

RECHERCHES

Condensation des vapeurs inorganiques lors du refroidissement du gaz de synthèse de gazéification de la biomasse

Inorganic vapour condensation during biomass gasification syngas cooling

Martin PETIT⁽¹⁾, Karine FROMENT^{*(1)},
Jean-Marie SEILER⁽¹⁾, Patrick BURGHOFFER⁽¹⁾, Fabrice PATISSON⁽²⁾

Résumé

Pour étudier la condensation des espèces inorganiques dans un procédé *Biomass to Liquids* (BtL), une installation expérimentale a été conçue à partir des conditions opératoires proches de celles d'une installation de gazéification de biomasse et des phénomènes physiques qui interviennent pendant la condensation des aérosols. Pour obtenir des conditions simplifiées mais représentatives d'un procédé BtL, une vapeur de KCl et des particules solides de carbone sont refroidies à différentes vitesses de refroidissement. Ces particules sont ensuite trempées dans une sonde à dilution et les résultats sont ensuite analysés grâce à un impacteur électrique basse pression (ELPI) et un granulomètre à mobilité électrique (SMPS). Les résultats ont montré l'importance du phénomène de condensation directe de KCl aux parois. L'ensemencement avec des particules de graphite a permis de réduire la quantité de KCl déposé aux parois.

Mots-clés

Biomasse. Aérosol. Inorganique. Gazéification. Modélisation.

Abstract

In order to investigate inorganic species condensation in a BtL process, an experimental facility was designed according to usual operating conditions of biomass gasification facilities and also interesting phenomena that occur during vapour condensation. To get simplified but representative conditions of BtL process, a flue gas with gaseous KCl and solid graphite particles is cooled at different cooling rates. The particles are then quenched in a dilution probe and the results are analysed using an electrical low-pressure impactor and a scanning mobility particle sizer. First results show an important kinetic limitation of particles growth leading to a nucleation peak generated during the dilution when there are no graphite seeds. Seeding the flow with graphite particles reduces vapour deposition on wall.

Keywords

Biomass. Aerosol. Inorganic. Gasification. Modelling.

(1) CEA-Grenoble DRT/Liten/DTBH/LTB – 17, rue des Martyrs – 38054 Grenoble Cedex 9, France.

(2) Institut Jean Lamour – CNRS – Nancy-Université – École des Mines de Nancy – Parc de Saurupt – 54042 Nancy Cedex – France

* Auteur correspondant : karine.froment@cea.fr

Introduction

La production de carburants par la voie *Biomass to Liquids BtL* est une solution pour produire des carburants liquides en utilisant des ressources renouvelables.

L'utilisation énergétique de la biomasse peut se faire de différentes manières, combustion, pyrolyse, vapogazéification, combustion partielle... Cependant, la biomasse contient naturellement des espèces inorganiques minoritaires qui vont être vaporisées à haute température, lors de la gazéification par exemple. Lors du refroidissement, les vapeurs inorganiques vont se condenser et former des particules qui sont une menace pour le procédé : en effet, ces espèces peuvent corroder les parois des réacteurs, boucher les tuyaux, agglomérer les lits fluidisés ou désactiver les catalyseurs [1-3]. De ce fait, il est nécessaire d'éliminer ces particules du gaz de manière efficace dans le procédé.

Pour optimiser le nettoyage du gaz, il est nécessaire de connaître à quel moment et comment ces particules sont formées. Des études ont déjà été faites concernant la condensation et le dépôt des particules dans des procédés de combustion de la biomasse, mais les espèces inorganiques ne se comportent pas de la même manière en combustion et en gazéification. Les sulfates, par exemple, qui sont majoritaires en combustion sont absents lors de la gazéification à la vapeur du fait du trop faible potentiel oxygène [4, 5]. Ainsi, les modèles développés dans le cas de la combustion de la biomasse ne peuvent être utilisés directement dans le cas de la gazéification, et de nouveaux modèles doivent être validés.

Un dispositif expérimental a ainsi été développé afin d'étudier la condensation des espèces inorganiques dans des conditions représentatives des installations industrielles et ultérieurement de valider les modèles. Dans cet article seront présentés les résultats obtenus sur le dispositif, ainsi qu'une application industrielle déduite de ceux-ci visant à réduire les dépôts d'inorganiques sur les parois.

