	0,2319	5,75	2,14E+01	7,11	0,751	4,32	19,8	2,787
	C4	315-600	820	0,2379	5,88	3,43E+02	13,28	0,706	4,15	44,8	3,369
	C4	315-600	850	0,2558	6,01	2,10E+02	10,46	0,648	3,90	23,5	2,246
	C4	315-600	875	0,1743	6,11	1,19E+02	10,92	0,713	4,35	32,4	2,969
	KU	315-600	850	0,1052	30,73	2,12E+05	5,88	0,149	4,58	17,1	2,912
	KU	315-600	875	0,1521	34,22	1,87E+07	8,42	0,152	5,20	20,3	2,415
	VP	315-600	820	0,072	26,69	3,43E+03	5,85	0,210	5,61	2,2	0,371
	VP	315-600	820	0,0809	23,06	2,25E+16	25,80	0,237	5,46	42,9	1,662
	VP	315-600	850	0,1772	13,51	4,43E+03	7,58	0,363	4,91	15,5	2,043
	VP	315-600	875	0,1769	12,01	5,34E+03	7,37	0,354	4,25	18,7	2,532
	C4	600-1000	820	0,059	5,98	1,33E+03	17,75	0,686	4,10	29,4	1,654
	C4	600-1000	850	0,0669	5,61	5,79E+01	6,41	0,581	3,26	11,4	1,781
	C4	600-1000	875	0,0772	6,15	1,63E+03	11,20	0,557	3,43	26,0	2,318
	KU	600-1000	850	0,0311	28,77	1,00E+06	6,24	0,122	3,51	12,4	1,990
	KU	600-1000	875	0,0347	28,73	8,30E+05	6,52	0,135	3,88	11,6	1,774
VP	600-1000	850	0,0677	18,03	1,02E+07	10,60	0,232	4,18	20,3	1,918	
VP	600-1000	875	0,0696	17,05	2,47E+05	8,32	0,242	4,13	15,3	1,842	
TERRÉS	XX	315-600	850	0,1542	5,20	1,65E+01	4,09	0,679	3,53	13,9	3,389
	XX	600-1000	850	0,0236	8,48	-	-	0,506	4,29	-	-
	XX	brut	850	0,1662	9,30	1,73E+00	1,44	0,558	5,19	1,1	0,745
	AY	315-600	850	0,0976	16,14	1,05E+04	6,61	0,279	4,50	15,0	2,267
	AY	600-1000	850	0,0406	17,54	1,99E+04	6,62	0,237	4,16	9,6	1,448
	AY	brut	850	0,1406	31,12	-	-	0,255	7,93	-	-
	AW	315-600	850	0,1294	15,64	9,45E+03	6,30	0,280	4,38	19,6	3,110
	AW	600-1000	850	0,1418	15,61	8,32E+03	6,21	0,278	4,34	18,2	2,937
AW	brut	850	0,3978	16,06	7,65E+02	5,73	0,355	5,70	11,6	2,025	

Tableau 5.2.1. Données cinétiques des différents calcaires.

pour 850°C, pour 6 calcaires belges pour les 3 tranches granulométriques pour 850°C, pour 3 calcaires tchèques pour 2 tranches granulométriques (315-600 μm et 600-1000 μm) pour 3 températures différentes, 820°C, 850°C et 875°C et enfin pour 3 calcaires (XX, AY et AW) qui ont été testés sur le pilote de 0,3 m² (voir chapitre VI). Ces trois derniers calcaires ont été testés à 850°C sur notre petit lit fluidisé à trois granulométries différentes : brut, 600-1000 μm et 315-600 μm .

Concernant les calcaires tchèques C4 et VP sulfatés à 820°C, deux séries de résultats sont présentées. On peut constater que l'écart sur les valeurs de r_0 et de a est minime pour C4 et est de l'ordre de 10 % pour VP. Les valeurs de b et de n diffèrent, par contre, de manière très significative (surtout pour VP). En fin de réaction, le calcaire est en effet peu réactif, et une légère variation de la concentration en SO₂ peut modifier très fortement les paramètres b et n .

Pour une température donnée, on constate que r_0 varie fortement selon les calcaires, ce qui peut être attribué aux différences de texture des chaux initialement formées. En effet, d'après Chang et Thodos [41] r_0 est le produit d'une constante de vitesse de réaction, k (en m³/mol.s), et d'un facteur d'efficacité initial, η_0 , relatif à la diffusion des gaz dans les pores (voir équations V.5 à V.10). k doit être proportionnel à la surface spécifique de la chaux (en m²/mol) tandis que η_0 doit dépendre de manière complexe du diamètre des pores des particules. La figure 5.2.4. illustre la plage de valeurs que peut prendre r_0 selon les calcaires (tranche [315-600 μm]) pour trois températures différentes. Les populations utilisées pour tracer ces trois représentations graphiques étant faibles et très différentes (respectivement 4, 11 et 3 calcaires pour 820°C, 850°C et 875°C), il ne faut pas chercher à comparer les différents résultats entre eux. Ce graphe illustre simplement l'étendue des valeurs de r_0 selon les calcaires.

D'autre part, si seule la réaction chimique de sulfatation entraine en jeu, la vitesse initiale de réaction devrait augmenter avec la température, ce qui n'est en général ici pas le cas. La réaction n'est donc pas contrôlée par la vitesse de réaction chimique pour les particules de la tranche granulométrique 315-600 μm . Ceci est également illustré par le tableau 5.2.2. pour quelques calcaires de la tranche granulométrique 600-1000 μm dans lequel les rapports vitesse initiale de réaction sur surface B.E.T. des chaux (récupérées dans le lit à l'aide d'un panier, voir § IV.4) ont été calculés. Ce rapport étant différent pour chaque calcaire, montre que l'on ne se trouve pas en régime cinétique.

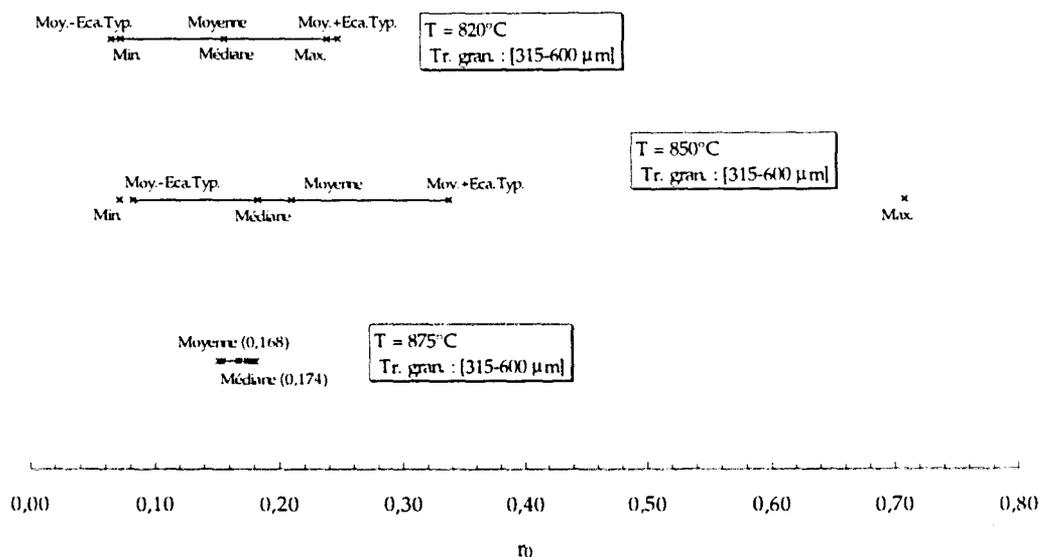


Figure 5.2.4. Différences de réactivité initiale des différents calcaires.

Calcaire	r_0 ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	$S_{\text{B.E.T}}$ (m^2/g)	$r_0/S_{\text{B.E.T}}$ ($\text{m} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
R	0,0382	7,92	$4,82 \cdot 10^{-3}$
X	0,0951	9,36	$10,16 \cdot 10^{-3}$
Y	0,0576	16,97	$3,39 \cdot 10^{-3}$
AA	0,0085	1,35	$6,30 \cdot 10^{-3}$
AB	0,0318	3,93	$8,09 \cdot 10^{-3}$
AC	0,0164	14,46	$1,13 \cdot 10^{-3}$

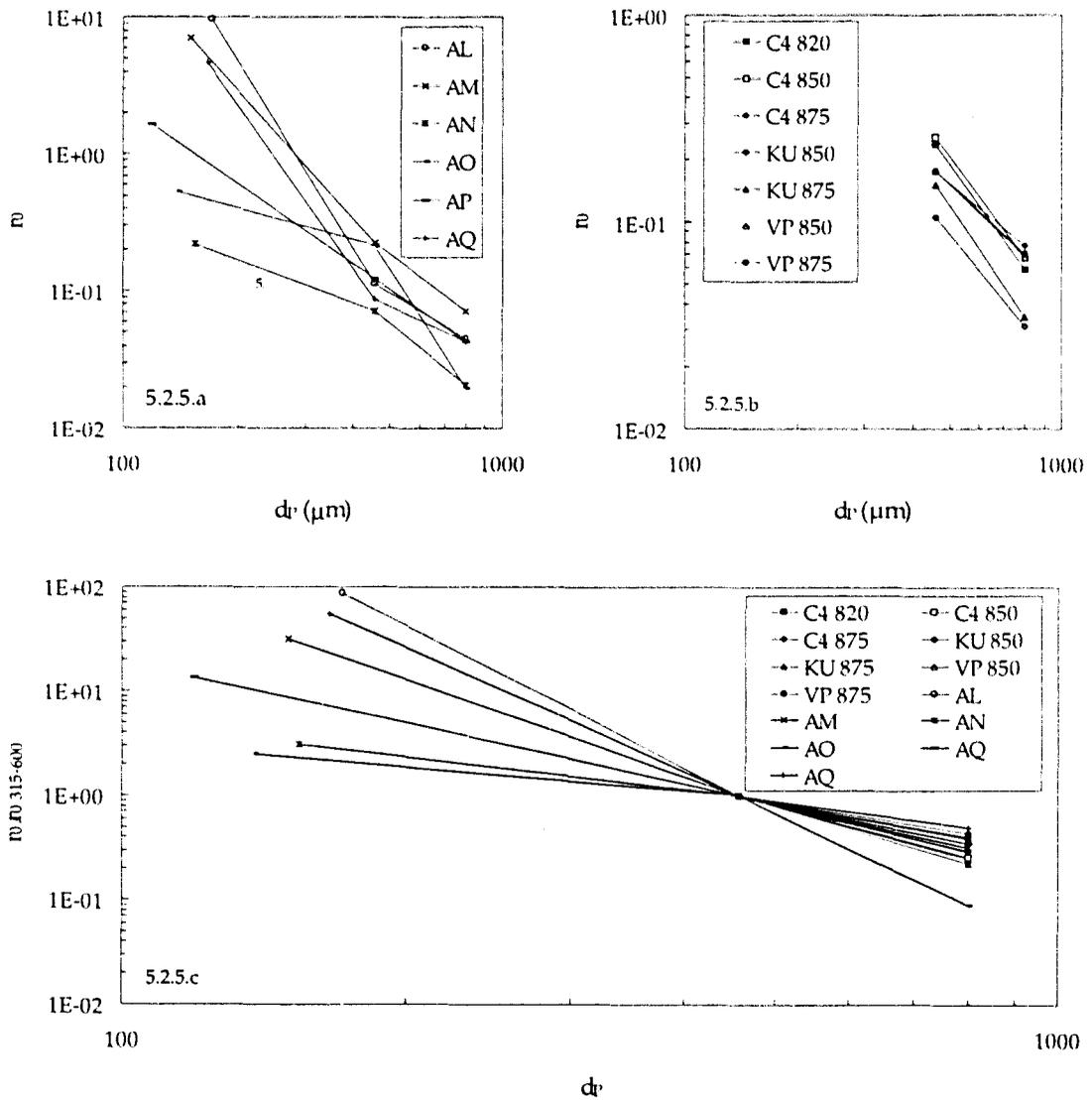
Tableau 5.2.2. : rapport $r_0/S_{\text{B.E.T}}$ pour les calcaires 600-1000 μm .

On peut également noter que r_0 dépend du diamètre des particules, ce qui confirme l'influence du système poreux sur la cinétique de sulfatation (dont dépend η_0). Ceci est illustré sur les figures 5.2.5.a (calcaires belges), 5.2.5.b (calcaires tchèques) et 5.2.5.c (calcaires belges et tchèques). Sur les figures 5.2.5.a et 5.2.5.b, la vitesse initiale de sulfatation, r_0 , a été représentée en fonction du diamètre moyen des particules ($\Sigma v_i d_i / \Sigma v_i$). Sur la figure 5.2.5.c, la vitesse de sulfatation a été normalisée par rapport à la tranche 315-600 μm ($r_{0, 315-600} = 1$). On peut constater que :

- r_0 diminue avec le diamètre moyen des particules,
- pour les tranches 315-600 et 600-1000 μm , l'évolution de la vitesse initiale suivant le diamètre moyen est voisine pour presque tous les calcaires (figure 5.2.5.c). Cela suggère une variation de

la vitesse initiale de sulfatation en fonction du diamètre selon une loi du type $r_0 = R_0/d_p^{1/2}$ où R_0 serait une vitesse initiale de référence et d_p le diamètre moyen des particules de calcaires,

- Les résultats pour la tranche 0-315 μm sont moins probants. Cette tranche comporte cependant une distribution bimodale due à la présence de fines qui influent fortement sur le calcul du diamètre selon la façon dont on le définit.



Figures 5.2.5 : Variation de r_0 en fonction du diamètre moyen des particules de calcaire.

Les faibles valeurs de a correspondent aux calcaires possédant les taux finals de sulfatation les plus élevés (E, L, X, X, Y, O, C4, XX). Ces calcaires possèdent également en général de fortes valeurs de r_0 et de faibles valeurs de b . Ceci est logique puisque, plus r_0 est élevé, plus la réactivité initiale du calcaire est rapide, et plus a et b sont faibles, plus la décroissance de la vitesse de réaction est faible.

Ces résultats expérimentaux peuvent être rapprochés des modèles de sulfatation décrits au chapitre III ; modèles de pores et modèles granulaires. Les deux types de modèle sont compatibles avec les résultats expérimentaux ; dans le premier cas, il faut supposer que les meilleurs calcaires sont ceux qui possèdent des diamètres de pore optimaux, c'est à dire des pores assez petits pour que la particule de chaux ait une surface réactive importante et assez grands pour éviter un bouchage prématuré des entrées de pores. Dans le cas des modèles granulaires, les meilleurs calcaires sont ceux qui possèdent des diamètres de grains faisant le meilleur compromis entre une vitesses de réaction élevée et un empêchement du blocage prématuré de la diffusion des gaz au sein de la particule par création d'une couche de CaSO_4 . Ces deux types de modèles théoriques semblent cependant assez éloignés de la réalité, et la porosité des particules de calcaire et de chaux est plutôt le fait de fissures comme l'a observé Kirchgessner [36] et comme l'a montré une étude récente de l'ISSeP réalisée sur plusieurs échantillons de calcaires, chaux et sulfates de calcium [37]. Les modèles de pores et les modèles granulaires décrivent donc la texture des particules de chaux de façon très idéalisée. Il faut de ce fait utiliser les résultats obtenus en porosimétrie à mercure avec prudence, puisque dans ce cas, on suppose que la porosité des particules est contenue dans des pores cylindriques

V.2.4. - Etablissement des constantes générales α et γ

D'après Chang et Thodos [41], α et γ seraient deux constantes universelles concernant tous les calcaires qui permettraient de déterminer le paramètre a connaissant le taux maximal de sulfatation, X_{∞} , et de déterminer le paramètre b connaissant X_{∞} et n .

La détermination de α peut s'effectuer à partir de l'équation V.15. Chang et Thodos à partir des données de l'ANL [19], concernant des calcaires de 920 μm de diamètre moyen, sulfatés en thermobalance ($C_{\text{SO}_4} = 3000$ ppm), obtiennent une valeur de 1,34 pour α .

Les résultats des tests effectués à 850°C concernant nos calcaires des tranches granulométriques 0-315 μm , 315-600 μm et 600-1000 μm sont présentés en figure 5.2.6. et en tableau 5.2.3. On obtient respectivement comme valeur moyenne de α , pour les tranches granulométriques 0-315, 315-600 et 600-100, 7,66, 4,93, et 3,88. Sur la figure 5.2.6., ces différentes valeurs moyennes ont été représentées ainsi que les écarts types s'y rapportant. Le tableau 5.2.3. résume les différentes caractéristiques statistiques calculées. En particulier, un test de Student a été appliqué pour estimer la probabilité qu'avaient les différents échantillons (α) d'appartenir à des populations

sous-jacentes ayant la même moyenne. On peut constater que ces probabilités sont extrêmement faibles :

- 0,00177 % pour les sous-populations 0-315 μm et 315-600 μm
- 0,44 % pour les sous-populations 315-600 μm et 600-1000 μm .

Il est donc quasi certain que α dépende du diamètre moyen du calcaire, ce qui est représenté en figure 5.2.9.

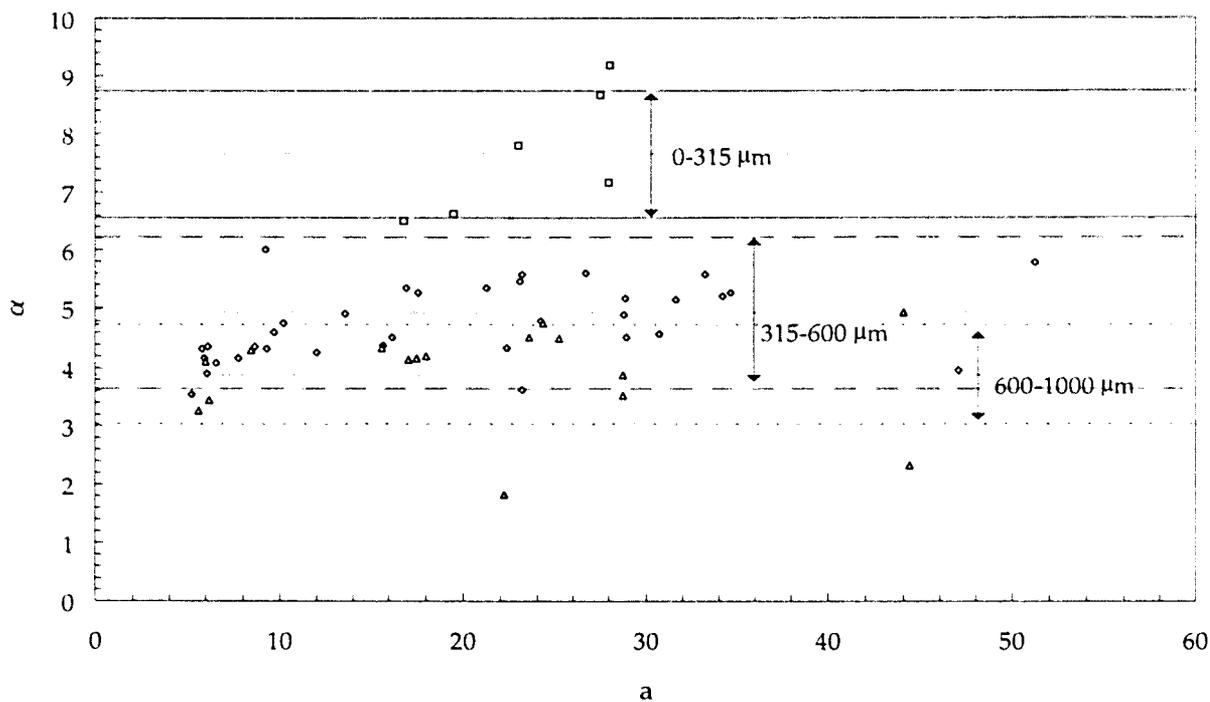


Figure 5.2.6. Valeur moyenne de α pour les différentes tranches granulométriques.

Tranche granulom. (μm)	0-315	315-600	600-1000
Population	6	36	16
Moyenne	7,66	4,93	3,88
Médiane	7,48	4,68	4,14
Valeur minimale	6,51	3,53	1,82
Valeur maximale	9,18	11,51	4,93
Ecart type	1,09	1,29	0,85
Moyenne - Ecart Type	6,56	3,64	3,03
Moyenne + Ecart Type	8,75	6,22	4,72
Probabilité que les deux échantillons proviennent de deux populations sous-jacentes ayant la même moyenne (test de Student)	0,0000177		
		0,00444	

Tableau 5.2.3. Caractéristiques statistiques concernant le calcul de α .

Etant données les techniques différentes mises en oeuvre, on peut estimer nos résultats relativement proches de ceux de Chang et Thodos. Connaissant le diamètre moyen des particules de calcaire ainsi que leur taux maximal de sulfatation, il est donc possible d'estimer le paramètre cinétique a .

Le paramètre α semble par contre indépendant de la température comme le suggèrent les figures 5.2.7. et 5.2.8. ainsi que les tableaux 5.2.4. et 5.2.5. établis respectivement pour les tranches granulométriques 315-600 μm et 600-1000 μm des calcaires tchèques. La probabilité pour que α soit indépendant de la température entre 820°C et 875°C est en effet de plus de 60% (tableau 5.2.4.) pour la tranche granulométrique 315-600 μm . De même, pour la tranche granulométrique 600-1000 μm , cette probabilité est d'un peu moins de 70% entre 850°C et 875°C (tableau 5.2.5.). Sur la base de nos résultats, on ne peut donc pas rejeter l'hypothèse que α ne dépend pas de la température.

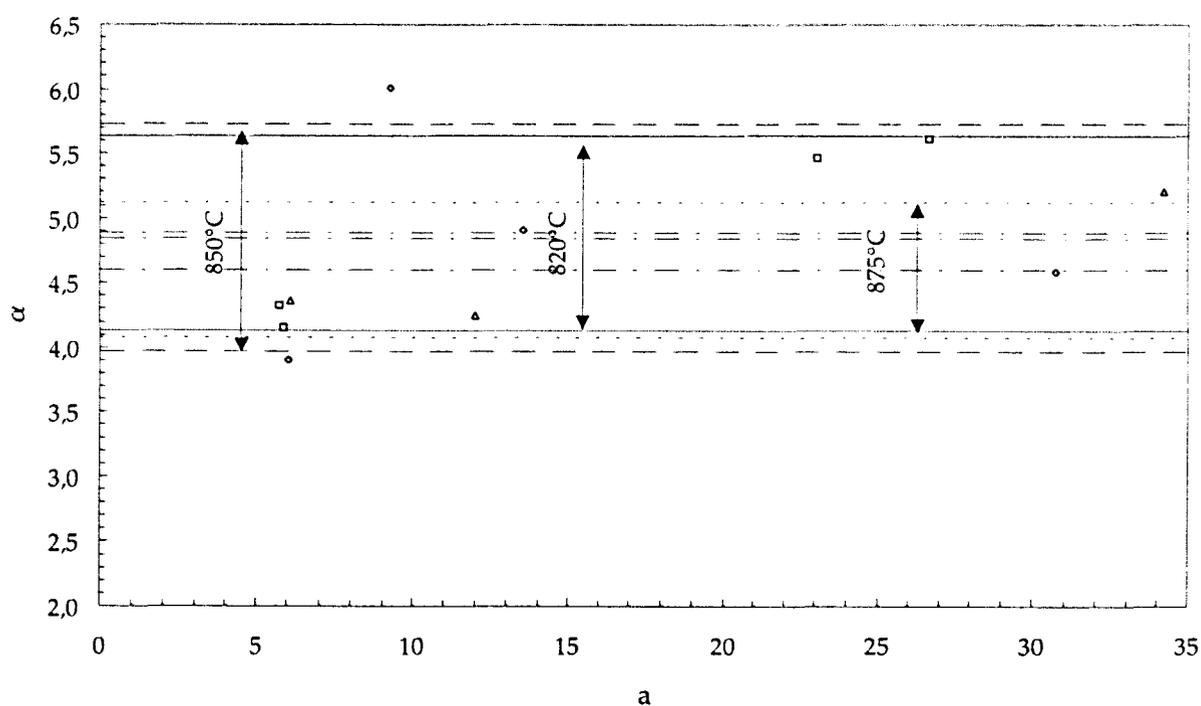


Figure 5.2.7. Valeur moyenne de α en fonction de la température (tranche granulométrique 315-600 μm)

γ peut être déterminé à partir de l'équation V.16 en traçant $\text{Ln } b = f(\text{Ln } n X_{\infty})$ (voir figure 5.2.10.). On obtient une droite de pente -1, et une valeur de γ de 13,44, valeur proche de celle trouvée par Chang et Thodos ($\gamma = 14$ [41]). En substituant les équations V.15 et V.16 dans V.11, on peut finalement réécrire l'équation cinétique en fonction de α , β et ξ .

$$r = r_0 e^{-\alpha \xi} e^{-\beta \xi^n} \tag{V.17}$$

$$\beta = \frac{\gamma}{n} \tag{V.18}$$

Température (°C)	820	850	875
Population	4	4	3
Moyenne	4,89	4,85	4,60
Médiane	4,89	4,74	4,35
Valeur minimale	4,15	3,90	4,25
Valeur maximale	5,61	6,00	5,20
Ecart type	0,75	0,88	0,52
Moyenne - Ecart Type	4,13	3,97	4,08
Moyenne + Ecart Type	5,64	5,72	5,12
Probabilité que les deux échantillons proviennent de deux populations sous-jacentes ayant la même moyenne (test de Student)	0,947		0,690
	← 0,603 →		

Tableau 5.2.4. Caractéristiques statistiques concernant le calcul de α en fonction de la température (tranche granulométrique 315-600 μm).

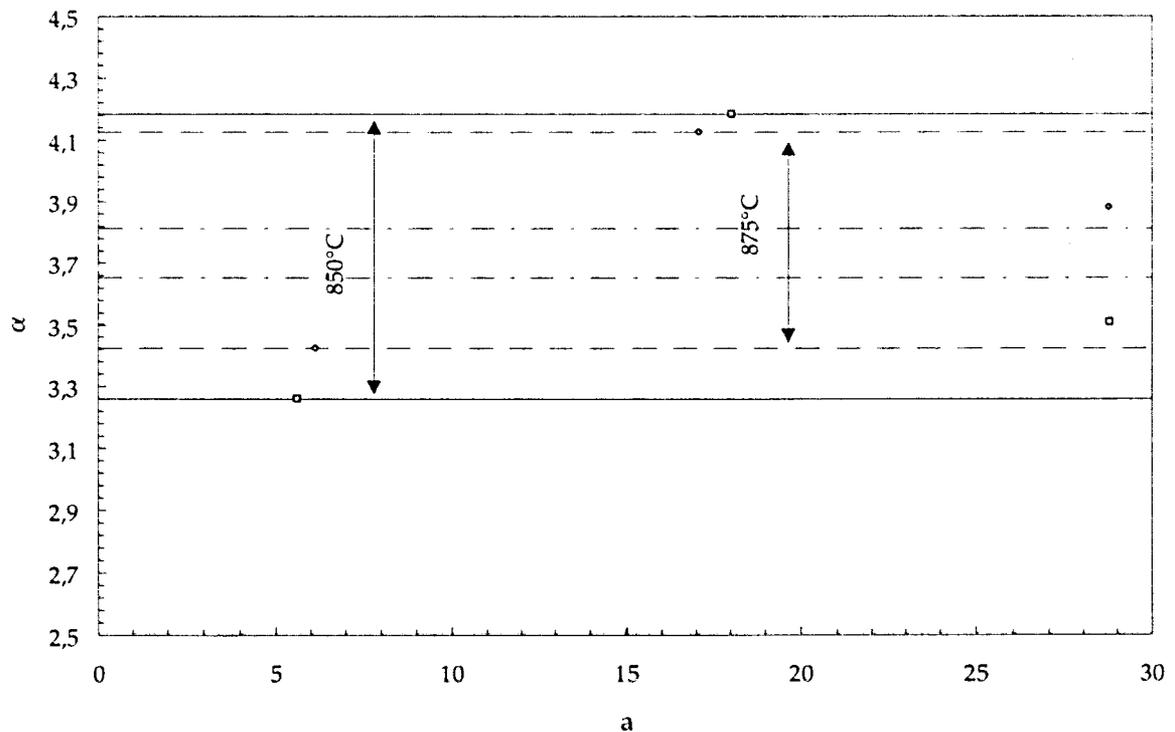


Figure 5.2.8. Valeur moyenne de α en fonction de la température (tranche granulométrique 600-1000 μm).

Température (°C)	850	875
Population	3	3
Moyenne	3,65	3,81
Médiane	3,51	3,88
Valeur minimale	3,26	3,43
Valeur maximale	4,18	4,13
Ecart type	0,48	0,35
Moyenne - Ecart Type	3,17	3,46
Moyenne + Ecart Type	4,13	4,17
Probabilité que les deux échantillons proviennent de deux populations sous-jacentes ayant la même moyenne (test de Student)	0,666	

Tableau 5.2.5. Caractéristiques statistiques concernant le calcul de α en fonction de la température (tranche granulométrique 600-1000 μm)

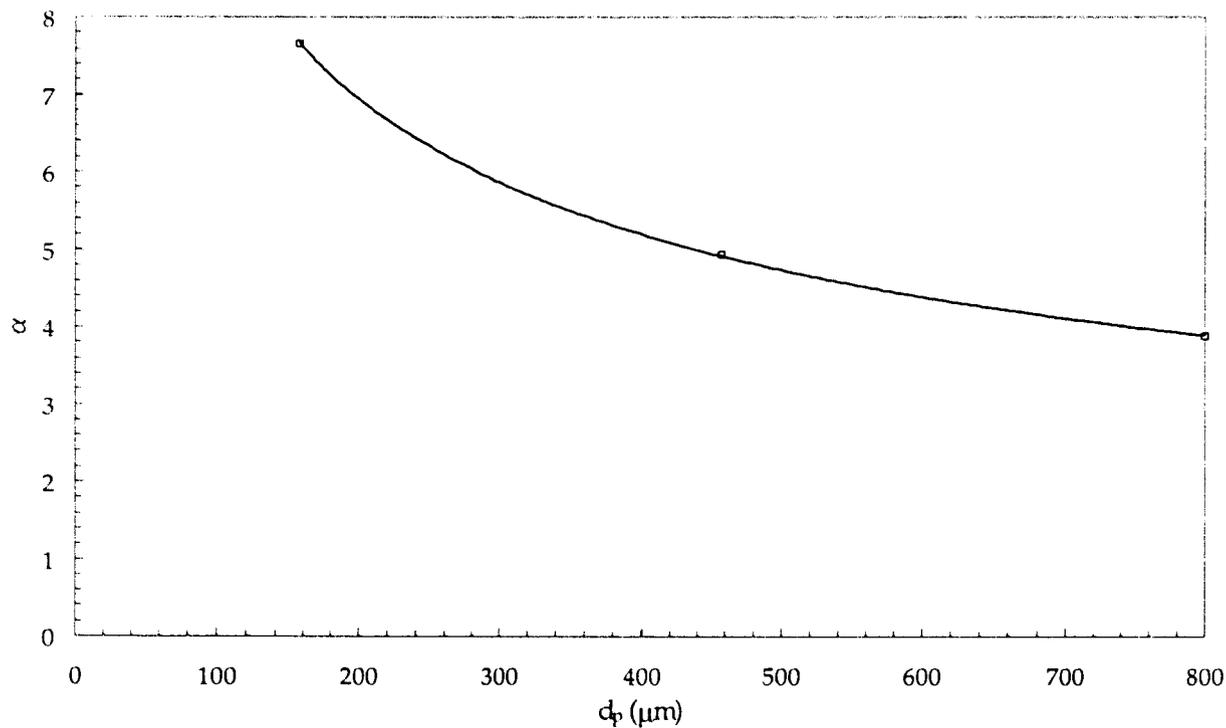


Figure 5.2.9. Valeur de α en fonction du diamètre médian de la tranche granulométrique.

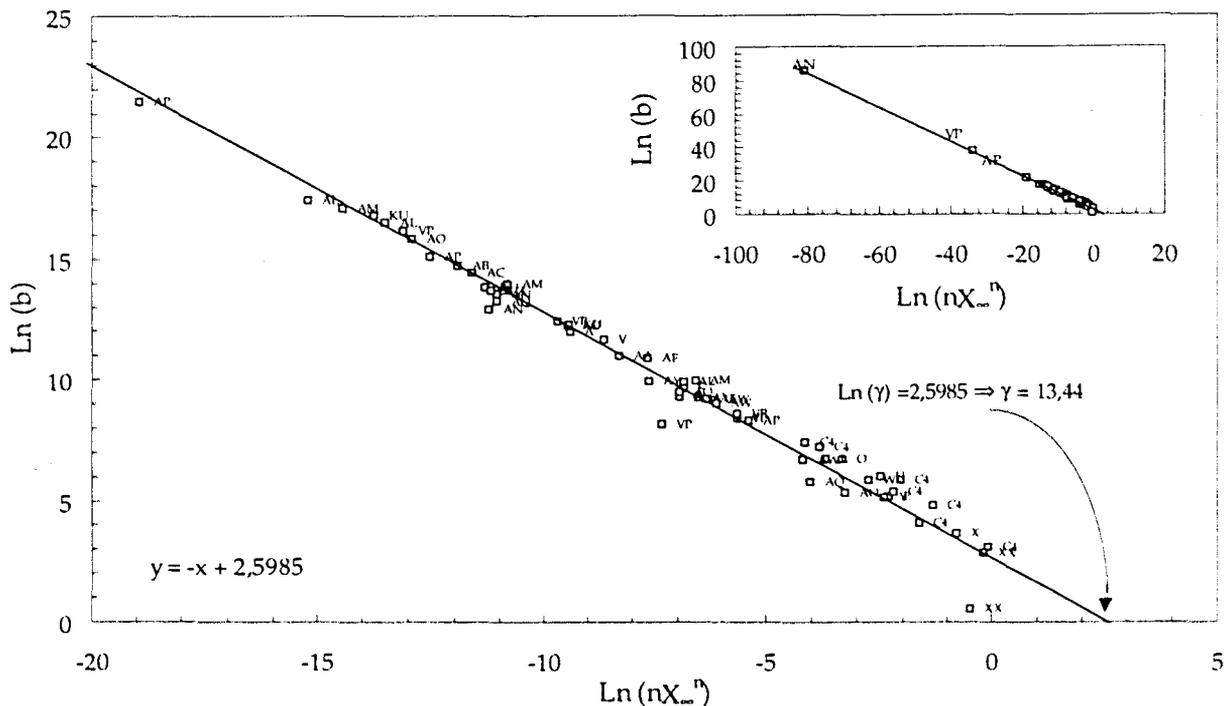


Figure 5.2.10. Calcul de γ

V.2.5. - Etablissement de n

La connaissance de r_0 et de X_{∞} permet, d'estimer l'évolution de la vitesse de sulfatation sur la première moitié du domaine de sulfatation. Ceci demande cependant que le diamètre moyen des particules de calcaire soit également connu, puisque le paramètre α en dépend, ce qui n'a pas été mis en évidence par Chang et Thodos.

L'estimation de la vitesse de réaction sur la deuxième moitié du domaine de sulfatation nécessite la connaissance du paramètre β , ce qui demande que n soit connu. Chang et Thodos supputent que n peut être estimé à partir du taux de calcite dans le calcaire ce que nous n'avons pu nous-mêmes mettre en évidence (figure 5.2.11.).

La seule corrélation que nous puissions éventuellement établir est que n dépendrait du diamètre moyen des pores des chaux calcinées d_p en lit fluidisé mais il convient de rester très prudent devant le peu de chaux analysées (voir tableaux 4.4.1. et 5.2.1. pour les données). Cette relation supposée entre n et d_p est représentée en figure 5.2.12. et montrerait qu'il existe un diamètre de pore optimal proche de $0,055 \mu m$ pour le paramètre n . On peut supposer qu'en deçà de ce

diamètre, les pores se bouchent très rapidement obligeant le(s) gaz réactant(s) à diffuser à travers le bouchon de CaSO_4 qui se forme à l'entrée des pores et qu'au-delà de ce diamètre les surfaces réactives diminuant, la couche de CaSO_4 qui recouvre les parois des pores enfle beaucoup plus vite limitant, de ce fait, la vitesse de diffusion des gaz à travers la couche solide. Notons, que nous supposons ici que n ne dépend pas de la tranche granulométrique, puisque les diamètres moyens des pores des chaux ont été mesurés sur la tranche 600-1000 μm . Nous ne retenons cette corrélation approximative que faute d'en avoir trouvée de meilleure, et en ayant à l'esprit que n est un paramètre mineur de l'équation cinétique.

D'autre part, connaissant le taux maximal de sulfatation, X_{∞} , il est possible, à partir de la figure 5.1.8. d'estimer le diamètre des pores de la chaux et, de là, de déterminer le paramètre n (figure 5.2.12.). Devant le peu de mesures réalisées (6 chaux récupérées), rappelons cependant qu'il convient de rester très prudent et qu'il serait nécessaire d'effectuer de nouvelles mesures pour valider ou invalider cette corrélation. Néanmoins, nos mesures ont permis d'invalider la corrélation trouvée par Chang et Thodos qui reliait le paramètre n au taux de calcite du calcaire selon une expression relativement compliquée.

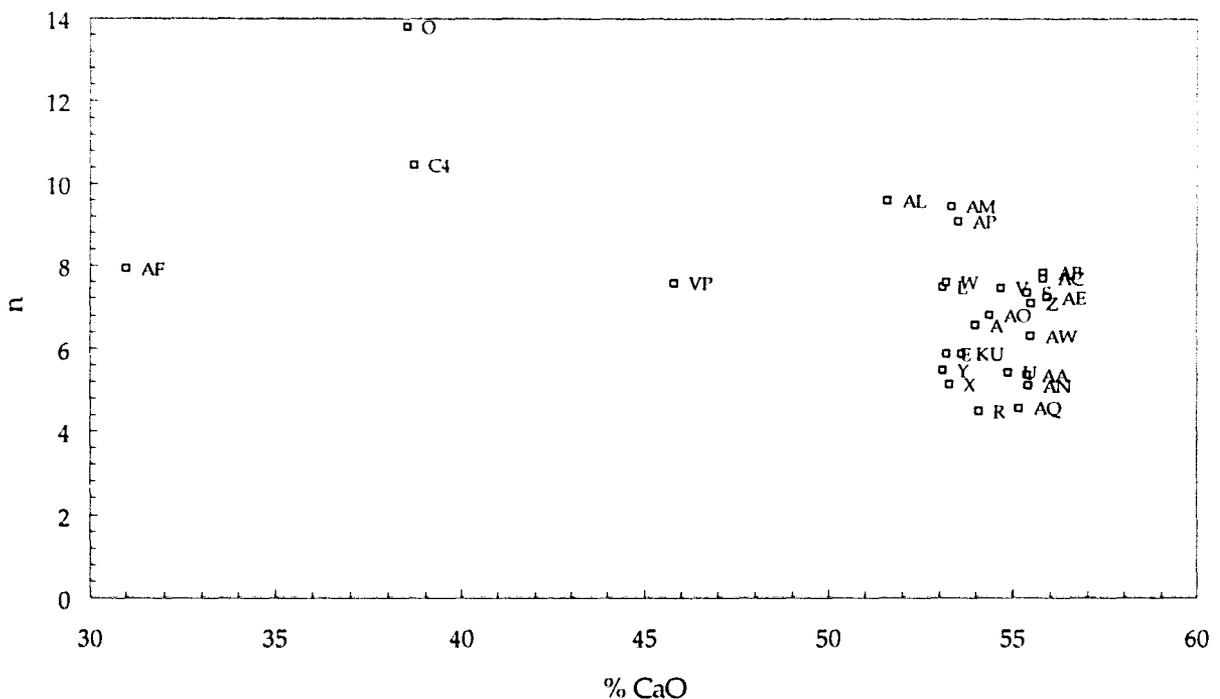


Figure 5.2.11. n en fonction du taux de CaO dans le calcaire pour la tranche 315-600 μm et à 850°C.

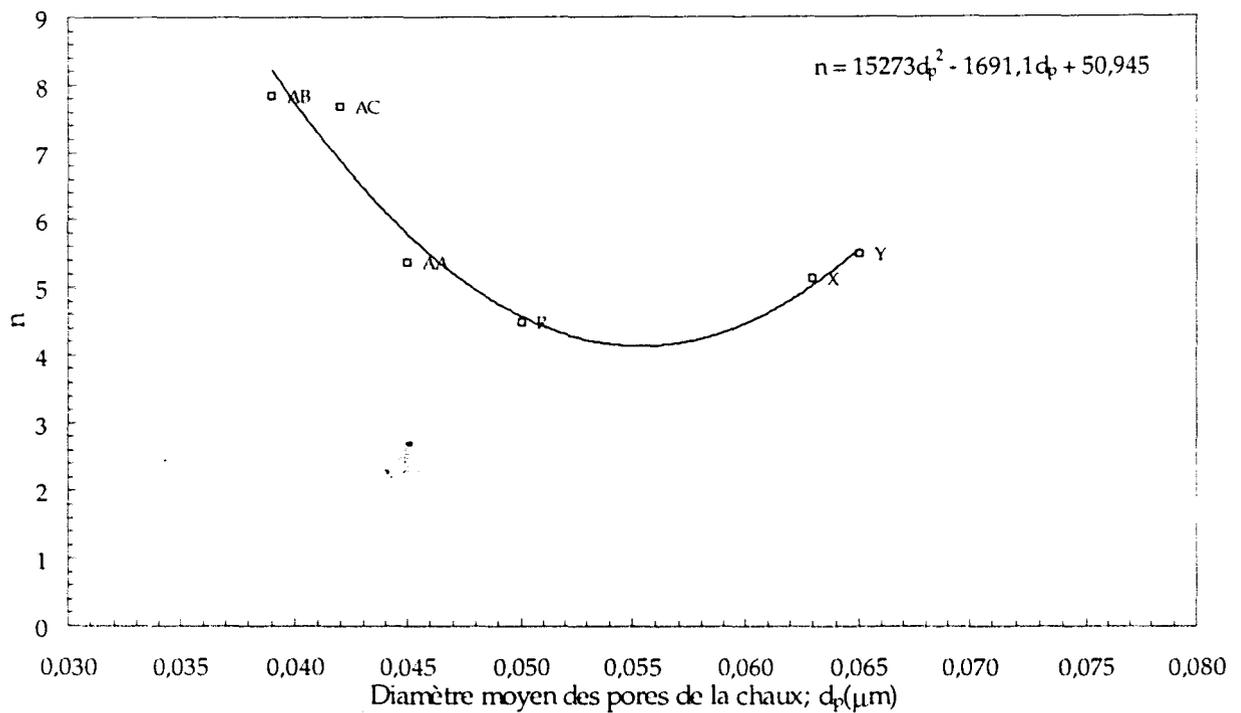


Figure 5.2.12. Calcul de n en fonction du diamètre moyen des pores de la chaux.

V.2.6. - Etablissement de r_0

La dernière variable à déterminer est r_0 , puisque nous avons montré que l'on pouvait estimer le taux maximal de sulfatation à partir de la porosité initiale du calcaire (figure 5.1.13.). Chang et Thodos estiment ce paramètre d'une façon assez compliquée à partir du taux de sulfatation maximal, du taux de CaCO_3 , d'un diamètre de pore critique et de la surface spécifique du calcaire calciné. Cette estimation est à notre avis discutable. Pour notre part, nous avons estimé la vitesse de sulfatation à partir des caractéristiques texturales des calcaires bruts, à savoir : volume des pores inférieurs à $6 \mu\text{m}$ (V_p), et surface B.E.T. ($S_{B.E.T.}$). Une régression multilinéaire nous a permis de déterminer les coefficients optimaux à associer à V_p et $S_{B.E.T.}$ (respectivement 1,02 et 0,076). Cette estimation de r_0 a été établie pour les calcaires français de la tranche granulométrique $315-600 \mu\text{m}$ à 850°C . La relation permettant d'évaluer la vitesse initiale des calcaires cités ci-dessus dans les conditions évoquées s'écrit alors :

$$r_0 = (1,02 V_p + 0,076 S_{B.E.T.})^{0,522} \quad \text{avec} \quad V_p \text{ en cm}^3/\text{g} \quad (V.18)$$

$$S_{B.E.T.} \text{ en m}^2/\text{g}$$

Une comparaison des valeurs de r_0 expérimentales et calculées à partir de l'équation V.18 est effectuée en figure 5.2.13. On peut constater que la plupart des valeurs calculées s'écartent de moins de 10 % des valeurs expérimentales.

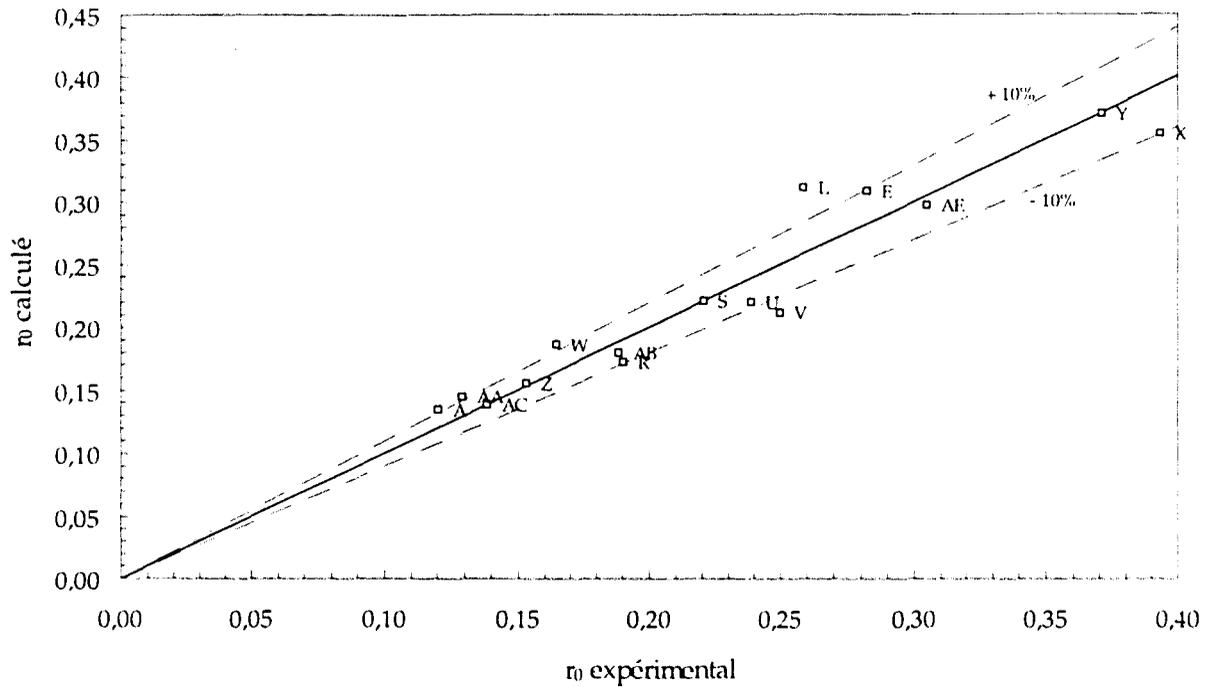


Figure 5.2.13. Diagramme de parité de r_0 (tranche granulométrique [315-600 μm]; $T = 850^\circ\text{C}$).

La vitesse initiale de sulfatation dépend cependant de la température. Cela est illustré sur la figure 5.2.14. avec les données concernant les calcaires tchèques. Pour les tranches granulométriques 600-1000 μm , la vitesse initiale de sulfatation augmente légèrement entre 820°C et 875°C ce qui est également vrai pour la tranche 315-600 μm du calcaire KU. Par contre, pour les calcaires C4 et VP de la même tranche, on observe une température située entre 820°C et 875°C pour laquelle la vitesse initiale de sulfatation est maximale. Cette température est d'environ 840°C pour le calcaire C4 et de 860°C pour le calcaire VP. La présence d'un tel maximum peut être attribué une concurrence entre deux phénomènes (voir § V.1.8.).

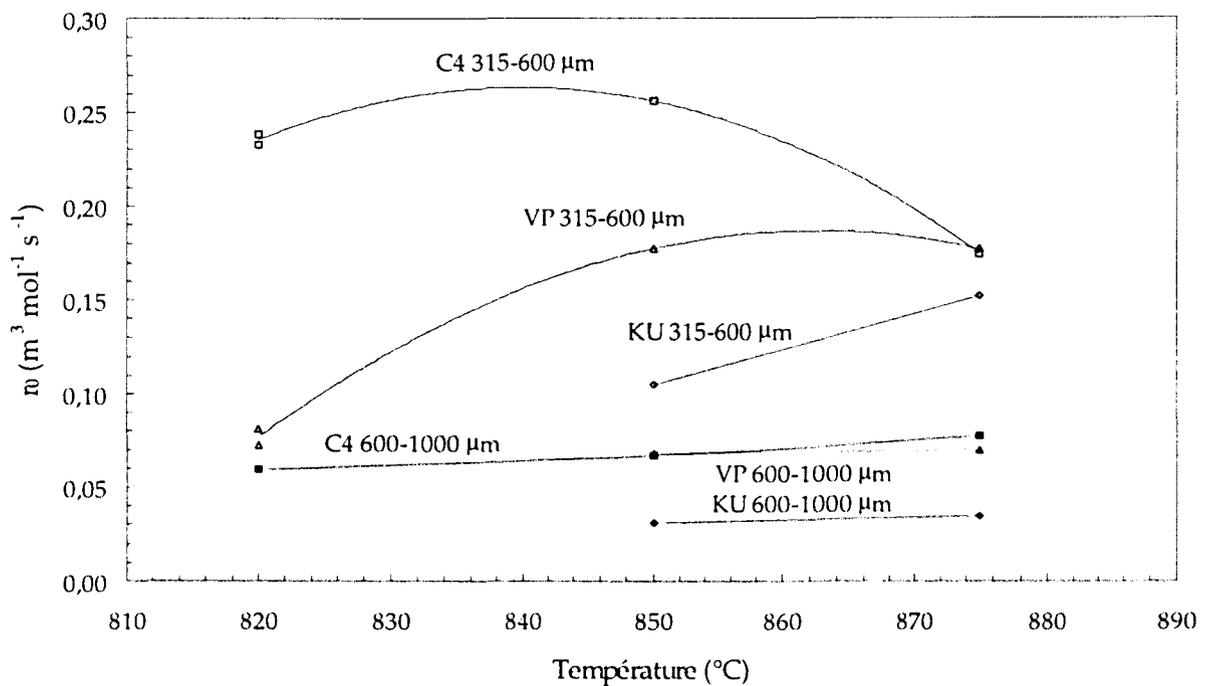


Figure 5.2.14. Vitesse initiale de sulfatation en fonction de la température (calcaires tchèques).