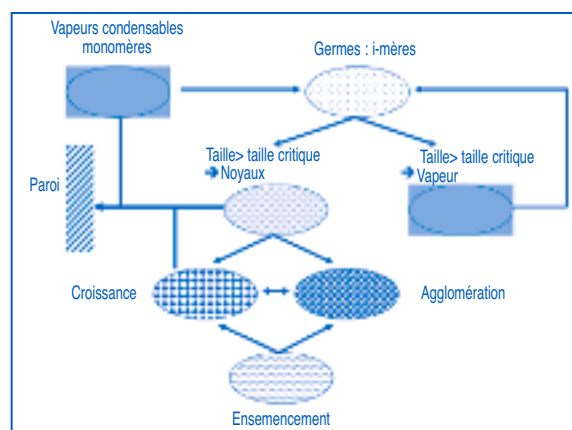


Figure 1.
Comportement général des particules.
Particules general behaviour.

Description de la phénoménologie et modèles

La phénoménologie de la condensation

Lors de la condensation des vapeurs condensables, un ensemble de phénomènes se produisent simultanément. Ces phénomènes sont rappelés sur la figure 1.

Ainsi, lors du refroidissement de vapeurs condensables, avec l'augmentation de la sursaturation et en absence de particules d'ensemencement, des germes vont se former aléatoirement. Ces germes sont instables tant qu'ils restent en-dessous d'une taille critique. Une fois la taille critique dépassée, les noyaux sont formés et stables. C'est la nucléation.

Simultanément, en cas de présence préalable de particules d'ensemencement, les vapeurs vont se condenser sur les particules présentes par condensation hétérogène. Ce phénomène provoque la diminution de vapeur dans le milieu et va concurrencer la nucléation. En pratique, la présence de particules dans l'écoulement devrait suffire à empêcher toute nucléation homogène.

Enfin, l'ensemble des particules présentes dans l'écoulement peuvent interagir lors du phénomène d'agglomération. Ce phénomène ne conduit pas à une variation de la masse condensée mais modifie de manière importante la granulométrie et la morphologie des particules.

Le dernier phénomène à prendre en compte est la formation des dépôts aux parois : ils peuvent se produire soit par condensation directe des vapeurs sur les parois, soit par dépôts des particules solides déjà formées dans l'écoulement sur les parois.

L'ensemble de ces phénomènes est décrit dans des modèles individuels et regroupés dans un modèle appelé « global ».

Modèles

Le modèle dit « global » de condensation des aérosols est composé de différents « sous-modèles », chacun d'eux décrivant un des phénomènes qui se produisent simultanément lors d'une condensation (nucléation, croissance, agglomération, dépôts) ; pour chacun de ces modèles individuels, il existe plusieurs modélisations possibles qui diffèrent en fonction des approximations réalisées.

Pour une application particulière, il convient donc de choisir un modèle spécifique pour décrire chaque phénomène. Pour le modèle global, on peut partir *a priori* d'un modèle développé et validé pour une application voisine, par exemple la combustion de la biomasse [6] et le modifier pour tenir compte des différences avec l'application considérée, ici la gazéification de la biomasse. C'est la solution choisie dans ce travail. Les modifications apportées au modèle global doivent naturellement être validées par l'expérience. Nous avons réalisé à cet effet des expériences

de condensation d'un aérosol modèle (KCl) dans une installation expérimentale spécifique. Cette installation, les expériences réalisées et les résultats obtenus sont décrits ci-après.

Les données d'entrée/sortie des modèles qui doivent être mesurées sur le dispositif expérimental sont les suivantes : profils de températures, nombre et granulométrie des particules à l'entrée du dispositif, pression partielle de KCl, nombre, répartition granulométrique et caractéristiques des particules formées à partir de l'aérosol, masses déposées aux parois, bilans de masse.

Description du dispositif expérimental

Principe

Le dispositif ANACONDA (ANALYse de la CONDensation des Aérosols) (figure 2) a été conçu afin d'obtenir des données expérimentales simplifiées mais représentatives des phénomènes qui se produisent dans un procédé industriel de gazéification de biomasse (gradients de refroidissement et concentrations en particules solides rencontrés dans les installations). Il consiste à condenser, de manière maîtrisée, des vapeurs condensables d'une espèce inorganique

modèle abondante dans les cendres de biomasse (KCl) en présence ou pas de particules préexistantes simulant des suies par exemple (graphite), et à réaliser des mesures permettant de renseigner les modèles physiques correspondants.

Déroulement d'un essai

Préparation de l'écoulement gazeux – Une suspension de KCl est produite sous la forme de gouttelettes d'eau et de KCl dissous par un générateur pneumatique, de type TOPAS ATM220 ou Palas AGF, et injectée dans un flux d'azote de 30 NL/min. La concentration de KCl dans la solution de génération est choisie telle que la concentration de KCl dans le gaz soit de 4 mg/Nm³ ou de 40 mg/Nm³. Le diamètre calculé des gouttelettes est de 4,3 µm. Le tube parcouru par l'écoulement est suffisamment long (2 m) pour assurer le séchage des particules avant l'entrée dans les fours. Ceci a été vérifié par des mesures de granulométrie des gouttes formées. Le rayon du tube (1 cm) est choisi pour obtenir un nombre de Reynolds de 2 500 pour un débit de 30 NL/min et assurer un bon mélange des particules [7]. Des particules de graphite sont injectées en fin de séchage grâce à un générateur de graphite Palas GFG 1000. Les paramètres de fonctionnement de ce générateur

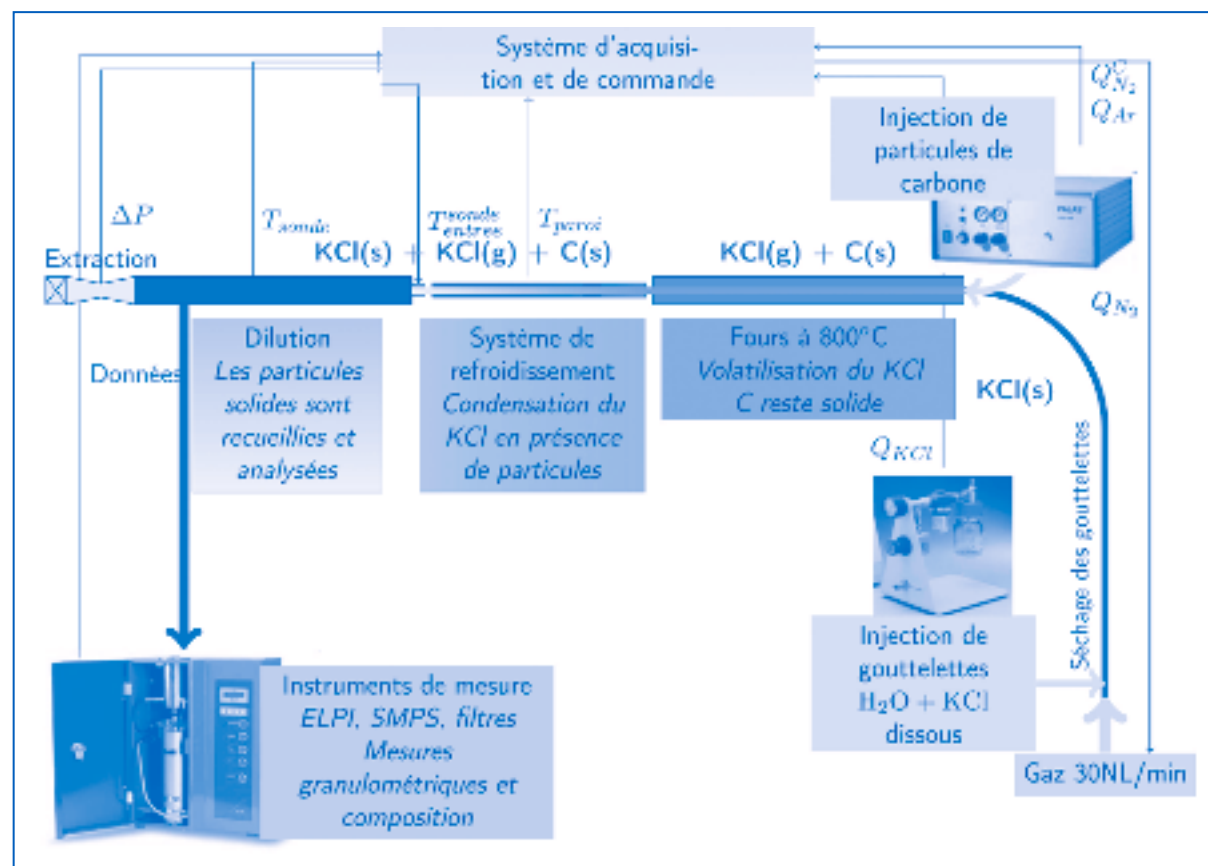


Figure 2.
Schéma général du fonctionnement du dispositif ANACONDA.
General scheme of the operation of the ANACONDA facility.

sont les suivants : pression de gaz de protection de 2,5 bars, pas de dilution, fréquence de décharge égale à 800 Hz. Afin de modifier la concentration en nombre des particules de carbone, une partie de l'écoulement sortant du générateur est évacuée vers l'extérieur tandis que l'autre partie est injectée dans l'écoulement. Il a été vérifié expérimentalement que cette division du débit conduisait aussi à une division du nombre de particules.

Enfin, l'écoulement est chauffé grâce à des fours tubulaires pour atteindre 800 °C et permettre l'évaporation du KCl.

Refroidissement – Afin de faire varier la vitesse de refroidissement, on peut changer l'épaisseur d'isolation du tube expérimental dans lequel doit se dérouler la condensation au moyen de lames d'air variables. Trois vitesses de refroidissement ont été définies : 300, 500 et 1 000 K/s. La longueur du tube peut être adaptée à la vitesse choisie, mais seule la vitesse de refroidissement de 1 000 K/s a pu être testée dans le cadre de ce travail. La température extérieure de la paroi du tube est enregistrée par 30 thermocouples fixés sur la paroi extérieure. De ces mesures est déduit par un calcul simple (1-D, coefficient de transfert thermique gaz/paroi) le profil axial de température du gaz. La longueur du tube de refroidissement est de 1,3 m et la température de sortie est de l'ordre de 350 °C.