V.2.7. - Evaluation des paramètres de l'équation de Chang - Thodos

Dans les paragraphes précédents, un certain nombre de corrélations ont été proposées afin de permettre d'évaluer une vitesse de sulfatation à partir des caractéristiques texturales initiales des calcaires. Les corrélations proposées étant parfois pauvres, ce paragraphe a pour objectif d'estimer la valeur des prédictions ainsi calculées (établies pour les calcaires en excluant les dolomies qui développent un réseau poreux différent).

En partant des caractéristiques texturales de plusieurs calcaires, nous allons donc redéterminer les paramètres cinétiques de l'équation V.11 et comparer le résultat obtenu avec les données expérimentales. Cette détermination concerne la tranche granulométrique 315-600 μm. La première variable à évaluer est le taux maximal de sulfatation, X_{∞} , qui peut être estimée à partir de la figure 5.1.13. ou de l'équation V.19.

$$X_{\infty} = 0,13 \sqrt{\varepsilon_0} \quad (V.19)$$

où ε_0 est la porosité initiale du calcaire mesurée sur la tranche granulométrique 315-600 μm en ne prenant en compte que les pores de diamètre inférieur à 6 μm.

Connaissant X_{∞} , le paramètre a est directement accessible grâce à l'équation V.15, en prenant la valeur de 4,93 pour α (tableau 5.2.3.).

$$a = \frac{4,93}{X_{\infty}} \quad (V.20)$$

Le paramètre n dépend du diamètre moyen des pores de la chaux, d_p , (figure 5.2.12.) issue de la décarbonatation du calcaire en lit fluidisé selon l'équation V.21.

$$n = 15273 d_p^2 - 1691 d_p + 51 \quad (V.21)$$

Cette corrélation est cependant peu sûre et demanderait de nouvelles mesures pour être (in)validée.

Le diamètre, d_p , nécessaire au calcul de n , peut être évalué à partir du taux maximal de sulfatation de la tranche granulométrique 600-1000 μm à partir de la figure 5.1.8. ou de l'équation V.22

$$X_{\infty}^{600-1000} = 16,149 d_p - 0,5852 \quad (V.22)$$

Le taux maximal de sulfatation, $X_{\infty}^{600-1000}$ est évalué à partir de la relation V.23 (voir figure 5.2.15.).

$$X_{\infty}^{600-1000} = 0,825 X_{\infty} \quad (V.23)$$

où X_{∞} est obtenu à partir de la relation V.19.

Connaissant le paramètre n , b est facilement évalué grâce à l'équation V.16 en prenant $\gamma = 13,44$ (figure 5.2.10.)

$$b = \frac{13,44}{n X_{\infty}^n} \quad (V.24)$$

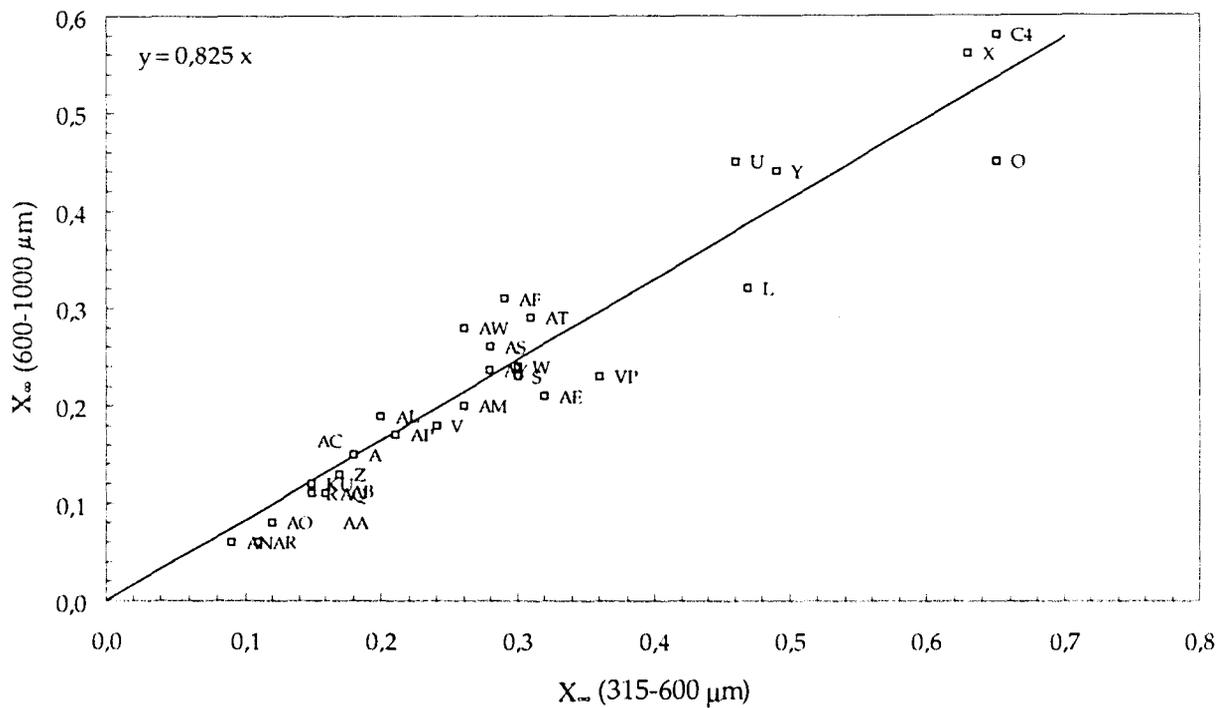


Figure 5.2.15. Relation entre le taux maximal de sulfatation des tranches granulométriques [315-600] et [600-1000]

Le dernier paramètre r_p est calculé à partir de l'équation V.18 (les valeurs de V_p et $S_{B.E.T.}$ étant données dans le tableau 4.2.4.).

Pour les calcaires riches en calcite sans caractère dolomitique, nous nous proposons donc d'estimer la cinétique de sulfatation à partir de la méthode décrite ci-dessus, connaissant simplement le volume poreux et la surface B.E.T. initiale des calcaires.

Cette méthode est très grossière, s'appuie sur des corrélations peu fiables qui demandent à être confirmées, ne prend pas en compte de distribution de taille des pores mais n'a pour but que de vérifier s'il est (im)possible de prédire la qualité en désulfuration d'un calcaire à partir d'une analyse porosimétrique et de surface B.E.T.

Les paramètres r_p , a , b , n recalculés pour plusieurs calcaires selon la méthode décrite ci-dessus sont présentés dans le tableau 5.2.6. et comparés avec les valeurs du tableau 5.2.1. Afin d'apprécier l'exactitude de ces paramètres les courbes $X = f(t)$ ont été tracées à partir des données expérimentales, des paramètres optimisés (tableau 5.2.1.) et des paramètres estimés (tableau 5.2.6.).

Notre réacteur à lit fluidisé est assimilé à un réacteur parfaitement agité. Il est supposé travailler en régime transitoire, c'est à dire, avec un débit constant de gaz (CO₂ : 12 %, O₂ : 6 %, SO₂ : 0,2 %, N₂ : 81,8 %) et une introduction instantanée d'une quantité prépesée de calcaire (« batch »). L'éluatriation est de plus supposée négligeable. A partir des équations II.13 et V.11, on obtient donc :

$$\frac{Q (C_{SO_2}^{entrée\ de\ réacteur} - C_{SO_2})}{N_{CaO,0}} = \frac{dX}{dt} = r_0 C_{SO_2} e^{-a X} e^{-b X^n} \quad (V.25)$$

avec : $C_{SO_2}(t)$: concentration de SO₂ à la sortie du réacteur (mol/m³) à l'instant t

$$N_{CaO,0} = \frac{W_{CaO} X_{CaO}}{M_{CaO}} : \text{quantité de CaO initialement présente dans le réacteur (mol)}$$

A partir de V.25, on obtient :

$$C_{SO_2} = \frac{Q C_{SO_2}^{entrée\ de\ réacteur}}{Q + N_{CaO,0} r_0 e^{-a X} e^{-b X^n}} \quad (V.26)$$

En substituant V.26 dans V.25, on obtient finalement :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{r_0 C_{SO_2}^{entrée\ de\ réacteur} Q}{Q e^{a X} e^{b X^n} + N_{CaO,0} r_0} \quad (V.27)$$

ce qui permet, par intégration numérique, de tracer la courbe $X = f(t)$.

	$\epsilon_p(-)$	$V_p(\text{cm}^3/\text{g})$	$S_{p,ss}(\text{m}^2/\text{g})$	$X(-)$	$r_0(\text{m}^3/\text{mol.s})$		$a(-)$		$b(-)$		$n(-)$	
					estimé	expérimental	estimé	expérimental	estimé	expérimental	estimé	expérimental
X	18,20	0,085	0,652	0,555	0,353	0,393	8,89	6,52	6,23E+01	3,88E+01	5,49	5,13
Y	11,90	0,051	1,262	0,448	0,369	0,371	10,99	9,69	1,05E+02	1,65E+02	4,41	5,49
AW	9,80	0,040	1,055	0,407	0,332	0,129	12,11	15,64	1,43E+02	9,45E+03	4,24	6,30
A	1,70	0,007	0,187	0,169	0,134	0,121	29,09	28,90	7,61E+04	1,60E+05	5,87	6,56
W	3,50	0,013	0,347	0,243	0,185	0,165	20,27	7,78	2,73E+03	3,47E+02	4,88	7,61

Tableau 5.2.6. Estimation des paramètres cinétiques de quelques calcaires.

Les courbes $X = f(t)$ tracées à partir des données expérimentales, des paramètres optimisés et des paramètres estimés sont présentées en figure 5.2.15. On peut constater une excellente

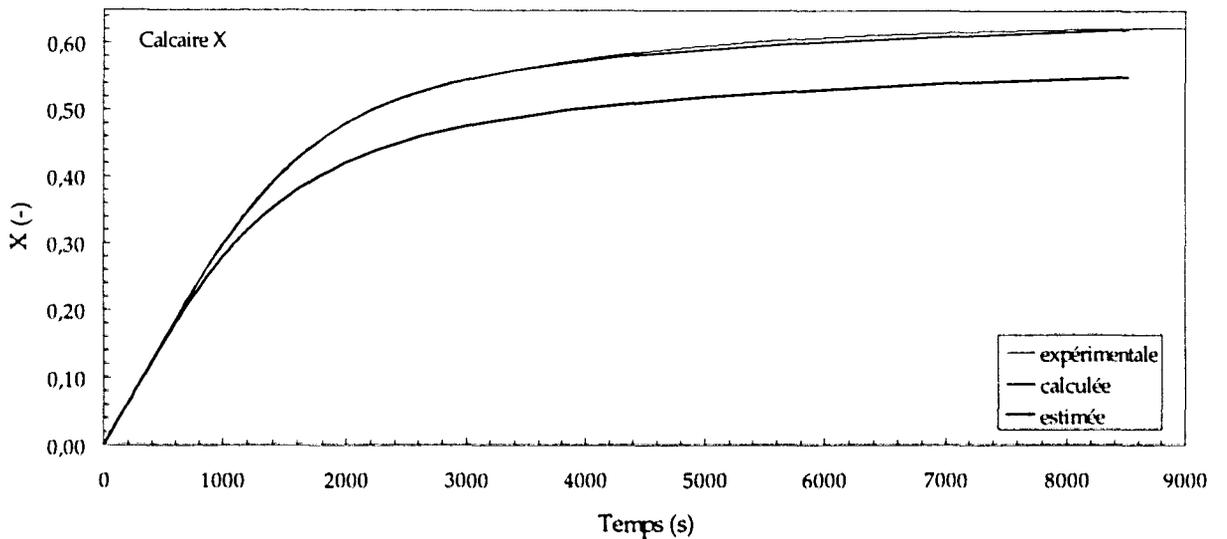
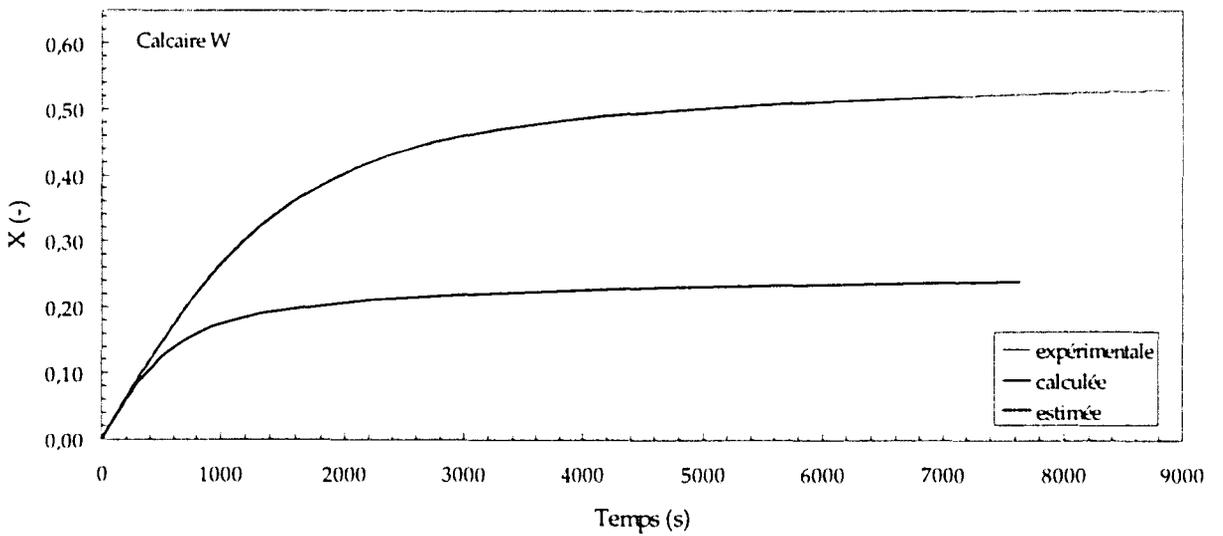
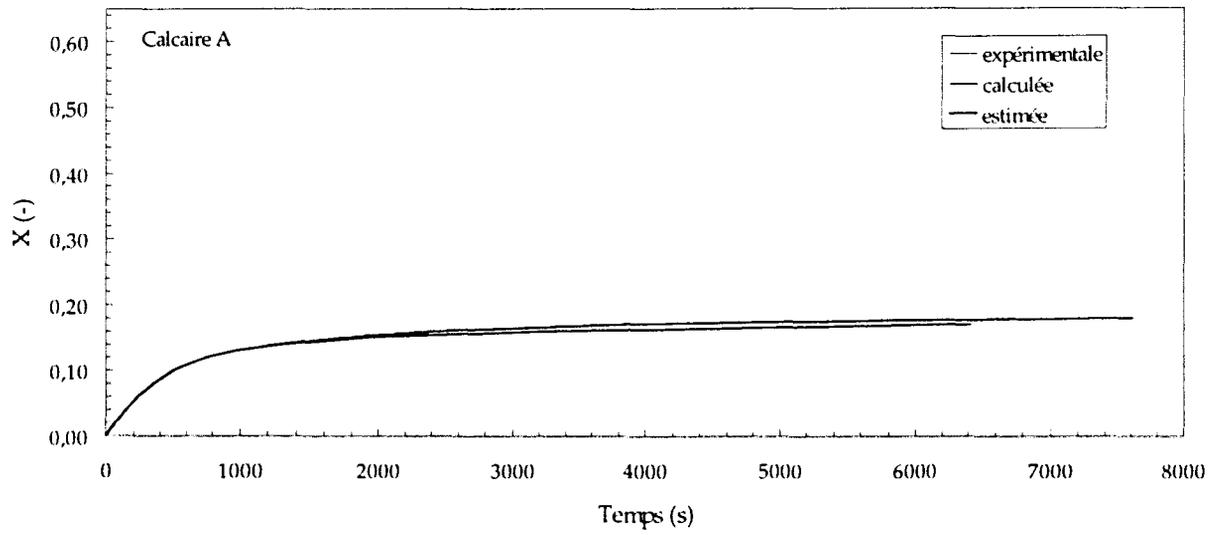
concordance entre la courbe expérimentale et la courbe calculée à partir des paramètres optimisés (obtenus à partir de la courbe v/C_{SO_2}), ce qui montre que notre réacteur à lit fluidisé peut être assimilé à un réacteur parfaitement agité. Par contre, l'emploi des paramètres estimés conduit à des courbes assez peu en accord avec les résultats expérimentaux (sauf pour les calcaires Y et X). L'emploi de ces paramètres permet néanmoins de distinguer le calcaire A qui possède dans tous les cas les performances désulfurantes les plus faibles et les calcaires X et Y qui possèdent les meilleures.

Nous concluons donc ce paragraphe en confirmant que les tests de sulfatation sont indispensables pour évaluer l'efficacité désulfurante d'un calcaire. Certes, des analyses porosimétriques et de surface spécifique (B.E.T.) peuvent permettre d'effectuer un premier tri grossier mais ne révéleront pas les performances réelles des calcaires. Ceci est d'ailleurs en accord avec les conclusions de Yu et Sotirchos [59] (voir § III.4.6.). En outre, les données obtenues en sulfatant les calcaires en lit fluidisé diffèrent significativement de celles obtenues en thermobalance, distributions de taille de pores différentes, surfaces spécifiques différentes, taux maximaux de sulfatation différents... De plus, les quantités de calcaire testées en thermobalance sont typiquement dix fois inférieures à celles utilisées dans les tests en petit lit fluidisé ce qui conduit à l'emploi d'échantillons très peu représentatifs. Nous préconisons donc le test des calcaires en lit fluidisé et l'emploi de l'équation cinétique V.11 qui reflète bien la vitesse de sulfatation sur tout le domaine réactionnel.

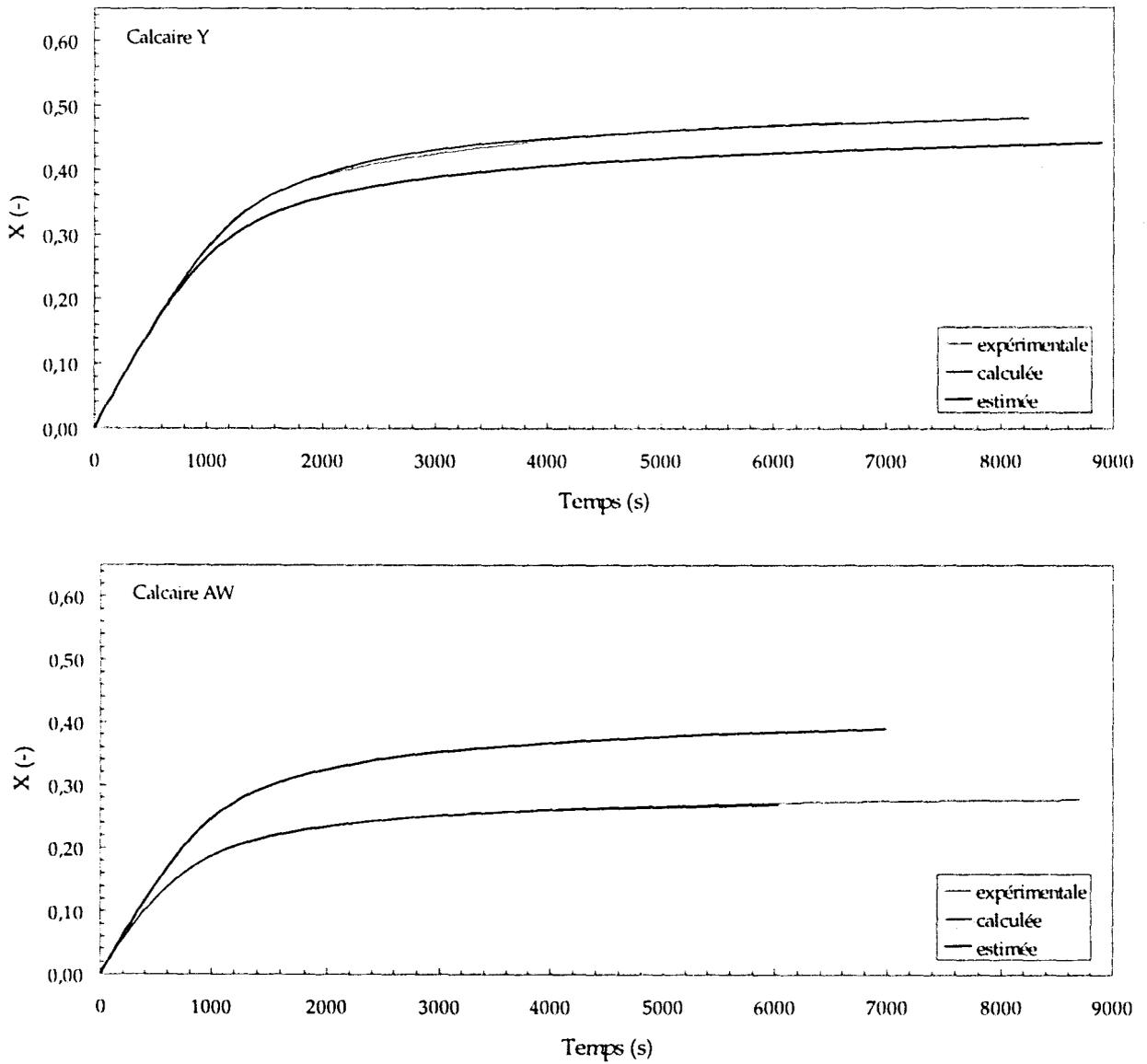
V.3. - POUVOIR DESULFURANT D'UN CALCAIRE

Nous allons, dans ce paragraphe, simuler une alimentation continue du lit fluidisé en calcaire et comparer les taux de rétention respectifs de chaque calcaire pour un rapport Ca/S donné. Les hypothèses de travail seront très simplificatrices (une modélisation plus proche de la réalité est proposée au chapitre VI) ; ainsi, la vitesse de réaction dans le réacteur sera assimilée à la vitesse de sulfatation des particules possédant le taux de sulfatation moyen \bar{X} . Ce taux \bar{X} est donc le taux de sulfatation moyen des particules de calcaire qui se trouvent dans le lit et des particules qui en sont évacuées. Le lit fluidisé est assimilé à un réacteur parfaitement agité (voir § II.1.6.).

Le bilan des flux molaires de soufre dans la phase gaz s'écrit d'après les équations II.12 et V.11



Figures 5.2.15. Taux de sulfatation en fonction du temps(courbes expérimentales, calculées et estimées).



Figures 5.2.15.(suite) Taux de sulfatation en fonction du temps(courbes expérimentales, calculées et estimées).

$$U_0 S_c C_{SO_x}^{entrée\ de\ réacteur} = U S_c C_{SO_x} - N'_{Ca} r_0 e^{-a\bar{x}} e^{-b\bar{x}^n} C_{SO_x} \quad (V.28)$$

où N'_{Ca} est la quantité de calcium présente dans le lit.

On supposera, ici, que $U_0 = U$ (on néglige le volume de CO_2 engendré par la décarbonatation du calcaire).

Le taux de rétention de soufre, R , vaut par définition :

$$R = \frac{\text{Soufre entrant} - \text{Soufre sortant}}{\text{Soufre entrant}} \quad (\text{V.29})$$

$$R = \frac{U_0 S_c C_{SO_2}^{\text{entrée de réacteur}} - U_0 S_c C_{SO_2}}{U_0 S_c C_{SO_2}^{\text{entrée de réacteur}}} \quad (\text{V.30})$$

$$R = \frac{N'_{Ca} r_0 e^{-a \bar{X}} e^{-b \bar{X}^n} C_{SO_2}}{U_0 S_c C_{SO_2}^{\text{entrée de réacteur}}} \quad (\text{V.31})$$

$$\text{et } C_{SO_2} = (1 - R) C_{SO_2}^{\text{entrée de réacteur}} \quad (\text{V.32})$$

$$\text{d'où } R = \left(1 + \frac{U_0 S_c}{N'_{Ca} r_0 e^{-a \bar{X}} e^{-b \bar{X}^n}} \right)^{-1} \quad (\text{V.33})$$

$$\text{et } R = \frac{Ca}{S} \bar{X} \quad (\text{V.34})$$

Les courbes $R = f(Ca/S)$ ont été tracées à l'aide des équations V.33 et V.34 pour les calcaires français, tchèques et pour les calcaires testés sur la maquette de $0,3 \text{ m}^2$. La simulation a été effectuée en prenant les caractéristiques de notre installation expérimentale et en utilisant les conditions habituelles (débit de gaz de 600 NI/h , hauteur de lit de 20 cm , température : 820°C à 875°C).

La quantité de calcium présente dans le lit, N'_{Ca} , a été calculée en supposant que 20% du volume du lit était occupé par le calcaire (estimation identique à celle de l'ANL [19]).

$$N'_{Ca} = V_{lit} \rho_{calc} X_{CaCO_3} \frac{1000}{100} 0,2 \quad (\text{V.35})$$

Avec :

X_{CaCO_3} : taux de $CaCO_3$ dans le calcaire

V_{lit} : volume du lit (m^3)

Les résultats des calculs sont présentés sur la figure 5.3.1. pour les calcaires français de la tranche granulométrique 315-600 μm , figure 5.3.2. pour les calcaires tchèques (à 2 granulométries et 3 températures différentes) et figure 5.3.3. pour les calcaires ayant fait l'objet d'un test sur la maquette chaude de 0,3 m^2 (voir chapitre VI). L'évaluation sur ces derniers calcaires ayant été réalisée pour trois tranches granulométriques différentes : 315-600 μm ; 600-1000 μm et brute (telle que testée sur la maquette chaude).

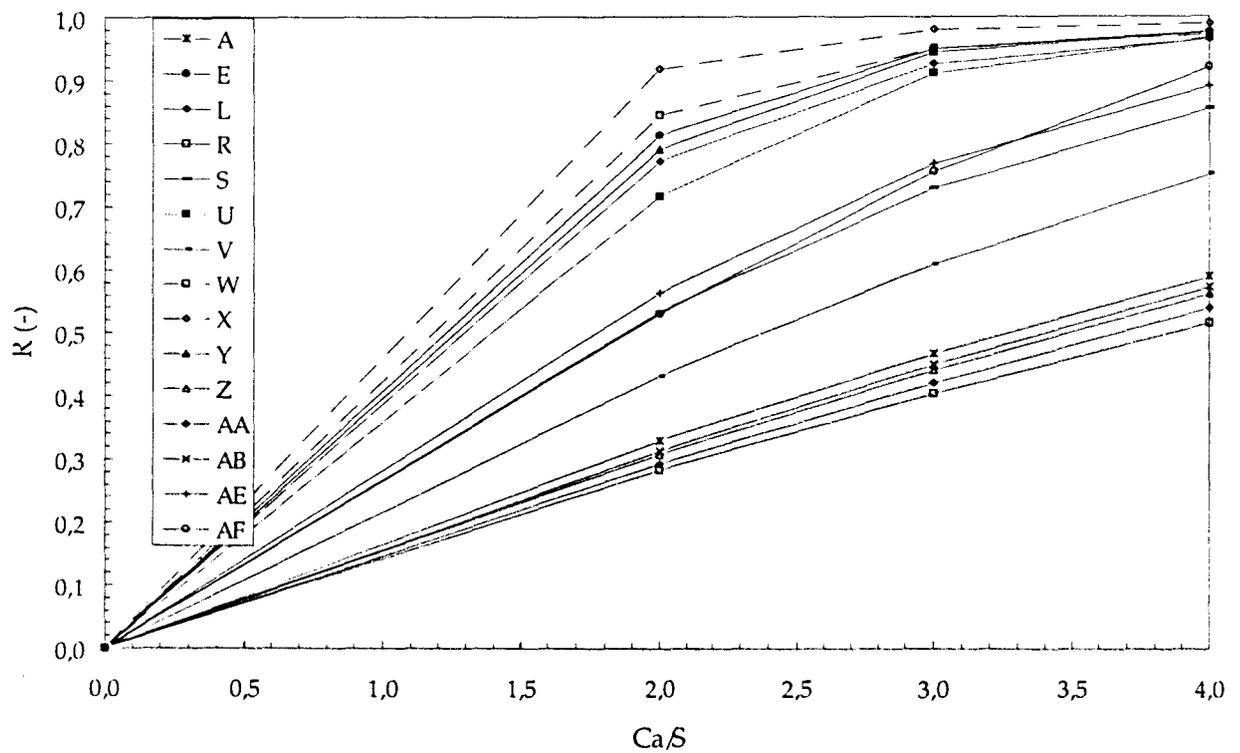
On peut distinguer sur la figure 5.3.1. grossièrement, trois groupes de calcaires :

- un premier groupe de calcaires obtenant de bonnes ou très bonnes performances en désulfuration que l'on peut classer par ordre décroissant X, W, E, Y, L, U ;
- un second groupe obtenant des performances moyennes : AE, AF, S et V ;
- un dernier groupe obtenant des performances médiocres : A, AB, Z, AA et R.

Ce classement suit l'évolution du taux maximal de sulfatation mais, par contre, ne correspond pas aux variations de r_0 (voir tableau 5.2.1). Les meilleurs calcaires seraient donc ceux qui possèdent les plus forts taux maximaux de sulfatation, c'est à dire les plus faibles valeurs de a et b (facteurs traduisant la décroissance plus ou moins rapide de la vitesse de réaction). Par contre, la « vitesse » initiale r_0 et surtout le facteur n ne semblent pas être des facteurs clés.

Concernant les calcaires tchèques, C4 serait plus efficace, toutes granulométries et toutes températures confondues, suivi de VP puis de KU. Pour les trois calcaires, on obtiendrait les meilleurs taux de désulfuration pour un rapport Ca/S donné avec la tranche granulométrique 315-600 μm . C4 serait, d'autre part, plus efficace à 820°C puis son efficacité diminuerait lorsqu'on augmenterait la température. L'efficacité désulfurante des calcaires VP et KU augmenterait avec la température. Ces essais s'accordent bien avec les résultats obtenus sur la maquette chaude de 0,3 m^2 effectués antérieurement dans le cadre d'une étude commerciale ; le calcaire C4 possède en effet un pouvoir désulfurant nettement supérieur au calcaire VP mais son efficacité diminue fortement avec la température (température optimale à 810°C).

Pour les calcaires testés sur la maquette chaude de 0,3 m^2 (figure 5.3.3.), pour chacune des tranches granulométriques, le classement est le suivant XX, AW et AY.



Figures 5.3.1. Estimation du pouvoir désulfurant des calcaires français [315-600] à 850°C
(d'après les conditions opératoires du petit lit fluidisé)

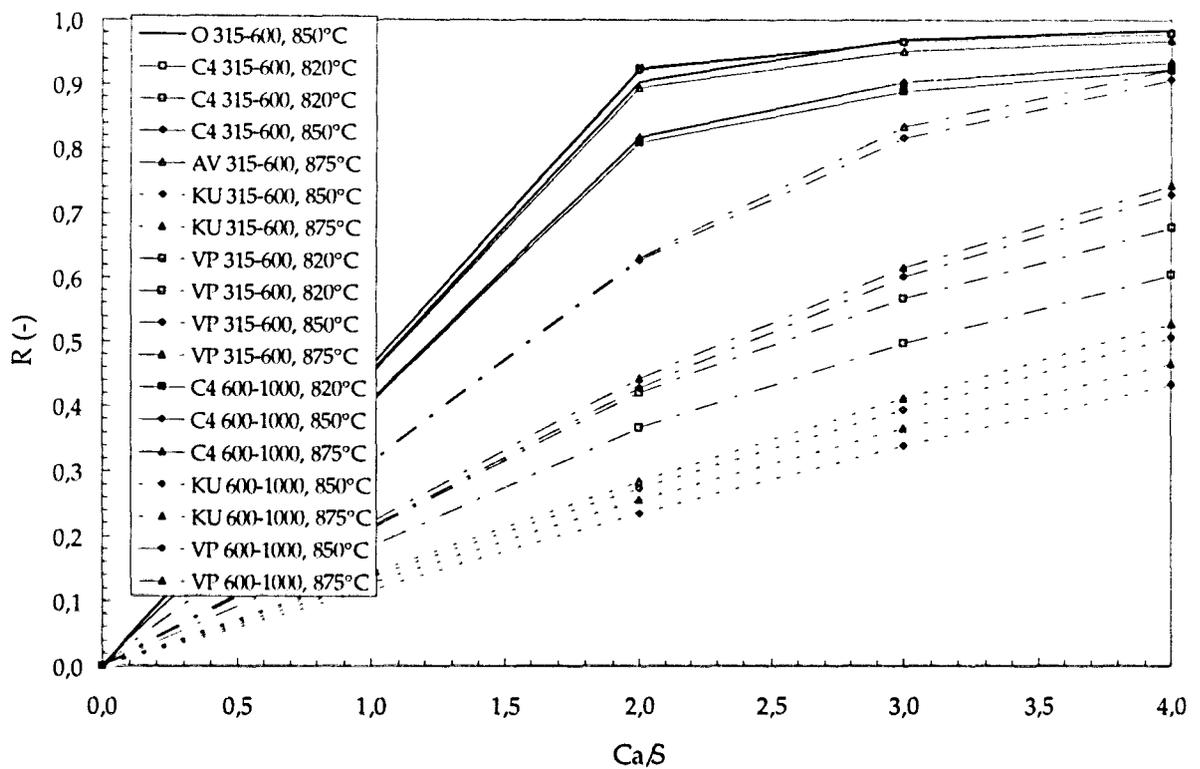


Figure 5.3.2. Estimation du pouvoir désulfurant des calcaires tchèques
(d'après les conditions opératoires du petit lit fluidisé)

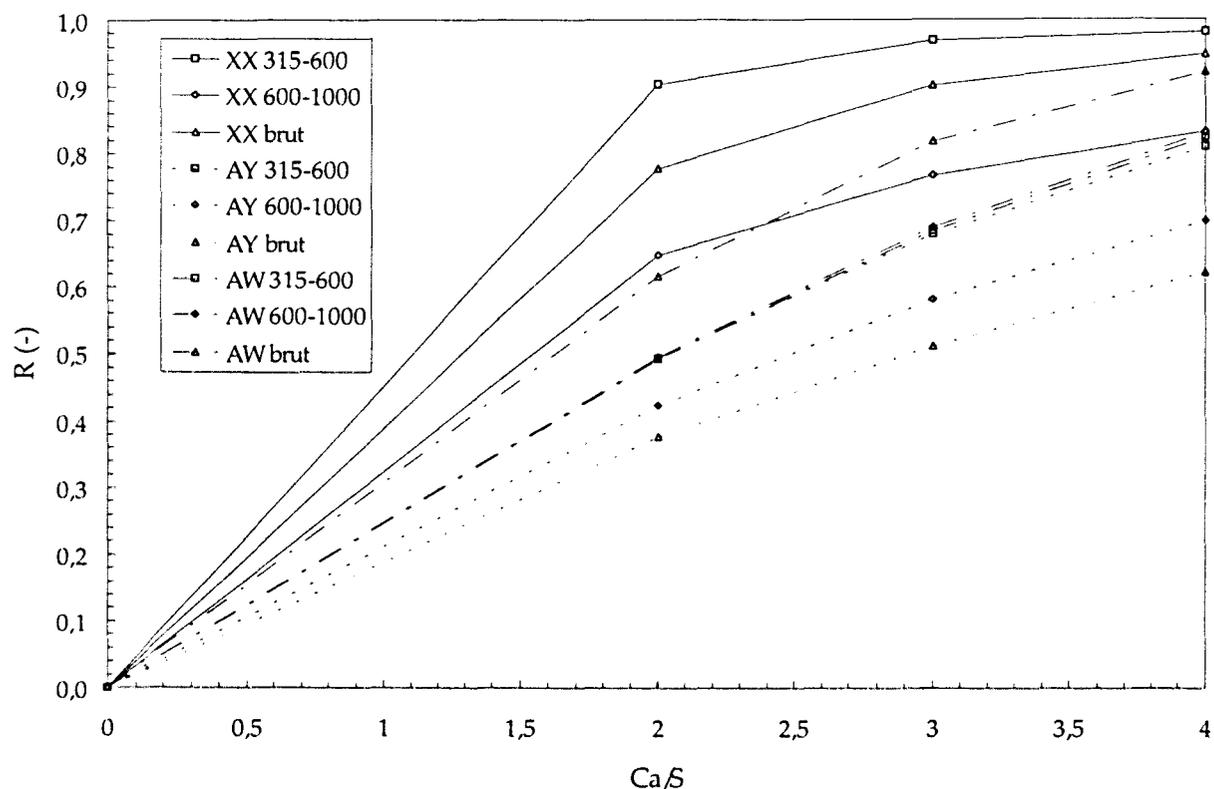


Figure 5.3.3. Estimation du pouvoir désulfurant des calcaires testés sur le pilote 0,3 m²
(d'après les conditions opératoires du petit lit fluidisé)

On peut cependant noter que les performances de AY (315-600 µm) sont nettement supérieures à celles de A (315-600 µm) (figure 5.3.1.), alors que ces deux calcaires proviennent de la même carrière. On peut également noter que le calcaire AW obtient sa meilleure performance en brut alors que XX et AY l'obtiennent sur la tranche granulométrique 315-600 µm.

V.4. - CONCLUSION

Pour conclure ce chapitre, et avant de passer à la validation sur la maquette chaude de 0,3 m², nous rappelons les résultats principaux. Le taux maximal de sulfatation du calcaire dépend fortement de sa granulométrie, plus le diamètre moyen des particules est faible, plus le taux de sulfatation est important. Ce taux dépend également de la porosité initiale du calcaire qui est souvent liée à l'âge géologique de ce dernier. Le diamètre moyen des pores, la surface spécifique ou la composition chimique des calcaires ne constituent pas des données permettant de prédire le taux maximal de sulfatation. Ce taux dépend également de la température et chaque calcaire possède une température optimale de sulfatation située entre 800°C et 900°C. Enfin, le taux

maximal de sulfatation peut être corrélé avec les diamètres de pores des chaux (obtenues en lit fluidisé).

La vitesse de sulfatation en lit fluidisé peut être parfaitement représentée sur tout le domaine réactionnel par l'équation de Chang et Thodos (équation V.11). Cependant, il n'est possible de prédire avec précision ni la vitesse de sulfatation initiale, ni son évolution au cours de la sulfatation à partir des caractéristiques texturales ou chimiques des calcaires comme l'affirment Chang et Thodos [41].

L'expérimentation sur un banc d'essai reste donc indispensable. En assimilant notre réacteur à lit fluidisé à un réacteur parfaitement agité et en utilisant l'équation cinétique proposée par Chang et Thodos, on peut établir un classement des calcaires en fonction de leur capacité désulfurante qui dépend de la tranche granulométrique et de la température. Ce classement est en partie validé par des essais antérieurs effectués avec les calcaires tchèques C4 et VP sur la maquette chaude de 0,3 m². De nouveaux tests sur la maquette chaude ont cependant été effectués avec les calcaires AY, XX et AW afin de confirmer ces résultats. Ces résultats sont présentés au chapitre VI. Notre installation expérimentale apparaît donc bien adaptée aux tests de calcaires bien que les problèmes d'attrition et d'élutriation des particules soient occultés par rapport à une grande installation du fait des faibles vitesses de fluidisation utilisées. Cette façon de tester les calcaires reste cependant supérieure à la thermobalance où ces deux phénomènes sont entièrement ignorés et où les quantités de calcaires testées sont de 10 à 100 fois inférieures.

CHAPITRE VI : CRITERES DE CLASSEMENT DES CALCAIRES EN LIT FLUIDISE

L'objectif principal dans ce chapitre est d'établir des critères permettant de sélectionner les calcaires présentant les meilleures capacités désulfurantes en vue de l'utilisation sur une chaudière à lit fluidisé. Pour ce faire, nous disposons des caractéristiques texturales et chimiques des calcaires (déterminées au chapitre IV), ainsi que de leurs caractéristiques cinétiques (déterminées au chapitre V). Les paramètres cinétiques seront utilisés dans un modèle très simple de réacteur dans lequel la chaudière à lit fluidisé sera assimilée à un réacteur parfaitement agité (notre but est rappelons le de classer les calcaires et non de modéliser le fonctionnement d'une chaudière à lit fluidisé. Des modélisations parfois très compliquées de telles chaudières se trouvent par ailleurs en abondance dans la littérature (voir § VI.3.5) mais dépassent le cadre de cette étude). La méthode proposée s'appuie en particulier sur les résultats de tests réalisés sur le pilote semi-industriel de 0,3 m² du CERCHAR avec plusieurs calcaires différents (dont nous avons déterminés les caractéristiques) et sous deux modes de fonctionnement (lit dense et lit circulant). Les tests réalisés sur le pilote constituent une étape intermédiaire permettant d'estimer la validité générale du modèle proposé. L'étape suivante serait de confronter nos résultats à ceux obtenus sur une chaudière industrielle, ce que nous n'avons pu réaliser au cours de cette étude.

Nous débuterons ce chapitre en présentant le pilote, les matériaux utilisés (combustibles et calcaires), et les résultats obtenus sur ce dernier. Nous développerons ensuite le modèle de réacteur dans lequel nous utiliserons les paramètres cinétiques des calcaires déterminés au chapitre V. La discussion se fera en comparant les résultats du modèle et ceux obtenus sur le pilote.

VI.1. - LE PILOTE

VI.1.1. - Description

L'ensemble des figures auquel se réfère la description ci-dessous est présenté en annexe 8. Le pilote encore appelé maquette chaude de fluidisation 0,3 m² a été initialement développé par le CERCHAR afin de réaliser des essais d'orientation sur des combustibles et d'effectuer des programmes de développement et de mise au point de nouveaux matériels. Ce pilote permet également de rechercher les meilleurs paramètres de fonctionnement d'une chaudière, de comparer divers types de dispositifs, de choisir un combustible ou un mélange de combustible ou encore dans le cas qui nous intéresse de tester des agents désulfurants.

L'installation est composée d'un réacteur cylindrique d'une hauteur de 7 mètres environ, revêtu intérieurement de briques et de béton réfractaires. Les réactifs solides (combustibles, calcaire ...) sont introduits au moyen de deux vis qui débouchent dans le réacteur à 0,55 mètre au-dessus de la grille pour les additifs (calcaires, dolomies, chaux...) et à 1,55 mètre pour le combustible, (Annexe 8 : figures 1 et 8).

Pour nos essais, le calcaire a été introduit dans le lit fluidisé par transport pneumatique à 100 mm au-dessus de la grille de fluidisation. L'alimentation pneumatique a été choisie étant donnée la distribution granulométrique des calcaires testés (présence d'une forte proportion de fines particules). De ce fait, une alimentation par trémie était difficilement envisageable du fait de la tendance des calcaires que nous avons testés à former des voûtes dans celle-ci.

Le gaz de fluidisation est de l'air atmosphérique fourni par un ventilateur (FLAKT HD BB016, débit $3000 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, pression de refoulement 2200 mmcE (21,6 kPa)) dont le débit est ajusté à l'aide d'un système de vannes.

Les fumées chaudes sont dépoussiérées dans un cyclone et les cendres captées sont, soit récupérées dans un caisson au pied du cyclone, soit réinjectées dans le foyer par l'intermédiaire d'un siphon fluidisé. Les fumées se dirigent vers le filtre à manches après avoir été diluées pour les refroidir à 180°C environ (Annexe 8 : figures 1, 6 et 10).

Le réacteur possède également une évacuation de cendres du lit pour les cas où la charge augmenterait avec les dépôts laissés par les combustibles cendreux.

Plusieurs types de grille de fluidisation peuvent être adaptés sur l'installation (Annexe 8 : figure 2). Pour ces essais, il s'agissait d'une grille de fluidisation classique, dite " grille à buses ".

La chaleur générée par la combustion est évacuée, soit en utilisant un fort excès d'air, soit au moyen d'échangeurs amovibles placés au sein du lit, afin de maintenir la température voulue au niveau du lit (Annexe 8 : figure 7).

Le démarrage des essais peut être assuré au moyen de deux brûleurs, dont l'un est situé au-dessus du lit et l'autre sur le circuit d'air avant la boîte à vent (Annexe 8 : figures 1 et 8). Pour nos essais, le brûleur en boîte à vent a été utilisé.

L'installation est équipée de dix épingles refroidies à l'eau pour mesurer les valeurs de coefficients de transfert le long de la colonne. Le tableau ci-après et la figure 7 donnent la cote en mm de chacune des épingles par rapport à la grille. Les deux premières épingles sont immergées

dans le lit. A l'occasion de ces essais, la première épingle a été isolée afin de réduire les échanges thermiques.

Numéro d'épingle	Distance par rapport à la grille à buse
1	240 (isolée)
2	500
3	1000
4	1500
5	2100
6	3100
7	3600
8	4100
9	4600
10	5600

Le pilote chaud est équipé d'un ensemble de capteurs de température, de pression et de débit qui permet de suivre l'évolution des phénomènes au cours de l'essai (Annexe 8 : figures 3, 4, 5 et 6). Tous ces capteurs sont reliés à une centrale d'acquisition. Le pilote possède également un ensemble d'analyseurs des fumées de combustion, pour suivre leur composition en permanence ; le point de prélèvement des gaz se situe en sortie du cyclone (Annexe 8 : figures 5 et 9). Les analyseurs de CO, CO₂, SO₂, NO_x et CH₄ fonctionnent par absorption infrarouge, tandis que l'analyseur d'O₂ utilise une cellule paramagnétique.

VI.1.2. - Fonctionnement

La procédure classique d'essai prévoit de débiter par le chauffage du lit d'inertes au moyen de fumées chaudes produites par un brûleur à gaz, puis, lorsque la température atteint 550 à 650°C, il y a introduction du combustible et, ensuite, arrêt du brûleur aux environs de 800°C (température d'auto-inflammation du charbon). Les débits de combustible et d'air sont alors ajustés pour obtenir les conditions de fluidisation recherchées (vitesse de fluidisation, excès d'air...). Les fumées sortant du cyclone sont diluées pour obtenir une température proche de 180°C à l'entrée du dépoussiéreur final (filtre à manches, voir Annexe 8 : figure 10).

Au démarrage de l'installation, le lit est constitué de sable. Au cours du temps, ce sable cède plus ou moins rapidement la place aux cendres de charbon et au bout de 8 heures, on considère que le lit possède une composition stable ; les mesures peuvent alors commencer. Un rapport Ca/S est fixé, à partir duquel, connaissant le débit de charbon et sa teneur en soufre, le débit de calcaire est calculé. Pour un rapport Ca/S donné, le niveau d'émission des différents gaz ainsi que

l'ensemble des paramètres de l'essai sont relevés durant 3 heures puis moyennés afin d'obtenir les niveaux caractéristiques de l'essai. Pour chaque calcaire testé, à chaque fois que l'on modifie le rapport Ca/S, une période de transition de 1 heure en lit dense, et de 3 heures en lit circulant, durant laquelle les mesures ne sont pas prises en compte, est respectée afin de laisser la composition du lit se restabiliser. Lorsqu'on change de calcaire, cette période de transition est portée à 6 heures.

Le pilote peut fonctionner sous trois modes différents ; lit dense, lit dense avec recirculation de cendres et lit circulant. Les valeurs typiques des paramètres de fonctionnement de chacun de ces modes sont les suivantes :

	lit dense	lit dense + recirculation	lit circulant
Vitesse superficielle du gaz de fluidisation (U_g , en m/s)	2	2	3
Air II/Air I	0	0 - 0,25	0,3 - 0,4
Masse du lit (kg)	125 - 175	125 - 175	150 - 200*
Tranche granulométrique du charbon (mm)	0 - 20	0 - 20	0 - 10
Température (°C)	750 - 950	750 - 950	750 - 950
Excès d'air (%)	20 - 40	20 - 40	20 - 40

* : masse se trouvant dans le foyer (\neq masse en circulation dans le pilote)

Notons ici que les deux derniers modes de fonctionnement sont très différents. En lit circulant, les particules qui s'échappent de la zone basse de la chaudière (où il existe un lit fluidisé dense) sont capturées par le cyclone et réintroduites directement à la base du lit (la masse de solides qui circule en une heure représente dans ce cas plusieurs dizaines de fois la masse du lit et reste à une température à peu près constante dans tout le réacteur). En lit dense avec recirculation de cendres, une partie des cendres récupérée par le cyclone est refroidie (jusqu'à 50°C) puis réintroduite dans le lit (la quantité réinjectée représente typiquement 35% du débit d'alimentation en combustible).

VI.2. - LES CHARBONS ET CALCAIRES UTILISES

VI.2.1. - Les charbons

Les résultats de deux campagnes d'essais vont être présentés dans ce chapitre (campagnes 95 et 96) ainsi que succinctement quelques résultats d'une campagne antérieure (94).

La campagne de 1995 a été effectuée en lit circulant en utilisant un schlamm de Freyming (Lorraine) et les calcaires W, X, Y (voir tableau 6.2.2) en tant qu'agents désulfurants. Deux lots

différents de schlamm ont été utilisés. Ces deux lots possédaient des taux d'humidité très différents variant de 4,7 à 13,5 % et un taux de soufre d'environ 0,8 %. Aussi, pour chaque calcaire, et pour chaque rapport Ca/S fixé, une analyse complète du schlamm a été réalisée afin de pouvoir établir précisément les quantités de carbone et de soufre entrant dans le lit fluidisé.

La campagne de 1996, durant laquelle les calcaires AY, AW et XX ont été testés, a été effectuée en deux phases ; la première phase en lit dense avec du charbon de Freyming, et la seconde en lit circulant avec du schlamm de Freyming. Le schlamm utilisé provenait également de deux lots différents qui comportaient des différences notables mais des analyses ont été réalisées pour chaque rapport Ca/S.

Les essais de 1994, ont été réalisés avec un lignite à 23 % de cendres et 3,16 % de soufre et avec les calcaires C4 et VP en tant qu'agents désulfurants. Ces essais ont été effectués en lit circulant et en lit dense avec recirculation de cendres.

Les caractéristiques des différents combustibles utilisés durant ces trois campagnes sont résumées dans le tableau 6.2.1.

Campagne	96	96	95	94
Type de fluidisation	dense	circulant	circulant	dense + recirculation
Type de charbon	charbon de Freyming	schlamms de Freyming	schlamms de Freyming	charbon pays de l' Est
% d'humidité	3,87 - 4,28	4,2 - 8,26	4,75 - 13,54	29,64
% de cendres	5,77 - 6,72	18,23 - 27,88	25,8 - 30,73	23,38
% de mat. volat. (M.V.)	31,88 - 32,67	24,13 - 27,25	24,17 - 26,2	39
diamètre moyen (mm)	0,984	0,239	0,43	0,372
P.C.I. (kJ/kg de charb. sec)	32470	20403	23166	21709
P.C.S. (kJ/kg de charb. sec)	33582	21360	23931	22679
% de carbone	80,85 - 82,02	59,7 - 67,42	59,7 - 60,83	56,98
% de soufre	0,75 - 0,78	0,82 - 0,9	0,65 - 0,82	3,16
% d'hydrogène	5,17	3,56 - 4,26	3,56	4,33
% d'oxygène	4,95 - 5,07	6,96 - 8,22	4,46 - 9,39	
% d'azote	1,19	0,79 - 0,97	0,79	0,77
% de CaO dans les cendres	2,4	1,17 - 5,06	1,17	1,2

Tableau 6.2.1. Principales caractéristiques des charbons utilisés.

VI.2.2. - Les calcaires

Les principales caractéristiques des calcaires testés sont reprises dans le tableau 6.2.2. ; on y trouve le taux de cendres (CaO + MgO + impuretés), les taux de CaO et MgO, les caractéristiques texturales mesurées sur la tranche 315-600 µm et les paramètres cinétiques déterminés à partir

des tests menés sur le petit lit fluidisé à 850°C (chapitre V). L'ensemble de ces données a fait l'objet de discussions aux chapitres IV et V.

	Camp.	Calcaire	Tranche granulo.	cendres (%)	CaO (%)	MgO (%)	ϵ_n (-)	S_{nff} (m ² /g)	d_p (µm)	850°C				
										X (-)	r_n (m ³ mol ⁻¹ s ⁻¹)	a (-)	b (-)	n (-)
C4 315-600	94	C4	315-600	67,1	38,7	0,74	0,257	-	0,036	0,650	0,256	6,01	2,10E+02	10,46
VP 315-600	94	VP	315-600	57,1	45,8	11,56	0,042	-	0,075	0,360	0,177	13,51	4,43E+03	7,58
X 315-600	95	X	315-600	56,4	53,3	0,4	0,182	0,652	0,375	0,630	0,393	6,52	3,90E+01	5,13
W 315-600	95	W	315-600	56,2	53,2	1,35	0,035	0,347	0,056	0,530	0,165	7,78	3,47E+02	7,61
Y 315-600	95	Y	315-600	56,5	53,1	0,4	0,119	1,292	0,269	0,490	0,371	9,69	1,65E+02	5,49
XX 315-600	96	XX	315-600	56,3	55,2	0,36	0,190	0,502	0,129	0,680	0,154	5,20	1,65E+01	4,09
XX brut	96	XX	dist. réelle	56,3	55,2	1,36	-	-	-	0,558	0,166	9,30	1,73E+00	1,44
AY 315-600	96	AY	315-600	57,2	56,2	0,24	0,090	0,229	0,079	0,280	0,098	16,14	1,05E+04	6,61
AY brut	96	AY	dist. réelle	57,2	56,2	0,24	-	-	-	0,255	0,141	31,12	-	-
AW 315-600	96	AW	315-600	57,3	55,5	-	0,099	1,055	0,098	0,260	0,129	15,64	9,45E+03	6,30
AW brut	96	AW	dist. réelle	57,3	55,5	-	-	-	-	0,355	0,398	16,06	7,65E+02	5,73

Tableau 6.2.2. Principales caractéristiques des calcaires utilisés.

La campagne de 1995, effectuée en lit circulant, a permis de tester les calcaires W, X et Y sur deux distributions granulométriques différentes ; calcaires bruts ($\approx 0 - 1$ mm) et calcaires broyés par nos soins (sur un même broyeur). Cette campagne a permis, entre autre, d'évaluer l'impact d'un broyage très fin des calcaires sur leur pouvoir désulfurant en lit fluidisé circulant.

La campagne de 1996, réalisée en deux phases a permis de comparer le pouvoir désulfurant des calcaires XX, AY et AW en lit dense et en lit circulant sur des distributions granulométriques voisines. Notons toutefois que ces distributions granulométriques étaient peu appropriées au fonctionnement en lit dense (dans ce cas, il est en effet préférable d'utiliser des particules de calcaire possédant un diamètre moyen supérieur à 500 µm afin de réduire les pertes par élutriation).

Les distributions granulométriques des calcaires de la campagne 95 sont données en figure 6.2.1. et celles de la campagne 96 (plus celle du calcaire C4) en figure 6.2.2. Concernant les calcaires de la campagne 95 (W, X, Y) on peut constater que seul le calcaire W brut comporte une proportion appréciable de particules supérieures à 100 µm, l'ensemble des autres calcaires ayant un diamètre médian compris entre 10 et 20 µm. Concernant les autres calcaires (XX, AY, AW et C4), on peut constater que AW et C4 comportent nettement moins de particules inférieures à 200 µm par rapport à XX et AY, et que C4 possède un diamètre médian beaucoup plus important que celui des trois autres, situé autour de 2000 µm.

Les calcaires XX, AY et AW possèdent des distributions granulométriques bien adaptées au fonctionnement en lit circulant avec des diamètres moyens respectifs de 99, 120 et 291 µm (voir tableau 6.3.1).

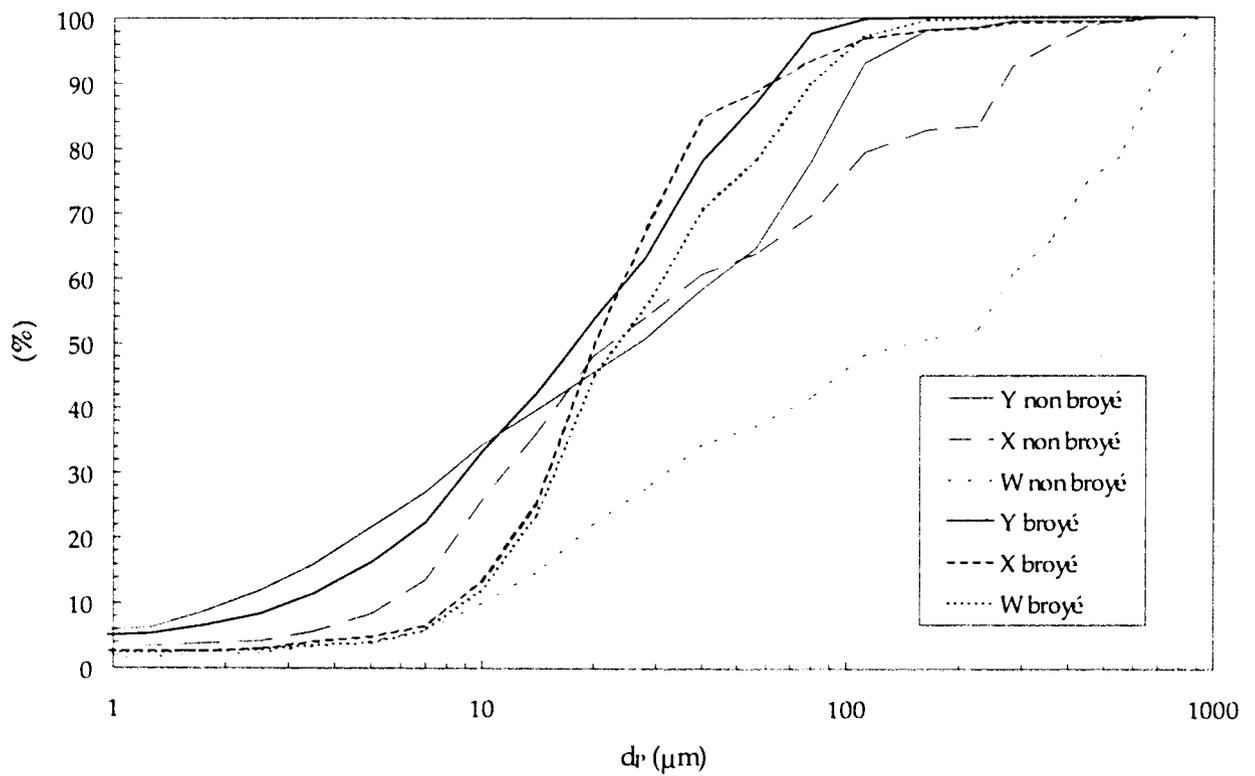


Figure 6.2.1. Répartition granulométrique des calcaires W, X, Y utilisés durant la campagne 95.

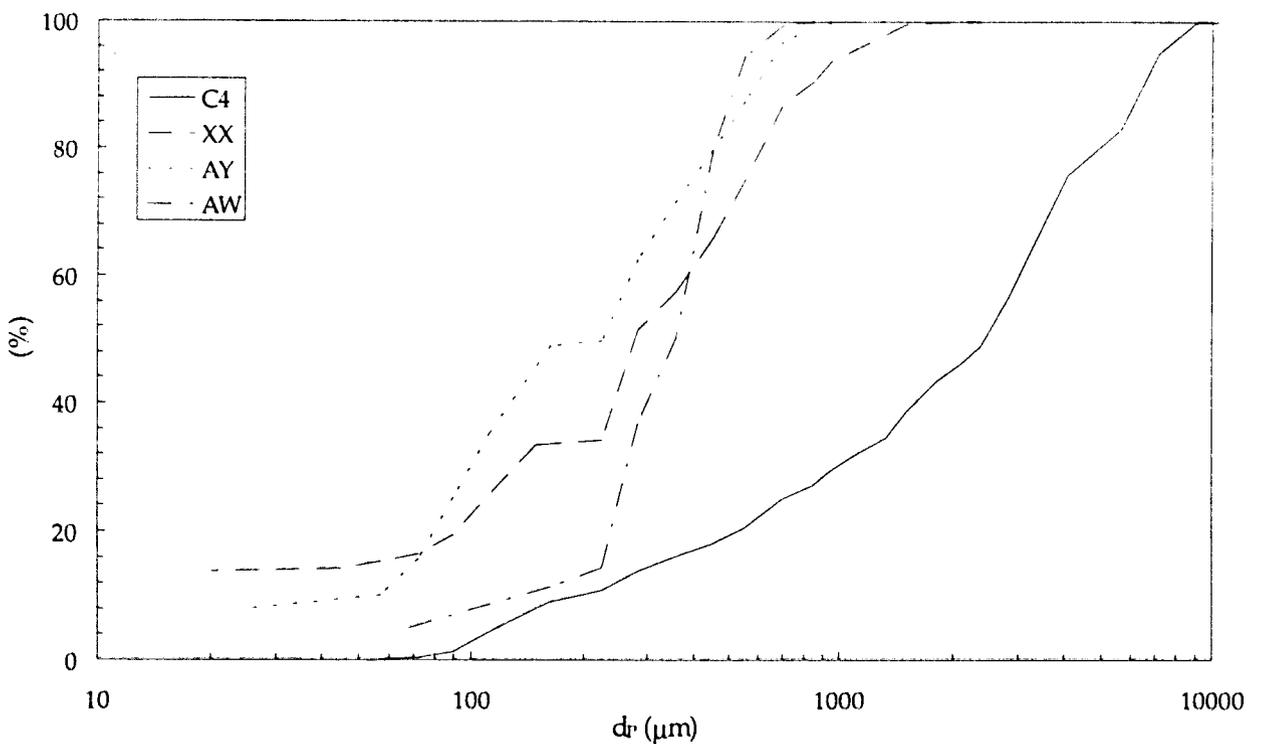


Figure 6.2.2. Répartition granulométrique des calcaires XX, AY, AW et C4 (campagnes 94 et 96).

Notons cependant que la plupart de ces calcaires possèdent une grande proportion de fines particules, ce qui peut entraîner deux conséquences gênantes :

- d'une part, une élutriation particulièrement importante dont il faudra tenir compte par la suite lors de l'établissement d'un modèle de désulfuration sur le pilote,
- d'autre part, les paramètres cinétiques établis à l'aide du petit lit fluidisé sur la tranche 315 - 600 µm risquent d'être peu représentatifs.

VI.2.3. - Classement des calcaires

Les calcaires dont les principales caractéristiques ont été rappelées au tableau 6.2.2. peuvent être rangés selon la valeur des paramètres texturaux ou cinétiques qui les caractérise. Ce classement permettra par la suite d'établir plus facilement l'éventuelle existence de relations entre l'un de ces paramètres et la capacité désulfurante des calcaires mesurée sur le pilote. Les paramètres retenus pour établir ce classement sont : le pourcentage de CaO du calcaire, la porosité (ϵ_0), le taux maximal de sulfatation (X_{∞}), et les paramètres cinétiques r_0 , a , b , et n . Les constantes a , b et n de l'équation de Chang et Thodos prises séparément ne représentent cependant pas de caractéristiques adéquates ; c'est pourquoi, nous avons introduit les paramètres combinés A_1 et A_2 (voir tableau 6.2.3) qui correspondent aux taux de désactivation, pour $X=X_{\infty}$ et $X=X_{\infty}/2$. Le classement obtenu est présenté sous forme graphique en figure 6.2.3. (au sommet de chaque histogramme le diamètre moyen des particules de calcaire a été rappelé) et, est également résumé dans le tableau 6.2.3.

Les fonds de couleur correspondent aux différentes campagnes d'essais et aux différentes tranches granulométriques sur lesquelles ont été effectuées les mesures (voir Tableau 6.2.2., XX, AY et AW bruts sur fond gris moyen, XX, AY et AW 315-600 µm sur fond gris clair, X, Y et W sur fond blanc et C4 et VP en caractères blancs sur fond gris foncé). Ainsi par exemple, si l'on compare les calcaires XX, AW et AY, on s'aperçoit facilement que XX possède à la fois les valeurs de X_{∞} et de r_0 les plus élevées sur la tranche granulométrique 315-600 µm (fond gris clair), mais que concernant les calcaires bruts (fond gris moyen), s'il conserve la valeur la plus importante de X_{∞} , la valeur de r_0 la plus élevée est obtenue par AW.

	X_{∞}	r_0	$-A_1 = -\exp(aX_{\infty} + bX_{\infty}^n)$	$-A_2 = -\exp(aX_{\infty}/2 + b(X_{\infty}/2)^n)$	%CaO	ϵ_0
Par ordre croissant ↓	AYdist. réelle	AY 315-600	Y 315-600	AYdist. réelle	C4 315-600	W 315-600
	AW 315-600	AW 315-600	AYdist. réelle	AW dist. réelle	VP 315-600	VP 315-600
	AY 315-600	AYdist. réelle	X 315-600	XX dist. réelle	Y 315-600	AY 315-600
	AW dist. réelle	XX 315-600	AW dist. réelle	Y 315-600	W 315-600	AW 315-600
	VP 315-600	W 315-600	XX 315-600	VP 315-600	X 315-600	Y 315-600
	Y 315-600	XX dist. réelle	W 315-600	AY 315-600	XX 315-600	X 315-600
	W 315-600	VP 315-600	AY 315-600	X 315-600	XX dist. réelle	XX 315-600
	XX dist. réelle	C4 315-600	VP 315-600	W 315-600	AW 315-600	C4 315-600
	X 315-600	Y 315-600	C4 315-600	AW 315-600	AW dist. réelle	
	C4 315-600	X 315-600	AW 315-600	XX 315-600	AY 315-600	
	XX 315-600	AW dist. réelle	XX dist. réelle	C4 315-600	AYdist. réelle	

Tableau 6.2.3. Classement des calcaires selon différents paramètres texturaux ou cinétiques.

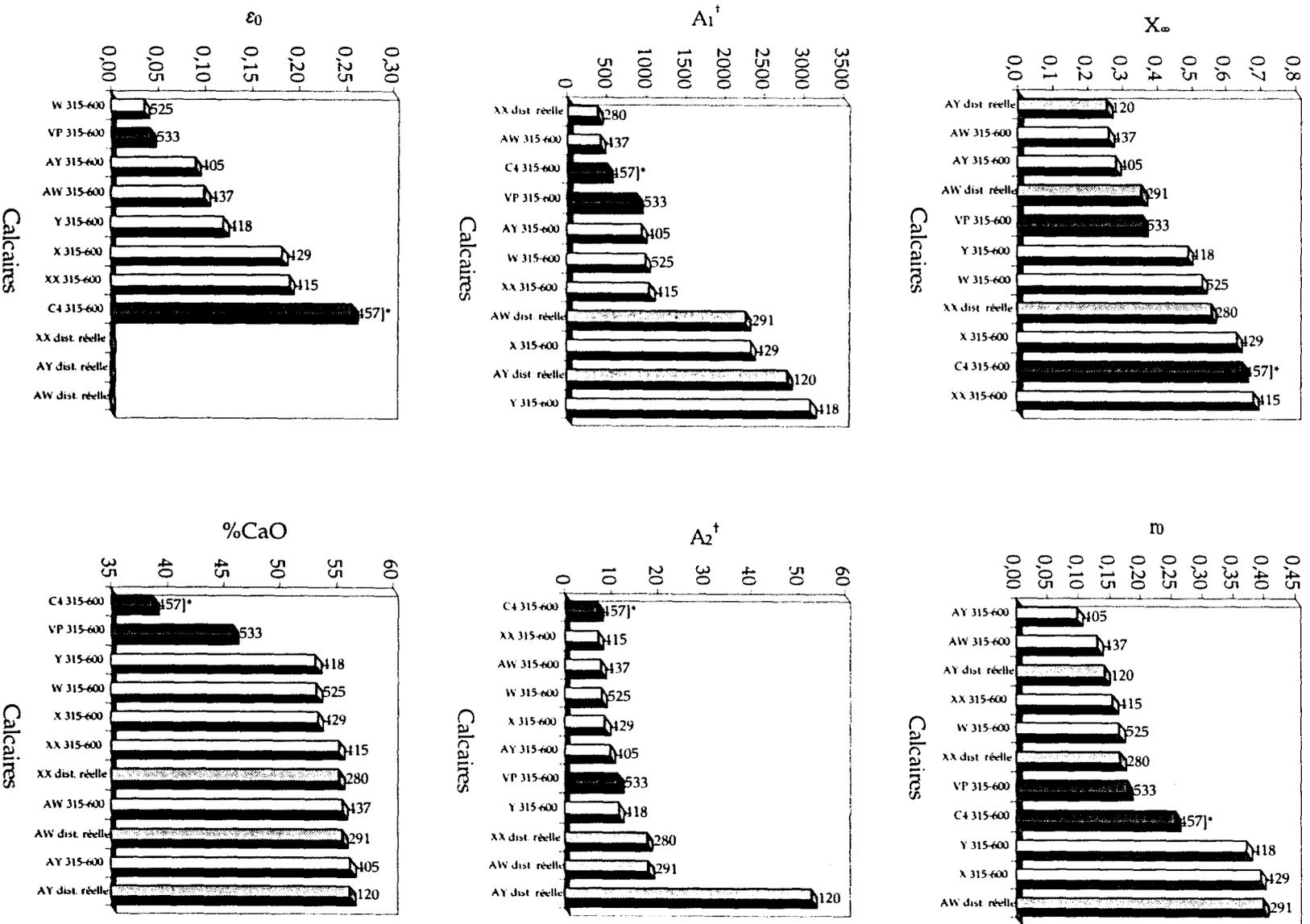


Figure 6.2.3. Classement des calcaires selon différents paramètres texturaux ou cinétiques.
 (* : voir tableau 6.2.3, * : estimé)

VI.3. - LES RESULTATS OBTENUS SUR LE PILOTE DE 0,3 m²

Il n'est pas dans notre propos d'entreprendre une modélisation détaillée du pilote, ce qui dépasserait le cadre de cette étude qui a, rappelons le, pour objet premier de valider le petit lit fluidisé (dit tube fluidisé) en tant qu'outil d'évaluation de calcaires. Nous chercherons donc plutôt un moyen d'établir une relation entre les caractéristiques des calcaires déterminées sur le petit lit fluidisé et leur classement établi sur le pilote à 850°C.

Nous rappellerons ici que le petit lit fluidisé est utilisé avec des fournées (« batches ») de 5 g de calcaire introduites dans un lit de sable de 2 kg, fluidisé avec un mélange gazeux (N₂, CO₂, O₂, SO₂) ayant une vitesse superficielle de l'ordre de 8 cm/s (~ 7 U_{mf}). Nous rappellerons également que les caractéristiques des calcaires établies au chapitre V ont été obtenues en assimilant ce petit lit fluidisé à un réacteur parfaitement agité en phase gaz et en utilisant une équation cinétique proposée par Chang et Thodos [41].

Le pilote peut lui, fonctionner sous trois modes différents (lit dense, lit dense + recirculation, lit circulant) avec des débits de charbon variant typiquement de 50 à 200 kg/h et des vitesses superficielles de gaz de fluidisation de 2 à 3,5 m/s.

Les deux installations diffèrent donc de manière significative ; modes de fonctionnement (périodique contre continu), vitesses de fluidisation (quelques cm/s contre quelques m/s), absence de combustion et combustion, quantités testées. De plus, le pilote a été utilisé sous deux configurations différentes : lit dense et lit circulant alors que tous les tests menés sur le petit lit fluidisé, ont été réalisés en lit dense. Ajoutons que concernant les essais en lit dense, l'élutriation est quasi nulle ou faible sur le petit lit fluidisé selon les tranches granulométriques testées mais extrêmement importante sur le pilote (à une vitesse de gaz de 2 m/s, les particules de calcaires inférieures à 350 µm environ subissent théoriquement une élutriation).

VI.3.1. - Caractéristiques des essais

Les principales caractéristiques des 40 essais effectués sur le pilote sont résumées dans le tableau 6.3.1. Pour chaque essai (numéroté de 1 à 40), on trouve dans ce tableau :

- le type de combustible brûlé, dont on trouvera les principales caractéristiques en tableau 6.2.1.,
- le diamètre moyen des particules de combustible (d_p),
- le type de calcaire employé comme agent désulfurant dont on trouvera les principales caractéristiques au § VI.2.2.,
- les diamètres médian (d_{50}) et moyen (d_p) du calcaire,
- le rapport molaire calcium sur soufre entrant dans le réacteur (Ca/S),

- la vitesse des fumées (U),
- la température moyenne du lit (T),
- le type de fluidisation employé : lit fluidisé dense (LFD), lit fluidisé circulant (LFC), lit fluidisé dense + recirculation de cendres,
- l'efficacité de combustion (voir ci-dessous et annexe 10),
- la durée de l'essai,
- le taux de réinjection de cendres (capturées par le cyclone) pour les essais en lit dense avec recirculation (voir § VI.2.1.),
- le rapport air de fluidisation secondaire (introduit à 2100 mm de la grille de fluidisation) sur air de fluidisation primaire (la combustion étagée a été utilisée en lit circulant et en lit dense avec recirculation de cendres),
- l'excès d'air utilisé pour brûlé le combustible.

L'efficacité de combustion est calculée à partir de la quantité d'imbrûlés présente dans les résidus et dans les fumées et de la quantité de combustible introduite dans le réacteur. Elle s'exprime soit en % du pouvoir calorifique inférieur du combustible (PCI) soit en % de carbone utilisé. Pour nos essais, cette efficacité de combustion a été estimée à partir de la formule proposé par N.O. Lemcoff [100] et s'exprime en fonction du pourcentage du PCI du combustible. Cette expression est fondée sur les pertes d'énergie de formation du CO₂ occasionnées par le carbone qui n'a pas brûlé (retrouvé dans les mâchefers) et par le carbone qui est resté sous forme de CO (voir Annexe 10).

On peut constater une très bonne efficacité de combustion sur le pilote, supérieure à 94 % avec les schlamms et supérieure à 96 % avec les charbons. En lit dense, les pertes de carbone se répartissent entre le cyclone (20 à 80 %) et le filtre à manches (20 à 80 %) suivant les essais. En lit circulant, les pertes de carbone sont dues pour 95 à 100 % au filtre à manches et pour 0 à 5 % aux évacuations de cendres de lit.

Ajoutons en ce qui concerne les essais en lit dense, que la perte de charge du lit, ΔP_{lit} , peut s'écrire en fonction de la masse du lit, m_{lit} , selon l'expression empirique établie pour le pilote [101] :

$$\Delta P_{lit} = 0,65 \frac{m_{lit} g}{S_c} \quad (VI.1)$$

avec S_c , surface du lit (0,2827 m²). Cette expression, caractéristique de ce pilote et du type de combustible utilisé, ne peut être généralisée. Son application principale est de permettre d'estimer la masse du lit à partir de la perte de charge du lit. La présence du coefficient 0,65 dans le membre de droite de l'expression VI.1 appelle cependant à des commentaires (en théorie cette

valeur devrait être très proche de 1) ; premièrement, une partie du lit n'est pas fluidisée (il existe en effet une couche de 2,5 cm non fluidisée dans le bas du lit située au-dessous des buses d'injection de l'air de fluidisation), et deuxièmement, il se crée des passages préférentiels dans le lit (jets de gaz traversant le lit du fait de la faible hauteur relative de lit (~ 60 cm) et de la vitesse des gaz de fluidisation).

Essai n°	Charbon		Calcaire			Caractéristiques de l'essai								
	Type	d _p (µm)	Type	d _w (µm)	d _i (µm)	Ca/S	U (m/s)	T (°C)	Type de fluidisation	Efficacité de combustion (%)	Durée (mn)	Taux de réinjection	Air II/Air I	Excès d'air
1	Schl. de Frey.	430	-	-	-	0,29	2,88	853	LFC	95,7	180	0	0,35	0,218
2	Schl. de Frey.	430	W <small>non bruyé</small>	32	12	2,17	2,95	852	LFC	95,7	180	0	0,34	0,211
3	Schl. de Frey.	430	W <small>non bruyé</small>	28	11	2,67	2,96	854	LFC	96,9	180	0	0,35	0,24
4	Schl. de Frey.	430	X <small>non bruyé</small>	24	10	1,66	3	864	LFC	96,4	180	0	0,35	0,225
5	Schl. de Frey.	430	X <small>non bruyé</small>	24	10	2,71	2,98	852	LFC	96,1	180	0	0,35	0,24
6	Schl. de Frey.	430	Y <small>non bruyé</small>	23	6	2,02	2,98	854	LFC	95,7	180	0	0,35	0,237
7	Schl. de Frey.	430	Y <small>non bruyé</small>	21	6	2,8	2,96	851	LFC	95,5	180	0	0,35	0,237
8	Schl. de Frey.	430	Y <small>non bruyé</small>	42	6	2,46	3,02	855	LFC	95,5	180	0	0,35	0,236
9	Schl. de Frey.	430	Y <small>non bruyé</small>	31	5	3,44	2,96	852	LFC	95,5	180	0	0,35	0,237
10	Schl. de Frey.	430	X <small>non bruyé</small>	27	8	2,82	2,96	849	LFC	95	180	0	0,35	0,246
11	Schl. de Frey.	430	X <small>non bruyé</small>	20	6	3,32	2,94	851	LFC	95,1	180	0	0,35	0,227
12	Schl. de Frey.	430	W <small>non bruyé</small>	181	17	2,08	2,94	849	LFC	95,3	180	0	0,35	0,246
13	Schl. de Frey.	430	W <small>non bruyé</small>	52	12	3,15	2,92	850	LFC	95	180	0	0,35	0,274
14	Charb. de Frey.	984	-	-	-	0,12	2,36	866	LFD	96,1	180	0	0	0,373
15	Charb. de Frey.	984	XX	280	99	1,82	2,32	856	LFD	97,8	180	0	0	0,398
16	Charb. de Frey.	984	XX	280	99	2,73	2,26	861	LFD	97,4	180	0	0	0,391
17	Charb. de Frey.	984	XX	280	99	3,97	2,24	864	LFD	96,5	180	0	0	0,397
18	Charb. de Frey.	984	XX	280	99	4,84	2,29	867	LFD	96,3	180	0	0	0,389
19	Charb. de Frey.	984	AW	355	291	1,84	2,34	862	LFD	97,4	180	0	0	0,376
20	Charb. de Frey.	984	AW	355	291	2,68	2,33	859	LFD	97,1	180	0	0	0,381
21	Charb. de Frey.	984	AW	355	291	3,79	2,29	855	LFD	97,1	180	0	0	0,386
22	Charb. de Frey.	984	AW	355	291	4,6	2,28	851	LFD	96,8	180	0	0	0,382
23	Charb. de Frey.	984	AY	225	120	1,98	2,32	863	LFD	96,9	180	0	0	0,391
24	Charb. de Frey.	984	AY	225	120	2,97	2,33	865	LFD	97	180	0	0	0,38
25	Charb. de Frey.	984	AY	225	120	4,17	2,34	866	LFD	96,9	180	0	0	0,374
26	Charb. de Frey.	984	AY	225	120	5,15	2,23	850	LFD	97	180	0	0	0,392
27	Schl. de Frey.	239	XX	280	99	2,25	2,97	855	LFC	94,9	180	0	0,35	0,223
28	Schl. de Frey.	239	XX	280	99	2,79	2,98	858	LFC	94,8	180	0	0,35	0,248
29	Schl. de Frey.	239	XX	280	99	3,14	2,98	858	LFC	94,5	180	0	0,35	0,226
30	Schl. de Frey.	239	AW	355	291	2,23	2,99	857	LFC	94	180	0	0,35	0,218
31	Schl. de Frey.	239	AW	355	291	2,66	3,02	859	LFC	94,3	180	0	0,34	0,215
32	Schl. de Frey.	430	AW	355	291	3,07	2,97	854	LFC	94,9	180	0	0,34	0,224
33	Schl. de Frey.	430	AY	225	120	2,02	2,93	862	LFC	94,9	180	0	0,35	0,215
34	Schl. de Frey.	239	AY	225	120	2,66	3	854	LFC	94,3	180	0	0,34	0,23
35	Schl. de Frey.	239	AY	225	120	3,04	3,02	859	LFC	96,4	180	0	0,34	0,218
36	Charb. de l'Est	372	C4		775	2,44	2,49	812	LFD + recirc.	98,9	480	0,38	0,24	0,35 à 0,4
37	Charb. de l'Est	372	C4		775	3,43	2,51	808	LFD + recirc.	99,1	120	0,35	0,23	0,35 à 0,4
38	Charb. de l'Est	372	C4		775	2,33	3,45	807	LFC	99,7	480	0	0,33	0,35 à 0,4
39	Charb. de l'Est	372	VP1		603	3,21	2,47	807	LFD + recirc.	98,9	240	0,34	0,24	0,35 à 0,4
40	Charb. de l'Est	372	VP1		603	3,41	3,19	807	LFC	99,3	480	0	0,34	0,35 à 0,4

Tableau 6.3.1. Principales caractéristiques des essais effectués sur le pilote de 0,3 m².

Les différents essais ont été effectués dans l'ordre du tableau 6.3.1 (hormis les essais antérieurs 36 à 40). Nous rappellerons que chaque essai dure trois heures et, qu'à chaque changement de rapport Ca/S, une période de transition de une heure en lit dense, et de trois heures en lit circulant est appliquée afin de laisser la composition du lit se restabiliser. A chaque changement de calcaire, cette période est portée à six heures.

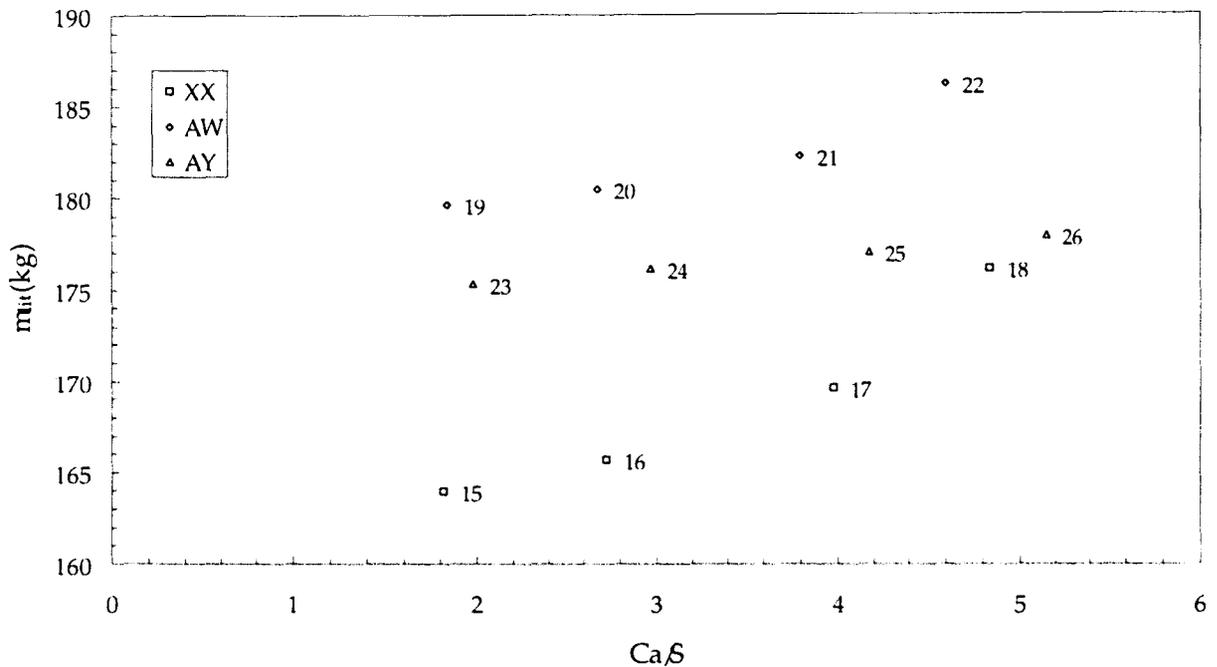


Figure 6.3.1. Evolution de la masse du lit au cours des essais en lit dense.

On peut constater, sur la figure 6.3.1., que la masse du lit (déduite de l'expression VI.1) semble augmenter légèrement avec le diamètre moyen des particules de calcaire (en comparant les essais réalisés avec des calcaires différents n'ayant pas le même diamètre moyen) et avec le rapport Ca/S (les numéros à côté de chaque point se rapportent aux numéros d'essai du tableau 6.3.1). L'augmentation de la perte de charge du lit (dont on déduit la masse du lit), pourrait être toutefois due, en partie, à une modification de la qualité de la fluidisation suivant le calcaire et suivant le débit auquel il est introduit dans le réacteur.

Les niveaux d'émissions des principaux polluants (NO_2 , SO_2 , CO et N_2O) relevés au cours des différents essais sont représentés en figure 6.3.2. (voir le tableau 6.3.1. pour avoir les principales caractéristiques de chaque essai).

Les remarques générales suivantes peuvent être formulées :

- Les émissions polluantes sont nettement plus élevées en lit fluidisé dense (LFD) qu'en lit fluidisé circulant (LFC) sauf pour le N_2O . En effet, en lit circulant, la combustion est étagée ce qui améliore la combustion (diminution des émissions de CO) et diminue la formation des NO_x mais, en contrepartie, augmente les émissions de N_2O .

- On observe, en lit fluidisé circulant, une légère augmentation des émissions de NO_x quand les émissions de SO_2 diminuent ou en d'autres termes lorsqu'on augmente la vitesse d'introduction

du calcaire. Ceci serait dû à un effet catalytique de CaO sur l'oxydation de l'azote [102] mais ce sujet fait toujours l'objet de débats.

En lit fluidisé, la formation des NO_x est due à l'oxydation de l'azote contenu dans le charbon et non à l'oxydation de l'azote de l'air (NO thermique) qui exige des températures beaucoup plus importantes [103]. Notons également que, bien que les émissions de NO_x soient rapportées en milligrammes de NO₂ sur fumées sèches à 6 % d'O₂, la majeure partie des NO_x se trouve sous forme de NO.

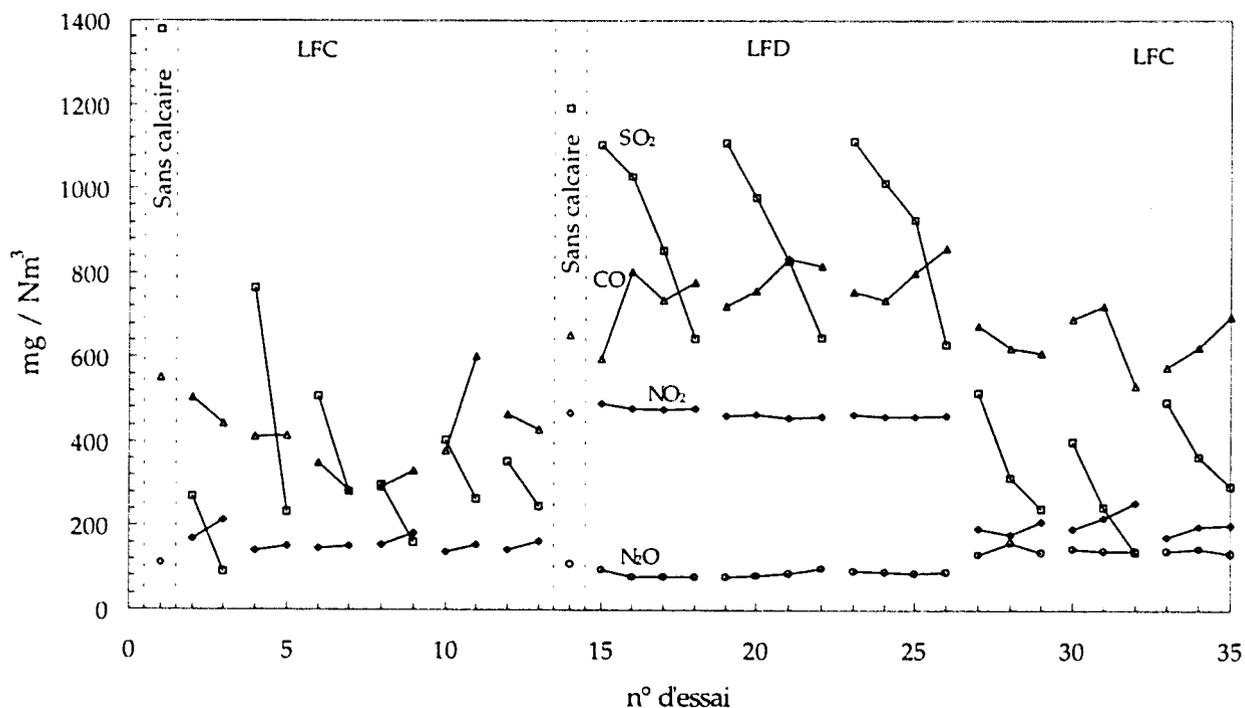


Figure 6.3.2. Les différentes émissions de gaz au cours des essais.

VI.3.2. - Calcul du taux de rétention de soufre [105]

Le taux de rétention de soufre peut être défini de plusieurs manières. La plus simple se base sur les débits de charbon et d'air de fluidisation, sur la composition des fumées et sur la teneur en soufre du charbon. Le débit de fumées sèches, $Q_{F.S.}$, vaut :

$$Q_{F.S.} = \frac{0,79 Q_{Air}}{1 - (X_{N_2O} + X_{NO_x} + X_{SO_2} + X_{O_2} + X_{CO_2} + X_{CO})} \quad (VI.2)$$

avec Q_{Air} : débit volumique d'air (Nm³/h)
 X_i : fraction volumique du constituant i dans les fumées

Le taux de rétention de soufre, R_1 , vaut alors :

$$R_1 = 1 - \frac{Q_{F.S.} X_{SO_2} \frac{32}{22,4}}{Q_{Ch. sec} m_S} \quad (VI.3)$$

avec $Q_{Ch. sec}$: débit massique de charbon sec (kg/h)
 m_S : fraction massique de soufre dans le charbon sec

La deuxième méthode ne tient pas compte des débits de gaz et de solides et est basée uniquement sur l'analyse chimique du charbon et sur la composition des fumées.

Le volume d'air nécessaire pour brûler un kilogramme de charbon sec, encore appelé pouvoir comburivore, V_a , vaut :

$$V_a = \frac{\left(\frac{m_C}{12} + \frac{1}{2} \frac{m_H}{2} + \frac{m_S}{32} - \frac{m_O}{32} \right) 22,4}{0,21} \quad (\text{en Nm}^3 / \text{kg de charbon sec}) \quad (VI.4)$$

avec m_i : fraction massique du constituant i dans le charbon

Le volume de fumées sèches dégagé par la combustion d'un kilogramme de charbon brut, V_0 , vaut :

$$V_0 = \left(\left(\frac{m_C}{12} + \frac{m_S}{32} + \frac{m_N}{28} \right) 22,4 + 0,79 V_a \right) (1 - m_{H_2O}) \quad (VI.5)$$

La majorité des combustions s'effectue avec excès d'air. Pour faire abstraction de la dilution liée à cette pratique, les réglementations imposent d'exprimer les concentrations par rapport à une teneur conventionnelle de référence en CO_2 ou en O_2 . Dans l'arrêté du 27 juin 1990 (voir § I.3), relatif à la limitation des rejets atmosphériques des grandes installations de combustion, on demande d'exprimer les concentrations en oxydes de soufre sur fumées sèches, pour une teneur en O_2 ramenée à 6 % pour les combustibles solides.

$$V_0^{6\% d'O_2} = V_0 \frac{21}{21 - 6} \quad (VI.6)$$

La concentration massique potentielle en SO_2 dans les fumées sèches à 6 % d' O_2 vaut alors :

$$C_{SO_2}^* = \frac{(1 - m_{H_2O}) m_s \frac{64}{32} 10^6}{V_0^{6\% d'O_2}} \quad (\text{en mg de } SO_2 / Nm^3 \text{ à } 6\% d'O_2) \quad (VI.7)$$

La concentration en SO_2 dans les fumées, exprimée en mg/Nm^3 vaut :

$$C_{SO_2} = X_{SO_2} \frac{64000}{22,4 \cdot 10^{-3}} \left(\frac{0,21 - 0,06}{0,21 - X_{O_2}} \right) \quad (\text{en mg de } SO_2 / Nm^3 \text{ à } 6\% d'O_2) \quad (VI.8)$$

Le taux de rétention, R_2 , vaut alors :

$$R_2 = 1 - \frac{C_{SO_2}}{C_{SO_2}^*} \quad (VI.9)$$

Ces deux taux de rétention (R_1 et R_2) sont calculés par rapport au soufre total contenu dans le charbon. Or, une partie du soufre minéral n'est pas libérée durant la combustion et, d'autre part, certains composés calcaïques contenus dans le charbon participent à la désulfuration naturelle (ou autodésulfuration). Pour évaluer le pouvoir désulfurant des différents calcaires, il convient de tenir compte de ces phénomènes, aussi nous calculerons également les taux de rétention réellement attribuables aux calcaires en prenant comme niveaux potentiels d'émission les concentrations en SO_2 relevées quand le charbon ou le schlamm sont brûlés seuls (essais n° 1 et n° 14) et non la concentration théorique déduite des analyses chimiques.

$$R_3 = 1 - \frac{C_{SO_2}}{C_{SO_2}^{ref}} \quad (VI.10)$$

avec $C_{SO_2}^{ref}$ la concentration en SO_2 dans les fumées lorsque le charbon ou le schlamm sont brûlés sans calcaire (valeurs sur fond gris dans le tableau 6.3.2.).

VI.3.3. - Calcul du rapport Ca/S

Le rapport molaire de calcium sur soufre (Ca/S) entrant dans la chaudière s'écrit :

$$\frac{Ca}{S} = \frac{32}{56} \left(\frac{Q_{Ch. sec} m_{CaO} m_{Cendres} + Q_{Calc.} m'_{CaO}}{Q_{Ch. sec} m_s + Q_{Calc.} m'_s} \right) \quad (VI.11)$$

avec $Q_{Calc.}$: débit massique de calcaire (en kg/h)
 m'_i : fraction massique du composé i dans le calcaire

m_{CaO} : fraction massique de CaO dans les cendres de charbon

$m_{Cendres}$: fraction massique de cendres dans le charbon

En ne tenant compte que de la chaux apportée par le calcaire et que du soufre présent dans les fumées quand aucun calcaire n'est injecté dans le foyer, on peut définir un nouveau rapport $(Ca/S)'$:

$$\left(\frac{Ca}{S}\right)' = \frac{22,4}{56} \frac{Q_{Calc.} m'_{CaO}}{X_{SO_2}^{ref} Q_{F.S.}^{ref}} \quad (VI.12)$$

VI.3.4. - Les résultats des campagnes d'essais

Les résultats des calculs décrits ci-dessus sont présentés en tableau 6.3.2. Les valeurs de Ca/S et $(Ca/S)'$ sont établies à partir des formules VI.11 et VI.12, C_{SO_2} représente la concentration en SO_2 mesurée dans les fumées et \dot{C}_{SO_2} est calculée à partir de l'équation VI.7. Le taux de rétention R_1 est établi à partir de l'expression VI.3, R_2 à partir de VI.9 et R_3 à partir de VI.10.

On peut constater qu'en lit fluidisé circulant, les valeurs de R_1 et R_2 sont très proches (les taux de rétention diffèrent la plupart du temps de moins de 2 % en valeur absolue). Par contre, en lit dense, les écarts sont considérables entre les deux méthodes de calcul (jusqu'à plus de 9 % en valeur absolue). On peut, d'autre part, constater qu'en lit dense R_2 est systématiquement inférieur à R_1 . Aucune raison claire n'a pu être trouvée à cela, mais par la suite nous retiendrons les valeurs R_1 pour comparer la capacité désulfurante des différents calcaires.

Les résultats sont présentés sous une forme graphique en figures 6.3.3. à 6.3.6.

Les figures 6.3.3. et 6.3.4. regroupent les essais de la campagne 95 effectués en lit fluidisé circulant. Les résultats de deux calculs sont figurés ; le premier (traits pleins) exprime le taux de rétention global est prend en compte la désulfuration due au calcaire mais aussi celle due au calcium contenu dans le charbon ainsi que le soufre captif ne se dévolatilisant pas (variables Ca/S et R_1), le second (traits discontinus) ne prend en compte que la désulfuration que l'on peut attribuer au calcaire et que le calcium apporté par le calcaire (variables R_3 et $(Ca/S)'$). Cette deuxième représentation est normalement plus représentative des performances réelles du calcaire.

Les trois calcaires de la campagne 1995 (pour les deux distributions granulométriques testées) peuvent se classer selon leur efficacité désulfurante par ordre décroissant comme suit : W, Y, X (la différence entre les calcaires Y et X broyés ne peut être cependant clairement établie).