Trempe et prélèvement des particules – Les particules sont prélevées et analysées sur un impacteur à basse pression électrique (ELPI) qui peut être accompagné en parallèle d'un filtre à très haute efficacité afin d'avoir une mesure de la masse de la totalité des particules qui entrent dans l'ELPI, et d'un granulomètre à mobilité électrique (SMPS). Ces mesures (ELPI et SMPS) requièrent une température de l'écoulement de 60 °C maximum, ce qui oblige à refroidir l'écoulement sans modifier les particules formées, au moyen d'une trempe par dilution à l'air (facteur de dilution de 100). Cet air prélevé dans l'air ambiant est filtré en amont et en aval de la sonde à dilution par des filtres THE. Le débit de la dilution est mesuré par un diaphragme et régulé par une perte de charge variable avant l'extracteur.

Mesures – Les mesures réalisées sont :

- la température de la paroi externe de la section d'essai ;
- la granulométrie des particules en sortie de la section d'essai après trempe (ELPI et SMPS) ;
- la masse des particules de KCl collectées sur chaque étage de l'ELPI, déterminée en dissolvant les dépôts de chaque plateau dans de l'eau puis en mesurant la concentration de K présente dans les solutions obtenues par chromatographie ionique. Il a été vérifié que la méthode de dilution permettait l'extraction totale du chlorure de potassium présent sur les filtres et les plateaux ;
- le débit massique de KCl présent dans le gaz avant les fours et dans la sonde à dilution ;
- le débit d'air circulant dans la sonde à dilution.

Premiers résultats

Des premiers essais ont été réalisés à froid et à chaud afin de vérifier le bon fonctionnement général du dispositif. Un refroidissement de 1 000 K/s a été imposé pour les essais à chaud. Le débit total gazeux dans la conduite est de 30 L/min.

Dans l'écoulement est injecté du carbone seul, puis du KCl seul, et enfin du KCl et du carbone simultanément. Le générateur de KCl utilisé est le Topas ATM220. Les mesures granulométriques sont réalisées avec l'ELPI et le SMPS. Les mesures de diamètres des particules sont données ici en diamètre de mobilité électrique équivalente. Les conditions expérimentales sont résumées dans le tableau 1.