Essai n°	Calcaire	Type de fluidisation	Ca/S	(Ca/S)'	C _{SO₂}	C' _{SO₂}	R ₁	R ₂	R ₃
			(-)	(-)	(mg/Nm ³ à 6% d'O ₂)	(-)	(-)	(-)	
1	-	LFC	0,29	0,00	1379	1579	0,111	0,127	0,000
2	W _{brûlé}	LFC	2,17	2,28	268	1661	0,833	0,838	0,805
3	W _{brûlé}	LFC	2,67	3,09	89	1793	0,950	0,950	0,935
4	X _{brûlé}	LFC	1,66	2,05	764	1859	0,610	0,589	0,446
5	X _{brûlé}	LFC	2,71	3,65	232	1934	0,887	0,880	0,832
6	Y _{brûlé}	LFC	2,02	2,72	505	1972	0,758	0,744	0,633
7	Y _{brûlé}	LFC	2,80	3,68	279	1936	0,860	0,856	0,798
8	Y _{non brûlé}	LFC	2,46	3,41	297	1947	0,858	0,848	0,785
9	Y _{non brûlé}	LFC	3,44	4,22	160	1818	0,913	0,912	0,884
10	X _{non brûlé}	LFC	2,82	3,56	402	1887	0,792	0,787	0,709
11	X _{non brûlé}	LFC	3,32	4,20	262	1938	0,860	0,865	0,810
12	W _{non brûlé}	LFC	2,08	2,59	353	1926	0,821	0,817	0,744
13	W _{non brûlé}	LFC	3,15	3,91	246	1934	0,872	0,873	0,822
14	-	LFD	0,12	0,00	1190	1345	0,211	0,115	0,000
15	XX	LFD	1,82	2,05	1103	1336	0,245	0,175	0,073
16	XX	LFD	2,73	3,18	1028	1336	0,325	0,231	0,136
17	XX	LFD	3,97	4,62	853	1336	0,440	0,361	0,283
18	XX	LFD	4,84	5,85	644	1336	0,580	0,518	0,459
19	AW	LFD	1,84	2,17	1110	1345	0,253	0,175	0,067
20	AW	LFD	2,68	3,20	977	1345	0,344	0,274	0,179
21	AW	LFD	3,79	4,54	826	1345	0,450	0,386	0,306
22	AW	LFD	4,60	5,57	646	1345	0,573	0,520	0,457
23	AY	LFD	1,98	2,21	1111	1305	0,232	0,148	0,066
24	AY	LFD	2,97	3,31	1011	1305	0,276	0,225	0,151
25	AY	LFD	4,17	4,61	926	1305	0,318	0,290	0,221
26	AY	LFD	5,15	5,71	628	1305	0,560	0,518	0,472
27	XX	LFC	2,25	2,46	515	1910	0,749	0,730	0,627
28	XX	LFC	2,79	3,09	313	1882	0,851	0,834	0,773
29	XX	LFC	3,14	3,74	239	1909	0,882	0,875	0,827
30	AW	LFC	2,23	2,42	400	1908	0,804	0,790	0,710
31	AW	LFC	2,66	3,08	244	1908	0,880	0,872	0,823
32	AW	LFC	3,07	3,75	138	1987	0,923	0,930	0,900
33	AY	LFC	2,02	2,40	493	1986	0,729	0,752	0,642
34	AY	LFC	2,66	3,06	364	1906	0,823	0,809	0,736
35	AY	LFC	3,04	3,72	293	1916	0,857	0,847	0,788
36	C4	LFD + recirc.	2,46	-	430	7821	0,940	0,945	-
37	C4	LFD + recirc.	3,48	-	154	7777	0,978	0,980	-
38	C4	LFC	2,35	-	151	7796	0,979	0,981	-
39	VP1	LFD + recirc.	2,92	-	414	7756	0,942	0,947	-
40	VP1	LFC	3,41	-	124	7856	0,982	0,984	-

Tableau 6.3.2. Résultats des essais effectués sur le pilote.

D'après les tests menés sur le petit lit fluidisé sur les tranches granulométriques 315-600 µm de ces trois calcaires, W est le calcaire qui possède la vitesse initiale de sulfatation la plus faible et X la plus élevée (X possède également le taux maximal de sulfatation le plus élevé). Les tests au porosimètre à mercure montrent également que W possède la porosité initiale la plus faible et X la plus élevée (voir tableau 6.2.3.).

Les résultats obtenus sur le pilote semblent donc en contradiction avec ceux obtenus sur le petit lit fluidisé ou avec l'estimation de la capacité désulfurante de ces trois calcaires effectuée au chapitre V (voir figure 5.3.2.).

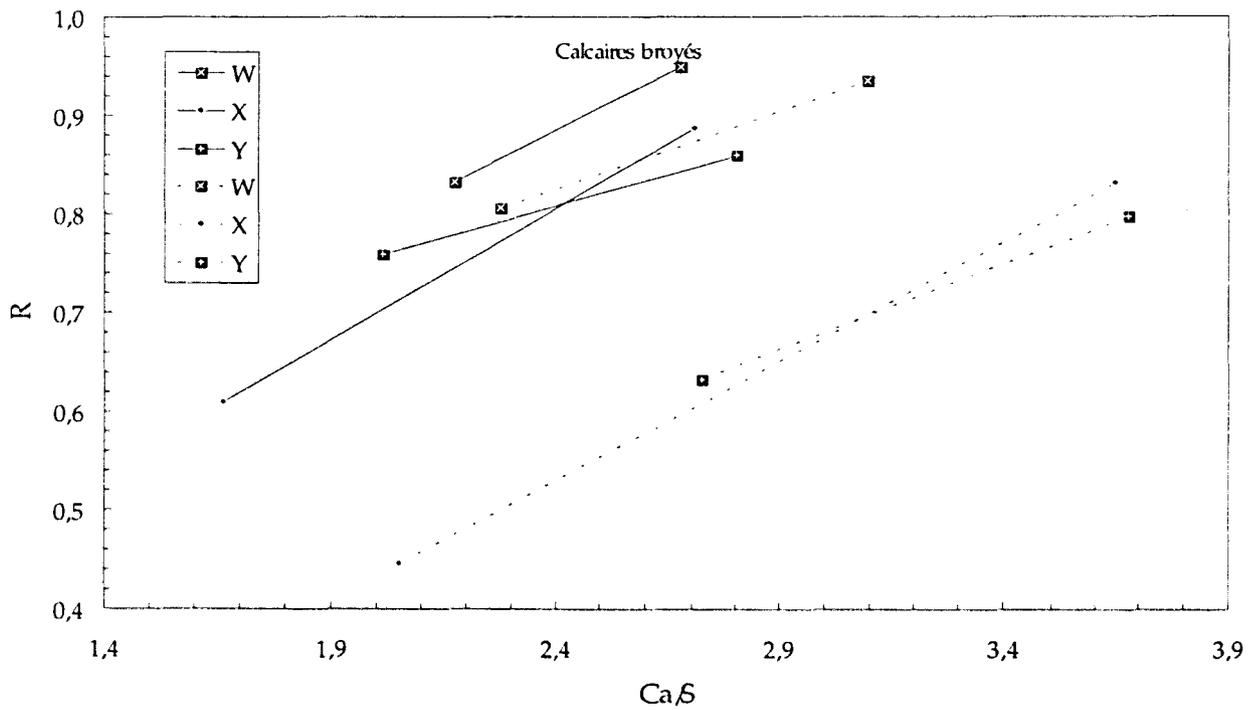


Figure 6.3.3. Taux de rétention des calcaires W, X, Y broyés en fonction du rapport Ca/S en lit circulant (Traits pleins = variables Ca/S et R, Traits discontinus = variables (Ca/S)' et R_v).

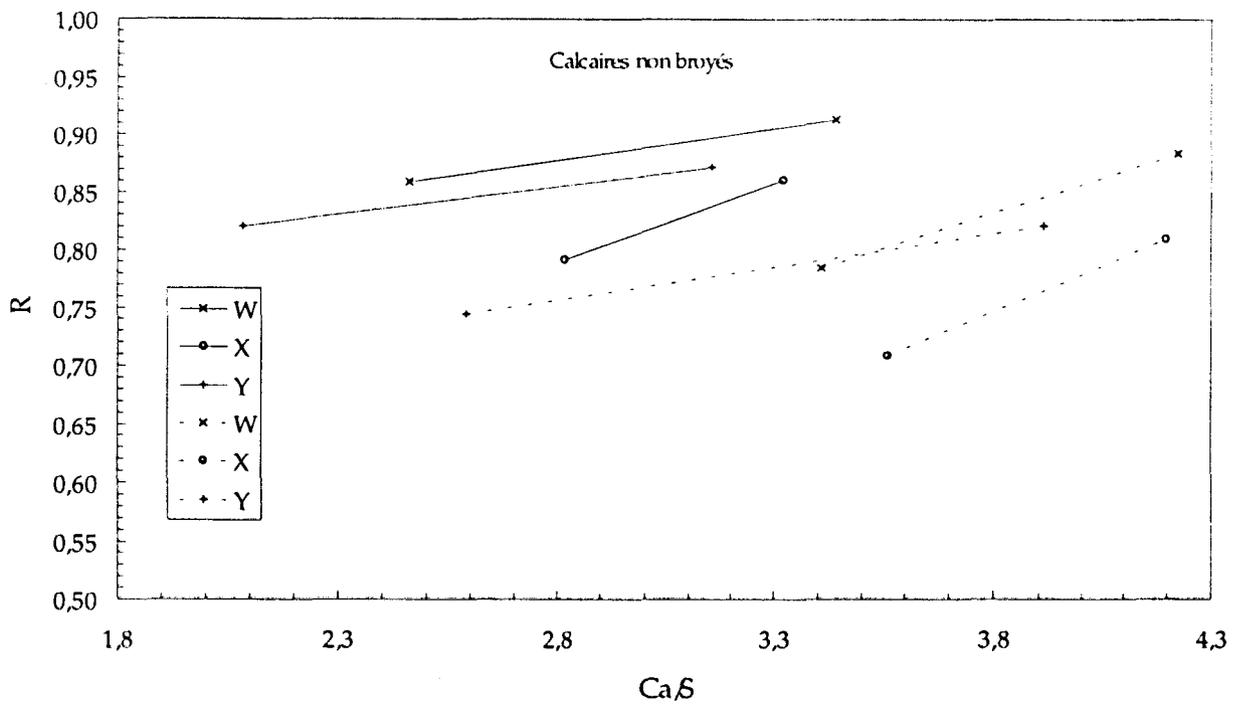


Figure 6.3.4. Taux de rétention des calcaires W, X, Y bruts en fonction du rapport Ca/S en lit circulant (Traits pleins = variables Ca/S et R, Traits discontinus = variables (Ca/S)' et R_v).

Les calcaires utilisés durant la campagne de 1996 (XX, AW, AY) possèdent des diamètres moyens nettement plus élevés (100 à 300 μm), bien adaptés au fonctionnement en lit fluidisé circulant. Ces trois calcaires peuvent se classer selon leur efficacité désulfurante, par ordre décroissant, comme suit : AW, XX, AY (voir figures 6.3.5. et 6.3.6.).

Le calcaire AW possède la vitesse de sulfatation initiale la plus élevée d'après les tests réalisés sur le petit lit fluidisé (voir tableau 6.2.3.) et AY la plus faible (tests réalisés sur les calcaires bruts). Dans ce cas que le calcaire le plus efficace en désulfuration est donc celui qui possède la vitesse initiale de sulfatation la plus élevée. Il faut souligner qu'il s'agit de la vitesse initiale déterminée sur pour le calcaire « brut », c'est à dire avec un échantillon ayant la même distribution granulométrique.

Les résultats obtenus à partir de la tranche granulométrique 315-600 μm ne permettent pas d'aboutir aux mêmes conclusions, puisque dans ce cas, c'est le calcaire XX qui posséderait la vitesse de sulfatation initiale la plus élevée.

Le taux maximal de sulfatation ne permet pas de classer les calcaires de façon satisfaisante quant à leur pouvoir désulfurant sur le pilote (voir tableau 6.2.3.), pas plus que les autres paramètres (ϵ_p , a , b , n , % CaO).

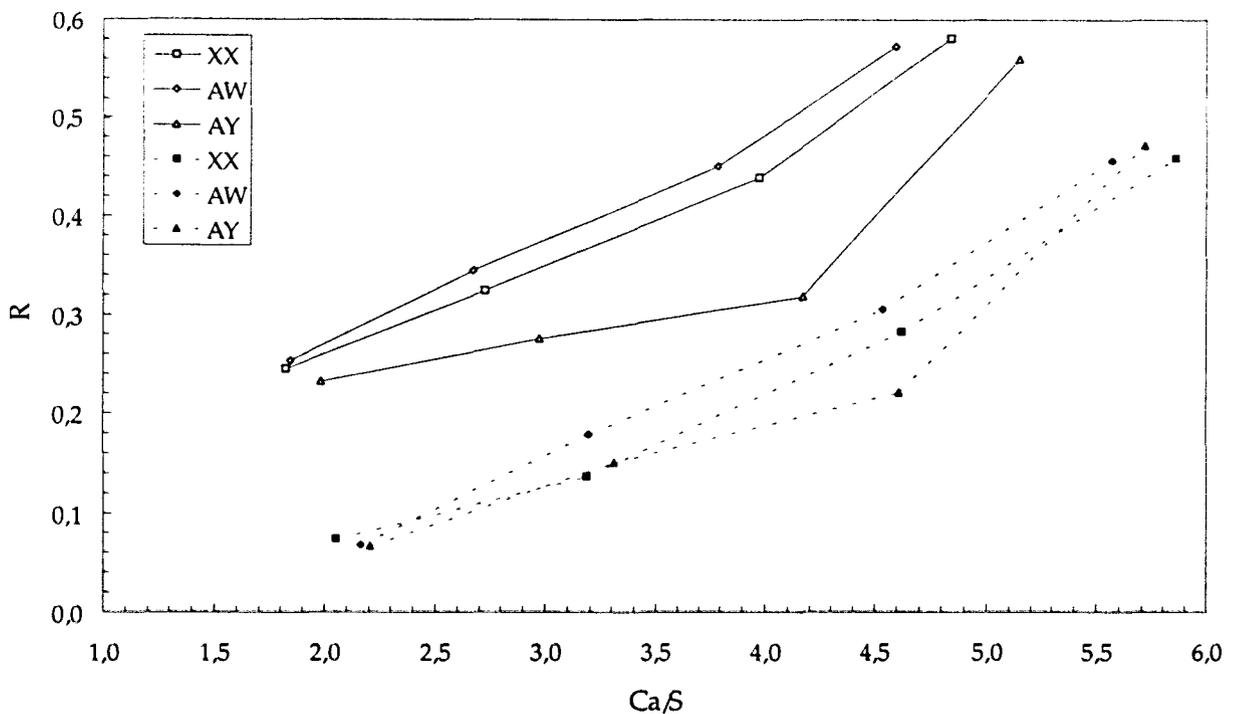


Figure 6.3.5. Taux de rétention des calcaires XX, AW, AY en fonction du rapport Ca/S en lit dense
(Traits pleins = Ca/S et R_p, Traits discontinus = (Ca/S)' et R_s)

Il semblerait donc possible de classer les calcaires selon leur efficacité désulfurante à partir d'essais menés sur le petit lit fluidisé en fonction du paramètre cinétique r_0 ; plus cette valeur serait élevée, plus le calcaire serait efficace. Ces tests doivent cependant être menés à partir du calcaire brut et non à partir de la tranche granulométrique 315-600 μm . Ceci pose toutefois des problèmes d'échantillonnage étant données les faibles quantités de calcaire testées (5 g). L'utilisation des données cinétiques obtenues à partir de la tranche granulométrique (ce qui diminue très fortement les problèmes d'échantillonnages) nécessite donc une étude plus approfondie qui devra prendre en compte les phénomènes d'élutriation, voire d'attrition.

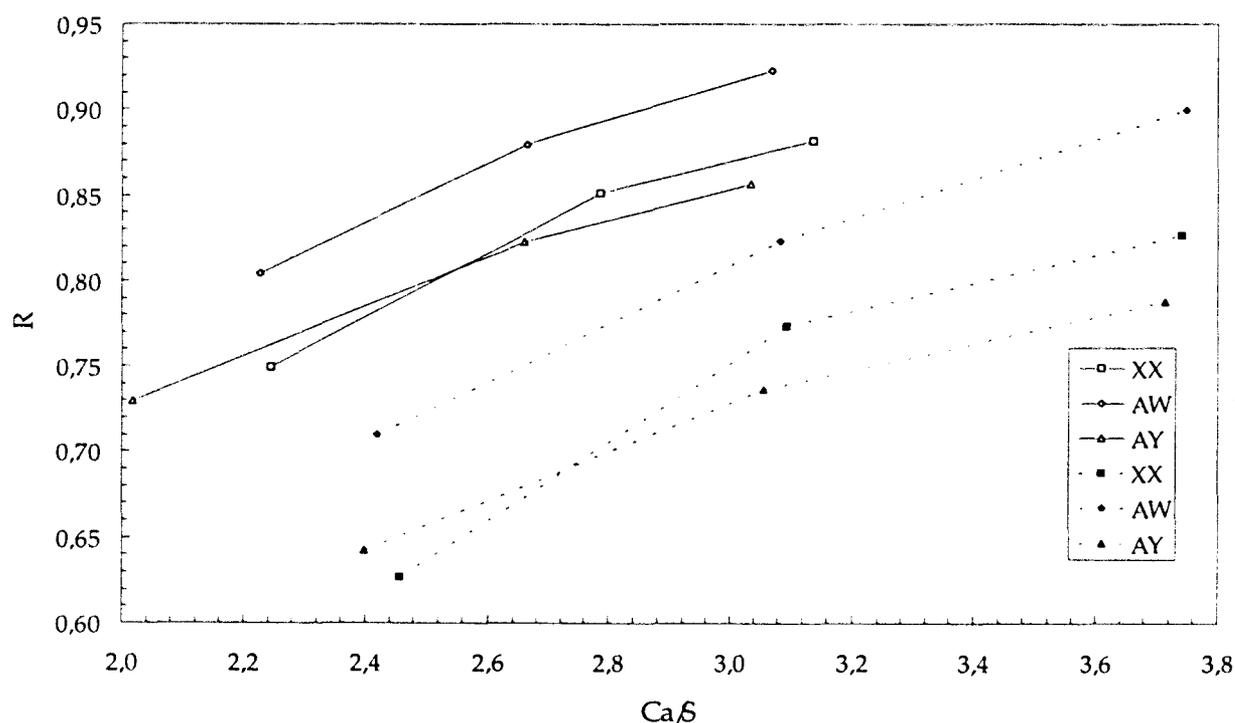


Figure 6.3.6. Taux de rétention des calcaires XX, AW, AY en fonction du rapport Ca/S en lit circulant
(Traits pleins = variables Ca/S et R_0 , Traits discontinus = variables $(Ca/S)'$ et R_0').

Avant de passer à cette étude plus approfondie, nous ajouterons les remarques suivantes concernant la campagne d'essais de 1996 :

- concernant les essais réalisés en lit dense, les taux de désulfuration obtenus sont médiocres entre 38 et 55 % pour un rapport Ca/S de 4,5 (dans les installations industrielles, les taux de désulfuration en lit fluidisé dense sont de l'ordre de 60 à 70 % pour un rapport Ca/S de 2,5 ; voir chapitre I). Cela peut être attribué, d'une part, à la granulométrie des calcaires peu adaptée au fonctionnement en lit dense et, d'autre part, à l'existence de passages préférentiels du gaz dans le lit. On peut également ajouter que le sens d'inflexion des courbes de la figure 6.3.5. est contraire à ce qu'il devrait être. Nous pensons pouvoir attribuer cela à un fonctionnement non stationnaire du pilote.

- concernant les essais réalisés en lit circulant (figure 6.3.6.), les taux de désulfuration réellement attribuables aux calcaires varient suivant ces derniers de 77 à 85 % pour un rapport Ca/S de 2,5 ce qui est correct étant donné la taille du pilote.

VI.3.5. - Prédiction des taux de rétention

a) Les modèles de désulfuration en lit fluidisé

Comme nous l’avons déjà mentionné, notre but principal, dans cette étude, n’est pas de chercher à modéliser la désulfuration dans une chaudière à lit fluidisé mais de valider le petit lit fluidisé en tant qu’outil d’évaluation rapide des calcaires. L’équation cinétique à quatre paramètres, obtenue à partir des tests menés sur le petit lit fluidisé, sera donc utilisée dans un modèle très simplifié de lit fluidisé. La modélisation de la désulfuration en chaudière à lit fluidisé a cependant fait l’objet de nombreuses publications. Nous reproduisons en tableau 6.3.3. une liste des modèles les plus typiques, avec leurs principales caractéristiques, dressée par Schouten [20] et Adánez et coll [114].

Auteurs	A	B	C	D	E	F
Bethell et coll. (1973)	1	1	1/oui	1+2	3a	oui/2
Chen et Saxena (1977)	3	1	1/oui	1+2	3b	oui/2
Rajan et coll. (1978)	2a	2	2/oui	1	1a	oui
Rajan et Wen (1980)	2a	2	2/oui	1+3	1a	oui
Lee et coll. (1980) Lee et Georgakis (1981)	2b	3	1/non	1	2+3b	non
Zheng et coll. (1982)	2b	3	1/non	1	2+3c	non
Fee et coll. (1983)	2c	3	1/non	1	2+3b	non
Fee et coll. (1984)	2c	3	1/non	1	2+3b	non
Ho et coll. (1986)	2c	1	1/non	1	1b	non
Schouten et Van den Bleek (1988)	2c	3	1/non	1	3c+4	non
Dennis et Hayhurst (1988)	2b	3	1/oui	1	5	oui
Rubiera et coll. (1991)	2b	3	1/oui	1	2+3c	oui/2
Cette étude	1	2	1/oui		2+3c	oui

Tableau 6.3.3. Modèles typiques de rétention de soufre en lit fluidisé.

A : Modèle de lit fluidisé

1/ Modèle à une phase (voir chapitre II).

2a/ Modèle à deux phases ; une phase bulle et une phase émulsion ; la taille des bulles dépend de la hauteur du lit ; les conditions dans la phase émulsion sont celles au minimum de fluidisation ; distribution axiale des échanges de gaz entre la phase bulle et la phase émulsion (voir chapitre II).

2b/ Modèle à deux phases ; une phase bulle et une phase émulsion ; diamètre moyen de bulle ; les conditions dans la phase émulsion sont celles au minimum de fluidisation ; utilisation d'une valeur moyenne de coefficient d'échange de gaz.

2c/ Modèle à deux phases ; une phase bulle et une phase émulsion ; diamètre moyen de bulle ; les conditions dans la phase émulsion sont celles au minimum de fluidisation ; le coefficient d'échange de gaz entre les phases dépend du régime (régime de bulles rapides ou régime de bulles lentes).

3/ Modèle à trois phases ; une phase bulle, une phase nuage et une phase émulsion ; la taille des bulles dépend de la hauteur du lit ; les conditions dans la phase émulsion sont celles au minimum de fluidisation ; les échanges de gaz entre les différentes phases dépendent du volume moyen des bulles.

B : Phase gaz

1/ En écoulement piston dans toutes les phases.

2/ Parfaitement agitée dans toutes les phases.

3/ Ecoulement piston dans la phase bulle, parfaitement agitée dans la phase émulsion.

C : Phase solide

1/ Parfaitement agitée (dans la phase émulsion).

2/ Parfaitement agitée dans différentes tranches de réacteur.

3/ Distribution de taille de particules : oui/non.

D : Libération du soufre

1/ La vitesse de libération du soufre est proportionnelle à la vitesse de combustion du charbon (ou à la vitesse d'introduction).

2/ La vitesse de libération n'est pas uniforme sur toute la hauteur du lit.

3/ La libération du soufre de la phase volatile est prise en compte et est considérée comme dépendante de la température.

E : La captation du soufre :

1a/ Le modèle du grain de Wen et Ishida [106] est utilisé pour calculer la réactivité du calcaire.

1b/ Le modèle du grain de Hartman et Coughlin est utilisé [56].

2/ Une équation semi-empirique est utilisée.

3/ Les données cinétiques sont obtenues à partir :

- a/ d'expériences de laboratoire réalisées en lit fixe ;
- b/ d'analyses thermogravimétriques ;
- c/ d'expériences menées en lit fluidisé (avec des « batchs »).

4/ La vitesse de sulfatation est proportionnelle à la surface réactive du calcaire.

5/ Modèle du pore.

E : L'éluatriation

1/ L'éluatriation est prise en compte : oui/non.

2/ Recirculation des particules éluatriées.

b) Méthode de calcul proposée

Notre modèle reprend le principe du réacteur parfaitement agité (Levenspiel [64], Chap.12) adapté à la forme spécifique de l'équation cinétique de Chang et Thodos ; $v = f(C_{SO_2}, X)$, (le taux moyen de sulfatation est pris comme variable plutôt que le temps de séjour moyen des particules dans le lit). Il est basé sur les principales suppositions suivantes :

- le réacteur est parfaitement agité en phase gaz,
- le réacteur est parfaitement agité en phase solide,
- la constante de vitesse de disparition du calcaire est indépendante du degré de sulfatation des particules,
- le niveau de référence en SO_2 , C'_{SO_2} , à partir duquel on détermine le taux de désulfuration est la concentration de ce gaz dans les fumées quand aucun calcaire n'est injecté dans la chaudière. Cela nécessite donc la connaissance de la concentration de ce gaz dans les fumées quand le combustible est brûlé seul sans ajout de calcaire. Le taux de rétention utilisé est donc R_3 (voir équation VI.10).
- l'attrition et la décrépitation du calcaire ne sont pas prises en compte.

Nous appellerons respectivement $n(X)$ la quantité de particules possédant le taux de sulfatation X et $v(X)$ leur vitesse de sulfatation. Lorsque les particules possédant le taux de sulfatation X accèdent au taux de sulfatation $X + \Delta X$, elles subissent une diminution d'effectif (éluatriation, évacuation lit) proportionnelle à leur population et à une constante de vitesse E que l'on supposera identique quelque soit le taux de sulfatation de la particule (E pourrait, par ailleurs, être remplacé facilement par $E(X)$).

Le bilan de ce processus s'écrit alors :

$$n(X)v(X) - n(X + dX)v(X + dX) - E n(X) dX = 0 \quad (VI.13)$$

$$n(X) v(X) - \left(n(X) + \frac{\partial n(X)}{\partial X} dX \right) \left(v(X) + \frac{\partial v(X)}{\partial X} dX \right) - E n(X) dX = 0 \quad (\text{VI.14})$$

$$v(X) \frac{\partial n(X)}{\partial X} + n(X) \frac{\partial v(X)}{\partial X} + E n(X) = 0 \quad (\text{VI.15})$$

$$v(X) \frac{\partial \ln n(X)}{\partial X} + \frac{\partial v(X)}{\partial X} + E = 0 \quad (\text{VI.16})$$

$$\frac{\partial \ln n(X) v(X)}{\partial X} = - \frac{E}{v(X)} \quad (\text{VI.17})$$

D'autre part,

$$v(X) = r_0 C_{SO_2} e^{-aX - bX^n} = v(0) e^{-aX - bX^n} \quad (\text{voir chapitre V}) \quad (\text{VI.18})$$

d'où :

$$\frac{\partial \ln v(X)}{\partial X} = -a - b n X^{n-1} \quad (\text{VI.19})$$

En utilisant VI.19 dans VI.16, et en intégrant, on obtient :

$$\ln \frac{n(X)}{n(0)} = \int_0^X - \frac{E}{v(0)} e^{aX + bX^n} + a + b n X^{n-1} dX \quad (\text{VI.20})$$

$$\text{où } n(0) = \frac{Q_{Calc.}}{v(0)}$$

$$\text{et } v(0) = v(X=0) = r_0 C_{SO_2} \quad (\text{équation VI.18})$$

d'où l'on déduit par intégration numérique la valeur de n pour chaque taux de sulfatation X.

De la même façon, à partir de VI.17, on peut calculer :

$$\ln \frac{n(X) v(X)}{n(0) v(0)} = \int_0^X - \frac{E}{v(X)} dX = - \frac{E}{v(0)} \int_0^X \frac{dX}{e^{-aX} e^{-bX^n}} \quad (\text{VI.21})$$

Connaissant n et $n\bar{v}$ pour chaque taux de sulfatation X , on en déduit par intégration numérique, le taux moyen de sulfatation \bar{X} et la vitesse moyenne de sulfatation \bar{v} .

$$\bar{X} = \frac{\int_0^1 n(X) X dX}{\int_0^1 n(X) dX} \quad (\text{VI.22})$$

$$\bar{v} = \frac{\int_0^1 n(X) v(X) dX}{\int_0^1 n(X) dX} \quad (\text{VI.23})$$

La quantité de calcium présente dans le lit, N_0 , est déterminée par :

$$N_0 = \int_0^1 n(X) dX \quad (\text{VI.24})$$

où $n(X)$ est déterminé à partir de (VI.20).



La concentration en SO_2 en sortie de réacteur, C_{SO_2} , pour un E donné, est alors déterminé par un calcul itératif à partir de :

$$N_0 \bar{v} = Q_{F.S.} (C_{\text{SO}_2}^0 - C_{\text{SO}_2}) \quad (\text{VI.25})$$

où \bar{v} dépend de C_{SO_2} et avec $Q_{F.S.}$ débit de fumées sèches.

Le taux de rétention de soufre, R , est donné par V.34 : $R = \frac{Ca}{S} \bar{X}$

Alternativement, si C_{SO_2} est connu (donnée expérimentale), l'équation VI.25 permet de calculer E pour un calcaire dont on connaît les caractéristiques (r_0 , a , b , n , $v(0)$ étant le produit de r_0 et de la concentration en SO_2 dans les fumées (concentration exprimée en mol/m^3)).

Ces équations peuvent a priori modéliser assez convenablement la combustion en lit fluidisé dense, et fournir une évaluation préliminaire des capacités désulfurantes de différents calcaires. Nous commencerons donc par appliquer ce modèle au pilote de $0,3 \text{ m}^2$ fonctionnant en lit dense (données expérimentales en Tableau 6.3.2., essais 14 à 26).

c) Résultats obtenus en lit dense - Evaluation de E

Notre premier objectif sera de reprendre les résultats expérimentaux obtenus en lit dense : taux de rétention R_3 en fonction du rapport $(Ca/S)'$ pour chaque calcaire testé (Tableau 6.3.2.), et de déterminer les valeurs de E correspondantes.

Les calculs s'effectuent à l'aide des équations VI.16 à VI.25, en utilisant les constantes cinétiques (équation de Chang et Thodos) de la fraction [315-600 μm] et de la distribution réelle utilisée sur le pilote.

Puis dans un deuxième temps, nous calculerons les courbes $R = f(Ca/S)'$ pour des valeurs de E estimées à partir de corrélations.

E peut être évalué à partir des résultats expérimentaux en minimisant la relation suivante :

$$\sum_{i=1}^N \left(R_{3i} - \bar{X}_i (Ca/S)_i' \right)^2 \quad (\text{VI.26})$$

en prenant E pour variable (dont dépend \bar{X}_i). Pour les trois calcaires XX, AY et AW, quatre rapports $(Ca/S)'$ différents ont été testés ($\Rightarrow N=4$).

Les résultats des calculs sont présentés en figure 6.3.7. (avec les données cinétiques de la distribution réelle et avec celles de la fraction 315-600 μm).

Les remarques suivantes peuvent être formulées :

- L'allure des courbes calculées diffère nettement des courbes expérimentales. La fiabilité des résultats expérimentaux peut cependant être mise en doute (le sens d'inflexion des courbes tracées à partir des point expérimentaux est par exemple anormal). Les valeurs de E ainsi obtenues ne peuvent donc être qu'approximatives.

- La valeur de la constante de disparition du calcaire, E , varie d'un calcaire à l'autre. L'utilisation des données cinétiques de la tranche granulométrique 315-600 μm ou de la distribution réelle (telle que testée sur le pilote) ne conduit pas aux mêmes valeurs de E :

Constantes de la tranche 315-600 μm : $E_{AY}(2,13.10^{-3}) < E_{AW}(2,25.10^{-3}) < E_{XX}(5,35.10^{-3})$

Constantes de la distribution réelle : $E_{AY}(1,47.10^{-3}) < E_{XX}(4,43.10^{-3}) < E_{AW}(6,79.10^{-3})$

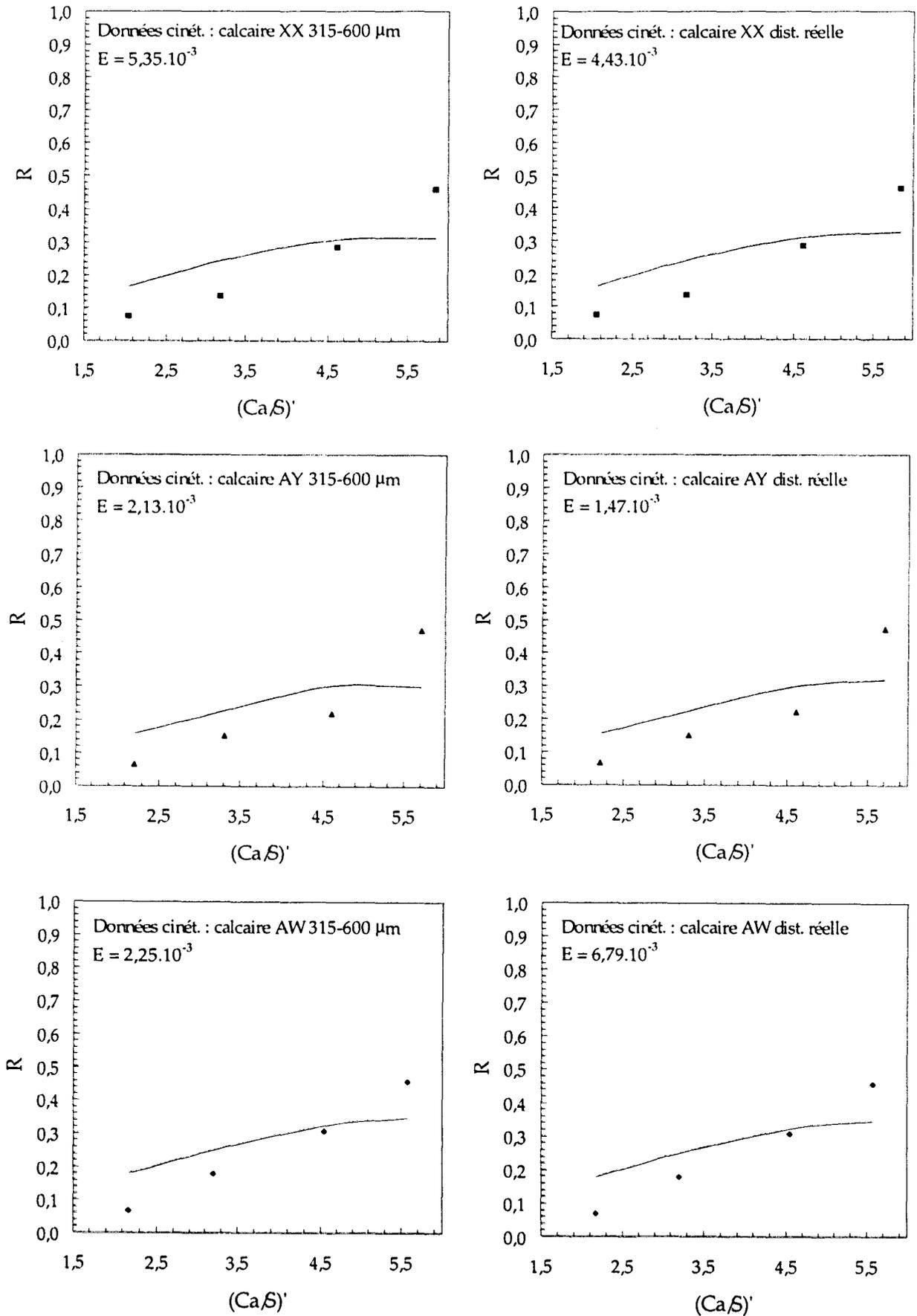


Figure 6.3.7 : Evaluation de E à partir des résultats expérimentaux (résultats pilote, lit dense).

La valeur de E dépend donc fortement des valeurs des constantes de l'équation cinétique (r, a, b, n) qui dépendent elles-mêmes de la distribution granulométriques du calcaire. En outre, ces valeurs correspondent bien, comme nous allons le voir, à l'élutriation en tant que mécanisme de disparition du calcaire (mécanisme de disparition principal dans le mode de fonctionnement en lit dense).

Nous avons sélectionné quatre corrélations afin d'estimer l'élutriation sur notre pilote :

$$\kappa_i^* = 0,011 \rho_s \left(1 - \frac{U_{ti}}{U}\right)^2 \quad (\text{Colakyan [104]}) \quad (\text{VI.27})$$

$$\kappa_i^* = \rho_s U \left(0,0001 + 130 e^{-10,4 \left(\frac{U_{ti}}{U}\right)^{0,5} \left(\frac{U_{mf}}{U - U_{mf}}\right)^{0,25}} \right) \quad (\text{Merrick et Highley [108]}) \quad (\text{VI.28})$$

$$\kappa_i^* = 23,7 \rho_s U e^{-5,4 \frac{U_{ti}}{U}} \quad (\text{Geldart et coll. [109]}) \quad (\text{VI.29})$$

$$\kappa_i^* = 0,046 \rho_s \frac{(U - U_{ti})^2}{\sqrt{g d_{pi}}} Re_t^{0,3} \left(\frac{\rho_s - \rho_g}{\rho_g} \right)^{0,15} \quad (\text{Tanaka et coll. [107]}) \quad (\text{VI.30})$$

avec κ_i^* en $\text{kg/m}^2\text{s}$.

U_{ti} : vitesse terminale de chute des particules de diamètre i (voir § II.6).

U_{mf} : vitesse minimale de fluidisation (voir § II.4).

U : vitesse des gaz de fluidisation.

Re_t : nombre de Reynolds à la vitesse terminale de chute de la particule.

E_i est alors obtenu par :

$$E_i = \kappa_i^* \frac{W}{A} \quad (\text{VI.31})$$

avec, W , masse du lit (kg) et, A , surface du lit (m^2).

La constante de vitesse d'élutriation globale vaut alors :

$$E = \sum X_{bi} E_i \quad (\text{VI.32})$$

Le tableau 6.3.4. résume les valeurs de E estimées à partir des relations VI.27 à VI.32 pour les trois calcaires XX, AW et AY. Les valeurs de E , qui ont été calculées à partir des distributions granulométriques des calcaires bruts, varient d'un facteur 5 selon la corrélation utilisée.

Diamètres intermédiaires d_i (μm)	Vitesse terminale U_i (m/s)	E_i (Colakyan) (s')	E_i (Merrick et coll.) (s')	E_i (Geldart et coll.) (s')	E_i (Tanaka et coll.) (s')	XX	AW	AY	
						Fraction massique X_{n_i}	Fraction massique X_{n_i}	Fraction massique X_{n_i}	
2500	17,752					0,004			
1500	10,999					0,059			
950	6,873					0,032		0,006	
850	6,085					0,036	0,005	0,025	
700	4,883					0,119	0,047	0,093	
550	3,663					0,091	0,148	0,077	
450	2,849					0,083	0,295	0,08	
Non éluées									
358	2,113	2,34E-04	2,20E-03	1,94E-04	8,42E-05	0,061	0,136	0,092	
283	1,535	3,94E-03	6,18E-03	7,53E-04	1,37E-03	0,172	0,224	0,127	
225	1,111	9,50E-03	1,34E-02	2,04E-03	3,19E-03	0,008	0,029	0,008	
163	0,695	1,73E-02	2,97E-02	5,40E-03	5,56E-03		0,07	0,138	
150	0,615	1,91E-02	3,49E-02	6,53E-03	6,06E-03	0,14			
113	0,402	2,42E-02	5,41E-02	1,08E-02	7,38E-03			0,102	
90	0,285	2,73E-02	6,99E-02	1,42E-02	8,06E-03	0,03		0,094	
72	0,202	2,96E-02	8,46E-02	1,72E-02	8,46E-03	0,012		0,056	
63	0,165	3,06E-02	9,27E-02	1,88E-02	8,60E-03		0,045		
57	0,079	3,31E-02	1,10E-01	2,30E-02	6,45E-03	0,011		0,022	
45	0,049	3,40E-02	1,21E-01	2,46E-02	6,02E-03	0,003			
25	0,015	3,51E-02	1,38E-01	2,67E-02	4,91E-03			0,079	
20	0,010	3,52E-02	1,42E-01	2,70E-02	4,51E-03	0,139			
Pour $U > U_c$, $E = \sum X_i E_i$:									
						Colakyan	9,98E-03	3,78E-03	1,32E-02
						Merrick et coll.	2,27E-02	6,14E-03	3,67E-02
						Geldart et coll.	5,79E-03	1,48E-03	6,88E-03
						Tanaka et coll.	2,23E-03	1,41E-03	3,55E-03
						Val. expérimentales	4,43E-03	6,79E-03	1,47E-03

Surface du lit ; (m^2) :	0,2827
Masse du lit ; W (kg) :	175
Masse volumique particules ; ρ_p (kg/m^3) :	2000
Masse volumique gaz ; ρ_g (kg/m^3) :	0,314
Viscosité du gaz ; μ_g (kg/ms) :	4,45E-05
g (m/s^2) :	9,81
Vitesse des gaz de fluidisation ; U (m/s) :	2,3

Tableau 6.3.4. Valeurs estimées et expérimentales de E pour les calcaires XX, AW et AY (lit dense).

Dans une deuxième étape, nous estimerons le pouvoir désulfurant des calcaires en utilisant les valeurs de E évaluées à partir des corrélations précédemment présentées. La seule donnée expérimentale nécessaire reste la concentration en SO_2 relevée dans les fumées quand aucun calcaire n'est introduit dans la chaudière $C_{\text{SO}_2}^0$.

Le bilan soufre à l'état stationnaire est donné par l'équation VI.25 dans laquelle N_o et \bar{v} sont calculés à l'aide des équations VI.24 et VI.23. Un calcul itératif faisant varier la concentration en SO_2 , C_{SO_2} , est effectué jusqu'à obtenir l'égalité VI.25. La connaissance de C_{SO_2} permet alors le calcul du taux moyen de sulfatation, \bar{X} (équation VI.22) et du taux de rétention. Ce calcul est effectué à l'aide du solveur d'équation d'EXCEL.

Les résultats obtenus à partir des différentes corrélations pour le calcul de E , sont présentés en figure 6.3.8 (avec les paramètres cinétiques des tranches 315-600 mm et des distributions réelles (telles que testées sur le pilote)).

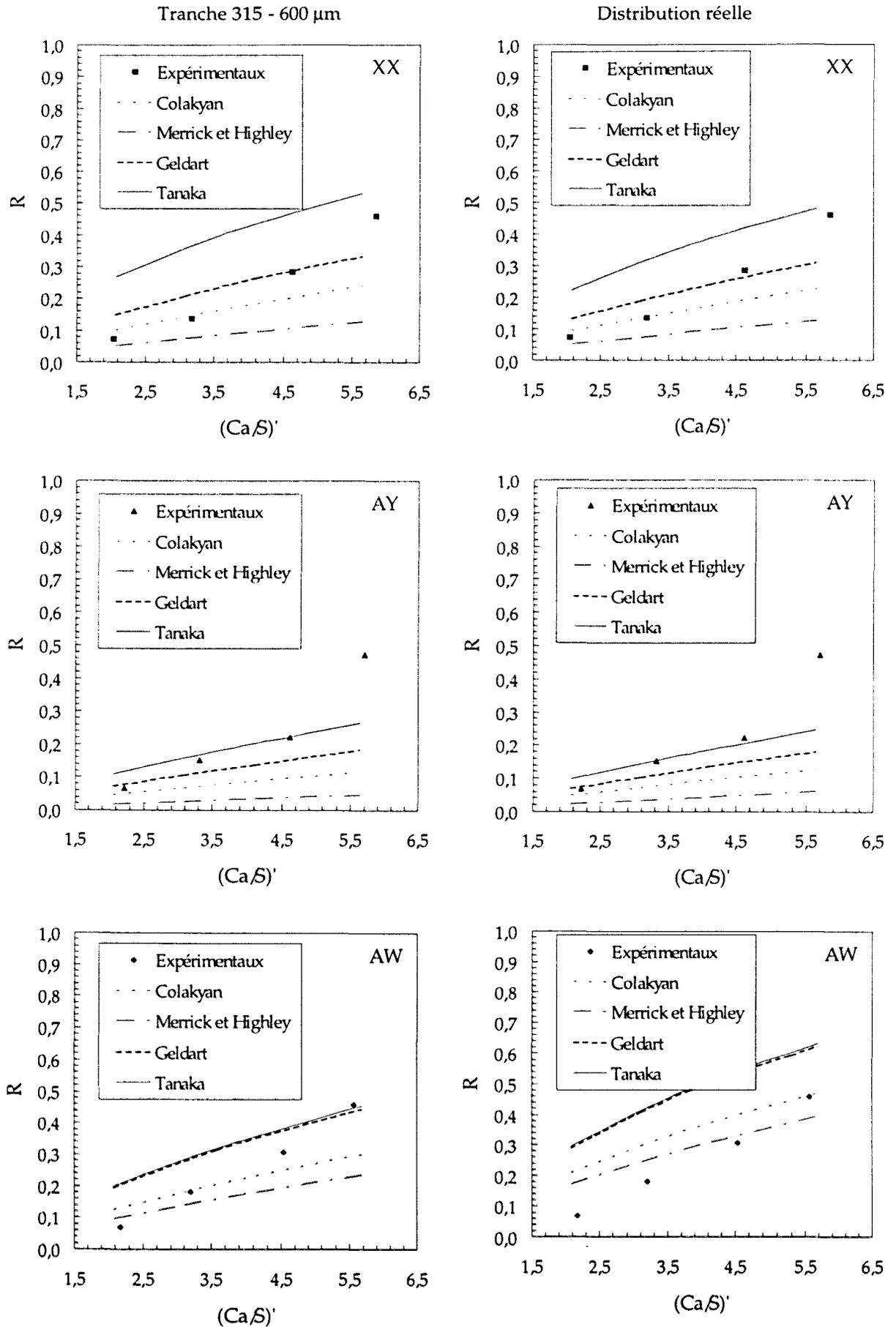


Figure 6.3.8 : Taux de rétention calculés (E déterminé à partir de différentes corrélations, Tableau 6.3.4)

Comme nous l'avons précédemment constatés, les meilleurs résultats sont obtenus avec les corrélations de Geldart et de Tanaka.

En retenant par exemple la corrélation proposée par Geldart, le classement suivant, par ordre d'efficacité désulfurante peut être établi : AY, XX et AW, classement conforme aux résultats expérimentaux.

Le modèle de réacteur simplifié, combiné avec les corrélations établies pour l'élutriation des solides en lit fluidisé, nous permet d'évaluer les taux de désulfuration en lit dense. Cependant, étant donné le faible nombre de calcaires testé sur le pilote et la fiabilité discutable des essais menés sur le pilote, la méthode proposée demanderait de nouveaux tests pour être validée plus sûrement.

Nous pouvons également noter que l'utilisation des paramètres cinétiques de la tranche 315-600 μm conduit au même classement que l'emploi des données cinétiques de la distribution réelle.

Il existe cependant une grande imprécision concernant l'évaluation de la constante de vitesse d'élutriation, E , [17]. Nous retiendrons dans cette étude la corrélation proposée par Geldart [109] comme donnant les valeurs les plus proches de nos résultats expérimentaux (figure 6.3.9).

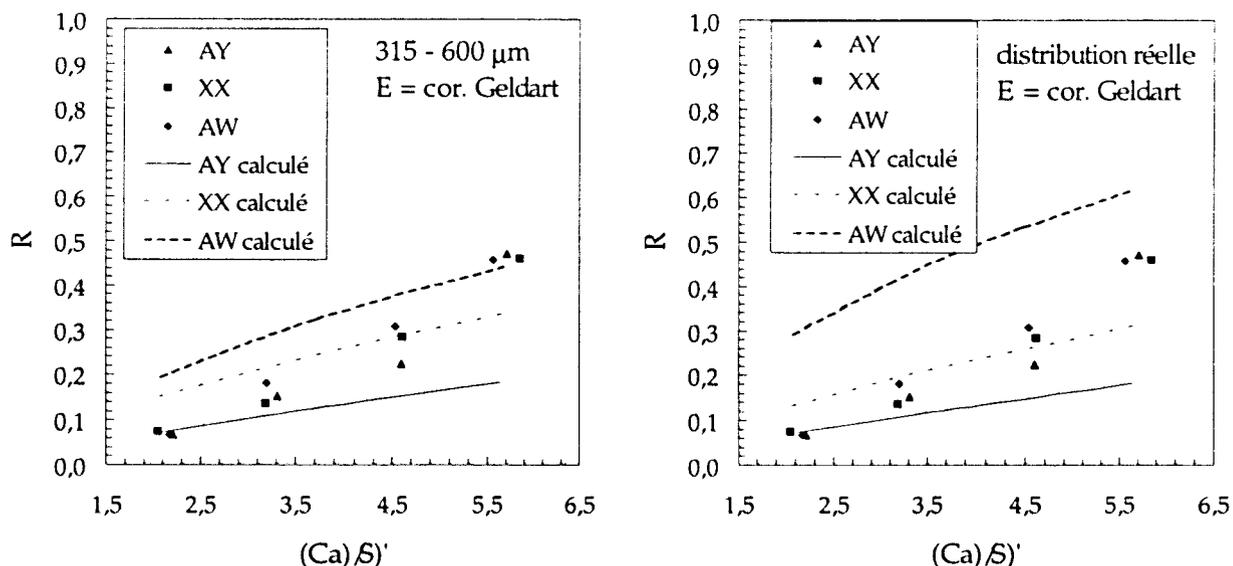


Figure 6.3.9. : Comparaison des taux de rétention calculés (E : corrélation de Geldart)

Les résultats ($R = f(\text{Ca}/S)$) obtenus en lit dense dépendent non seulement de la nature des calcaires considérés mais également de leur distribution granulométrique. Bien que cette dernière influe aussi sur les paramètres de l'équation cinétique, nous pouvons tenter de nous

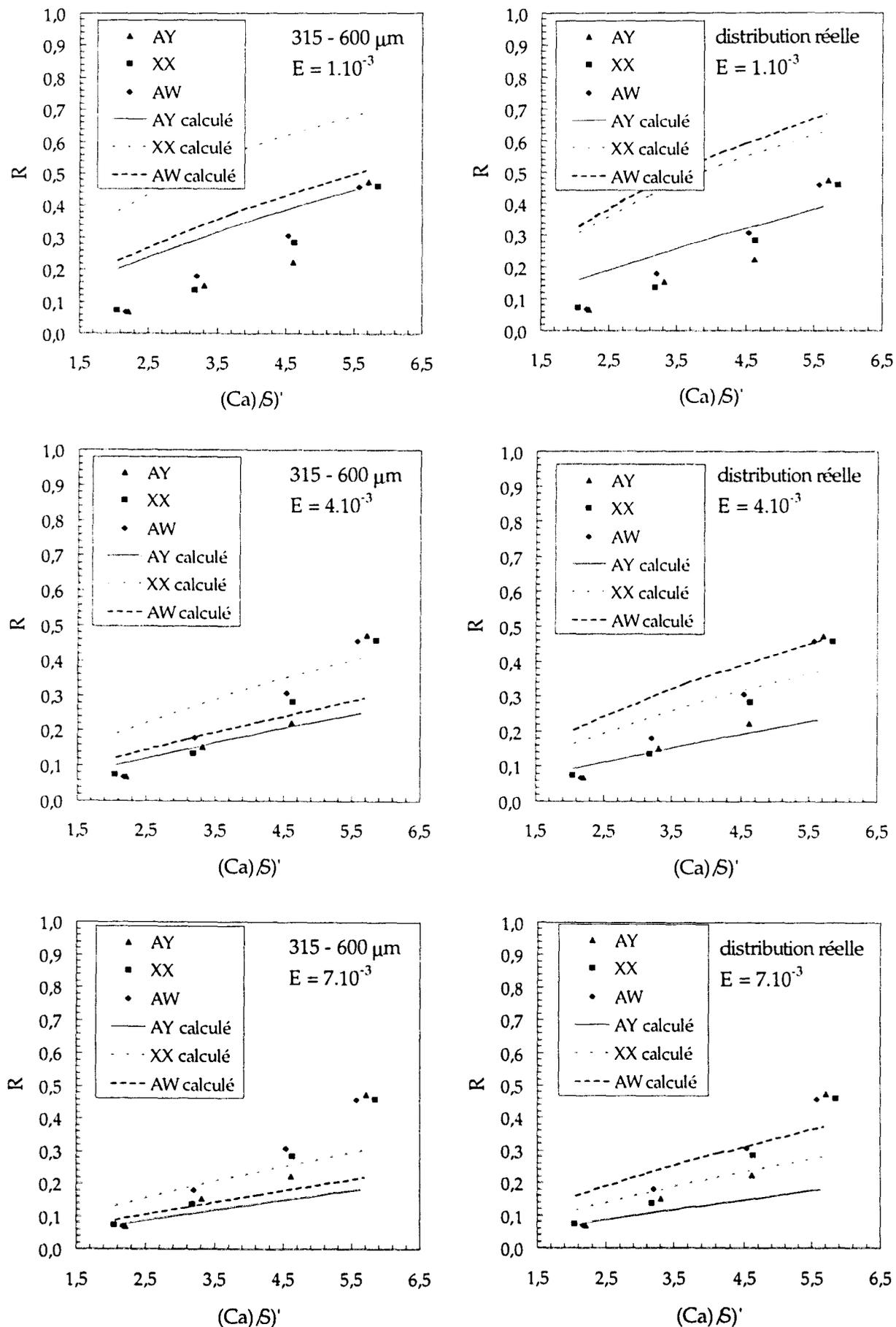


Figure 6.3.10. : Taux de rétention pour différentes valeurs de E .

affranchir de ce facteur en comparant les constantes obtenues pour une même tranche granulométrique et en choisissant une valeur de E « raisonnable ».