Tableau 1.

Conditions expérimentales des essais préliminaires.
Experimental conditions of preliminary tests.

Essai	Concentration KCl injectée	Concentration C injectée	Chauffage à 800 °C puis refroidissement 1000 K/s
A	0	3×10^{13} /Nm ³	Non (essai à froid)
B	0	3×10^{13} /Nm ³	Oui
C	4 mg/Nm ³	0	Non (essai à froid)
D	4 mg/Nm ³	0	Oui
E	4 mg/Nm ³	3×10^{13} /Nm ³	Oui

Carbone seul (essais A et B)

La figure 3 présente les distributions en nombre des particules de carbone, sans chauffage (essai A) et après chauffage (essai B). Celles-ci sont quasi identiques. Les diamètres de mobilité électrique moyens sont de 64,8 nm et 64,2 nm avec des écarts types de 1,65 et 1,73 respectivement. Ce résultat, associé à l'observation microscopique des particules

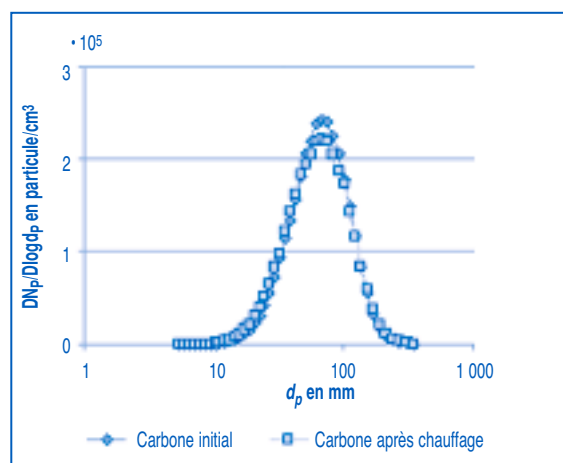


Figure 3.

Comparaison des distributions granulométriques des particules de carbone seules avant chauffage et après chauffage (diamètre de mobilité électrique équivalente).

Comparison of the granulometric distributions of the carbon particles alone, before and after heating (equivalent electrical mobility diameter).

de graphite dont la morphologie est tout à fait semblable entre les deux essais, nous conduit à dire que la distribution des particules de carbone ne varie pas du fait du chauffage. La vitesse de trempe estimée à partir de simulations avec le code numérique Fluent est supérieure à 40 000 K/s. Ainsi on vérifie que la trempe est suffisamment rapide pour éviter une combustion des particules de carbone lors de la dilution. La légère diminution du nombre des particules après chauffage correspond vraisemblablement à un dépôt aux parois par thermophorèse.

KCl seul (essais C et D)

L'évaporation et la recondensation du KCl seul ont montré une différence entre les essais à froid et à chaud avec dilution (figure 4). En effet, lors de l'évaporation/recondensation avec dilution, le pic correspondant au diamètre médian s'est déplacé de 38,4 nm (sans évaporation du KCl, donc diamètre des particules initiales) à environ 6,8 nm (valeur indicative, car proche de la limite inférieure de détection du SMPS) indiquant la présence d'une nucléation de nouvelles particules beaucoup plus fines.

Ainsi, les essais d'évaporation/condensation du KCl seul mettent en évidence le fait qu'en absence de particules dans l'écoulement, la condensation du KCl passe par la formation de nombreux noyaux fins.

KCl et carbone (essais B et E)

La figure 5 montre le résultat de la condensation du KCl en présence de particules de carbone. On peut tout d'abord remarquer la faible quantité de particules fines dues à la nucléation. Cela signifie que la quasi-totalité du KCl s'est condensée dans la section d'essai sur les particules de graphite préexistantes ou bien sous forme de dépôts.

Ensuite, on peut observer une variation du diamètre moyen des particules collectées. Ce diamètre passe de 39 nm pour le graphite seul à 46 nm pour le graphite sur lequel s'est condensé du KCl. Cela correspond bien aux résultats attendus : en effet, en considérant que la totalité du KCl s'est déposée sur une population de particules sphériques monodispersée de graphite de 39 nm de diamètre initial, on calcule un diamètre final de ces particules de 52 nm. Il ne s'agit là bien sûr que d'un calcul d'ordre de grandeur, puisque les particules de carbone sont plutôt des agglomérats que de simples sphères.