Trois valeurs de constante d'élutriation, E , ont ainsi été introduites dans le modèle (1.10^{-3} , 4.10^{-3} , 7.10^{-3} s^{-1}). Les résultats sont présentés en figure 6.3.10.

On peut constater qu'une multiplication par 7 de la valeur de la constante d'élutriation entraîne une diminution d'environ la moitié des taux de rétention. Néanmoins, dans le domaine de variation étudié, la modification de la constante d'élutriation n'entraîne pas de changement dans le classement des calcaires.

En prenant une valeur de E , commune pour tous les calcaires, les classements obtenus avec les données cinétiques des tranches 315-600 μm et des distributions réelles ne sont plus identiques. Seul le premier classement reste conforme aux résultats expérimentaux, dans le second cas les positions de XX et de AW s'inversent.

Nous concluons ce paragraphe en constatant que notre modèle simplifié permet de classer les calcaires selon leur capacité désulfurante de manière identique à celui du pilote fonctionnant en lit dense. Cependant, cette conclusion demande à être vérifiée puisque nous n'avons testé que trois calcaires dans ce mode de fonctionnement. Ce classement peut être obtenu à partir des données cinétiques des calcaires bruts ou de celles de la tranche 315-600 μm . La constante de vitesse d'élutriation peut être obtenue à partir de corrélations, celle proposée par Geldart s'accordant le mieux à nos résultats expérimentaux.

La distribution granulométrique est un facteur très important puisque la valeur de E en dépend directement. Outre la distribution granulométrique initiale, il existe cependant d'autres facteurs entrant en jeu : l'attrition et la décrépitation. Le calcaire XX est, par exemple, très friable par rapport aux deux autres. Dès son introduction dans le foyer, il subit certainement une forte décrépitation suivie d'une élutriation. Ce phénomène a peu d'importance sur le petit lit fluidisé étant données les faibles vitesses de gaz de fluidisation utilisées ; par contre, sur le pilote, son effet est très important et amoindrit les performances du calcaire. Ces phénomènes influent sur les rendements de désulfuration d'une manière conséquente et peuvent occulter des différences de réactivité enregistrées sur des appareils de laboratoire (petit lit fluidisé utilisant de faibles vitesses de gaz de fluidisation ou thermobalance). Il serait donc souhaitable de mettre également au point un test permettant de mesurer précisément la décrépitation et l'attrition.

Pour terminer ce paragraphe, un classement des différents calcaires étudiés, établi à partir des données cinétiques obtenues sur la tranche granulométrique 315-600 μm à 850°C, est proposé. Ce classement est établi en supposant que les conditions de fluidisation sont celles décrites dans ce

chapitre et en prenant $E=4.10^3$ (figures 6.3.11. et 6.3.12.). L'influence de la friabilité est également négligée.

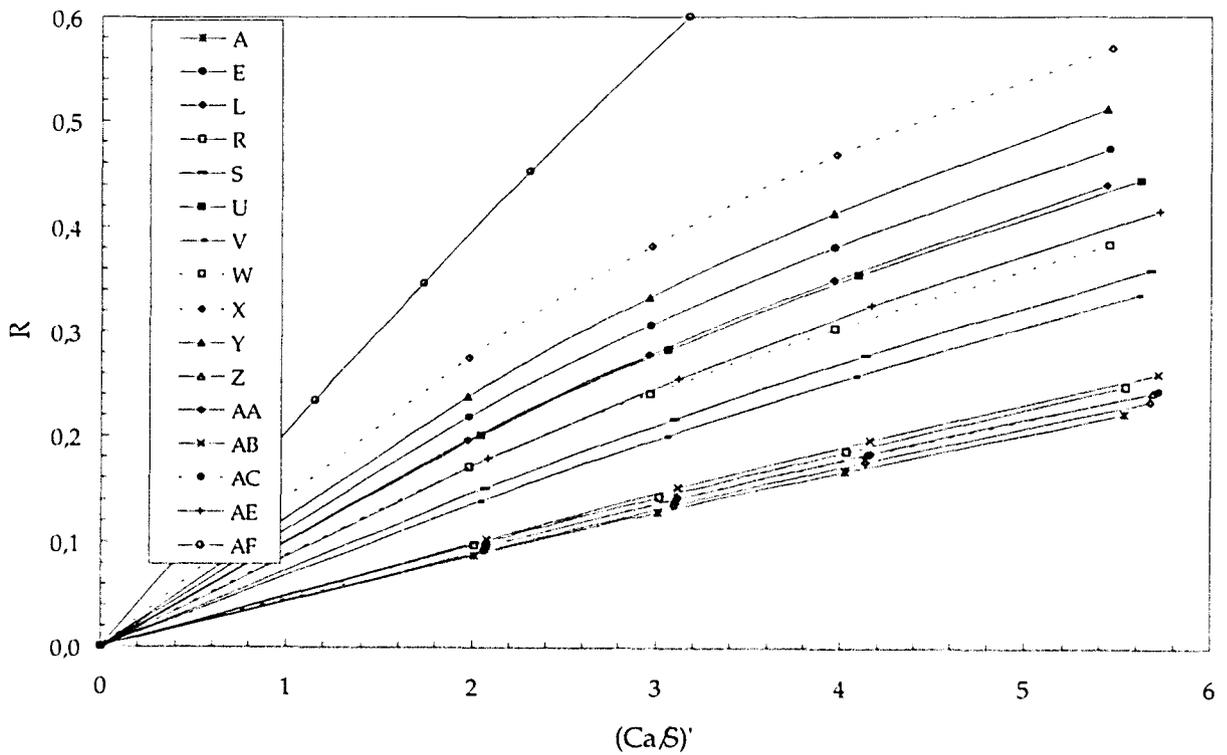


Figure 6.3.11. : Estimation du pouvoir désulfurant des calcaires français ($E = 4.10^3$) en lit dense.

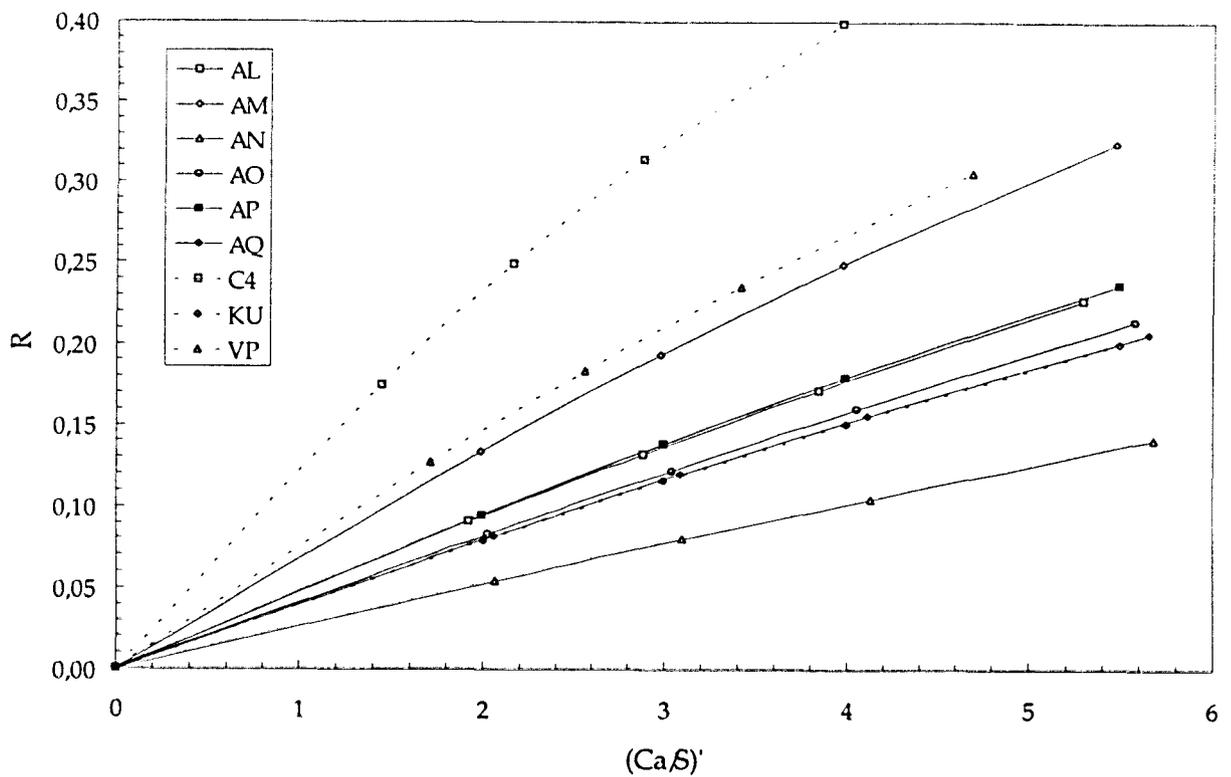


Figure 6.3.12. : Estimation du pouvoir désulfurant des calcaires belges et tchèques ($E = 4.10^3$) en lit dense.

Ce classement met en relief de fortes disparités de capacité désulfurante entre les calcaires (en supposant des distributions granulométriques et des friabilités identiques). Le classement est voisin de celui établi à la fin du chapitre V, bien que quelques calcaires voient leur position modifiée (principalement W et AF et dans une moindre mesure Y, E, A et R). Ce classement demanderait toutefois de nouveaux essais de validation sur le pilote réalisés avec des calcaires de distribution granulométrique précise.

On retiendra cependant que les différences de capacité désulfurante enregistrées sur le pilote sont nettement inférieures à celles prévues par le modèle utilisé lors de cette étude.

d) Résultats obtenus en lit circulant - Evaluation de E

Nous avons précédemment constaté que le modèle simplifié proposé, donne des résultats acceptables en lit dense (classement des calcaires identique à celui obtenu sur le pilote). Nous avons vu que dans ce mode de fonctionnement, l'élutriation était le principal mécanisme de disparition du calcaire.

L'application de ce modèle au lit fluidisé circulant est certainement discutable, vu la complexité de ce dernier ; multiplicité des régimes d'écoulement, avec en particulier l'existence d'un écoulement piston de la phase solide dans la zone de désengagement, complexité des profils de concentration en SO₂, etc. Nous allons, néanmoins, tenter d'appliquer le formalisme de ce modèle aux résultats obtenus en lit circulant, pour vérifier s'il permet malgré tout, de classer correctement les calcaires selon leur pouvoir désulfurant (certains auteurs [115] ont d'ailleurs déjà assimilé le lit circulant à un réacteur parfaitement agité). En particulier, dans ce mode de fonctionnement, le calcaire disparaît principalement par évacuation du lit et par le dépoussiéreur secondaire (filtre à manche). On a alors, en supposant le calcaire uniquement composé de calcite :

$$Q_{Ch. sec} m_{Cendres} + Q_{Calc.} \left(\frac{56}{100} (1 - \bar{X}) + \frac{136}{100} \bar{X} \right) = Q_{F. à m.} + Q_{Evac. lit} \quad (VI.33)$$

avec :

Q_i : débit massique du composé i,

$m_{Cendres}$: taux de cendres du charbon.

Ces différentes grandeurs sont répertoriées en tableau 6.3.5. et représentées sous une forme graphique en figure 6.3.13. avec en abscisse le débit entrant (cendres du charbon + calcaire partiellement sulfaté) et en ordonnée le débit sortant (filtre à manche + évacuation lit).

Essai n°	Calcaire	Débit charbon sec (kg/h)	Taux de cendres du charbon (-)	Débit calcaire (kg/h)	Débit f. à m. (kg/h)	Débit évacu. lit (kg/h)	Taux de sulfatation X*	Débit cendres + calcaire (kg/s)	Débit f. à m. + évac. lit (kg/s)
2	W _{broyé}	113,6	0,2779	5,0	34,5	9,8	0,353	9,94E-03	1,23E-02
3	W _{broyé}	115,1	0,2787	6,8	27,7	16,4	0,303	1,04E-02	1,23E-02
4	X _{broyé}	125,2	0,258	4,5	32,9	8,9	0,218	9,89E-03	1,16E-02
5	X _{broyé}	123,0	0,2832	8,0	33,4	9,2	0,228	1,13E-02	1,18E-02
6	Y _{broyé}	124,9	0,2671	6,0	33,9	5,3	0,233	1,05E-02	1,09E-02
7	Y _{broyé}	119,3	0,2804	8,1	35,4	4,1	0,217	1,09E-02	1,10E-02
8	Y _{non broyé}	127,0	0,2679	7,5	35,7	7,2	0,230	1,10E-02	1,19E-02
9	Y _{non broyé}	116,9	0,3073	9,3	32,9	6,4	0,209	1,19E-02	1,09E-02
10	X _{non broyé}	118,0	0,2822	7,8	31,6	8,8	0,199	1,08E-02	1,12E-02
11	X _{non broyé}	113,2	0,278	9,2	28,2	16,6	0,193	1,06E-02	1,24E-02
12	W _{non broyé}	117,5	0,2922	5,7	31,1	2,4	0,287	1,08E-02	9,31E-03
13	W _{non broyé}	111,7	0,2831	8,6	34,7	4,4	0,210	1,05E-02	1,09E-02
27	XX	111,3	0,1901	5,2	20,5	2,4	0,255	6,98E-03	6,36E-03
28	XX	111,5	0,2273	6,5	28	4,1	0,250	8,42E-03	8,92E-03
29	XX	109,9	0,1916	7,9	25,6	5,7	0,221	7,47E-03	8,69E-03
30	AW	111,4	0,1922	5,1	23,7	2,9	0,293	7,07E-03	7,39E-03
31	AW	111,9	0,1928	6,5	23,8	3,2	0,267	7,39E-03	7,50E-03
32	AW	107,2	0,2771	7,9	23,9	3,4	0,240	9,90E-03	7,58E-03
33	AY	108,9	0,2788	5,1	27	4,8	0,267	9,53E-03	8,83E-03
34	AY	111,4	0,1949	6,5	24,1	3	0,240	7,39E-03	7,53E-03
35	AY	112,3	0,1823	7,9	27,6	3	0,210	7,28E-03	8,50E-03

Tableau 6.3.5 : Différents débits de solide en lit circulant - Calcul de E (* : \bar{X} calculé par VI.22).

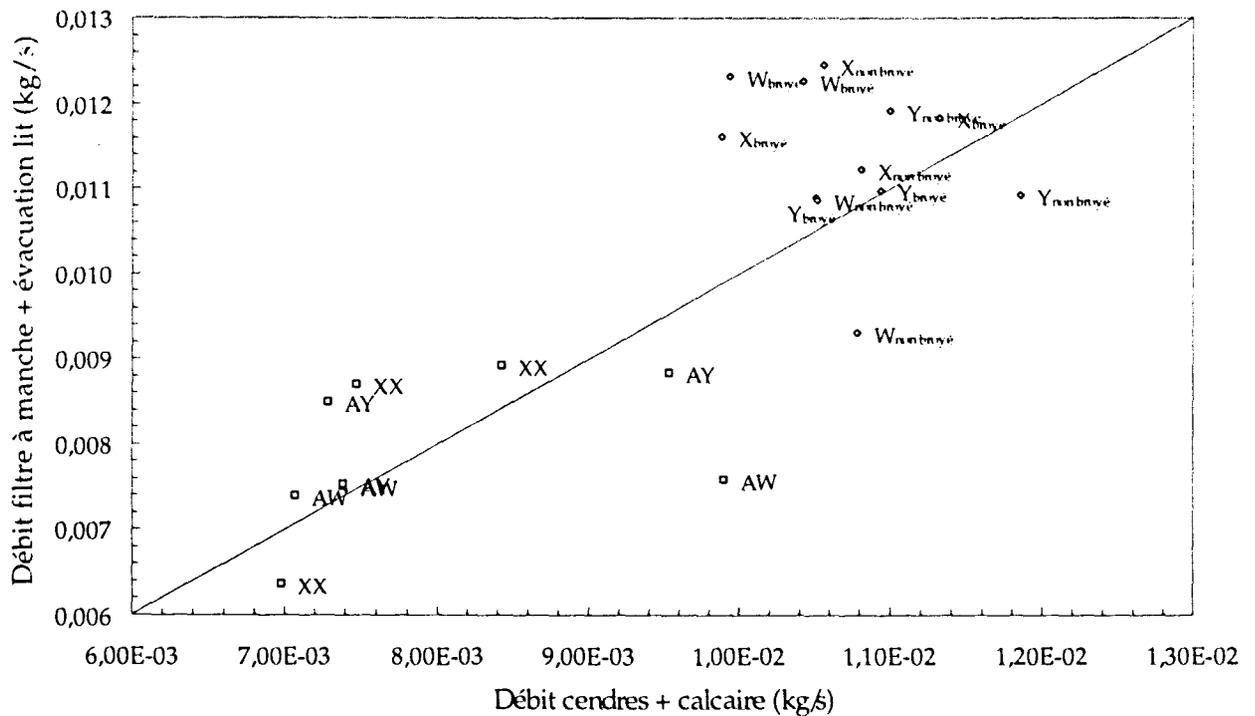


Figure 6.3.13 : Débits de solide en lit circulant.

On peut constater que les débits correspondant aux essais de la campagne de 1995 (calcaires W, X et Y) sont supérieurs à ceux de la campagne 1996 (calcaires AW, AY et XX) et que donc les deux campagnes pourraient s'être déroulées dans des conditions hydrodynamiques différentes. D'autre part, on peut remarquer des différences significatives entre les flux entrant et sortant (par exemple pour W_{broyé} ou AW...). Cela illustre la difficulté à faire fonctionner le pilote en régime parfaitement stationnaire et montre la limite de précision des mesures.

Les valeurs de E « expérimentales » obtenues avec les paramètres cinétiques des tranches granulométriques 315-600 μm et des distributions réelles (calculées comme pour le lit dense mais avec un E par rapport Ca/S) sont résumées dans le tableau 6.3.6. (colonnes 3 et 4). On peut constater que ces valeurs de E , correspondant au lit circulant, sont nettement inférieures à celles précédemment calculées pour le lit dense (jusqu'à plus de mille fois (voir figure 6.3.7)).

Les valeurs de E calculées avec les caractéristiques de la tranche granulométrique 315-600 μm (3^{ème} colonne du tableau 6.3.6) ont servies à calculer le taux de sulfatation moyen, \bar{X} , du tableau 6.3.5, ce qui permet d'évaluer grossièrement la vitesse de disparition du calcaire à partir des débits entrant et de la masse du lit, W_{lit} , selon :

$$E = \frac{Q_{\text{Ch. sec}} m_{\text{Cendres}} + Q_{\text{Calc.}} \left(\frac{56}{100} (1 - \bar{X}) + \frac{136}{100} \bar{X} \right)}{W_{\text{Lit}}} \quad (\text{VI.34})$$

En supposant un taux de sulfatation moyen du calcaire, \bar{X} , de 0,25 (valeur moyenne de X dans le tableau 6.3.5), un charbon à 25 % de cendres alimentant la chaudière à un débit de 115 kg/h, en supposant également que le lit possède une masse de 200 kg, on obtient les valeurs de E résumées dans la 3^{ème} colonne du tableau 6.3.6. Cette façon de calculer E possède cependant le gros inconvénient de ne pas prendre en compte les distributions granulométriques des calcaires ou leur friabilité. Cette estimation grossière aboutit malgré tout à des résultats qui diffèrent de plus d'un ordre de grandeur des valeurs expérimentales de E comme le montrent les colonnes 7 et 8 du tableau 6.3.6 (% d'écart par rapport à E expérimental).

Essai n°	Calcaire	E expérimental (données cin. tr. 315-600)	E expérimental (données cin. dist. réelle)	E calculé (s ⁻¹) (éq. VI.34)	$E_{\text{calculé}}/E_{\text{exper 315.600}}$	$E_{\text{calculé}}/E_{\text{exper dist. réelle}}$
2	$W_{\text{broyé}}$	5,24E-05		4,97E-05	0,95	
3	$W_{\text{broyé}}$	2,95E-05		5,21E-05	1,77	
4	$X_{\text{broyé}}$	1,80E-03		4,94E-05	0,03	
5	$X_{\text{broyé}}$	4,91E-04		5,66E-05	0,12	
6	$Y_{\text{broyé}}$	5,34E-04		5,25E-05	0,10	
7	$Y_{\text{broyé}}$	3,64E-04		5,47E-05	0,15	
8	$Y_{\text{non broyé}}$	3,24E-04		5,50E-05	0,17	
9	$Y_{\text{non broyé}}$	2,29E-04		5,93E-05	0,26	
10	$X_{\text{non broyé}}$	1,14E-03		5,40E-05	0,05	
11	$X_{\text{non broyé}}$	8,04E-04		5,28E-05	0,07	
12	$W_{\text{non broyé}}$	1,37E-04		5,39E-05	0,39	
13	$W_{\text{non broyé}}$	2,11E-04		5,26E-05	0,25	
27	XX	4,18E-04	1,86E-04	3,49E-05	0,12	0,19
28	XX	2,59E-04	1,17E-04	4,21E-05	0,20	0,36
29	XX	2,62E-04	1,30E-04	3,73E-05	0,19	0,29
30	AW	1,16E-06	3,43E-05	3,54E-05	48,80	1,03
31	AW	3,90E-06	3,91E-05	3,69E-05	13,47	0,94
32	AW	7,02E-06	3,96E-05	4,95E-05	7,79	1,25
33	AY	7,73E-06	1,26E-06	4,76E-05	7,11	37,81
34	AY	1,54E-05	2,14E-06	3,69E-05	3,85	17,26
35	AY	2,80E-05	4,24E-06	3,64E-05	1,93	8,59

Tableau 6.3.6 : Comparaison des valeurs de E expérimentales et calculées.

Cette façon d'estimer E n'est donc pas très satisfaisante mais nous manquons de données pour effectuer des calculs plus précis. En particulier, la connaissance de la composition chimique des cendres permettrait d'établir un bilan calcium précis (répartition filtre à manche - évacuation lit).

Tout comme pour le lit dense, nous terminerons ce paragraphe en proposant un classement des différents calcaires selon leur capacité désulfurante en lit circulant. La chaudière est supposée brûler un schlamm de Freyding à 25 % de cendres et 0,8 % de soufre à un débit de 115 kg/h. Les valeurs de E retenues pour les trois débits de calcaires (5, 6,5, 8 kg/h) correspondant approximativement aux rapports Ca/S (2,2, 3, 3,8) sont respectivement de $4,52 \cdot 10^{-5}$, $4,68 \cdot 10^{-5}$, $4,84 \cdot 10^{-5}$ (calculés à l'aide de l'équation VI.34). Les résultats sont représentés en figures 6.3.14. (calcaires français) et 6.3.15. (calcaires belges et tchèques).

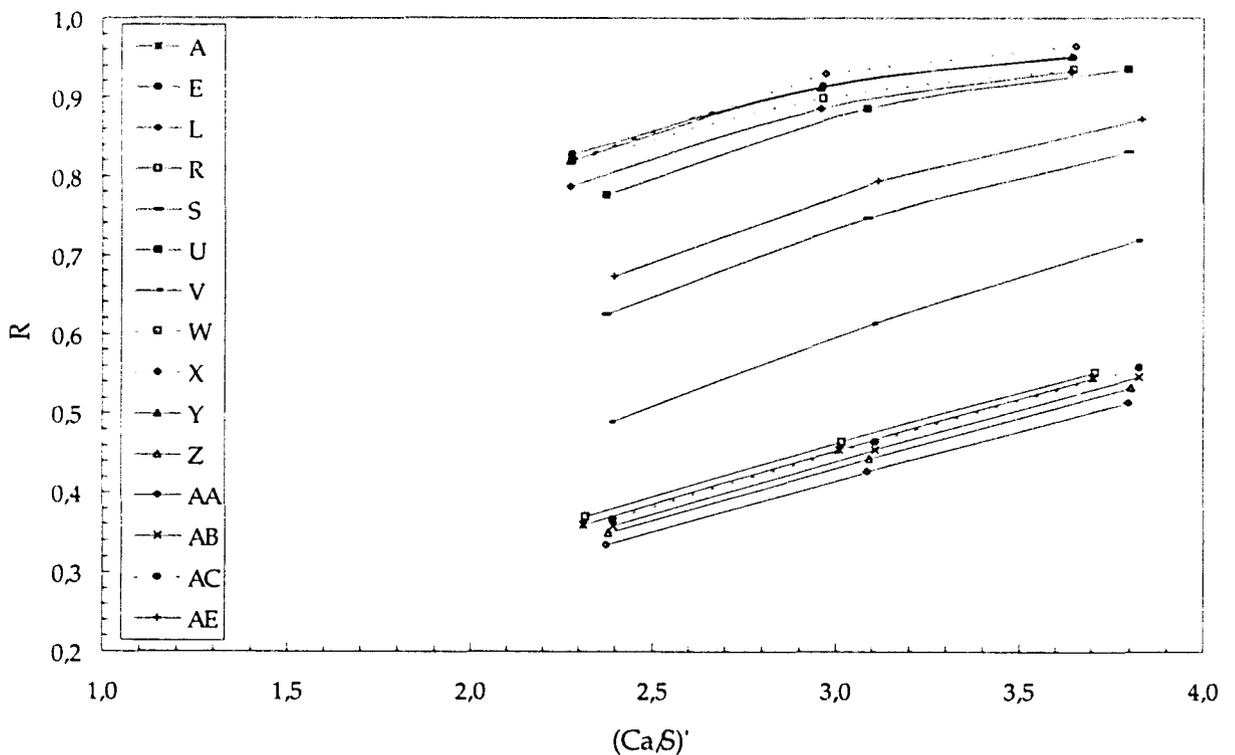


Figure 6.3.14 : Estimation du pouvoir désulfurant des calcaires français en lit circulant.

Le modèle prédit des capacités désulfurantes très différentes selon les calcaires (facteur 3 entre les meilleurs et les plus mauvais, voir figure 6.3.14.). Le classement obtenu est voisin de celui obtenu en lit dense avec quelques modifications de positions entre les calcaires aux performances voisines.

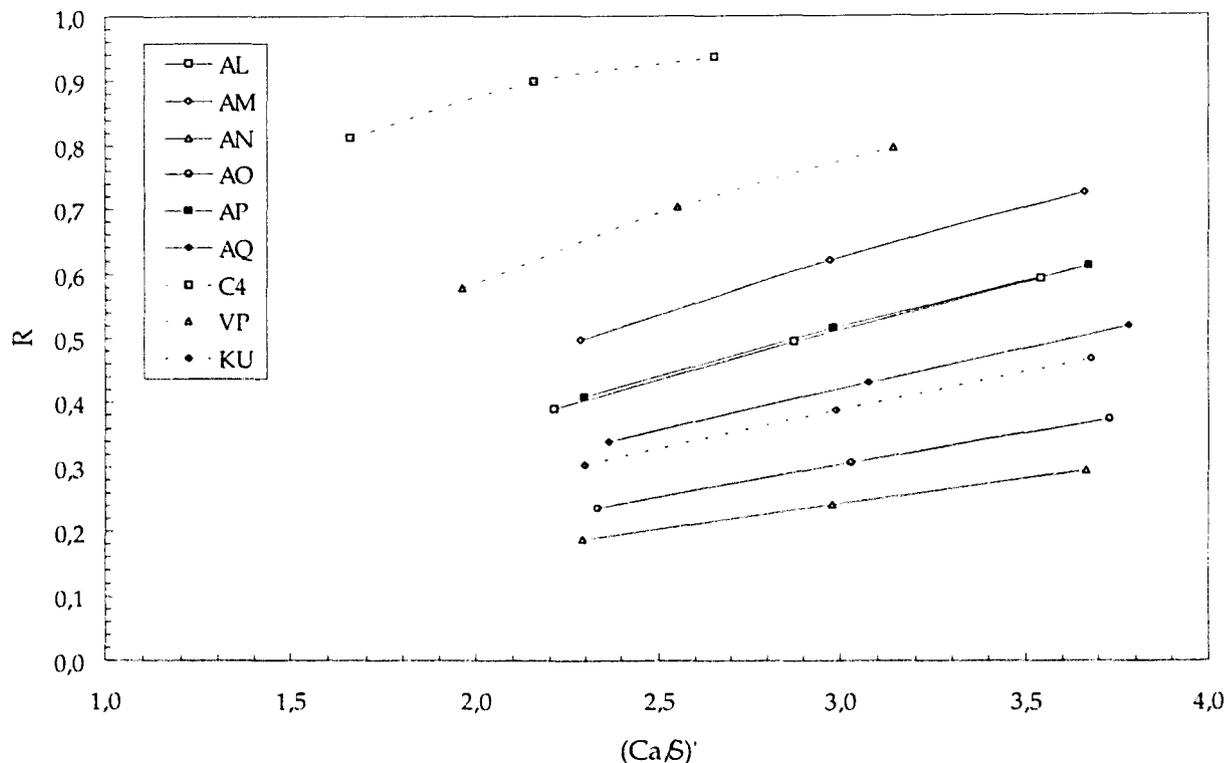
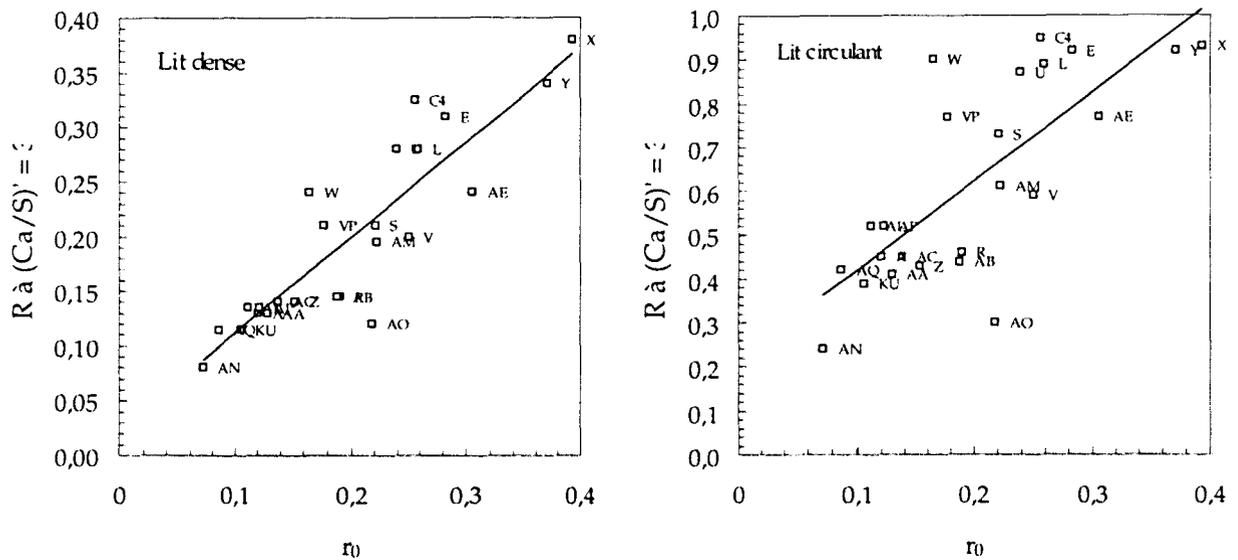


Figure 6.3.15 : Estimation du pouvoir désulfurant des calcaires belges et tchèques en lit circulant

Le classement obtenu pour les calcaires belges et tchèques est identique à celui du lit dense sauf pour le calcaire AO qui voit ses performances se réduire.

VI.4. - Conclusion

La cinétique de sulfatation des calcaires peut être décrite à partir de tests menés sur un petit lit fluidisé à l'aide de « batches ». Chaque calcaire est alors caractérisé sur une tranche granulométrique précise (par exemple 315-600 μm) par une équation cinétique comportant quatre paramètres (r_0 , a , b , n , voir chapitre V). A ce niveau, les calcaires peuvent se classer selon diverses caractéristiques : taux final de sulfatation, vitesse de réaction maximale... La capacité désulfurante de ces calcaires ne peut cependant être mise directement en relation avec l'une ou l'autre de ces caractéristiques. En particulier, la constante r_0 n'est pas suffisante pour estimer la capacité désulfurante d'un calcaire donné même si elle permet d'effectuer un premier tri grossier ; ceci est illustré en figures 6.3.16a. et 6.3.16b. où le taux de rétention évalué pour un rapport $(\text{Ca}/\text{S})'$ de 3 a été tracé en fonction de r_0 . On peut, en effet, observer une tendance générale selon laquelle la capacité désulfurante croît quand r_0 augmente, mais certains calcaires possédant des vitesses initiales de réaction identiques ont des capacités désulfurantes très différentes. Ceci met en relief toute la complexité de la réaction de sulfatation du calcaire et justifie l'abondante littérature existant à son sujet.



Figures 6.3.16a. et 6.3.16b. : Taux de rétention en fonction de r_0 (pour $(Ca/S)' = 3$).

Nous avons volontairement opté pour un modèle simplifié de réacteur dans lequel phase gaz et phase solide sont supposées parfaitement mélangées. L'utilisation de l'équation cinétique et de ce modèle de réacteur nous a permis de classer les calcaires XX, AW et AY conformément aux résultats expérimentaux obtenus sur le pilote fonctionnant en lit dense. L'équation cinétique de Chang et Thodos peut être par ailleurs employée dans des modèles de réacteur beaucoup plus complexes dépassant le cadre de cette étude.

Concernant les essais en lit circulant (calcaires X, Y, W, XX, AW, AY), nous avons tenté de réutiliser le même modèle de réacteur, ce qui est discutable, bien que certains auteurs l'aient fait avant nous [115]. La confrontation du modèle avec les résultats expérimentaux est dans ce cas nettement moins favorable.

Il serait fortement souhaitable de mettre au point un test d'attrition-décrépiation pour améliorer les prédictions du modèle.

Nous terminerons ce chapitre par quelques remarques générales concernant l'utilisation des calcaires en tant qu'agent désulfurant en lit fluidisé et sur la façon d'améliorer la rétention des oxydes de soufre.

Il existe différentes façons d'améliorer la désulfuration des fumées des chaudières à lit fluidisé. Pour cela, on peut :

- augmenter le rapport Ca/S,
- choisir une répartition granulométrique mieux appropriée,

- utiliser des calcaires très réactifs,
- utiliser des calcaires présentant une bonne tenue mécanique (peu friables),
- choisir une température de combustion compatible avec un bon rendement de désulfuration.

Augmenter le rapport Ca/S entraîne cependant un certain nombre d'inconvénients ; surdimensionnement des installations de manutention et surtout gonflement du volume des cendres à mettre en décharge. Cependant, devant les coûts de mise en décharge et les contraintes législatives, on cherche actuellement, de plus en plus, à valoriser ces cendres, ce qui demande le plus souvent qu'elles possèdent des caractéristiques bien définies. A l'avenir, le taux de calcaire dans les cendres pourrait de ce fait être ajusté suivant l'utilisation que l'on voudrait faire de ces dernières.

Sélectionner les calcaires selon leur réactivité ou leur friabilité se heurte très vite au coût du transport. Les calcaires sont, en effet, des produits possédant une faible valeur marchande et c'est le coût du transport qui détermine donc très souvent le choix d'un calcaire.

La répartition granulométrique peut être modulée dans certaines proportions et doit être optimisée afin d'obtenir le meilleur rendement de désulfuration possible avec un calcaire donné. En particulier, il faut éviter les fines particules qui subissent une élutriation extrêmement importante et les grosses particules qui possèdent des taux de sulfatation faibles. L'emploi d'un calcaire dépoussiéré en particulier permet d'obtenir de bons rendements de désulfuration (cas du calcaire AW). La plupart des calcaires que nous avons testé sur le pilote ont subi une élutriation très importante du fait de l'emploi de granulométries trop faibles. Cette élutriation a occulté fortement les différences de réactivité enregistrées sur le petit lit fluidisé.

Nous n'avons pas cherché à concevoir un modèle de réacteur élaboré qui aurait été très complexe à réaliser puisque le but principal de cette étude était de (in)valider le petit lit fluidisé en tant qu'outil d'évaluation des calcaires. Le modèle que nous avons utilisé ne prédit pas de manière précise les rendements de désulfuration pour un rapport Ca/S donné ; il n'a pour but que d'établir un classement d'efficacité désulfurante des calcaires à partir de données cinétiques obtenues sur le petit lit fluidisé à une température précise. Moyennant la connaissance de la cinétique du calcaire, de sa répartition granulométrique, de la composition chimique du charbon (teneur en soufre) et des paramètres de fonctionnement du réacteur (débits, température) ce modèle semble néanmoins permettre de classer les calcaires d'une façon correcte pour peu que ces derniers soient de friabilité comparable. Nous resterons cependant prudent quant à cette conclusion étant donné le peu de calcaires testé sur pilote.

Une modélisation réaliste de la réaction de sulfatation en lit fluidisé demanderait d'abord une modélisation de la combustion du charbon et la connaissance de la proportion de soufre

contenue dans les matières volatiles et dans le squelette carboné. La validation d'un tel modèle demanderait d'effectuer des prélèvements de gaz le long de la colonne de fluidisation afin d'établir les profils de concentration des différents gaz. Ceci dépassait le cadre de cette étude.

On peut également noter que certains calcaires ayant des capacités de sulfatation très différents sur le petit lit fluidisé se révèlent posséder des pouvoirs désulfurants très voisins sur le pilote. Cela provient probablement du fait que sur le petit lit fluidisé les phénomènes d'élutriation et d'attrition sont extrêmement faibles comparativement au pilote, ainsi un calcaire très réactif mais très friable (cas de X et de XX) a une très bonne capacité de sulfatation sur le petit lit fluidisé mais se révèle moyen en tant qu'agent désulfurant sur le pilote. D'autre part, la distribution granulométrique joue un rôle considérable sur le pilote puisque c'est elle qui détermine la proportion de calcaire qui subit une élutriation. Une mauvaise répartition granulométrique aura un effet très négatif sur la désulfuration et masquera les différences de réactivité des calcaires enregistrées sur le petit lit fluidisé.

Le petit lit fluidisé s'est révélé être donc un bon outil pour mesurer des différences de réactivité de calcaire. Cependant la connaissance de la cinétique de réaction n'est pas une condition suffisante pour déterminer ses capacités désulfurantes dans une chaudière à lit fluidisé. En particulier, il est nécessaire de connaître la répartition granulométrique du calcaire de façon très précise afin de pouvoir estimer l'élutriation et d'en connaître la friabilité pour pouvoir tenir compte de l'attrition et de la décrépitation. La connaissance de ces trois caractéristiques doit permettre d'établir un classement plus fiable et définitif des calcaires selon leur pouvoir désulfurant. Cependant, les taux de rétention prédits pour un rapport Ca/S donné, sur la base des données cinétiques seules sont assez éloignés des taux de désulfuration réellement enregistrés sur la chaudière étant données les hypothèses très simplificatrices utilisées.

En résumé, le petit lit fluidisé permet de déterminer la cinétique de sulfatation des calcaires. Les paramètres cinétiques ne sont cependant pas suffisants pour déterminer le pouvoir désulfurant des calcaires sur une chaudière à lit fluidisé. Il faut également dans ce cas connaître la distribution granulométrique pour pouvoir estimer les pertes de calcaire par élutriation (en lit dense) ou par envolée vers le dépoussiéreur secondaire (en lit circulant). D'autre part, les calcaires très friables (par exemple très poreux) sont à proscrire comme agent désulfurant car ils se décrépitent et s'élutrient très rapidement. Enfin, le choix de la tranche 315-600 μm pour établir les paramètres cinétiques semble approprié car il permet de comparer la réactivité des calcaires dans des conditions identiques et retrouver le classement établi sur le pilote (à la condition toutefois de comparer des calcaires de friabilité voisine).

CONCLUSION GENERALE

Les principaux buts de cette étude étaient de valider un réacteur à lit fluidisé (ayant servi jusqu'à maintenant à caractériser la cinétique de combustion des charbons) comme outil d'évaluation des calcaires en tant qu'agent désulfurant dans les lits fluidisés dense et circulant, de définir la méthodologie d'une telle validation, de constituer une banque de données (regroupant les caractéristiques texturales, chimiques, cinétiques des calcaires) représentative des produits disponibles sur le marché et de classer ces calcaires selon leur capacité désulfurante estimée. Ce travail de recherche nous a conduit aux conclusions suivantes :

- Le réacteur à lit fluidisé, (de 105 mm de diamètre et de 1420 mm de hauteur) utilisé lors de cette étude pour évaluer la capacité de sulfatation des calcaires peut être assimilé à un réacteur parfaitement agité, tout au moins dans la phase gaz.
- La méthodologie expérimentale retenue consistait à introduire dans ce réacteur maintenu à 850°C, des « batches » de calcaires et à suivre l'évolution des pressions partielles d'O₂, CO₂ et SO₂, ce qui permet de déterminer la vitesse de sulfatation du calcaire en fonction du temps (ou du taux de sulfatation X) ainsi que sa capacité maximale de sulfatation.
- La cinétique de sulfatation des différents calcaires peut s'écrire sous la forme d'une fonction $v = f(C_{SO_2}, X)$, d'ordre 1 par rapport à C_{SO₂}, ce qui est en accord avec les données de la littérature.
- L'influence du taux de sulfatation peut s'écrire de la meilleure façon à l'aide d'une relation de la forme $r = r_0 e^{-aX - bX^n}$, équation proposée antérieurement par Chang et Thodos [41]. Cette relation permet en particulier de décrire correctement la réaction de sulfatation pour X variant de 0 à X_∞.
- La réaction de sulfatation est initialement très rapide puis décroît très vite. Le taux maximal de sulfatation est très variable d'un calcaire à l'autre (6 à 80 %) et diminue avec la taille des particules. Ce taux maximal peut passer par un maximum en fonction de la température. Ceci pourrait être attribué à l'existence d'une compétition entre vitesse de réaction chimique et vitesse de frittage.

- Une quarantaine de calcaires (français, belges, tchèques, allemand) a été chimiquement et texturalement caractérisée ainsi que quelques chaux (résultant de la calcination de calcaires en lit fluidisé ou en thermobalance). Cela a permis de déterminer que :

- Le diamètre moyen des pores des particules de chaux résultant de la calcination des calcaires varie d'un calcaire à l'autre. Ce diamètre moyen dépend également de la méthode de calcination employée ; le système poreux des chaux produites en lit fluidisé diffère d'une façon très significative du système poreux des chaux produites en thermobalance pour un même calcaire initial. Cela pourrait être attribué à un frittage des grains beaucoup plus important en thermobalance qu'en lit fluidisé.
- Les calcaires possédant une porosité initiale élevée ont un taux maximal de sulfatation plus important que ceux possédant une porosité initiale faible. Cette porosité initiale est constituée de mésopores. Lors de leur calcination, les calcaires voient leur porosité augmenter très fortement par développement du réseau mésoporeux et surtout par la création d'un réseau microporeux.
- D'après l'étude bibliographique, des modifications de la concentration en SO_2 ou en CO_2 engendrent des effets différents sur le taux maximal de sulfatation selon que les tests sont menés en thermobalance ou en lit fluidisé. L'emploi d'un lit fluidisé avec introduction de " batches " semble plus approprié pour évaluer les calcaires car cette façon de procéder reflète mieux ce qui se passe dans une grande chaudière à lit fluidisé où calcination et sulfatation démarrent simultanément.

- Pour chaque calcaire, plusieurs tranches granulométriques ont été réalisées : 0-315 μm , 315-600 μm , 600-1000 μm , « distribution réelle ». Etant donné que les paramètres cinétiques dépendent de la taille des particules de calcaire, la tranche 315-600 μm a été retenue comme tranche de référence car elle se fluidise bien et ne subit pas d'élutriation dans les conditions opératoires des tests menés dans le réacteur à lit fluidisé. Elle correspond, de plus, à une granulométrie idéale pour les chaudières à lit fluidisé circulant.

- Certaines corrélations entre les caractéristiques texturales des calcaires (diamètre des pores, surfaces B.E.T., porosité initiale) et les paramètres cinétiques de l'équation de Chang et Thodos ont été mises en évidence. Ces corrélations parfois peu précises, permettent néanmoins d'effectuer un premier tri grossier des calcaires en fonction de leur capacité de sulfatation.

- Un classement des calcaires en fonction de leur capacité désulfurante a été proposé à partir d'un modèle de lit fluidisé volontairement simplifié dans lequel la phase gaz et la phase solide sont supposées parfaitement agitées. La vitesse de disparition du calcaire, E , est ici considérée comme indépendante du taux de sulfatation de la particule, X , mais le modèle peut être facilement modifié pour tenir compte de l'influence de ce facteur.
- La vitesse de disparition du calcaire, E , peut être reliée à : l'élutriation, aux évacuations de lit et aux pertes dues aux filtres à manches ce qui permet d'estimer E à partir des données expérimentales.
- Le modèle proposé représente probablement d'une façon acceptable un lit dense mais est certainement trop simplifié pour décrire un lit circulant. De ce fait, l'accord entre le modèle et les résultats expérimentaux sur pilote $0,3 \text{ m}^2$ est meilleur pour le mode lit dense.
- En lit dense le calcaire disparaît principalement par élutriation et E peut être évalué de façon correcte à l'aide de corrélations.
- Les relations cinétiques obtenues peuvent cependant être utilisées dans d'autres modèles de combustion en lit fluidisé dans lesquels la vitesse de sulfatation s'exprime selon une fonction de la forme $v = f(C_{\text{SO}_2}, X)$, comme dans le modèle de Basu et coll. [113] par exemple.
- Les valeurs des paramètres cinétiques étant dépendantes de la taille des particules, la caractérisation dans le réacteur doit de préférence être effectuée avec un calcaire présentant la même distribution granulométrique que celui utilisé sur le pilote. Ceci nécessite certaines précautions dans le cas de calcaires très friables.
- Un classement des calcaires, en fonction de leur pouvoir désulfurant, basé sur le modèle décrit ci-dessus, a été proposé. Dans ce classement, on range les calcaires dans l'ordre des rendements de désulfuration correspondants à un rapport (Ca/S) donné, calculés pour une même tranche granulométrique, et en admettant une seule valeur de la vitesse de disparition E , typique du mode de fonctionnement choisi (lit dense, lit circulant).
- L'étude de la décarbonatation du calcaire dans un lit de sable fluidisé (sans SO_2 dans le gaz de fluidisation) se heurte au problème de défluidisation du lit. L'addition de 1 % de calcaire à un lit de sable de 2 kg fluidisé à $7 U_{\text{mf}}$ provoque en effet une défluidisation par agglomération des particules du lit. Celle-ci serait provoquée par une réaction chimique entre CaO et les impuretés (orthoclases) présentes dans le sable, qui engendrerait une phase visqueuse. Cette phase visqueuse permettrait alors la création de ponts entre les particules

de sable. Un traitement préalable du sable à l'acide sulfurique chaud permet néanmoins de s'affranchir de ce problème par destruction des orthoclases.

- Pour terminer, quelques pistes d'études complémentaires peuvent être proposées :
- Ajouter de l'eau au gaz de fluidisation afin d'étudier son influence sur la sulfatation
- Mettre au point des tests de friabilité, d'attrition et de décrépitation des calcaires pour compléter le modèle
- Tester d'autres agents désulfurants (coquilles, cendres réactivées, agglomérats de poudre...)
- Comparer nos résultats aux performances des calcaires enregistrées sur les deux grandes centrales à lit fluidisé françaises.