Répartition massique du KCl lors de la condensation

Une série de trois essais a été réalisée en mesurant la quantité de KCl déposée sur les étages de l'ELPI, chaque étage correspondant à une classe de particule de diamètre fixé. Le générateur d'aérosols utilisé était le Palas AGF, qui permet d'obtenir un diamètre des particules de KCl plus grand et donc bien distinct de celui des particules de graphite. Les conditions des trois essais sont rassemblées dans le tableau 2.

Tableau 2.
Conditions expérimentales des essais 1, 2 et 3.
Experimental conditions of 1, 2, 3 tests.

Essai	Concentration KCl injectée	Concentration C injectée	Chauffage à 800 °C puis refroidissement 1000 K/s
1	40 mg/Nm ³	0	Non (essai à froid)
2	40 mg/Nm ³	0	Oui
3	40 mg/Nm ³	3 × 10 ¹³ /Nm ³	Oui

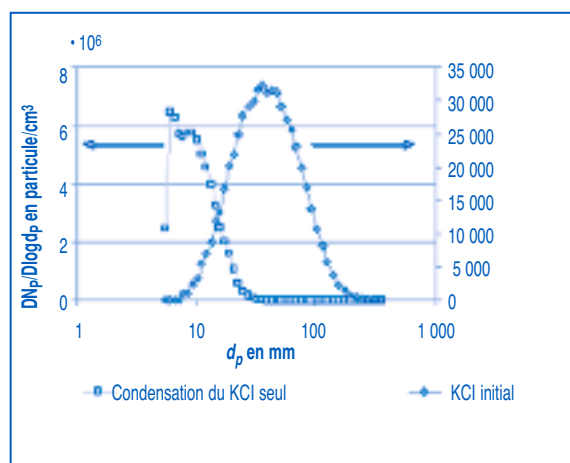


Figure 4.

Modification de la distribution granulométrique des particules de KCl due à l'évaporation dans les fours (diamètre de mobilité électrique équivalente).

Change in the granulometric distribution of KCl particles due to evaporation in the furnaces (equivalent electrical mobility diameter).

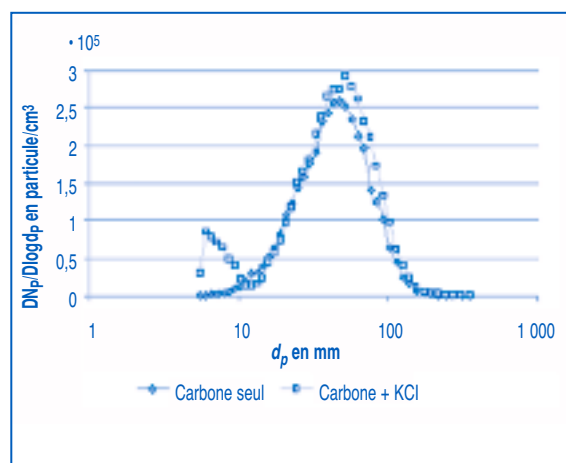


Figure 5.

Modification de la distribution granulométrique des particules due à la condensation du KCl (diamètre de mobilité électrique équivalente).

Change in the granulometric distribution of the particles due to KCl condensation (equivalent electrical mobility diameter).

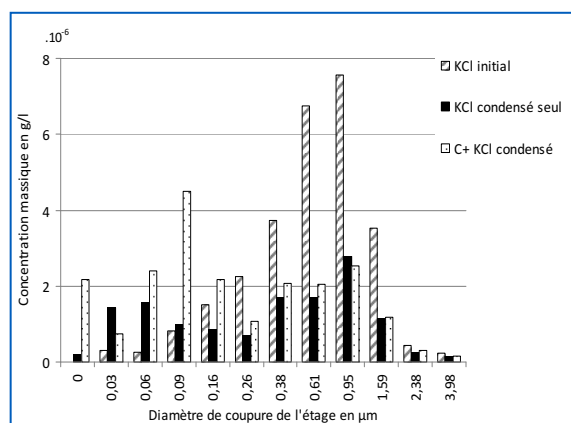


Figure 6.
Distribution massique du KCl
en fonction du diamètre aérodynamique des particules.
KCl mass distribution
versus aerodynamic diameter of the particles.