Annexes

Annexe 1 : Corrélations permettant d'estimer la vitesse minimale de fluidisation [110, 111].

Porosité du lit* (ψ)	0,49	Viscosité de l'air à 18°C (μ_a en Kg/m.s) :	1,83E-05
Facteur de forme du sable**	0,69	Viscosité de l'air à 850°C (μ_a en Kg/m.s) :	4,45E-05
Nombre de Galilée à 18°C	134,8	Masse volum. de l'air à 18°C (ρ_a en Kg/m ³) :	1,204
Nombre de Galilée à 850°C	5,947	Masse volum. de l'air à 850°C (ρ_a en Kg/m ³) :	0,314

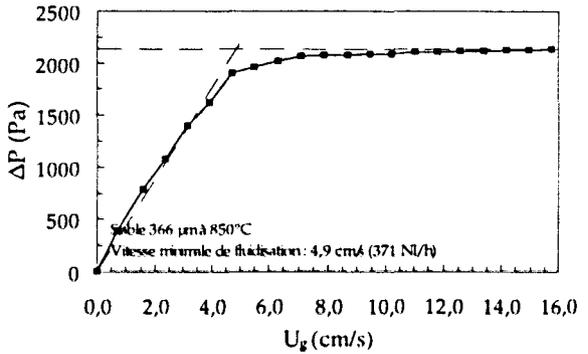
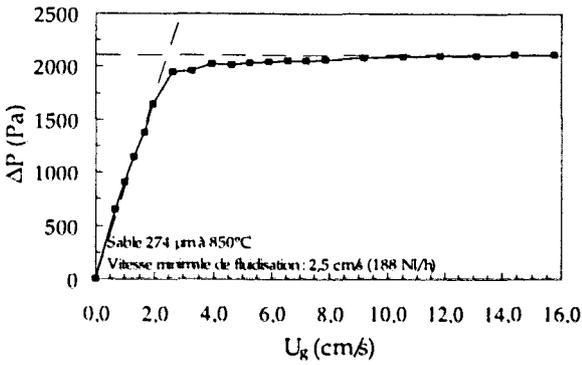
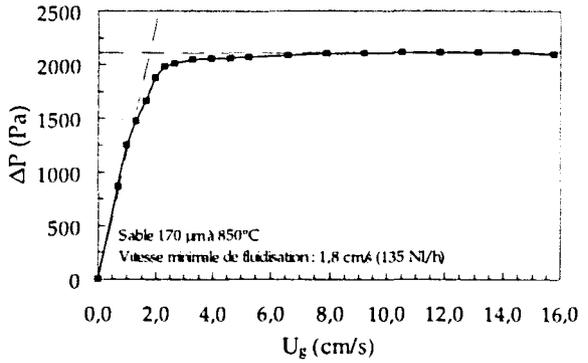
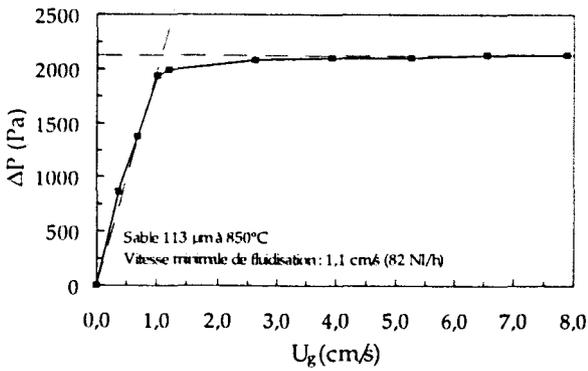
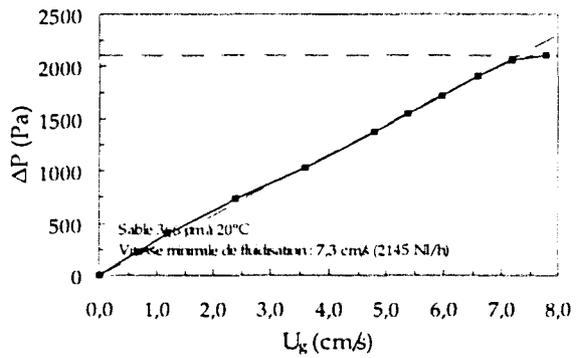
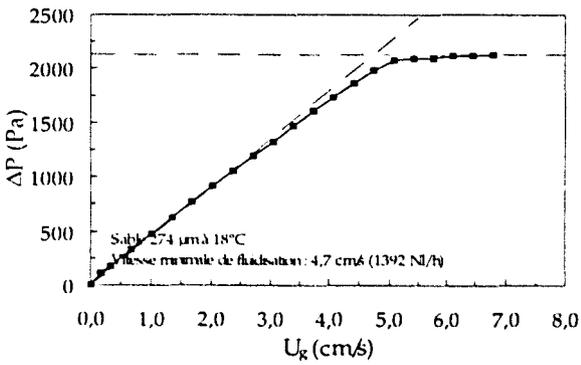
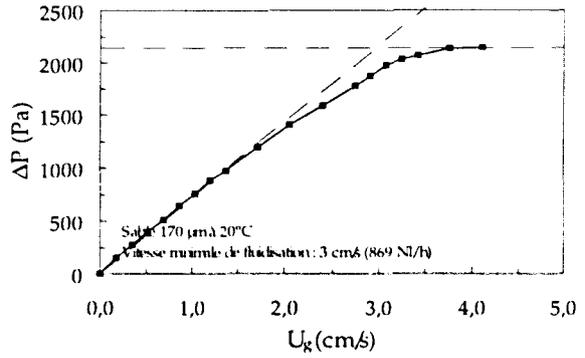
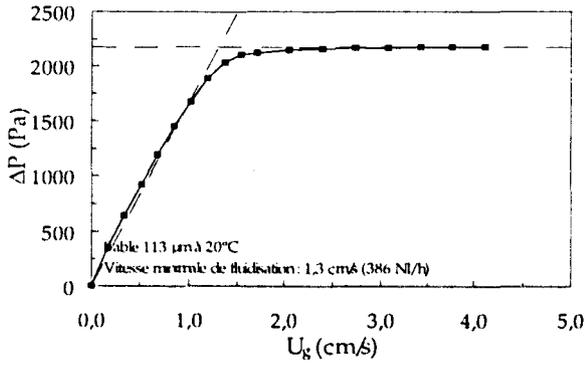
AUTEURS	CORRELATIONS	MILIEU FLUIDISANT/ NATURE DES PARTICULES	d_p (μ m)	Sable 113 μ m			
				Re_{mf}		ABS((1 - U_{mf}) / U_{mf}) * 100	
				18°C	850°C	18°C	850°C
BAEYENS et GELDART	$U_{mf} = \frac{9,125 \cdot 10^{-4} (\rho_p - \rho_a)^{0,5} g^{-0,5} d_p^{1,5}}{\mu_a^{0,2} \rho_a^{0,8}}$	air 850 < ρ_p < 8810 Kg m ⁻³	50 - 4000			5,6	42,9
MILLER et LOGWINUK	$U_{mf} = \frac{0,00125 d_p^2 (\rho_p - \rho_a)^{0,5} g^{0,5}}{\mu_a}$	air Al ₂ O ₃ , SiC, SiO ₂	97 - 249			20,5	65,7
FRANTZ	$Re_{mf} = 1,065 \cdot 10^{-1} Ga$ $Re_{mf} < 32$	H ₂ , N ₂ , Ar, éthane, mélanges Sable	46 - 305	0,1436	0,0063	46,3	27,8
COROSHIKO, ROZENBAUM et TODOS	$Re_{mf} = \frac{Ga}{1400 + 5,2 Ga^{0,1}}$			0,0923	0,0042	5,9	52,0
WEN et YU	$Re_{mf} = \sqrt{33,7^2 + 0,0408 Ga} - 33,7$	eau Billes de verre, billes d'acier	2200 - 6400	0,0815	0,0036	17,0	59,0
BOURGEON et GRENIER	$Re_{mf} = \sqrt{25,46^2 + 0,03824 Ga} - 25,46$	air, eau Lacte, verre, plomb, tungstène	86 - 2510 100 < Ga < 5 10 ⁴	0,1010	0,0045	2,9	49,1
RICHARDSON	$Re_{mf} = \sqrt{25,7^2 + 0,0365 Ga} - 25,7$	air Dolomite	88 - 1141	0,0955	0,0042	2,6	51,9
BARU, SHAH et TALWALKAR	$Re_{mf} = \sqrt{25,25^2 + 0,0651 Ga} - 25,25$		2560 < ρ_p < 3920 Kg m ⁻³	0,1732	0,0077	76,5	12,6
SAXENA et VOJEL	$Re_{mf} = \sqrt{25,28^2 + 0,0571 Ga} - 25,28$	air Dolomite	88 - 1141	0,1518	0,0067	54,7	23,4
ERGUN	$Ga = \frac{1,75 Re_{mf}^2}{\psi_{mf}} + \frac{150 (1 - \psi_{mf}) Re_{mf}}{\psi_{mf}^2}$			0,0985	0,0044	0,4	50,4
BENA	$Re_{mf} = \frac{1,38 \cdot 10^{-3} Ga}{(Ga + 19)^{0,11}}$ $Re_{mf} < 19$ $Ga < 10^3$			0,1069	0,0047	8,9	34,3
DAVIES et RICHARDSON	$Re_{mf} = 7,8 \cdot 10^{-4} Ga$	air Catalyseur, PVC	55 - 142	0,1051	0,0046	7,1	47,1
PILLAI et RAJA RAO	$U_{mf} = \frac{7,01 \cdot 10^{-4} d_p^2 (\rho_p - \rho_a) g}{\mu_a}$ $Re_{mf} < 20$	air Acier, alumine, sable, polystyrène	58 - 1100			3,7	52,5
BROADHURST et BECKER	$Re_{mf} = \sqrt{\frac{Ga}{2,42 \cdot 10^3 Ga^{0,1} + \frac{\rho_p}{D_p} \frac{\rho_p}{D_p} + 37,7}}$	air 1000 < ρ_p < 8000 Kg m ⁻³	70 - 1000	0,1148	0,0059	17,0	33,0
KUNII et LEVENSPIEL	$Re_{mf} = \frac{\psi_{mf}^2 Ga}{150 (1 - \psi_{mf})}$ $Re_{mf} < 20$			0,0987	0,0044	0,6	50,4
LEVA	$U_{mf} = \frac{7,169 \cdot 10^{-4} d_p^{1,42} (\rho_p - \rho_a)^{0,5} g^{0,5}}{\rho_a^{0,1} \mu_a^{0,88}}$	air Sable, catalyseur, anthracite	5,1 - 97			15,9	49,9
DOICHEV et AKHMAKOV	$Re_{mf} = 1,08 \cdot 10^{-1} Ga^{0,587}$	air	90 - 2200	0,1123	0,0058	14,4	33,4
THONGLIMP	$Re_{mf} = \sqrt{31,6^2 + 0,0425 Ga} - 31,6$	air verre, acier, alumine	112 - 2125	0,0905	0,0040	7,8	54,4
LUCAS	$Re_{mf} = \sqrt{29,5^2 + 0,0357 Ga} - 29,5$	sphères		0,0815	0,0036	17,0	59,0
NAKAMURA	$Re_{mf} = \sqrt{33,95^2 + 0,046 Ga} - 33,95$			0,0912	0,0040	7,1	54,1

* La porosité des lits fixes a été évaluée en remplissant un cylindre de 107,2 mm de diamètre et de 98,6 mm de hauteur des différents sables sans tasser les particules. Après avoir pesé le sable, on déduit la porosité du lit à partir de l'équation II.9. Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus pour les quatre sables.

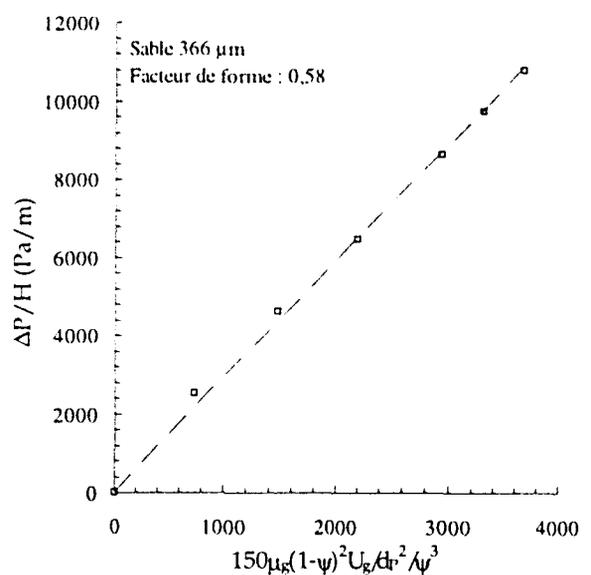
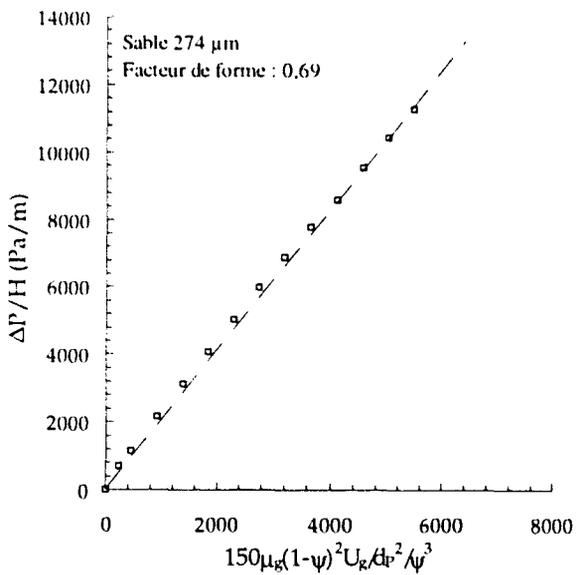
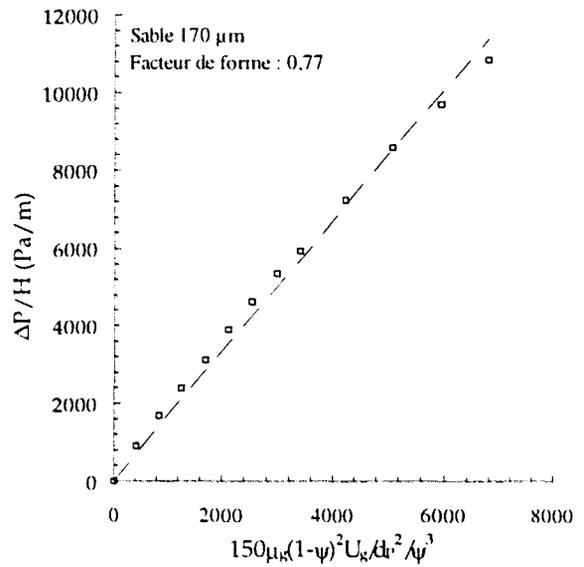
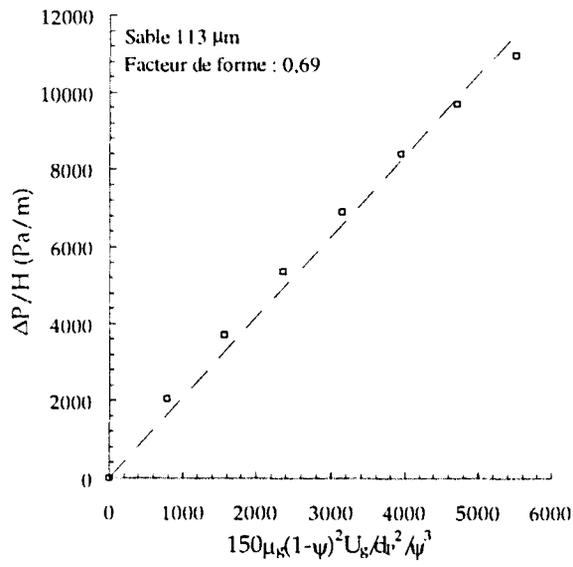
	Sable de Seine 113 μ m	Sable de Fontainebleau 170 μ m	Sable de Seine 274 μ m	Sable de Fontainebleau
Masse de sable dans le cylindre	1,191	1,25	1,327	1,282
Porosité du lit fixe	0,49	0,47	0,43	0,46

** Facteur de forme : voir Annexe 2b.

Annexe 2a : Vitesses minimales de fluidisation expérimentales des différents sables utilisés durant l'étude (déterminées à température ambiante et à 850°C).

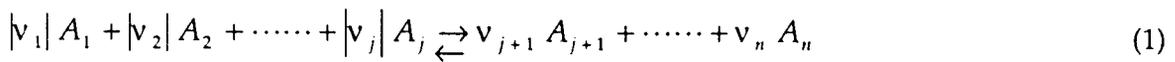


Annexe 2b : Détermination du facteur de forme des différents sables utilisés.



On trouvera dans cette annexe les données thermodynamiques utilisées dans cette étude ainsi que la procédure de calcul employée.

Soit la réaction chimique :



où A_1, A_2, \dots, A_n représentent les composés chimiques et v_1, v_2, \dots, v_n leurs coefficients stoechiométriques (avec v_i positif pour les produits et v_i négatif pour les réactants).

La condition d'équilibre de la réaction est :

$$\sum_{i=1}^N v_i \mu_i = 0 \quad (2)$$

μ_i représente le potentiel chimique du composé i et dépend de la température, de la pression et de la composition du mélange.

Dans le cas d'un mélange idéal gazeux (gaz parfaits), le potentiel chimique du composé i est donné par :

$$\mu_i = \mu_i^0 + R T \ln(p_i) \quad (3a)$$

où R est la constante des gaz parfaits et p_i représente la pression partielle du gaz i . Le potentiel chimique de référence μ_i^0 est une fonction de la température et est égal à l'enthalpie libre d'une mole de gaz i à l'état pur et à pression atmosphérique.

Pour les mélanges de gaz non idéaux, le potentiel chimique du composé i est donné par :

$$\mu_i = \mu_i^0 + R T \ln(f_i) \quad (3b)$$

où f_i représente la fugacité du gaz i .

Pour les mélanges liquides et solides, le potentiel chimique est donné par :

$$\mu_i = \mu_i^* + R T \ln(\gamma_i X_i) \quad (4)$$

où X_i représente la fraction molaire du composé i et γ_i son activité. μ_i^* représente l'enthalpie par mole de substance pure placée dans les mêmes conditions de pression et de température que la solution. Si les différentes espèces ne sont pas miscibles entre elles, alors :

$$\mu_i = \mu_i^* \quad (5)$$

Si de plus, on suppose que μ_i^* ne dépend que faiblement de la pression (cas en général des composés solides et liquides), alors :

$$\mu_i^* \approx \mu_i^0 \quad (\mu_i^0, \text{ correspond à } P = 1 \text{ atm}) \quad (6)$$

Si l'on suppose maintenant que les substances allant de 1 à n sont des gaz parfaits et que celles allant de $n+1$ à N sont les composants de mélanges solides ou liquides idéaux alors la condition d'équilibre (2) peut se réécrire :

$$R T \sum_{i=1}^n \nu_i \ln(p_i) + \sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i^0 = 0 \quad (7)$$

La constante d'équilibre du système est définie par :

$$K_p = e^{-\frac{\sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i^0}{R T}} \quad (8)$$

L'équation (7) devient alors :

$$K_p = \prod_{i=1}^n (p_i^{\nu_i})^{eq.} \quad (9)$$

La variation d'enthalpie libre de la réaction, $\Delta G_{T,r}^0$, est obtenue en faisant la sommation des enthalpies libres de formation standard des composés $\Delta G_{f,i}^0$ (établies à pression atmosphérique et à la température T).

$$\Delta G_T^0 = \sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i^0 = \sum_{i=1}^N \nu_i \Delta G_{f,i}^0 \quad (10)$$

Dans les tables spécialisées (par exemple : Thermochemical Properties of Inorganic Substances de O. Knacke et coll. [28]), les enthalpies libres de formation sont données en fonction de la température. Lorsque la table complète n'est pas disponible seule l'enthalpie libre standard de formation à 298 K est donnée, et il faut donc extrapoler les valeurs de ΔG_{298}^0 à d'autres températures. Ceci peut se faire à partir de la relation suivante :

$$\frac{d\left(\frac{\Delta G_T^0}{T}\right)}{dT} = -\frac{\Delta H_T^0}{T^2} \quad (11)$$

où ΔH_T^0 est l'enthalpie de la réaction à la pression atmosphérique et à la température T et est donnée par :

$$\Delta H_T^0 = \sum \nu_i h_i^0 \quad (12)$$

où h_i^0 est l'enthalpie molaire de i dans les conditions standards (T, 1 atm).

D'autre part, l'enthalpie molaire de i varie selon la température suivant :

$$\left(\frac{\partial h_i}{\partial T}\right)_p = c_{p,i} \quad (13)$$

où $c_{p,i}$ est la capacité calorifique molaire à pression constante.

d'où

$$\frac{d\Delta H_T^0}{dT} = \frac{d}{dT} \left(\sum v_i h_i^0 \right) = \sum v_i c_{p_i} = \Delta C_p^0 \quad (14)$$

Les capacités calorifiques des différents composés en fonction de la température s'expriment selon des relations empiriques (voir le tableau en fin de cette annexe pour les propriétés thermodynamiques des différents composés) ; par exemple :

$$c_{p_i} = a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i T^3 \quad (15a)$$

ou

$$c_{p_i} = a_i + b_i T + c_i T^{-2} \quad (15b)$$

En substituant (15b) dans (14), on obtient donc :

$$\frac{d\Delta H_T^0}{dT} = \sum v_i (a_i + b_i T + c_i T^{-2}) \quad (16)$$

Après intégration, on obtient :

$$\Delta H_T^0 = \sum v_i \left(a_i T + \frac{b_i}{2} T^2 - c_i T^{-1} \right) + \Delta H_0 \quad (17)$$

où ΔH_0 est la constante d'intégration et vaut :

$$\Delta H_0 = \Delta H_{T_r}^0 - \sum v_i \left(a_i T_r + \frac{b_i}{2} T_r^2 - c_i T_r^{-1} \right) \quad (18)$$

où T_r est la température de référence (en général 298 K) pour laquelle sont données les valeurs thermodynamiques permettant de calculer $\Delta H_{T_r}^0$.

De la même façon, on définit la variation d'entropie de la réaction :

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{T_r}^0 + \int_{T_r}^T \frac{\Delta C_p^0}{T} dT \quad (19)$$

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_0 + \sum v_i \left(a_i \ln T + b_i T - \frac{1}{2} c_i T^{-2} \right) \quad (20)$$

avec ΔS_0 constante d'intégration valant :

$$\Delta S_0 = \Delta S_{T_r} - \sum v_i \left(a_i \ln T_r + b_i T_r - \frac{1}{2} c_i T_r^{-2} \right) \quad (21)$$

La constante d'équilibre du système est alors donnée par :

$$K_p = e^{-\frac{\Delta H_r^0 - T \Delta S_r^0}{RT}} \quad (22)$$

Propriétés thermodynamiques des composés cités dans l'étude.

	$C_p = a + b \cdot 10^{-3} T + c \cdot 10^{-6} T^2$ (J K ⁻¹ mol ⁻¹)			ΔH_f^0 (J mol ⁻¹)	ΔS_f^0 (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	Remarques
	a	b	c			
Al ₂ (SO ₄) ₃	366,309	62,593	-11,163	-3441340	239,199	
Al ₂ O ₃	117,487	10,376	-3,711	-1675692	50,949	
CaCO ₃ (Calcite)	104,516	21,924	-2,594	-1208356	93,052	
CaO	50,417	4,184	-0,849	-635089	38,212	
CaS	50,626	3,703	-0,389	-473202	56,601	
CaSO ₃	76,986	48,534		-1171520	101,253	
CaSO ₄	70,208	98,742		-1434107	106,692	
Cr ₂ (SO ₄) ₃	358,067	79,496	-8,975	-2931310	258,78	
Cr ₂ O ₃	109,65	15,456		-1140558	81,17	
Fe ₂ (SO ₄) ₃	361,301	54,76	-10,636	-2582988	307,524	
Fe ₂ O ₃ (hématite)	98,278	77,818	-1,485	-823411	87,446	(T < 950°C)
FeO	48,794	8,372	-0,289	-265955	59,409	
FeSO ₄	122,005	37,823	-2,929	-928848	120,955	
MgCO ₃	77,906	57,739	-1,741	-1095798	65,701	
MgO	48,995	3,431	-1,134	-601701	26,941	
MgSO ₄	106,441	46,275	-2,188	-1261789	91,399	
NiO	39,915	12,638	2,188	-239743	37,991	(565 < T < 2228)
NiSO ₄	125,938	27,824	-3,264	-873200	101,295	
CO ₂	51,128	4,368	-1,469	-393521	213,794	
H ₂ O (gaz)	34,376	7,841	-0,423	-241856	188,824	
H ₂ S	34,911	10,686	-0,448	-20501	205,757	
O ₂	29,154	6,477	-0,184	0	205,146	
SO ₂	49,936	4,766	-1,046	-296833	248,094	
SO ₃	69,998	6,611	-1,937	-395722	257,111	

Source : O. Knacke, O. Kubaschewski [28]

Calcaire AL

- Aspect macroscopique : calcaire gris moyen grossier.
- Dénomination pétrographique : calcaire grainstone pseudo-oolithique et bioclastique fortement dolomitisé.
- Composants (allochèmes) : agrégats, intrasclastes, cortoïdes, pelotes et bioclastes.
- Détermination des bioclastes : crinoïdes, foraminifères, brachiopodes.
- Dolomitisation : très importante - dolomite ferrifère poecilitique (150 à 400 microns), avec dédolomitisation partielle aux bords des cristaux (formation d'hydroxydes de fer).
- Silice : absente.
- Joints stylolithiques : absents.
- Minéraux opaques : néant.

Calcaire AM

- Aspect macroscopique : calcaire gris foncé, grossier.
- Dénomination pétrographique : calcaire packstone crinoïdique grossier.
- Composants (allochèmes) : surtout crinoïdes de grande taille (200 à 3 000 microns) et petits fragments de bioclastes divers.
- Dolomitisation : partielle et locale en petits cristaux idiomorphes de dolomite (40 à 80 microns).
- Quartz : quelques grains de quartz détritique épars (taille moyenne : 40 microns).
- Joints stylolithiques : très fréquents avec résidus de dissolution argileux importants.
- Matière organique : probablement présente sous forme disséminée dans la pâte micritique du calcaire et dans les argiles des résidus de dissolution.

Calcaire AN

- Aspect macroscopique : calcaire gris clair à grain moyen.
- Dénomination pétrographique : calcaire grainstone pseudo-oolithique (taille moyenne des grains : de 200 à 1 200 microns).

-
- Composants (allochèmes) : grains revêtus, agrégats et intraclastes micritisés, bioclastes divers.
 - Nature des bioclastes : foraminifères, algues vertes, cyanobactéries, calcispères, brachiopodes, ostracodes, crinoïdes.
 - Quartz : localement présent sous forme de cristaux idiomorphes néoformés (80 microns).
 - Dolomitisation : non observée.
 - Argile : absente.
 - Matière organique : probablement très pauvre en matière organique.

Calcaire AQ

- Aspect macroscopique : calcaire gris foncé à grain moyen à fin.
- Dénomination pétrographique : calcaire packstone/grainstone pseudo-oolithique à grain plus fin (taille moyenne : de 100 à 600 microns).
- Composants (allochèmes) principaux : intraclastes et agrégats micritisés de petite taille, pelotes, bioclastes divers.
- Nature des bioclastes : calcispères très abondants, foraminifères, algues vertes, nombreux ostracodes.
- Dolomitisation : quelques plages millimétriques de dolomite ferrifère baroque.
- Joints stylolithisés : fréquents, à résidus de dissolution argileux enrichis en minéraux opaques.
- Fer : concentrations de sulfures ou hydroxydes de fer dans les stylolithes.
- Quartz : quelques rares spicules d'éponge composés de microquartz.
- Matière organique : probablement concentrée dans la pâte micritique du calcaire et dans les résidus de dissolution ?

Calcaire AP

- Aspect macroscopique : calcaire gris clair à gris moyen, fossilifère.
- Dénomination pétrographique : calcaire wackestone à grands fragments (centimétriques) de rugueux, de stromatopores et de tabulés (calcaire biostromal).
- Composants (allochèmes) principaux : bioclastes (surtout coraux, algues, crinoïdes, brachiopodes,....).
- Joints stylolithiques : importants avec résidus de dissolution argileux.

-
- Dolomitisation : grandes plages millimétriques irrégulières de dolomite ferrifère baroque.
 - Fer : plages irrégulières de sulfures de fer dispersées (jusqu'à 2,5 mm).

Calcaire AO

- Aspect macroscopique : calcaire gris moyen à gris foncé, relativement plus fin.
- Dénomination pétrographique : calcaire wackestone/packstone à pelotes, algues et calcisphères (taille moyenne des grains : 40 à 120 microns).
- Joints stylolithiques : fréquents à concentrations argileuses (phyllosilicates ferrifères ?).
- Dolomitisation : veinettes de calcite à dolomite ferrifère baroque.
- Fer : sulfures de fer en petites plages dispersées (taille : de 10 à 300 microns) et phyllosilicates de fer (?) dans stylolithes et veinettes.
- Quartz : pas observé.

Calcaire AR

- Aspect macroscopique : calcaire noir très fin.
- Dénomination pétrographique : calcaire mudstone/wackestone à débris de fossiles épars (surtout ostracodes) et spicules d'oursins (taille de la calcite : environ 20 microns).
- Quartz : quelques grains de quartz détritique (taille : environ 20 microns).
- Fer : sulfures de fer finement disséminés dans la pâte.
- Matière organique : probablement omniprésente, finement disséminée dans la pâte.

Calcaire AS

- Aspect macroscopique : dolomie gris-beige à texture saccharoïde.
- Dénomination pétrographique : dolostone (taille des cristaux de dolomite ferrifère : de 60 à 200 microns).
- Quartz : non observé.
- Argiles : quelques concentrations de phyllosilicates brunâtres concentrés le long des sutures intercrystallines.

Calcaire AT

- Aspect macroscopique : tuffeau gris clair ou beige silicifié et poreux.
- Dénomination pétrographique : calcaire grainstone bioblastique à porosité secondaire très élevée.
- Porosité : très importante, due à la dissolution partielle du ciment sparitique.
- Quartz : silicification importante (microquartz) de certains allochèmes (bioclastes indéterminables).
- Nature des bioclastes : foraminifères et indéterminés.
- Fer : localement imprégnation des bioclastes par hydroxydes de fer.

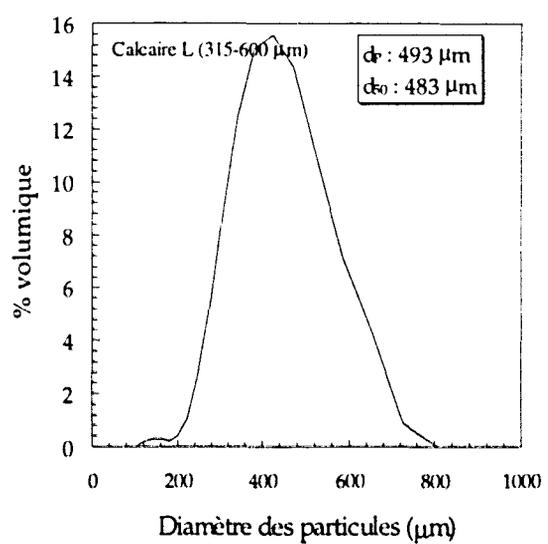
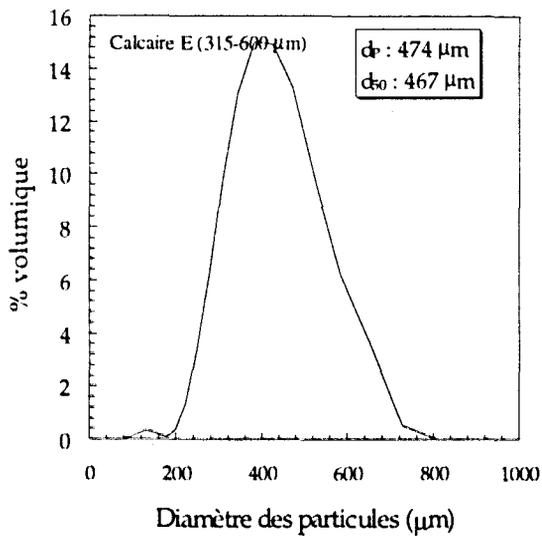
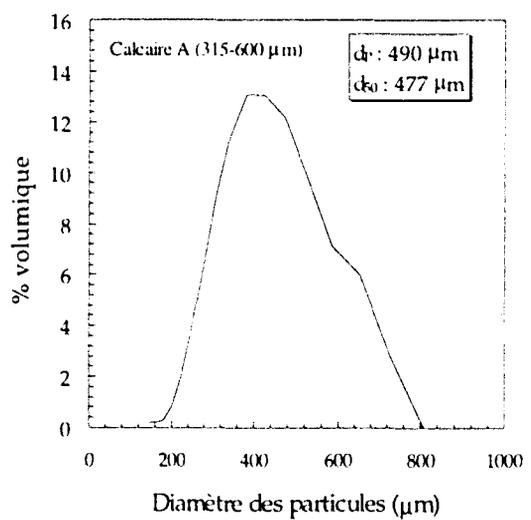
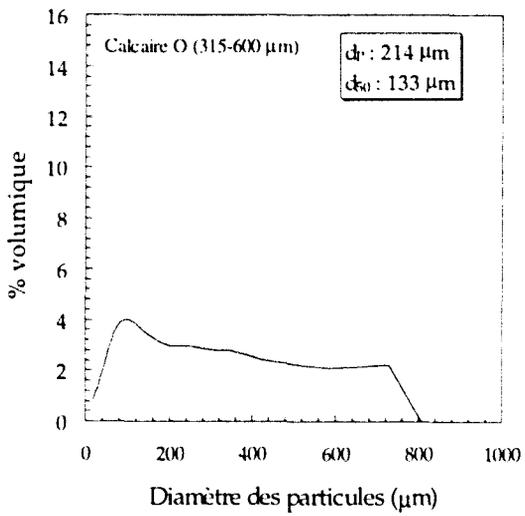
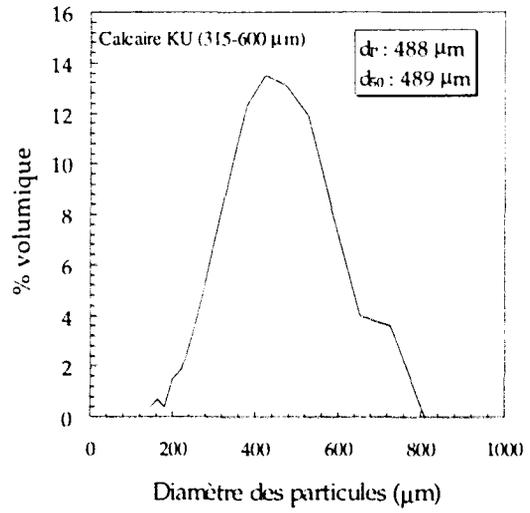
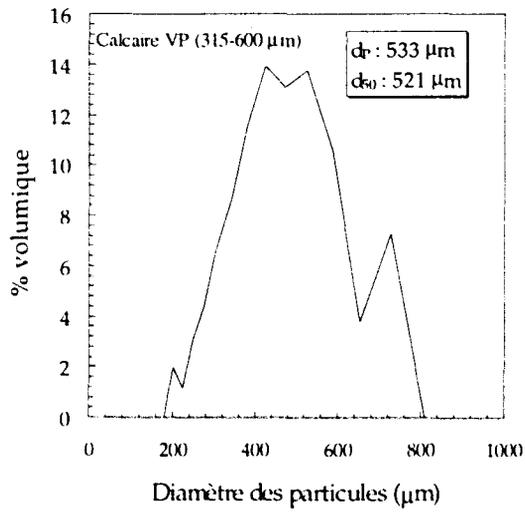
Calcaire AU

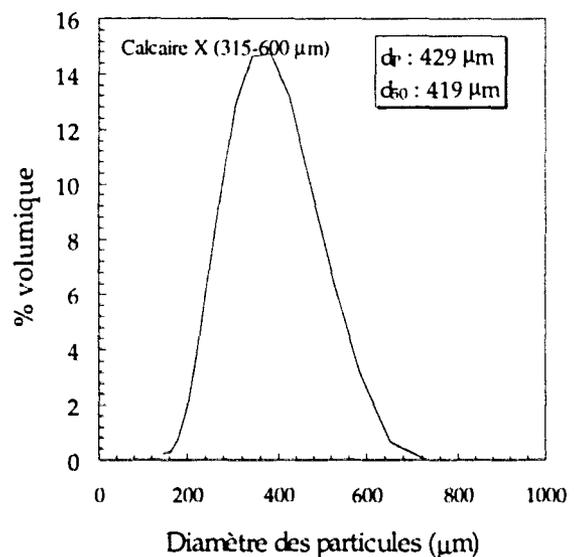
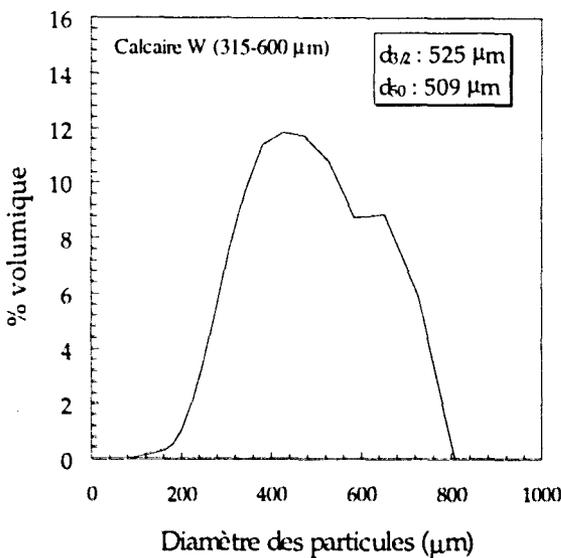
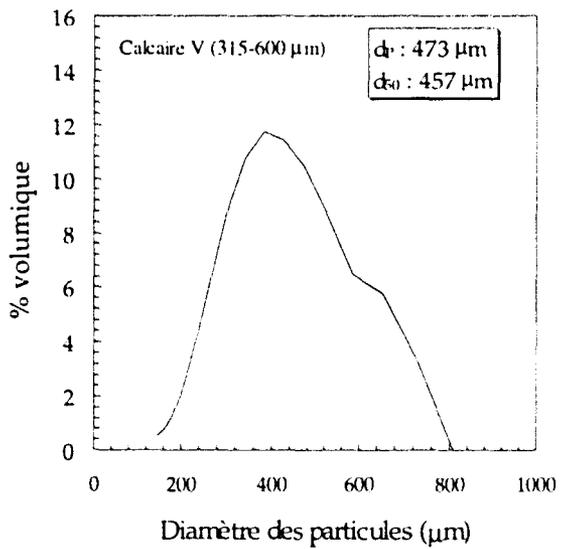
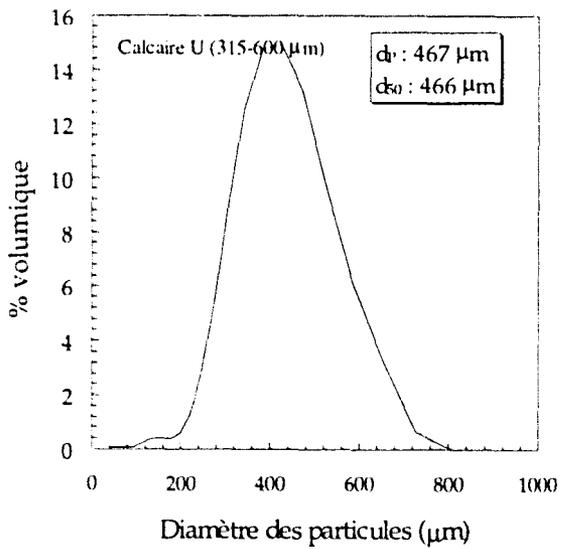
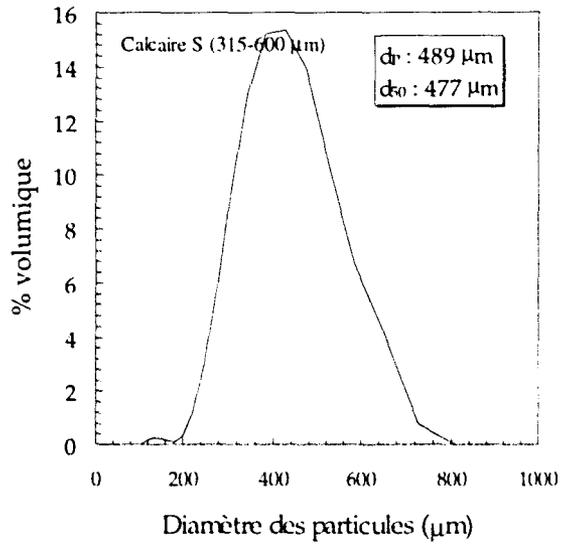
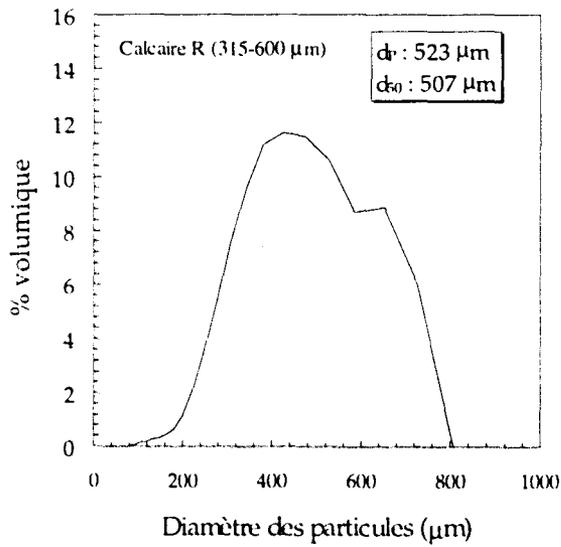
- Aspect macroscopique : tuffeau.
- Dénomination pétrographique : calcaire packstone/grainstone bioclastique (taille des bioclastes : entre 80 et 200 microns).
- Porosité : porosité secondaire très importante (le ciment sparitique a quasiment complètement disparu).
- Quartz : grains de quartz détritique dispersés (taille : environ 50 microns).
- Quelques rares grains de glauconie (phyllosilicate de fer).
- Fer : pyrite et hydroxydes de fer, concentrés localement dans les bioclastes.

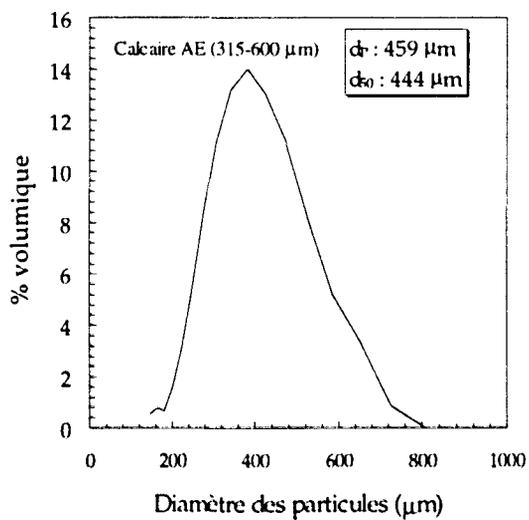
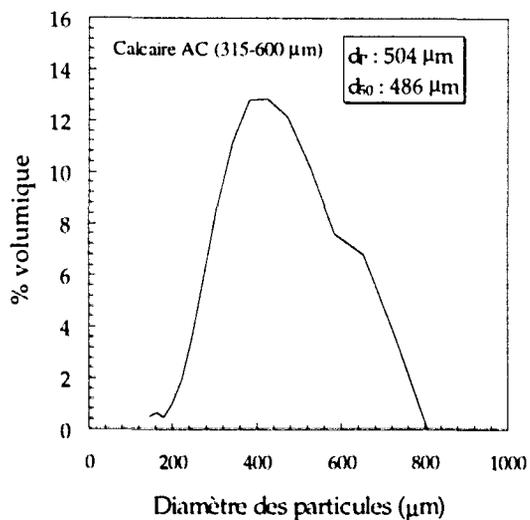
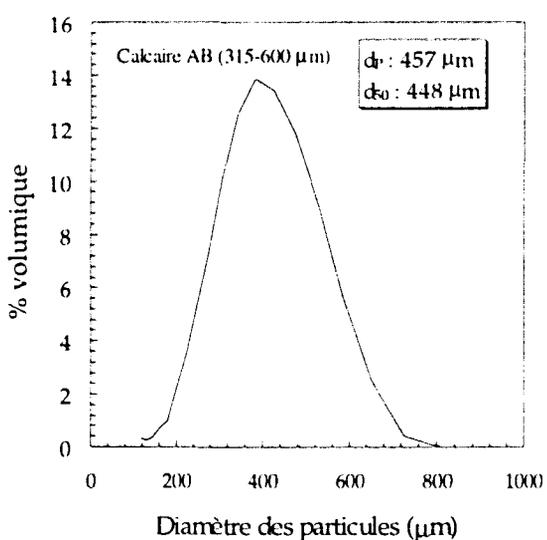
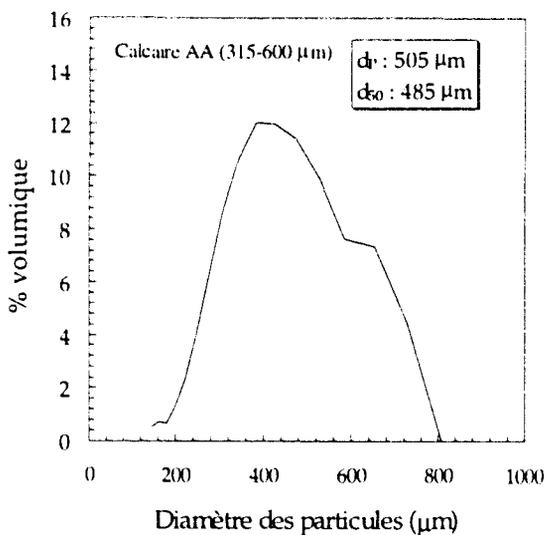
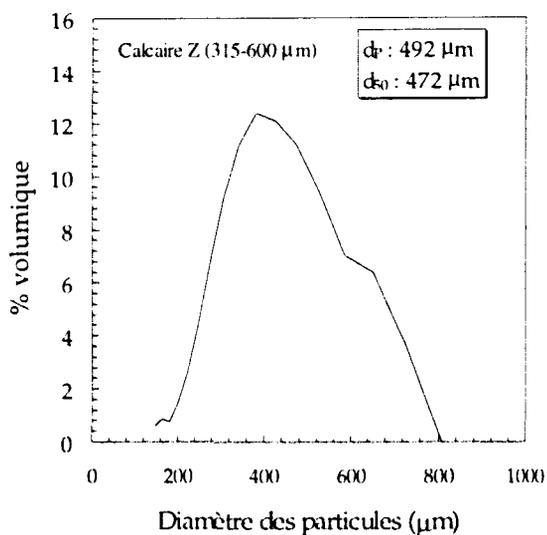
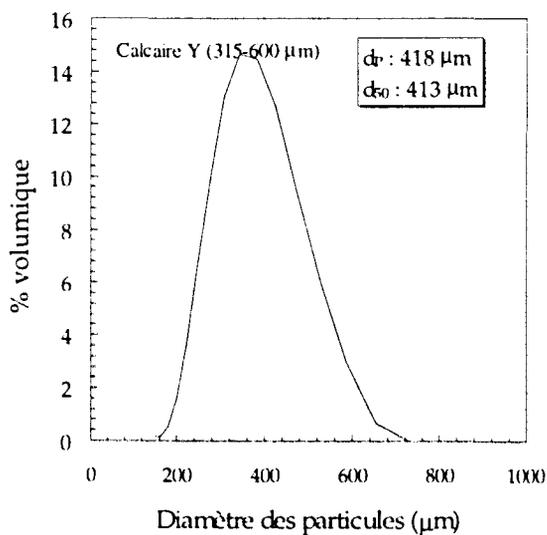
Calcaire AV

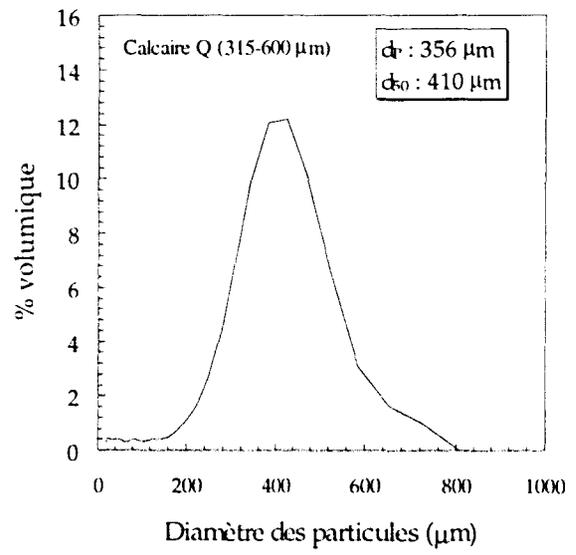
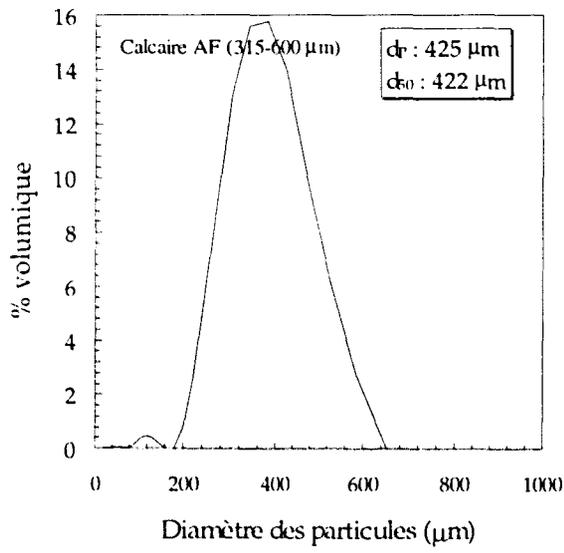
- Aspect macroscopique : craie.
- Dénomination pétrographique : calcaire wackestone finement grenu (inférieur à 20 microns ?) à foraminifères (planctoniques ?).
- Porosité : porosité capillaire très importante ; en plus, une porosité secondaire de dissolution (tests de microfossiles - pores d'environ 150 microns).
- Quartz : présence de quartz détritique dispersé (20 à 60 microns).