Sur la figure 6, sont représentés les résultats des mesures de masses, rapportées au volume de gaz circulant dans la section d'essai, collectées sur chaque étage de l'ELPI. Le premier étage correspond aux diamètres aérodynamiques les plus faibles (< 20 nm) et le douzième aux diamètres les plus grands (> 5 μm).

Les distributions massiques mesurées présentent plusieurs maxima : un pour le KCl initial, deux pour le KCl condensé seul et trois pour le KCl condensé en présence de carbone. Ces maxima correspondent à des modes de la distribution qui sont la signature des différents types de particules présents.

Le KCl initial (essai n° 1) présente ainsi une distribution unimodale centrée sur les étages 8 et 9 de l'ELPI. Cela correspond à un diamètre aérodynamique de l'ordre de 800 nm. C'est la signature des particules de KCl non évaporées, ici plus grosses que celles présentées figure 4 qui étaient issues d'un générateur différent.

Le mode le plus gros, centré sur les étages 8 et 9 pour toutes les distributions, correspond aux particules qui n'ont donc pas été transformées lors du chauffage de l'écoulement. Ce mode correspond à 30 % de la totalité du KCl injecté (rapport entre les masses collectées lors des essais 2 ou 3 et celles de l'essai 1).

Dans le cas du KCl condensé sans particules de carbone, un mode fin issu de la nucléation est bien retrouvé sur les étages 2 et 3. Ce même mode est présent pour le KCl qui s'est condensé avec particules de carbone, et il est centré sur l'étage 1. Il correspond à 10 % du KCl collecté. C'est la signature des particules nucléées lors du refroidissement du gaz.

Enfin, le mode centré sur l'étage 4 présent uniquement dans le cas du KCl condensé en présence de particules de carbone (essai 3) est la signature des particules de carbone sur lesquelles du KCl s'est condensé. Il correspond à environ 50 % de la masse de KCl collectée.

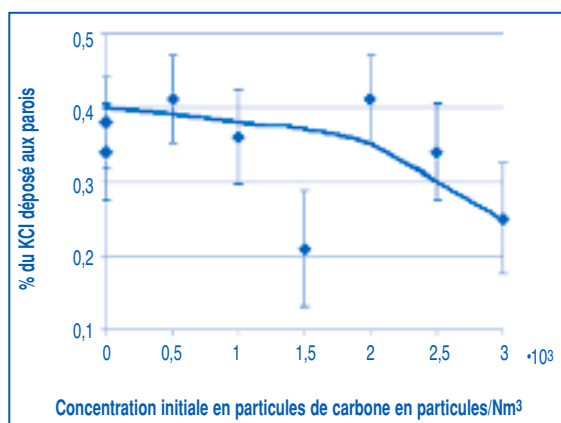


Figure 7.
Évolution des dépôts aux parois en fonction de la
concentration numérale de particules de carbone initiales.
Wall deposits evolution versus numeral concentration
of initial carbon particles.

On peut remarquer qu'au total, si on ajoute les différentes contributions pour un bilan de masse total, environ 50 % du KCl injecté est collecté sur les plateaux de l'ELPI. Les 50 % complémentaires restent dans la section d'essai sous forme de dépôts (voir paragraphe suivant).

Dépôts de KCl aux parois

Des essais ont été réalisés en mesurant les concentrations de KCl présentes en entrée et en sortie de la zone chaude du dispositif. Sur la figure 7, sont représentés les dépôts aux parois de KCl ainsi mesurés sur le dispositif par différence entrée-sortie.

Ces mesures montrent que les dépôts aux parois diminuent quand la concentration initiale en particules de carbone augmente. On passe ainsi de 40 % en absence de particules de carbone à 25 % en injectant 3×10^{13} particules/m³.

Injection de particules et réduction des dépôts

Les dépôts de KCl aux parois sont dus à deux processus : les dépôts de particules sur lesquelles du KCl s'est condensé, d'une part, et la condensation directe de la vapeur de KCl à la paroi, d'autre part. Les dépôts issus du premier processus augmentent avec la quantité de carbone injectée, tandis que ceux issus du second diminuent. La tendance décroissante observée sur la figure 7 résulte donc de la prédominance du processus de condensation directe de vapeur aux parois.

En absence de particules de carbone dans l'écoulement, la condensation homogène ne débute qu'après nucléation et apparition de noyau de condensation. Avant la nucléation, donc en l'absence de noyaux solides, les températures des parois sont

suffisamment faibles pour permettre une condensation directe des vapeurs condensables à la paroi. Ainsi, le long du tube, avant l'apparition de la nucléation, les vapeurs se condensent sur les parois.

En ajoutant des particules de carbone dans l'écoulement, dès que la température du gaz est suffisamment faible, la condensation sur ces particules devient possible, à une température plus élevée que celle de la nucléation homogène sans particules de C. Ainsi, la zone dans laquelle le KCl se condense uniquement à la paroi est fortement réduite.

Ainsi, il semble possible de réduire les dépôts de particules dans une installation expérimentale en injectant des particules dans un écoulement contenant des vapeurs condensables avant le refroidissement.

Conclusion

Un dispositif expérimental a été conçu afin de recueillir des données expérimentales sur les mécanismes de condensation des aérosols dans des conditions simplifiées mais représentatives de celles rencontrées dans un procédé BtL.

Les résultats expérimentaux de condensation du KCl ont mis en évidence la présence d'une nucléation lors du refroidissement de l'écoulement sans particules de carbone. Cette nucléation est toujours présente en injectant des particules de carbone mais devient alors négligeable devant la condensation par croissance de KCl sur les particules initiales.

On a pu aussi observer que les dépôts aux parois de vapeurs condensables sont limités voire réduits par la présence de particules dans l'écoulement.

Références

- [1] Larsson A.-C., Einvall J., Sanati M. Deactivation of SCR Catalysts by Exposure to Aerosol Particles of Potassium and Zinc Salts. *Aerosol Science and Technology* 2007 ; 41 (4) : 369-79.
- [2] Notalapati D., Gupta R., Moghtaderi B., Wall T.-F. Assessing slagging and fouling during biomass combustion: A thermodynamic approach allowing for alkali/ash reactions. *Fuel Processing Technology* 2007 ; 88 (11-12) : 1044-52.
- [3] Lin W., Dam-Johansen K. Agglomeration In Fluidized Bed Combustion Of Biomass – Mechanisms And Co-Firing With Coal. in *15th International Conference on Fluidized Bed Combustion*. 1999. Savannah.
- [4] Orr D., Maxwell D., A Comparison of Gasification and Incineration of Hazardous Wastes. U.S. Department of Energy Report. DCN 99.803931.02, 2000.
- [5] Petit M., Froment K., Patisson F., Seiler J.-M., Defoort F. Relation between oxygen partial pressure in the syngas and inorganic releases during biomass gasification, in *17th European Biomass Conference & Exhibition*. 2009. Hambourg.
- [6] Christensen K.-A., Stenholm M., Livbjerg H. The formation of submicron aerosol particles, HCl and SO₂ in straw-fired boilers. *Journal of Aerosol Science* 1998 ; 29 (4) : 421-44.
- [7] Charuau J. Étude du dépôt des particules dans les conduits. Optimisation des tubes de prélèvements des aérosols radioactifs. Rapport interne CEA R-5158. 1982.



LE SALON DES SOLUTIONS ENVIRONNEMENTALES POUR LES ENTREPRISES ET LES COLLECTIVITÉS

LILLE :
12.13.14 JUIN 2012




CONGRES EUROPEEN
Eco-technologies
pour le futur



3 jours et **70 experts** pour anticiper, comprendre et échanger sur le développement des éco-technologies au service d'une économie plus durable.

Inscription gratuite sur www.eco-technologies.org

ASSOCIATION
DES MAIRES
DU NORD



100% Pro - 100% Business **100% Collectivités**

Ces événements s'adressent aux collectivités territoriales :

- Des ateliers techniques sur l'efficacité énergétique des bâtiments publics.
- Les trophées Chloro'Villes récompensent les initiatives exemplaires des collectivités en matière d'environnement.

Chloro'Villes 2012
Prix Développement Durable et Collectivités

Plus d'informations sur www.salon-environord.com

Made By



Infos exposants
et visiteurs
03 20 79 94 60

Comité de pilotage