Annexe 5 : Répartition granulométrique des calcaires de la tranche [315-600 μm]









Volume des pores :

Soit V_{pt} est le volume total des pores mesuré au porosimètre à mercure, sous la pression maximale d'environ 4 000 bars. Il correspond au volume d'intrusion maximal directement introduit par le porosimètre.

Soit V_p est le volume des pores de diamètre inférieur à 6 μm . Il correspond au volume introduit entre 2 bars et 4000 bars. Il représente la différence entre le volume apparent et le volume réel de l'échantillon.

Masse volumique apparente : ρ_a

Elle est calculée à partir du volume de mercure V_p introduit dans l'échantillon sous une pression de 200 kPa, lors de l'essai au porosimètre à mercure.

Masse volumique réelle : ρ_p

C'est la densité calculée à partir du volume maximal de mercure introduit dans l'échantillon, lors de l'essai au porosimètre à mercure.

$$\text{Porosité : } \varepsilon = 1 - \frac{\rho_a}{\rho_p}$$

Surface des pores :

C'est la surface totale des pores calculée en supposant qu'ils sont formés de capillaires cylindriques isolés. Elle est calculée par intégration sur tout le domaine de pression de mercure considéré.

S_p correspond à une intégration depuis la pression de 200 kPa jusqu'à la pression maximale de mercure ; c'est en fait la surface des pores de moins de 6 μm .

$$S_p = \int_{V-V_r}^V \frac{4}{d_p} dV$$

d_p diamètre de pores, étant connu en fonction de la pression P correspondant à chaque

valeur de V par l'équation de Washburn : $d_p = \frac{-4 \gamma \cos \theta}{P}$

γ : tension superficielle du mercure

θ : angle de contact mercure - paroi des pores ($\theta = 130^\circ$)

Diamètre moyen des pores :

Toujours en supposant que les pores sont de forme cylindrique isolée, on a :

$$\bar{d}_p = \frac{4 V_r}{S_p}$$

Mesures par adsorption

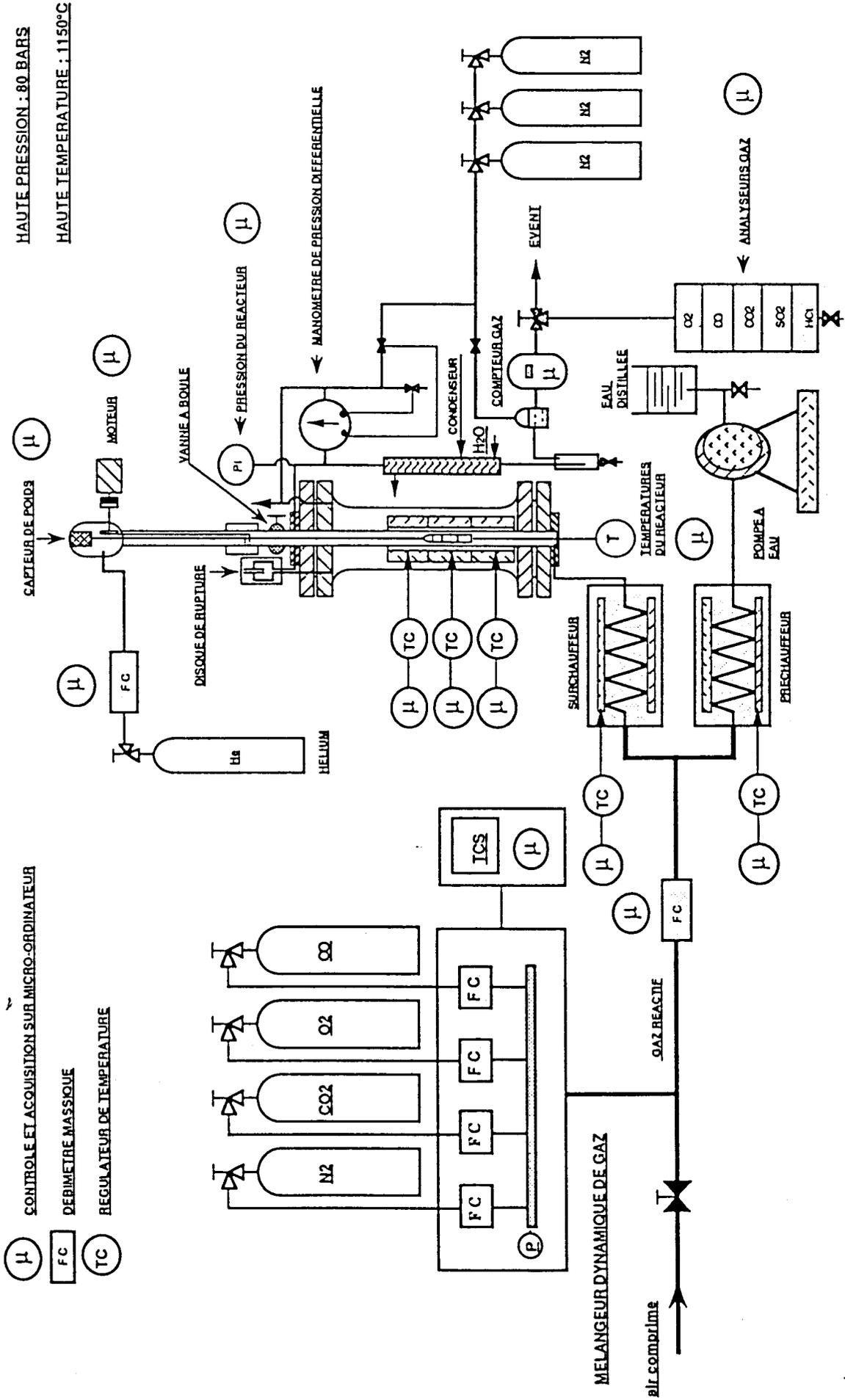
Les données analytiques obtenues par l'adsorption et la désorption de gaz à basse température sur un solide permettent de déterminer son aire massique ou surface spécifique ainsi que la distribution de la taille des pores dans le domaine 1 à 40 nm.

L'allure des isothermes expérimentales obtenues avec les calcaires bruts comme avec les calcaires calcinés montre une adsorption en multicouches. Pour les produits calcinés, l'augmentation rapide du volume adsorbé sous faible pression indique une attraction adsorbant-adsorbant assez forte.

Surface B.E.T. :

La surface spécifique se déduit du début de l'isotherme d'adsorption ($0,05 < P/P_0 < 0,35$) où l'on détermine d'abord le volume de gaz nécessaire pour former une couche monomoléculaire de gaz sur le solide et ensuite l'on calcule l'aire de cette couche en utilisant la méthode analytique développée par Brunauer, Elmett et Teller.

Annexe 7: Schéma de la thermobalance du CERCHAR.



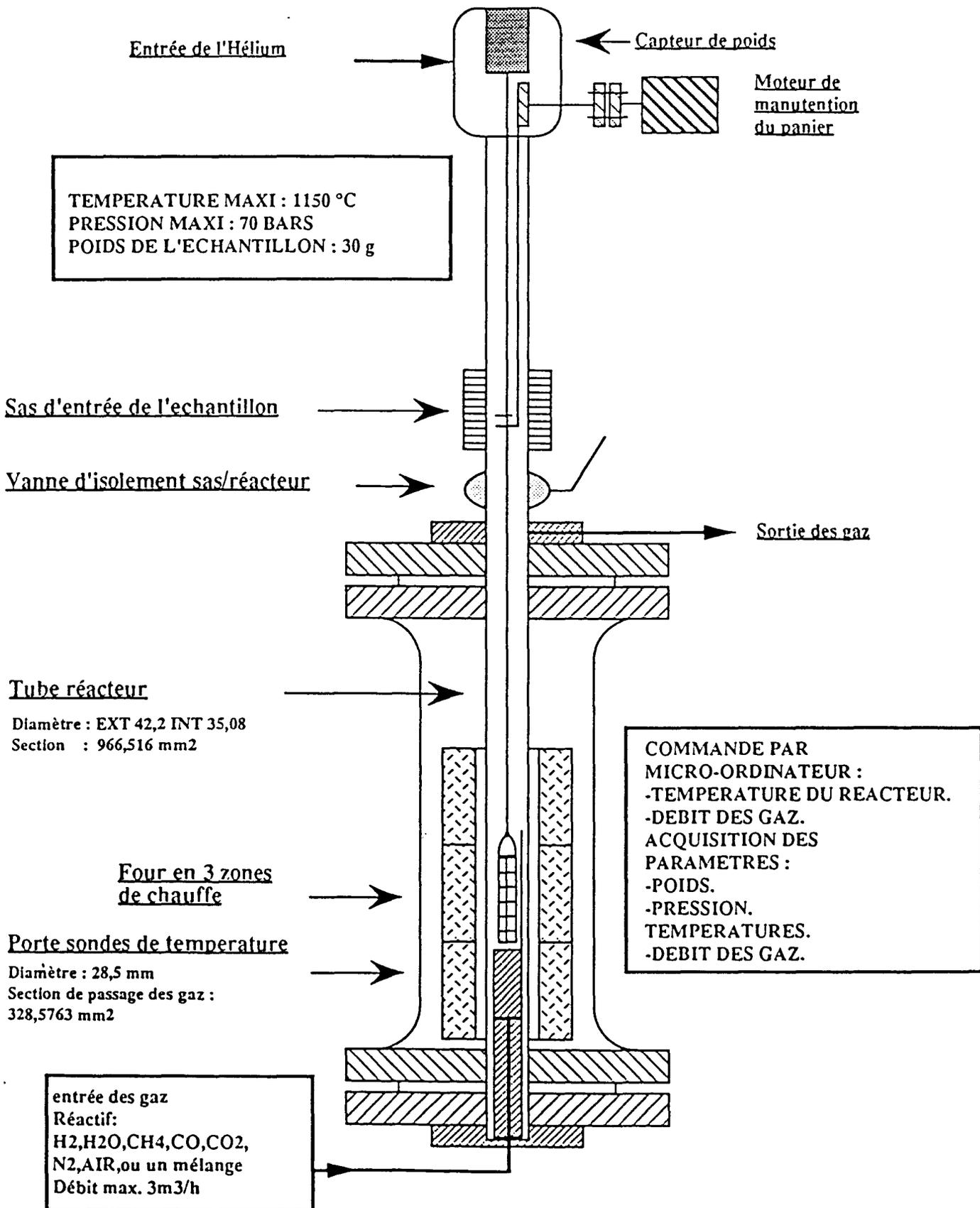
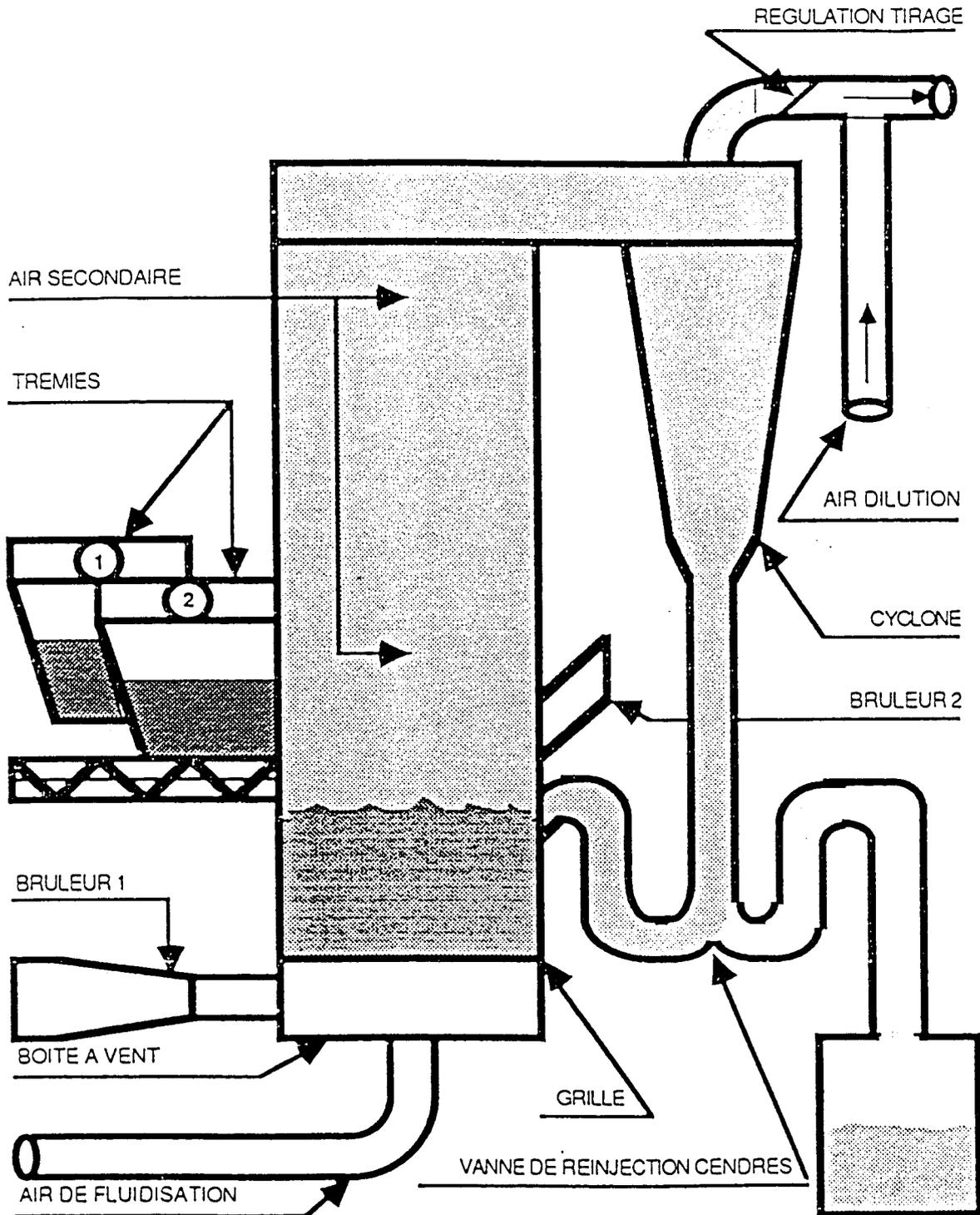
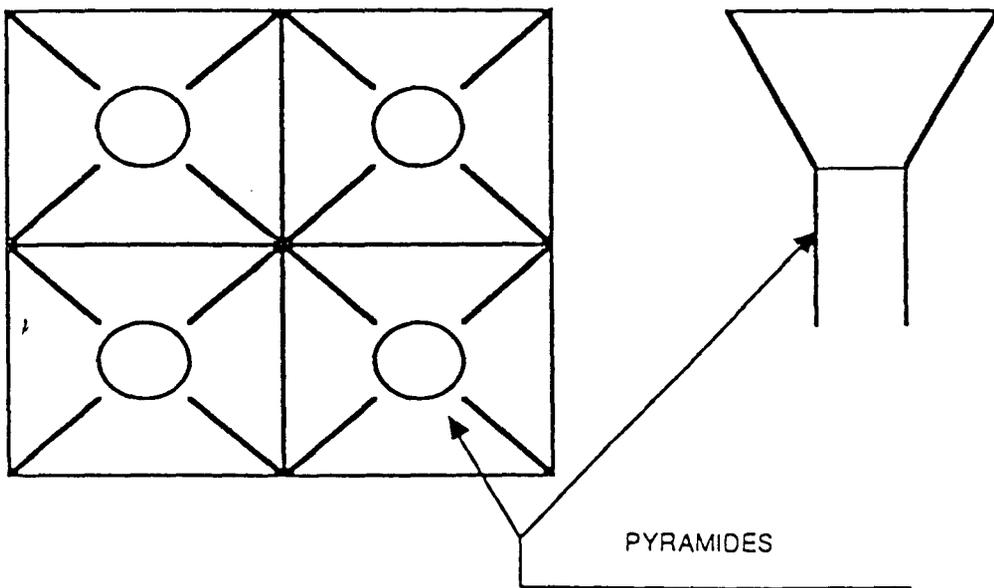
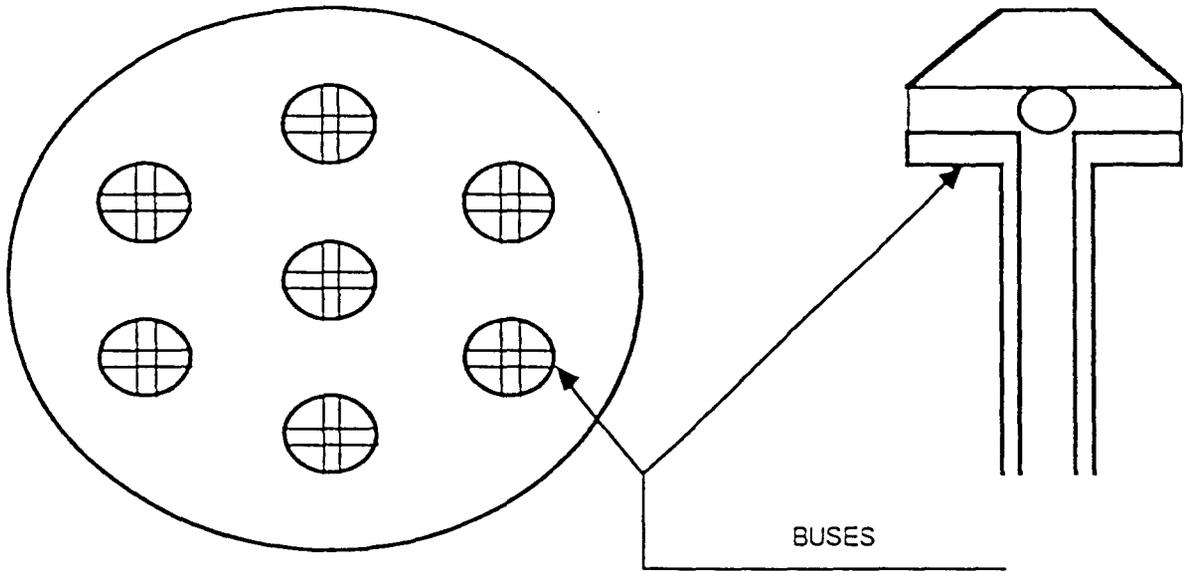


Figure 1



SCHEMA DESCRIPTIF

Figure 2



DEUX TYPES DE GRILLE

Figure 3

IMPLANTATION DES THERMOCOUPLES

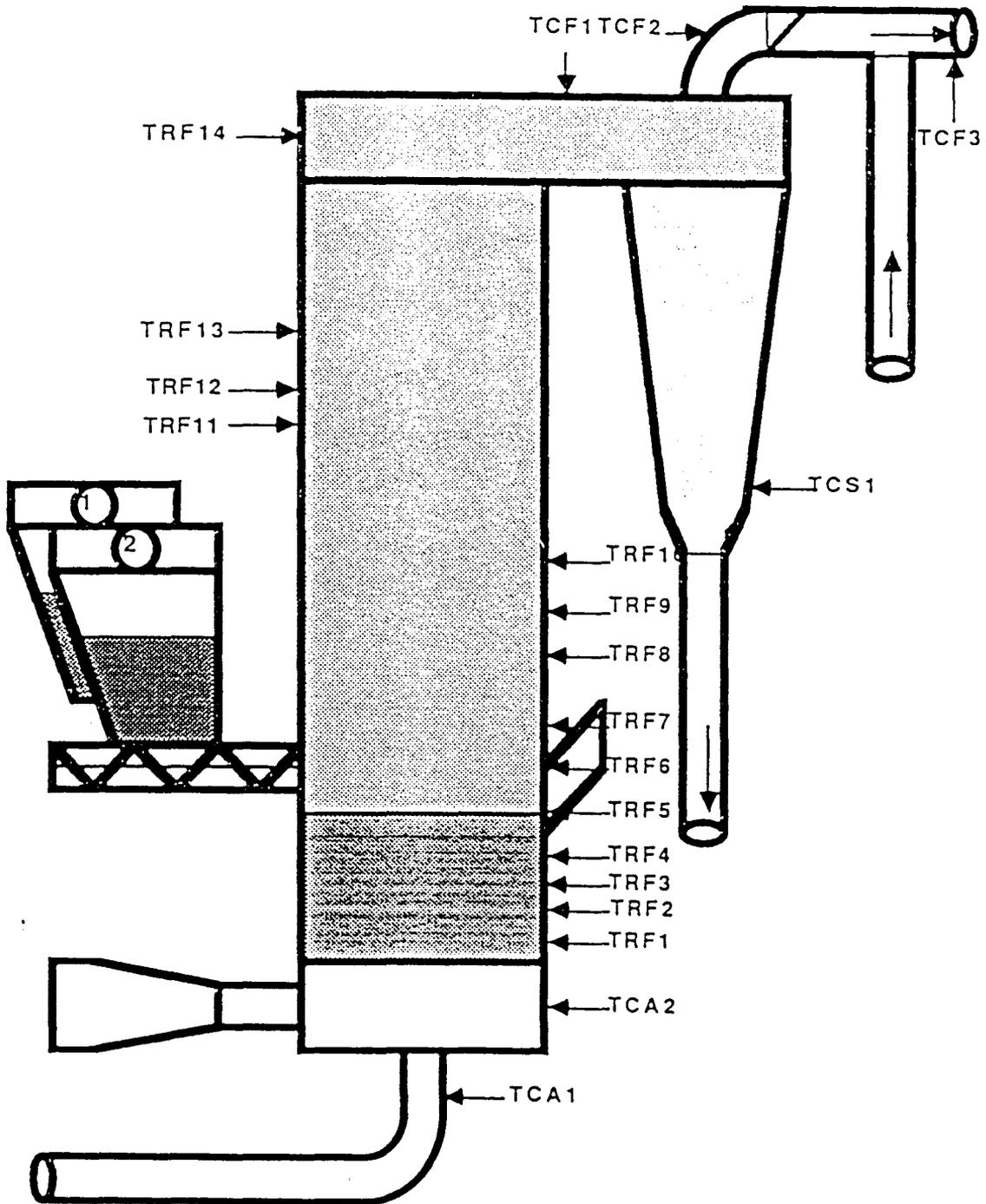


Figure 4

IMPLANTATION DES SONDAS DE PRESSION

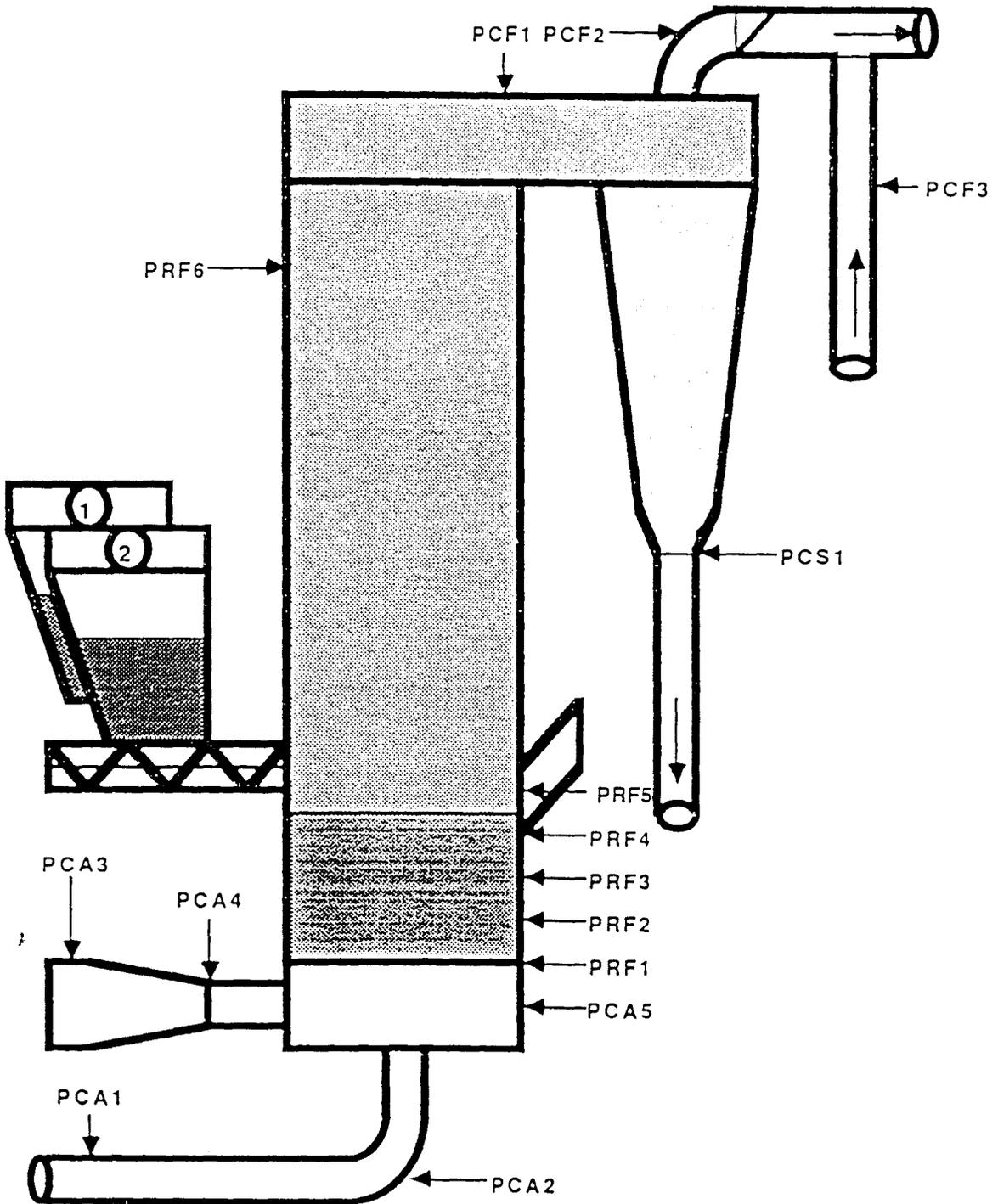


Figure 5

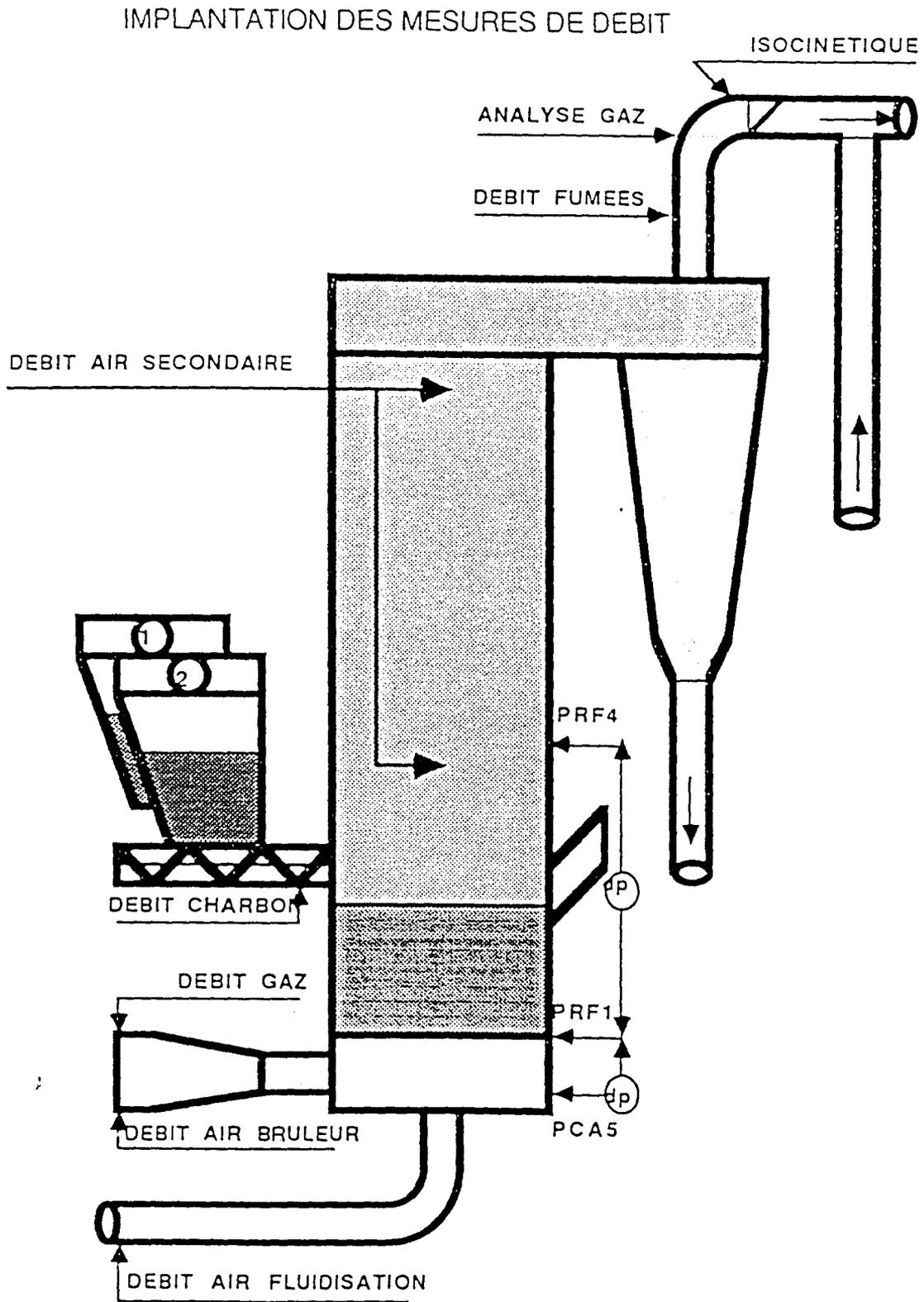


Figure 6

IMPLANTATION DES MESURES SUR LA
VANNE DE REINJECTION CENDRES

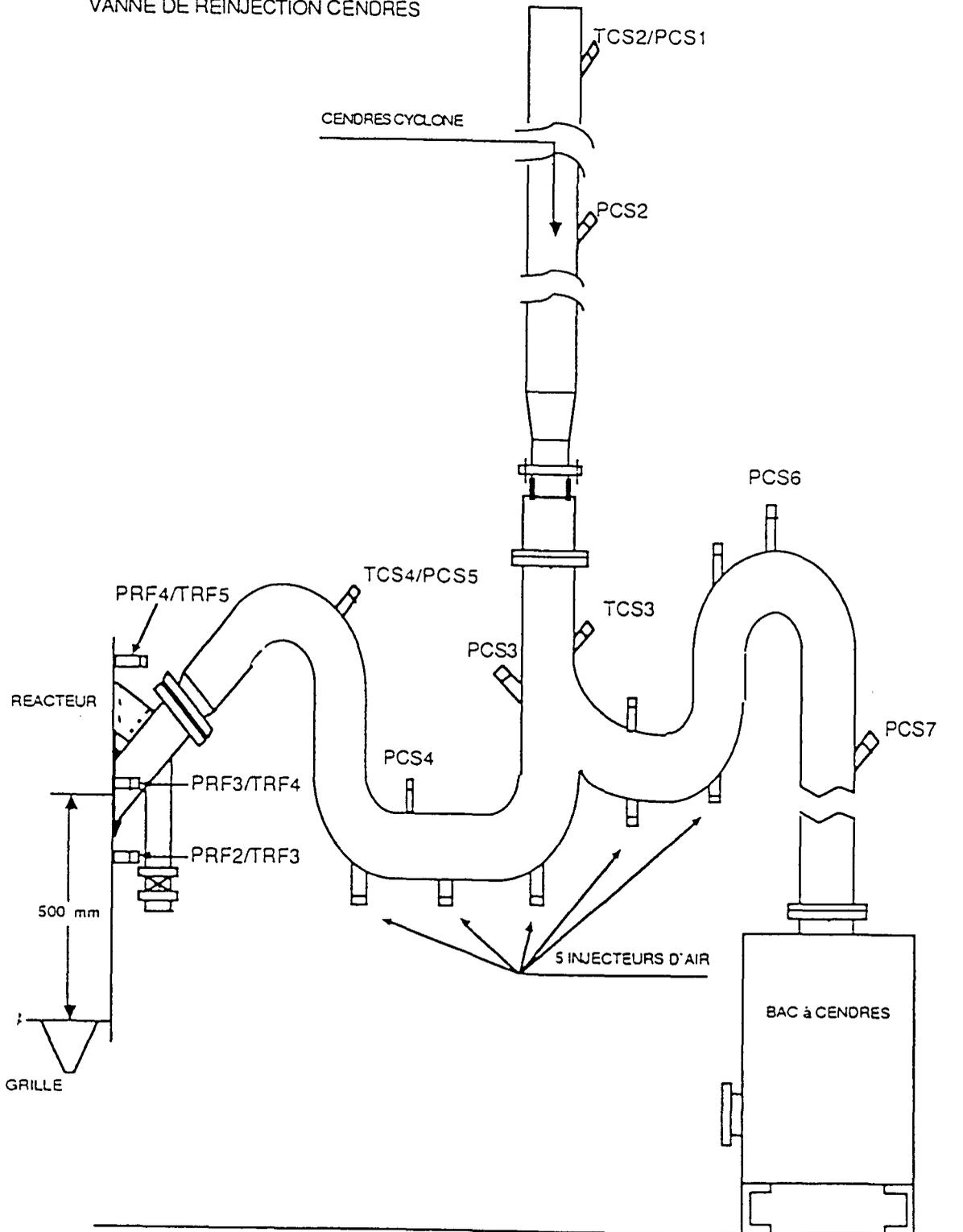


Figure 7

IMPLANTATION DES ECHANGEURS

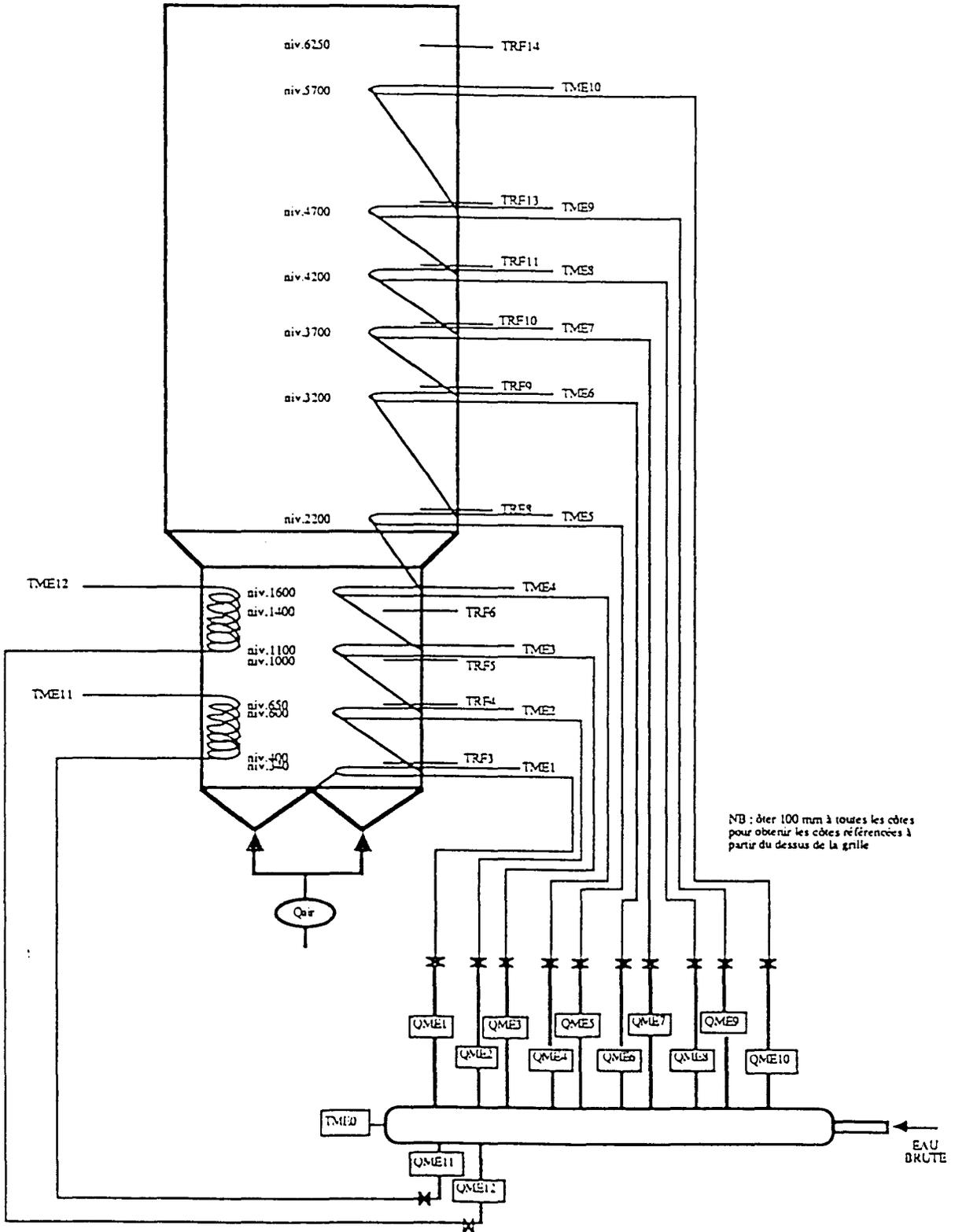
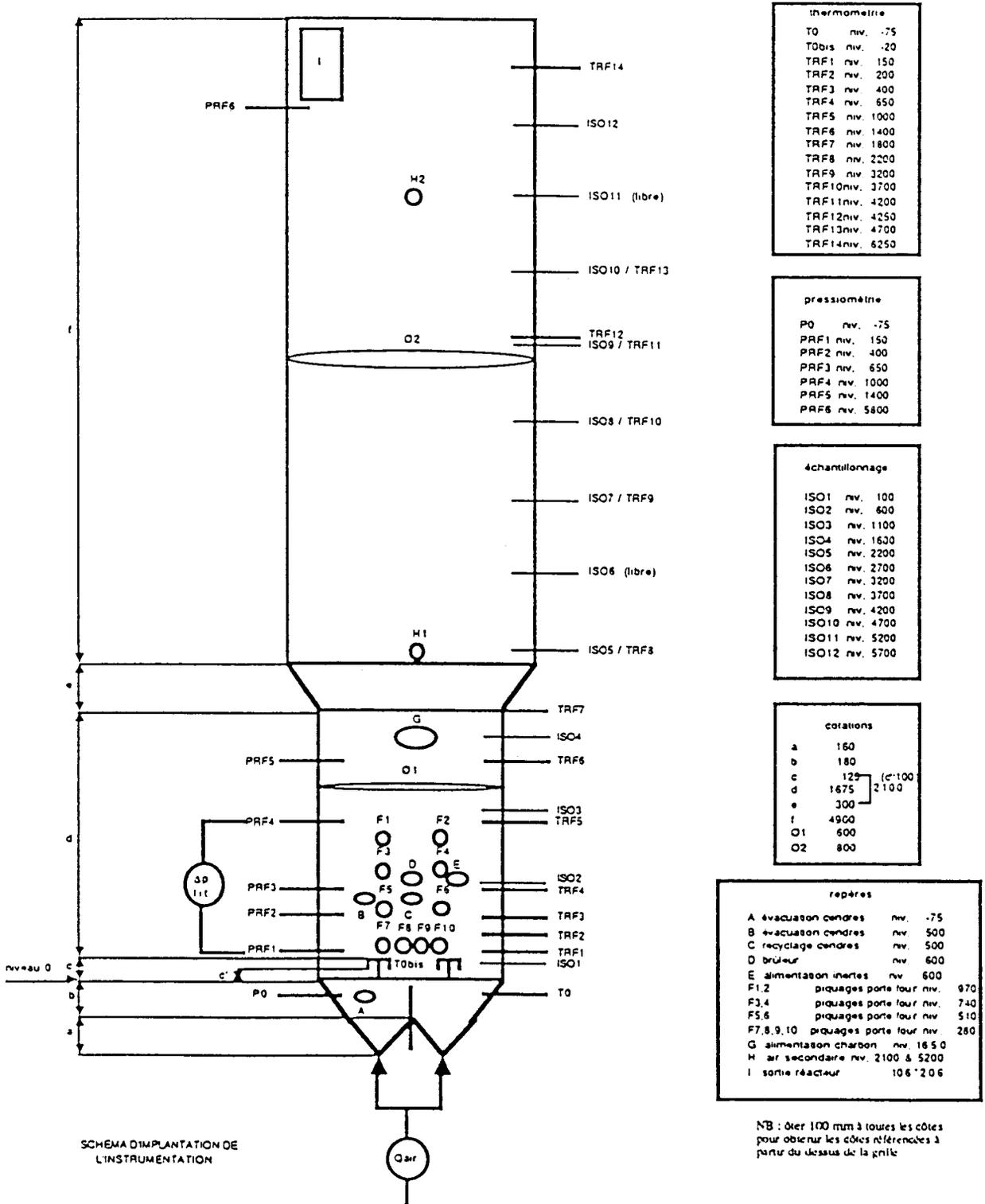


Figure 8



CHAINE DE PRELEVEMENT ET DE CONDITIONNEMENT DES GAZ POUR ANALYSES

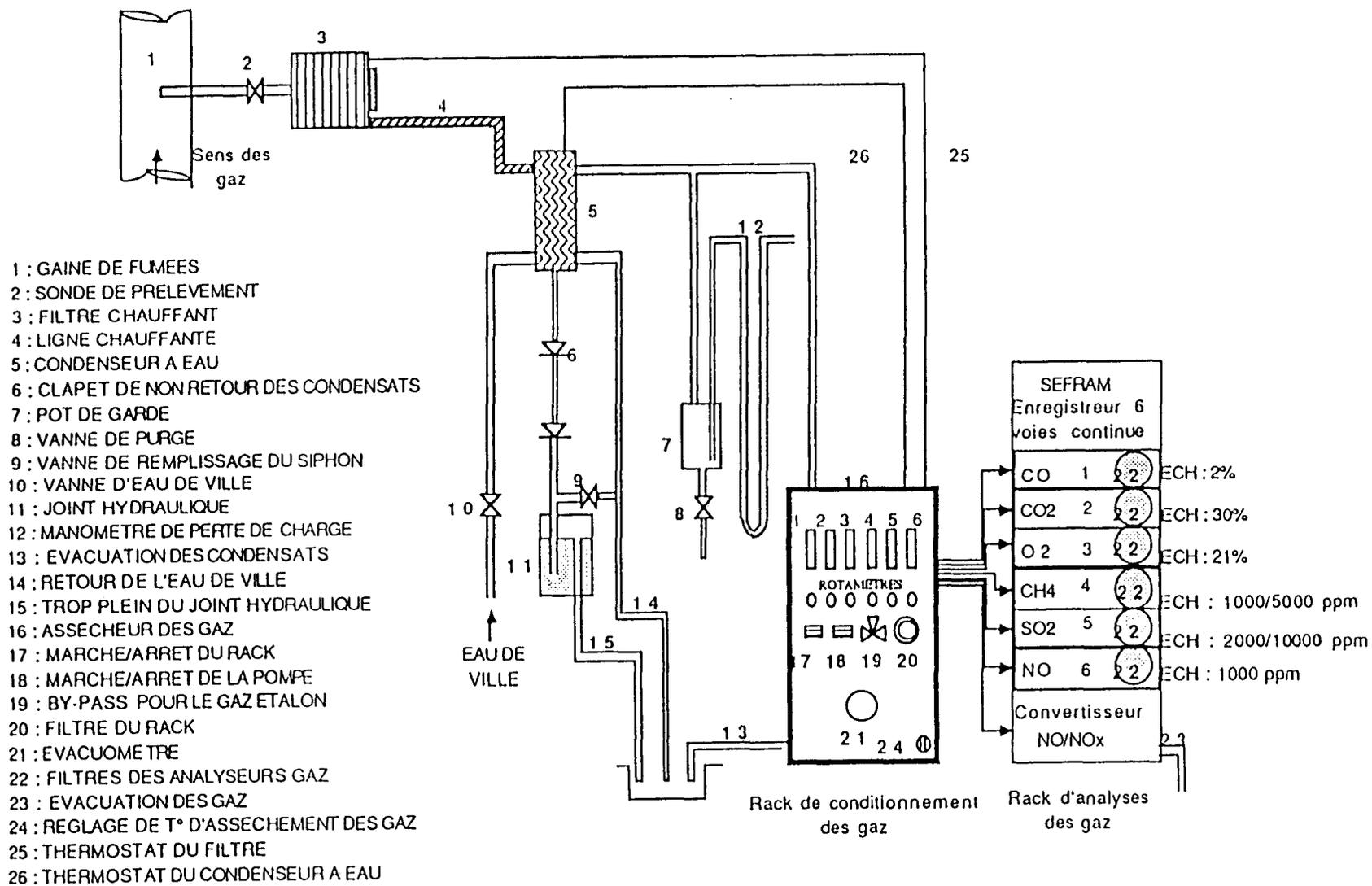
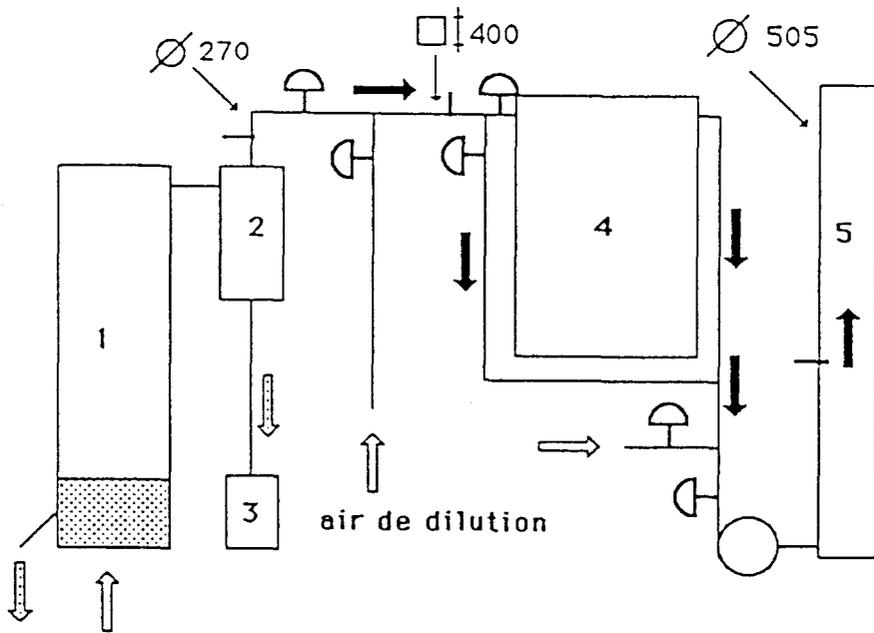


Figure 9

Figure 10



air de fluidisation

— piquages pour analyses des gaz et isocinétique

⇨ air

⇨ fumées

⇨ solides

1 réacteur

2 cyclone

3 récupérateur de cendres

4 filtre à manches

5 cheminée

SCHEMA MAQUETTE CHAUDE

Annexe 9: Communication concernant la défluidisation.

DEFLUIDIZATION AT HIGH TEMPERATURE IN FLUIDIZED BED OF SAND BY ADDITION OF CALCIUM CARBONATE

V. Delvinquier, N. Fatah, S. Pietrzyk, J.Y. Dauphin
Laboratoire de Génie Chimique et d'Automatique
E.N.S.C.L.-E.C.L.
et Laboratoire de Mécanique et de Matériaux
E.C.L. Villeneuve d'Ascq
France

P. Berte, B. Bruyet
CERCHAR (Centre d'Etudes et de Recherches du Charbon)
Groupe Charbonnages de France
Mazingarbe
France

ABSTRACT

Defluidization was observed in a preliminary study of desulphurization of combustion gases.

It occurred at 850°C when about 1 % of limestone was added to a sand bed fluidized with a gas without any SO₂.

Tests have been performed with four sands of different origin and size and French limestone.

Defluidization phenomenon has been studied by pressure and temperature profile measurements. An increase of the gas velocity does not suppress the sintering phenomenon occurring in the bed. Decreasing the bed temperature to 650°C allows a refluidization. A further increase of the bed temperature up to 850°C leads to another defluidization.

Possible causes of defluidization have been studied. Defluidization is attributed to a reaction between calcium oxide and chemical compounds present as impurities on sand surface.

Ways to avoid such defluidization phenomena are proposed.

NOMENCLATURE

A	Cross sectional area of the column
dp	Mean particles diameter
H ₀	Initial static bed height
T _B	Temperature of the bottom of the bed
T _T	Temperature of the top of the bed
W	Bed weight
U _{inf}	Gas velocity at minimum fluidization
ΔP _t	Total pressure drop across the bed
ε ₀	Fixed bed porosity
ρ _p	Particles density
Ø _p	Sphericity of particles

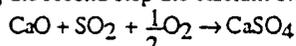
INTRODUCTION

The desulphurization of combustion gases with limestone in a fluidized bed at 850°C occurs in two fundamental steps:

During the first step the limestone is decomposed into calcium oxide :



During the second step the calcium oxide is sulphated :



While studying the first step of calcination with a fluidization gas without any SO₂ defluidization has been observed about 10 minutes after injecting 1 % of limestone in the sand bed at 850°C. The bed is defluidized with the agglomeration of the sand particles and the fluidization gas goes through the agglomerated environment, through the channels to distribute itself randomly in the bed.

The defluidization phenomenon is a major drawback to a good mixing of the gas with the solid phases. The aim of this study is to identify the origin of this defluidization phenomenon and to find means of avoiding it.

EXPERIMENTAL SET-UP

The tests were performed in a stainless steel cylindrical reactor of 1420 mm in height and 105 mm in diameter, loaded with 2 kg of sand.

It is made of two main parts (Figure 1) :

- the wind box which introduces and pre-heats the fluidization gas (air or a gas mixture consisting of 82 vol % N₂, 12 vol % CO₂ and 6 vol % O₂).

- the fluidization zone where the reactions take place.

A fluidization distributor separates these two zones. It is a 3 mm thick porous plate with an absolute stopping threshold of particles of 20 μm.

The reactor is heated by three tubular electric heaters of a total maximum power of 7.6 kW.

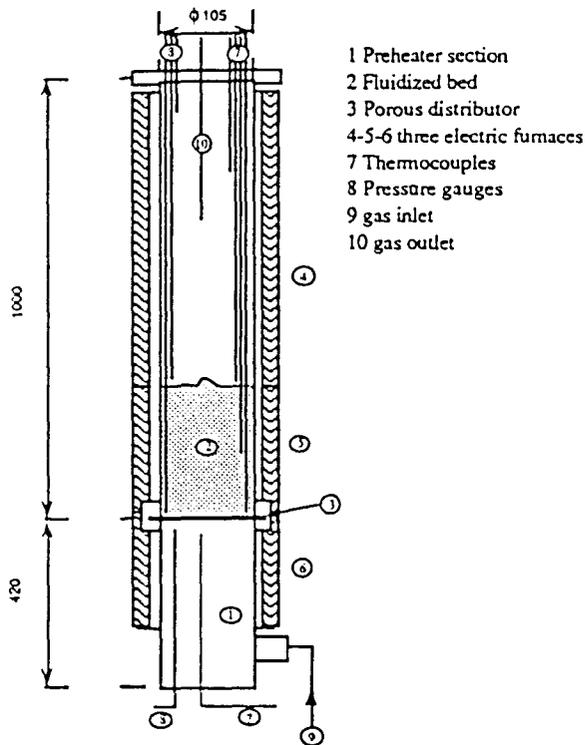


FIGURE 1 - SCHEMATIC DIAGRAM OF THE FLUIDIZED BED REACTOR

The installation is equipped with :

- 5 chromel-alumel thermocouples located at different heights in relation to the distributor. The top (T_T) and bottom (T_B) thermocouples are respectively located at 10 and 150 mm above the distributor.

- 4 static pressure taps are also placed at different heights. The total pressure drop ΔP_t is measured between the pressure tap located at 10 mm above the distributor and the atmosphere.

- 1 gas sampling line is installed, which can be shifted vertically. The sampled gases are continuously filtered and analyzed by a set of analyzers (not represented). The CO_2 concentration is measured through an Ultramat (Siemens) infrared analyzer.

All the measured data, gathered at a maximum rate of one acquisition every two seconds, are logged on a computer's hard disk.

The limestone is injected with the help of a mechanical device permitting a very fast introduction just over the fluidized bed surface. Blown off is thus avoided.

PROPERTIES OF THE SAND AND THE LIMESTONE USED

Sands

Four sands of different origins and granulometries were used. The sands' chemical composition and physical properties are specified in the Tables 1 and 2.

The minimal fluidization velocities were assessed at 850°C with the Richardson method (1971), that is by progressive defluidization of the bed, thus avoiding instability zones.

The sphericity factor was measured at room temperature with the method described by Casal et al. (1985).

TABLE 1 - CHEMICAL COMPOSITION OF SANDS

Origin	Seine n° 1	Seine n° 2	Fontainebleau n° 1	Fontainebleau n° 2
SiO ₂	98.44	98.4	99.5	98.52
Fe ₂ O ₃	< 0.2	< 0.2	0.1	0.64
Al ₂ O ₃	0.67	0.5	0.3	< 0.2
TiO ₂	< 0.15	< 0.15	0.1	< 0.14
P ₂ O ₅	0.01	0.02		0.02
CaO	< 0.25	< 0.25	< 0.1	0.26
MgO	0.03	0.03	< 0.1	0.07
K ₂ O	0.36	0.15	< 0.1	< 0.04
Na ₂ O	0.15	0.18	< 0.1	0.06
Mn ₃ O ₄	< 0.06	< 0.06		< 0.06
SO ₃	< 0.05	< 0.05		< 0.05

TABLE 2 - PHYSICAL DATA OF SANDS

Origin	Seine n° 1	Seine n° 2	Fontainebleau n° 1	Fontainebleau n° 2
dp (μ m)	131	149	255	302
ρ_p (kg/m ³)	2650	2650	2640	2650
H ₀ (mm)	172	164	154	159
ϕ_p	0.61	0.9	0.74	0.71
$\Delta P_t/(W/A)$	0.95	0.95	0.93	0.93
ϵ_0	0.49	0.47	0.44	0.46
U_{mf} (cm/s; 850°C)	1.1	1.8	2.5	4.8

Limestone

The tests were performed with a limestone from the Gard (France). Some complementary tests were performed with calcium oxalate and calcium hydroxide. The characteristics of these products are given in Table 3.

RESULTS AND DISCUSSION

Description of the phenomena observed

The injection of 1 % (in weight) of limestone in a fluid sand bed at 850°C and a gas velocity of 6 U_{mf} provokes a defluidization of the bed in about ten minutes. An agglomeration of bed particles begins in the vicinity of reactor walls and progresses towards the center.

This phenomenon reveals itself by a decrease of the total pressure drop ΔP_t and a development of a temperature difference of about 10°C between the top and the bottom of the bed (Figure 2).

The same phenomenon was observed with the four sands presented in Table 1, this, regardless of the composition of the fluidization gas and of the limestone used and even when it was replaced by calcium oxalate or by calcium hydroxide (see Table 3).

The results which will later be presented were obtained with the Seine n° 1 sand and with the limestone. The defluidization will be indicated by ΔP_t variations and bed temperatures.

TABLE 3 - CHEMICAL COMPOSITION OF LIMESTONE AND CALCIUM COMPOUNDS

	Limestone A	Calcium hydroxide	Calcium Oxalate
Origin	Gard (France)	"Prolabo"	"Labosi"
Size	(0-500 μm)	(0-100 μm)	(0-100 μm)
d 50 (μm)	166	30	30
Moisture 105°C (%)	0.2		
Loss in weight 815°C % d/d	43.9		
<u>Chemical composition (%)</u>			
Si (as SiO ₂)	0.4		
(as Fe ₂ O ₃)	0.14	0.08	
Al (as Al ₂ O ₃)	0.2		
Ca (as CaO)	53.97	72.6	38.6
Mg (as MgO)	0.23		
K (as K ₂ O)	0.08		
Na (as Na ₂ O)	0.32		
CaCO ₃ content	96.4	< 3	
N	0.05		
S	0.08	0.07	
Cl	0.02	0.005	

Influence of the temperature on the phenomenon. A decrease of bed temperature allows the refluidization around 650°C (b : in Figure 3). However, the bed is once again defluidized when the temperature is increased again, beginning at about 820°C (c : in Figure 3).

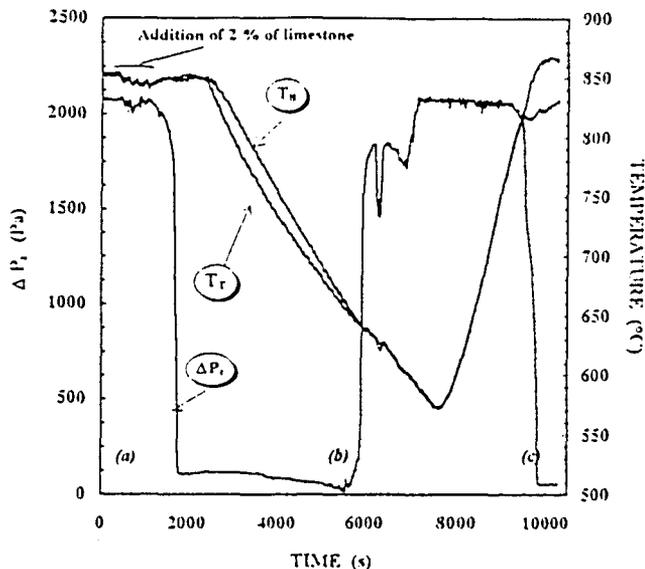


FIGURE 3 - EFFECT OF TEMPERATURE ON DEFLUIDISATION :
 (a) : defluidization after addition of limestone
 (b) : refluidization at 650°C
 (c) : defluidization from 820°C onwards

Influence of the fluidization gas velocity. A defluidized bed at 850°C could not be refluidized by increase of the gas flow (up to 20 U_{mf}), even with the help of manual mixing (with a steel rod).

Influence of the quantity of limestone injected. While keeping the fluidization gas velocity at 18 U_{mf}, and with continuous mixing, limestone batches of 10 g were successively injected (Figure 4). In this way, with the mixing of the bed, fluidization was artificially maintained during the introduction of a quantity of limestone of 5 % the total bed weight. After that, the bed material was totally agglomerated, but after 2 hours more, a total refluidization could be achieved with the help of mixing.

Another hour later under the same conditions, even with a reduction of the fluidization gas velocity to 6 U_{mf} no defluidization occurred. Supplementary addition of limestone did not influence the fluidization.

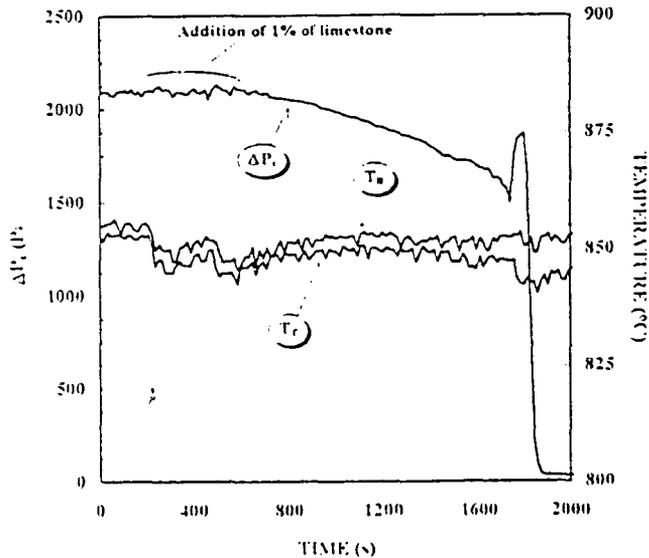


FIGURE 2 - DEFLUIDIZATION OF A BED OF SAND BY ADDITION OF 1 % LIMESTONE

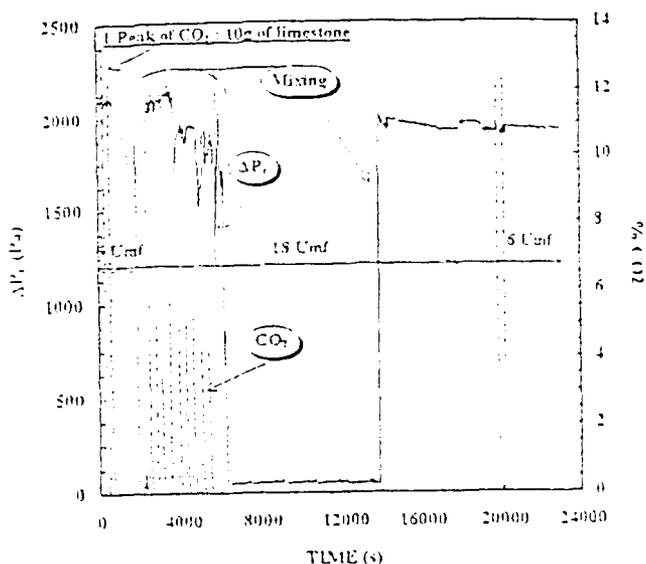


FIGURE 4 - RELATIONSHIPS BETWEEN ΔP , LIMESTONE ADDITION AND TIME (Each peak of CO_2 fits with an 0.5% addition of limestone)

SCANNING ELECTRON MICROSCOPY (SEM) ANALYSIS AND X RAY MICROANALYSIS

In order to better understand this agglomeration phenomenon a Scanning Electron Microscopy (SEM) study and an X Ray microanalysis (Hitachi S 2500) were conducted on different samples of sand.

The SEM analysis of the sand defluidized at 6 U_{mf} by an addition of 1% of limestone shows CaO particles of 3 μm diameter individually stuck to the surface of the sand (Figure 5). The defluidization could be thus attributed to a chemical reaction between the lime and the sand, the CaO playing the role of a bond between the sand particles allowing them to form agglomerates. The elements participating to the reaction could be contained in the limestone, in the sand or in both.

To choose among these possibilities, the same sand was fluidized under the same conditions (6 U_{mf} , 350°C). Calcium oxalate or calcium hydroxide was injected instead of limestone. These two compounds decompose into CaO almost free of impurities. In both cases defluidization was observed. We can thus conclude that it is the sand and not the limestone that bears the impurities making possible the reaction with CaO responsible for the defluidization.

Therefore a more detailed SEM analysis was conducted on the original (untreated) sand.

Figures 6a represent the surface of a non-treated Seine n° 1 sand particle. The presence of spots of 2 μm diameters (6a1) or incrustations (6a2) was observed. The X Ray microanalysis of these incrustations shows the presence of Al and a small quantity of K.

The mapping of these elements on the surface of a sand particle with incrustations (Figure 7) shows also some degree of association of Al and K elements.

The same elements Al and K were already detected in sands by atomic absorption (Table 1).

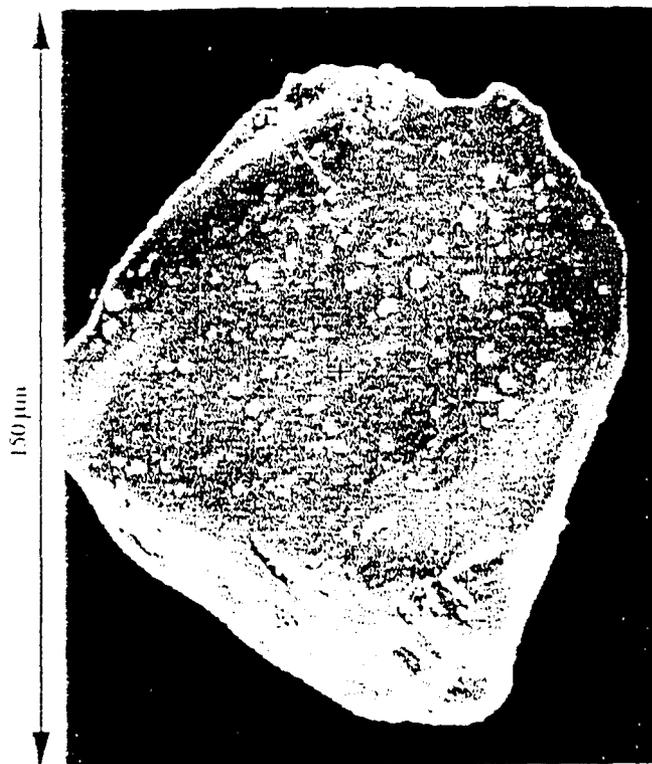


FIGURE 5 - SEM PHOTO OF A GRAIN OF SAND WITH CaO PARTICLES (Defluidized bed at 850°C, 1% limestone)

DISCUSSION

The defluidization can be attributed to one or several chemical compounds present as impurities on the sand surface. In particular, since the SEM analysis reveals the simultaneous presence of Al and K on certain spots of the surface of sand particles, the presence of potassic feldspar, e.g., orthoclase [KAlSi_3O_8] can be strongly suggested. Such compounds are often found in sand (Ullmans Encyclopädie, 1982) and in coal ashes where they could be at the origin of defluidization phenomena during the combustion of coal (Skřifvars et al., 1994).

Orthoclase is known to react with alkaline-earth metal oxides, in particular with CaO at temperatures between 500 and 900°C (Tamman et al., 1924). The authors of this last reference also noticed a progressive agglomeration of the CaO-orthoclase mixture under temperatures between 500 and 900°C.

When these observations are compared with the results of our SEM study, we can deduce that the visible spots on the sand surface probably are orthoclase incrustations forming as many "active sites" to react with compounds such as CaO.

These sites can be deactivated with lime saturation (see Figure 4). The SEM image of the refluidized particles (Figure 8a) shows a surface almost without CaO grains as they were unstuck by attrition and they left some aureoles of a few microns of diameter (Figure 8b).

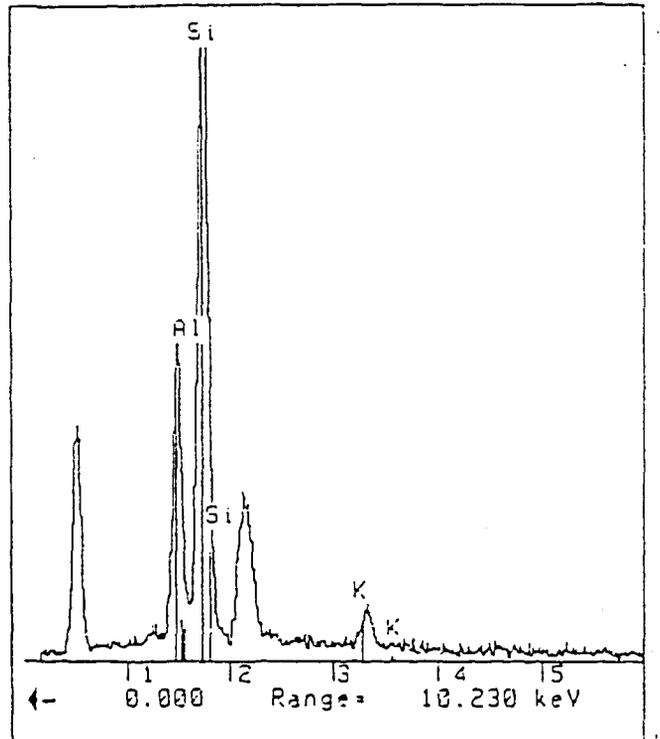
Another possibility to suppress the sites would be to treat the sand chemically. Previous studies (Schwarz et al., 1933) indicate that the orthoclase resists to cold diluted mineral acids but reacts with sulphuric acid at 300°C to produce silica and soluble sulphates.



(a1)



(a2)



(b)

FIGURE 6 - SURFACE OF A PARTICLE OF SAND

(a1) and (a2) : SEM photomicrographs

(b) : Microanalysis X of an incrustation

Treating our sand with diluted sulphuric acid (10 %) then drying it at 100°C allowed us to obtain a sand that did not defluidize under the conditions mentioned above (see last paragraph).

Probably, during the increase of sand temperature in the reactor, a gradual augmentation of the concentration of residual sulphuric acid took place on the grain's surface up to its boiling temperature (330°C under atmospheric pressure) and the orthoclase was destroyed.

Similar treatment with hydrochloric acid did not suppress the defluidization as HCl would evaporate before 100°C.

It should be stressed that the defluidization was observed only when the gas used for fluidization did not contain any SO₂ added.

When limestone was added to the bed fluidized with a gas containing 0,2 % SO₂ the quality of fluidization did not change at all.

Also, when a defluidized bed was exposed to a gas containing 0,2 % SO₂, refluidization was observed within 2 hours.

CONCLUSION

The defluidization of a sand bed at 850°C was observed after 1 % of limestone was added. The visual observation as well as the temperature and pressure profiles were used to detect this agglomeration phenomenon.

The agglomeration can be explained by the chemical reaction between CaO and sand.

It creates bonds between the sand particles with a creation of viscous phases. The presence of Al and K on the surface of the sand suggests the particular role held by the mineral compounds of the orthoclase type. These compounds appear in the form of incrustations on the sand surface and create sites trapping the CaO particles.

Defluidization is not observed in presence of SO_2 ; otherwise it can be avoided in two ways:

- through saturation of the active sites by addition of excess lime followed by a strong mixing of the bed allowing particle attrition,
- through the treatment of sand at high temperature with sulphuric acid, allowing to decompose the orthoclase.

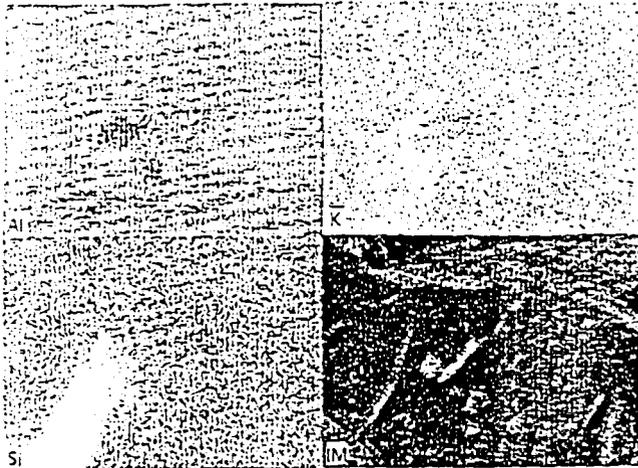
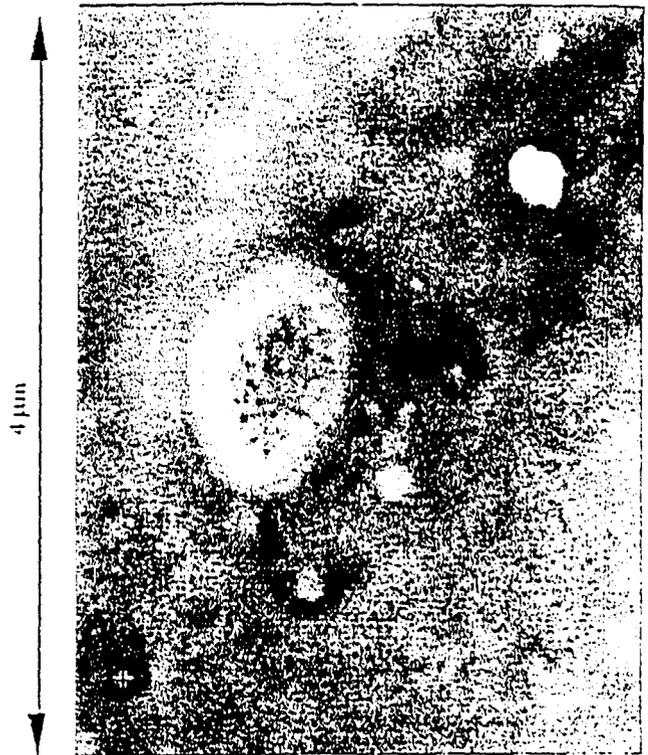


FIGURE 7 - X RAY MAPPING OF AN INCRUSTATION ON THE SURFACE OF A PARTICLE OF SAND



(a)



(b)

FIGURE 8 - SEM PHOTOS OF PARTICLES OF SAND FROM A "REFLUIDIZED" BED

- (a) : Microphoto of a particle
- (b) : Microphoto of an aureole

ACKNOWLEDGEMENTS

The support of this work by the ECSC (European Community for Steel and Coal) and the Region Nord-Pas de Calais is gratefully acknowledged.

REFERENCES

- Casal, J., Lucas, A., and Arnolds, J., 1985, "New method for determination of shape factor and particle density", *Chem. Eng. J.* Vol. 30, pp 155-158.
- Richardson, J.F., 1971, "Incipient fluidization and particulate system" in "fluidization", by Davidson, J.F. and Harrison, D., Academic Press (London).
- Schwarz, R., and Trageser, G., 1933, "Über die Künstliche Umwandlung von Feldspat in Kaolin", *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, Band 215, pp 190-200.
- Skrifvars, B.J., Hupa, M., Backman, R., and Hiltunen, M., 1994, "Sintering mechanisms of FBC ashes", *Fuel*, Vol. 73, pp 171-175.
- Tamman, G., and Grevenmeyer, G.F., 1924, "Über die Einwirkung von MgO, CaO and BaO auf silikate beim Erhitzen und die Herstellung von metallischem eisen aus silikaten", *Z. Anorg. Chem.*, Vol. 136, pp 114-120.
- Ullmans, "Encyclopädie, 1982, der Technischen Chemie." 4 Aufl., Verlage Chemie, Weinheim, Band 21, pp 444-450.

 Annexe 10 : Formule de Lemcoff permettant d'estimer l'efficacité de combustion.

Cette formule a été proposée par N.O. Lemcoff dans son étude sur la réactivité du charbon en lit fluidisé (9th Int. Conf. on FBC, Boston, mai 1987). Elle est exprimée en pourcentage du P.C.I. du combustible. Cette expression est fondée sur les pertes d'énergie de formation du CO₂ occasionnées par le carbone qui n'a pas brûlé (retrouvé dans les mâchefers) et par le carbone qui est resté sous forme de CO.

$$F = 100 - \frac{(7837,5 Q_{cycl.} C_{cycl.}) + (7837,5 Q_{f.m.} C_{f.m.}) + (3016 CO_f Q_{f.s.})}{P.C.I. Q_{ch.sec}}$$

avec :

$Q_{cycl.}$: Débit de cendres capturées par le cyclone (kg/h)

$C_{cycl.}$: Teneur en carbone des cendres capturées par le cyclone (%)

$Q_{f.m.}$: Débit de cendres récupérées dans le filtre à manche (kg/h)

$C_{f.m.}$: Teneur en carbone des cendres capturées par le filtre à manche (%)

CO_f : Teneur en CO dans les fumées (%)

$Q_{f.s.}$: Débit de fumées sèches (Nm³/h)

P.C.I. : Pouvoir calorifique inférieur du charbon (kcal/kg de charbon sec)

$Q_{ch.sec}$: Débit de charbon sec (kg/h).

Nomenclature

A	Surface de lit
A	Paramètre cinétique du modèle ANL (équation IV.9)
a	Facteur exponentiel (équation de Chang et Thodos V.11)
b	Facteur exponentiel (équation de Chang et Thodos V.11)
$C_{SO_2}^*$	Concentration massique en SO_2 dans les fumées à 6 % d' O_2
C_{0j}	Concentration de l'espèce j à l'entrée du réacteur
C_{Bj}	Concentration de l'espèce j dans la phase bulle
C_{Ej}	Concentration de l'espèce j dans la phase émulsion
C_x	Concentration en SO_2 dans la thermobalance (équation III.26)
C_j	Concentration de l'espèce j
$C_{SO_2}^{ref.}$	Concentration massique de référence en SO_2 dans les fumées à 6 % d' O_2 (combustion sans calcaire)
C_{SO_x}	Concentration en SO_x pondérée ($C_{SO_x} = 0,99 C_{SO_x}^{sortie\ de\ réacteur} + 0,01 C_{SO_x}^{entrée\ de\ réacteur}$)
$C_{SO_x}^{entrée\ de\ réacteur}$	Concentration en SO_x à l'entrée du réacteur
$C_{SO_x}^{sortie\ de\ réacteur}$	Concentration en SO_x à la sortie du réacteur
$C_{SO_2}^0$	Concentration molaire de référence en SO_2 dans les fumées à 6 % d' O_2 (combustion sans calcaire)
d_{50}	Diamètre médian des particules
d_x	Diamètre d'un grain moyen élémentaire (une particule étant formée de plusieurs grains)
d_p	Diamètre moyen des particules
d_p	Diamètre moyen des pores
E	Constante de vitesse de disparition des particules
F_j	Flux de matière de l'espèce j entre la phase bulle et la phase émulsion
g	Accélération de la pesanteur
H	Hauteur de lit
H_0	Hauteur de lit fixe
h	Hauteur
K	Constante de vitesse de réaction (équations III.26, III.28)
K_{BEj}	Coefficient de transfert de masse de l'espèce j entre la phase bulle et la phase émulsion
K_p	Constante d'équilibre du système chimique
k	Constante de vitesse de réaction (modèle SURE, équations III.34, III.35)
k_x	Constante de vitesse diffusionnelle (modèle SURE, équation III.35)
k_s	Constante cinétique (modèle SURE, équation III.35)
M	Paramètre de rétention de soufre (modèle SURE, équations III.31, III.32)
M_i	Masse molaire du composé i
m	Masse de calcaire introduite dans le réacteur
m'_i	Fraction massique du composé i dans le calcaire
m_{CaO}	Fraction massique de CaO dans les cendres de charbon
m_i	Fraction massique du composé i dans le charbon
m_{lit}	Masse totale du lit
N'_{Ca}	Quantité de calcium dans le lit (équation V.28)
$N_{CaO,0}$	Quantité initiale de CaO dans le réacteur (batch)
N_0	Quantité de calcium présente dans le lit (sur pilote)
n	Facteur exponentiel (équation de Chang et Thodos V.11)

$n(X)$	Quantité de particules de calcaire possédant le taux de sulfatation X
$n_{CO_2}^{théorique}$	Quantité de CO_2 théoriquement contenue dans le calcaire
n_i	Quantité de composé i
P_i	Pression partielle du composé i
$P_{SO_x}^{entrée\ de\ réacteur}$	Pression partielle en SO_x à l'entrée du réacteur
$P_{SO_x}^{sortie\ de\ réacteur}$	Pression partielle en SO_x à la sortie du réacteur
Q	Débit total de gaz entrant dans le réacteur
Q'	Débit total de gaz sortant du réacteur
Q_{Air}	Débit volumique d'air
$Q_{Calc.}$	Débit massique de calcaire
$Q_{Ch. sec.}$	Débit massique de charbon sec
$Q_{F. s.}$	Débit volumique de fumées sèches
$Q_{F. à m.}$	Débit massique de matières récupérées dans le filtre à manche (sur pilote)
$Q_{Évac. lit}$	Débit massique d'évacuation du lit (sur pilote)
q	Débit de CO_2 dégagé par la calcination du calcaire
q^*	Concentration surfacique en CaO (modèle SURE, équation III.34)
R	Constante des gaz parfaits
R	Taux de désulfuration
R_1	Taux de rétention de soufre (équation VI.3)
R_2	Taux de rétention de soufre (équation VI.9)
R_3	Taux de rétention de soufre (équation VI.10)
R_c	Taux de rétention en SO_2 cumulé (équation IV.14)
R_i	Taux de rétention en SO_2 immédiat (équation IV.13)
r	Rapport de la vitesse de réaction et de la pression partielle en SO_x
r_0	Valeur de r extrapolée à $X = 0$
S_{BET}	Surface B.E.T. de la particule
S_c	Section droite de la colonne
S_{CaO}	Surface réactive de CaO (équation IV.11)
S_{ext}	Surface externe de la particule (équation III.10)
S_p	Surface des pores (équation III.9)
S_s	Surface spécifique de la particule (modèle du grain, équation III.8)
T	Température
T_r	Température de référence (298,15 K)
t	Temps
U	Vitesse des gaz en sortie de réacteur
U_0	Vitesse des gaz à l'entrée du réacteur
U_x	Vitesse du gaz
U_t	Vitesse terminale de chute des particules
V	Volume
V_0	Volume de fumées sèches dégagé par la combustion d'un kilogramme de charbon
$V_0^{6\% d'O_2}$	V_0 ramené à 6 % d' O_2
V_a	Pouvoir comburivore du charbon
V_i	Volume molaire du composé i
V_l	Volume de calcaire dans le lit (équation III.26)
V_{lit}	Volume du lit (équation V.35)
V_p	Volume poreux de la particule

V_i	Volume de calcaire introduit dans la thermobalance
v_j	Vitesse de formation de l'espèce j
v	Vitesse de sulfatation
\bar{v}	Vitesse moyenne de sulfatation
$v(X)$	Vitesse des sulfatation des particules de calcaire possédant le taux de sulfatation X
W	Masse de solide
X_i^0	Pourcentage de gaz i entrant dans le réacteur
X_{b_i}	Fraction massique de particules possédant le diamètre
X_{CaCO_3}	Pourcentage de $CaCO_3$ dans le calcaire
X_{CaO}	Pourcentage de CaO dans le calcaire
X_i	Pourcentage de i dans les gaz sortant du réacteur

Lettres grecques

α	Constante générale servant à définir η ($\alpha = a X_{\infty}$)
β	Facteur exponentiel ($\beta = \gamma/n = bX_{\infty}^n$)
\bar{X}	Taux de sulfatation moyen de la chaux
X	Taux de sulfatation de la chaux
X_{∞}	Taux maximal de sulfatation de la chaux
ϵ	Porosité des particules
ϕ	Facteur de forme des particules
Φ_s	Débit d'alimentation en soufre
γ	Constante générale servant à définir ζ ($\gamma = bnX_{\infty}^n$)
γ_i	Coefficient d'activité
η	Facteur d'efficacité (vitesse de réaction observée/vitesse de réaction sans résistance à la diffusion à travers les pores)
κ	Rapport des volumes molaires de $CaSO_4$ et de CaO
κ_i^*	Constante de vitesse d'éluatriation
μ_x	Viscosité du gaz
μ_i	Potentiel chimique du composé i
μ_i^0	Potentiel chimique de référence du composé i
v_i	Coefficient stoechiométrique
ρ_C^*	Concentration de calcium dans le calcaire
ρ_a	Masse volumique apparente des particules
ρ_g	Masse volumique du gaz
ρ_i	Masse volumique apparente du composé i
ρ_p	Masse volumique réelle des particules
$\bar{\sigma}$	Surface réactive moyenne des particules de chaux (modèle SURE)
ω	Fraction volumique du lit non occupée par le calcaire
ξ	Taux de sulfatation normalisé (X/X_{∞})
ψ	Porosité du lit fixe
ψ_{mf}	Porosité du lit au minimum de fluidisation
ζ	Facteur d'efficacité (vitesse de réaction sans résistance à la diffusion à travers les pores/vitesse de réaction sans résistance à travers les pores et à travers la couche de produit)

Ar	Nombre d'Archimède ($Ar = d_r^3 \rho_g (\rho_s - \rho_g) g / \mu_g^2$)
Ga	Nombre de Galilée ($Ga = Ar$)
Re	Nombre de Reynolds ($Re = U \rho_g d_r / \mu_g$)
Re_{mf}	Nombre de Reynolds au minimum de fluidisation ($Re_{mf} = U_{mf} \rho_g d_r / \mu_g$)
c_{pi}	Capacité calorifique de i
$\Delta G_{f,i}^0$	Enthalpie libre standard de formation du composé i
ΔG_T^0	Enthalpie libre standard de réaction
ΔH_{298}^0	Enthalpie standard de réaction à 298 K
ΔH_T^0	Enthalpie de réaction
ΔP	Perte de charge
ΔP_{Lit}	Perte de charge du lit
ΔS_T^0	Entropie standard de réaction
h_i^0	Enthalpie molaire standard de i
$P.C.I.$	Pouvoir calorifique inférieur
$P.C.S.$	Pouvoir calorifique supérieur

Bibliographie

- [1] BRUNELLO S., JOLY A., *Contrat JOU2-CT92-0229*, Rapport final, CERCHAR, France (1996).
- [2] Documents du CITEPA, III.31-III.39, Ed. n° 117 (1995).
- [3] LANGELIN H.R., *Thèse*, USTL, France (1993).
- [4] GOURICHON L., rapport final 228/96/LGo/CR (1996).
- [5] La réglementation environnementale des installations de combustion, *Energie Plus*, Supp. au n° 140 (1995).
- [6] « Les Textes Réglementaires », *Energie Plus*, n° 95, 32-39 (1990).
- [7] « GIC : un projet de directive sévère », *Energie Plus*, n° 165, 5-7 (1996).
- [8] « Les Techniques de Désulfuration », *Energie Plus*, n° 95, 42-45 (1990).
- [9] P. BERTE, document CERCHAR 462/95/PBe (1995).
- [10] EHRlich S., *4th Int. Conf. on FBC*, 15-20, USA (1975).
- [11] SEGUIN P., TABARIES F., *Rev. Gén. Therm.*, n° 353, 289-297 (1991).
- [12] Document Charbonnages de France, « Lits fluidisés circulants à Charbonnages de France », Rueil-Malmaison, 1-4 (1993).
- [13] DARTHENAY A., JACQUET L., NANDJEE F., CECCALDI J.L., MADET D., RIBON M., *Rev. Gén. Therm.*, n° 326, 87-93 (1989).
- [14] GELDART D., *Powder Technology*, Vol. 7, 285-292 (1973).
- [15] RICHARDSON J.F., "Incipient fluidization and particle system", *Academie Press*, London (1971).
- [16] ERGUN S., *Chem. Eng. Prog.*, Vol. 48, n° 2, 89-94 (1952).
- [17] KUNII D., LEVENSPIEL O., « Fluidization Engineering », 2nd Ed., Butterworth-Heinemann, Boston, USA (1991).
- [18] CASAL J., LUCAS A., ARNALDOS J., *Chem. Eng. J.*, Vol. 30, 155-158 (1985).
- [19] FEE D. C., MYLES K. M. et al., report ANL/FE-80-10, Argone National Laboratory, Argone, USA (1982).
- [20] SCHOUTEN J. C., *Thèse*, Delft University Press, Delft, Pays-Bas (1988).
- [21] LEE D.C., GEORGAKIS C., *AIChE J.*, Vol. 27, n° 3, 472-481 (1981).
- [22] RAJAN R.R., WEN C.Y., *AIChE J.*, Vol. 26, n° 4, 642-655 (1980).

- [23] ZHANG J.Q., ANTHONY E.J., DESAI D.L., FRIEDRICH F.D., LAUJ I., RAZBIN V.V., *10th Int. Conf. on FBC*, 367-373, San Francisco, USA, (1989).
- [24] KIRK-OTHMER, *Encyclopedia of Chem. Technol.*, Vol. 12, 2nd Ed. (1967).
- [25] CAROZZI A., *Péetrographie des roches sédimentaires*, Ed. Du Griffon Neuchâtel, Suisse (1953).
- [26] HILLS A. W. D., *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 23, 297-320 (1968).
- [27] FEUGIER A., *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, Vol. 41, n° 3, 433-440 (1986).
- [28] KNACKE O., KUBASCHEWSKI O., HESSELMANN K. (Eds), *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, 2nd Ed. (1991).
- [29] WEAST R., CRC Press, 68th Ed., 1987-88.
- [30] THIELE E. W., *Ind. Eng. Chem.*, Vol. 31, n° 7, 916-920 (1939).
- [31] GAVALAS G. R., *AIChE J.*, Vol. 26, n° 4, 577-585 (1980).
- [32] SZEKELY J., EVANS J. W., *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 25, 1091-1107 (1970).
- [33] SZEKELY J., EVANS J. W., *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 26, 1901-1913 (1971).
- [34] SIMONS G. A., GARMAN A. R., BONI A. A., *AIChE J.*, Vol. 33, n° 2, 211-217 (1987).
- [35] SIMONS G. A., GARMAN A. R., *AIChE J.*, Vol. 32, n° 9, 1491-1499 (1986).
- [36] KIRCHGESSNER D. A., *First Joint Symp. on Dry SO₂ and Simultaneous SO₂/NO_x Control Technologies*, Vol. 1, 9-1 - 9-21, San Diego, USA (1984).
- [37] BERTE P., BRUYET B., *8ème rapport semestriel*, CECA n° 7220-ED/023, SRA-815/96/BBr/NL (1996).
- [38] BORGWARDT R. H., BRUCE K. R., BLAKE J., *First Joint Symp. on Dry SO₂ and Simultaneous SO₂/NO_x Control Technologies*, San Diego, USA, 6-1 - 6-20, (1984).
- [39] SHEARER J. A., JOHNSON I., TURNER C. B., *Environ. Sci & Technol.*, Vol. 13, n° 9, 113-1118 (1979).
- [40] VAN HOUTE G., RODRIQUE L., GENET M., DELMON B., *Environ. Sci. & Technol.*, Vol. 15, n° 3, 327-332 (1981).
- [41] CHANG E. Y., THODOS G., *AIChE J.*, Vol. 30, n° 3, 450-457 (1984).
- [42] RAASK E., *Mineral impurities in coal combustion*, Hemisphere Publishing Corporation, Washington New York London, USA (1985).
- [43] CHICHE P., *Entropie*, n° 113-114, 16-32 (1983).

- [44] DUO W., KILPINEN P., HUPA M., ABO AKADEMI, report 91-10 (1991).
- [45] ILLERUP J. B, DAM-JOHANSEN K., LUNDEN K., *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 48, n° 11, 2151-2157 (1993).
- [46] YRJAS P., LISA K., HUPA M., *Fuel*, Vol. 74, n° 3, 395-400 (1995).
- [47] ZEVENHOVEN C. A. P., YRJAS K. P., HUPA M., *ASME*, Vol. 2, 1381-1392, *13th Int. Conf. on FBC*, Orlando, USA (1995).
- [48] ALMSTEDT A.-E., LJUNGSROM E. B., , *9th Int. Conf. on FBC*, 575-585, Boston, USA (1987).
- [49] FUERTES A. B., VELASCO G., FUENTE E., PARRA J. B., ALVAREZ T., *Fuel Process. Technol.*, Vol. 36, 65-71 (1993).
- [50] HANSEN P. F. B., DAM-JOHANSEN K., ØSTERGAARD K., *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 48, n° 7, 1325-1341 (1993).
- [51] HANSEN P. F. B., DAM-JOHANSEN K., BANK L. H., ØSTERGAARD K., 1-22-1 - 1-22-6
- [52] LYNGFELT A., LECKNER B., *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 48, n° 6, 1131-1141 (1993).
- [53] BURDETT N.A., *J. Inst. Energ.*, 198-208 (1983).
- [54] CWIKLINSKI C., MERRY J.L., CERCHAR, Rapport ISC-JMe, 87-(3)-88 (1987).
- [55] HARTMAN M., COUGHLIN R. W., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, Vol. 13, n° 3, 248-253 (1974).
- [56] HARTMAN M., COUGHLIN R. W., *AIChE J.*, Vol. 22, n° 3, 490-498 (1976).
- [57] RAMACHANDRAN P. A., SMITH J. M., *AIChE J.*, Vol. 23, n° 3, 353-361 (1977).
- [58] BHATIA S. K., PERLMUTTER D. D., *AIChE J.*, Vol. 27, n° 2, 226-234 (1981).
- [59] YU H.-C., SOTIRCHOS S. V., *AIChE J.*, Vol. 33, n° 3, 382-393 (1987).
- [60] BREM G., *Thèse*, Twente University of Technology, The Netherlands (1990).
- [61] GULLETT B. K., BRUCE K. R., *AIChE J.*, Vol. 35, n° 10, 1739-1741 (1989).
- [62] DAN-JOHANSEN K., ØSTERGAARD K., *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 46, n° 3, 839-845 (1991).
- [63] ADANEZ J., LABIANO F. G., ABANADES J. C., DE DIEGO L. F., *Fuel*, Vol. 73, n° 3, 355-362 (1994).
- [64] LEVENSPIEL O., *Chemical Reaction Engineering*, 2nd Ed, John Wiley & Sons, New York, USA (1972).
- [65] RAMACHANDRAN P. A., SMITH J. M., *Chem. Eng. J.*, Vol. 14, 137-146 (1977).

- [66] GEORGAKIS C., CHANG C. W., SZEKELY J., *Chem. Eng. Sci.*, Vol.34, 1072-1075 (1979).
- [67] RAMACHANDRAN P. A., DORAISWAMY L. K., *AIChE J.*, Vol. 28, n° 6, 881-900 (1982).
- [68] KOCAEFE D., KARMAN D., STEWARD F. R., *AIChE J.*, Vol. 33, n° 11, 1835-1843 (1987).
- [69] PRINS W., KAMPHUIS B., VAN SWAAIJ W. P. M., *ICHEME Symp. series n° 131*, 211-227.
- [70] BHATIA S. K., PERLMUTTER D. D., *AIChE J.*, Vol. 26, n° 3, 379-386 (1980).
- [71] BHATIA S. K., PERLMUTTER D. D., *AIChE J.*, Vol. 27, n° 2, 247-254 (1981).
- [72] BHATIA S. K., PERLMUTTER D. D., *AIChE J.*, Vol. 29, n° 2, 281-289 (1983).
- [73] CHRISTMAN P. G., EDGAR T. F., *AIChE J.*, Vol. 29, n°3, 388-395 (1983).
- [74] DUDUKOVIC M. P., *AIChE J.*, Vol. 22, n° 5, 945-947 (1976).
- [75] BHATIA S. K., *AIChE J.* Vol. 31, n° 4, 642-648 (1985).
- [76] DANIELL P. T., KONO H. O., Vol. 1, 467-472, *9th Int. Conf. on FBC*, Boston, USA, 467-473, (1987).
- [77] SOTIRCHOS S. V., ZARKANITIS S., *AIChE J.*, Vol. 38, n° 10, 1536-1550 (1992).
- [78] EPRI, CS-4442, Research Project 1179-12, Final Report, San Diego, California, USA (1986).
- [79] SCHOUTEN J. C., VAN DEN BLEEK C. M., *9th Int. Conf. on FBC*, 749-761, Boston, USA (1987).
- [80] SCHOUTEN J. C., VAN DEN BLEEK C. M., *22th Int. Symp. on Combustion*, Seattle, Washington, USA, 1-20, (1988).
- [81] SCHOUTEN J. C., VAN DEN BLEEK C. M., *10th Int. Symp. on Chemical Reaction Engineering*, Basle, Suisse (1988).
- [82] LIN W., SENARY M. K., VAN DEN BLEEK C. M., *11th Int. Conf. on FBC*, 649-654, Montreal, Canada (1991).
- [83] ZHENG J., YATES J. G., ROWE P. N., *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 37, n° 2, 167-174 (1982).
- [84] VAN DEN BLEEK C. M., WALKENBURG P. J. M., *10th Int. Conf. on FBC*, 1289-1294, San Francisco, USA (1989).
- [85] KORBEE R., WOLFF E. H. P., VAN DEN BLEEK C. M., *11th Int. Conf. on FBC*, 907-916, Montreal, Canada (1991).
- [86] SCHOUTEN J. C., VAN DEN BLEEK C. M., *Coal Sc. and Technol.*, Atmospheric fluidized bed coal combustion, Ed. M. VALK, 22, 227-257 (1995).

- [87] WOLFF E. H. P., GERRITSEN A. W., VAN DEN BLEEK C. M., *Can. J. Chem. Eng.*, Vol. 71, 83-93 (1993).
- [88] KORBEE R., *Thèse*, Delft University Press, Delft, Pays-Bas (1995).
- [89] FLOUR I., *Thèse*, USTL, France (1991).
- [90] COUTURIER M.F., *Thèse n°QFBC.TR.86.1*, Queen's University at Kingston, Canada (1986).
- [91] HAMER C.A., *9th Int. Conf. on FBC*, Vol. 1, 458-466, Boston, USA (1987).
- [92] BORGWARDT R.H., *Env. Sci. & Technol.*, Vol. 4, n° 1, 59-63 (1970).
- [93] ADANEZ J., GARCIA-LABIANO F., *Thermochimica Acta*, 217, 99-113, (1993).
- [94] MUNZNER H., BONN B., *6th Int. Conf. on FBC*, Atlanta, USA (1980).
- [95] MUNZNER H., BONN B., SCHILLING H.-D., *Ger. Chem. Eng.*, n° 8, 104-112 (1985).
- [96] KIM H.T., STENCEL J.M., BYRD J.R., *9th Int. Conf. on FBC*, 449-457, Boston, USA (1987).
- [97] DESAI N.J., YANG R.T., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, n° 22, 119-123, USA (1983).
- [98] COUTURIER, BECKER, CODE, *9th Int. Conf. on FBC*, Vol. 1, 487-493 (1987).
- [99] BORGWARDT R.H., BRUCE K.R., *Joint Symposium on Dry SO₂ and Simultaneous SO₂/NO_x Control Technologies*, 15-I - 15-18, San Diego, USA (1986).
- [100] LEMCOFF N.O., *9th Int. Conf. on FBC*, Boston, USA (1987).
- [101] PUFF R., DELEBARRE A., *rapport FLU-280/86/ADe/CC*.
- [102] GOURICHON L., *rapport SRA 228/96/LGo/CR*.
- [103] GOURICHON L., POUDROUX H., MAISSA Ph., *Rev. Gén. Therm.*, n° 353, 298-305 (1991).
- [104] COLAKYAN et coll., *AIChE Symp. Ser. 77 (205)*, 66 (1981).
- [105] *Aide-Mémoire du thermicien A³.E².Th.*, Ed. E.E.T.I. (1982).
- [106] WEN C.Y., ISHIDA M., *Environ. Sci. & Technol.*, Vol. 7, n°8, 703-708 (1973).
- [107] TANAKA I. et coll., *J. Chem. Eng. Japan*, 5, 51, (1972).
- [108] MERRICK D., HIGHLEY J., *AIChE Symp. Ser.*, 70(137), 366 (1974).
- [109] GELDART D. et coll., *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 57, 269 (1979).
- [110] FATAH N., *Thèse*, Inst. Polytech. de Toulouse, France (1991).

- [111] TAHA B. *thèse*, USTL, France (1989).
- [112] « L'Arrêté du 1^{er} mars 1993 a été annulé », *Energie Plus*, n° 176, 6-7 (1996).
- [113] BASU P., WU S., GREENBLATT J., *J. Chem. Eng. Japan*, Vol. 24, 356-363 (1991).
- [114] ADANEZ J., GARCIA-LABIANO F., *Chem. Eng. Technol.*, Vol. 18, 229-242 (1995).
- [115] OUYANG S., LI X. G., POTTER O. E., *AIChE J.*, Vol. 41, n°6, 1534-1542, (1995).

