

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :

Génie des Procédés et de l'Environnement

Présentée et soutenue par :

M. SEBASTIEN WAHL

le jeudi 25 janvier 2018

Titre :

Nouvelle technologie de concentration de CO2 intégrée à la cimenterie : étude d'un nouveau procédé de décarbonatation

---

Ecole doctorale :

Mécanique, Energétique, Génie civil, Procédés (MEGeP)

Unité de recherche :

Laboratoire de Génie Chimique (L.G.C.)

Directeur(s) de Thèse :

M. MEHRDJI HEMATI

Rapporteurs :

M. ALEXANDER PISCH, CNRS

M. LOIC FAVERGEON, ECOLE NLE SUP DES MINES SAINT ETIENNE

Membre(s) du jury :

M. FLORENT BOURGEOIS, INP TOULOUSE, Président

M. GILLES FLAMANT, CNRS FONT ROMEU, Membre

M. MEHRDJI HEMATI, INP TOULOUSE, Membre

M. MICHEL GIMENEZ, LAFARGE SAINT QUENTIN FALLAVIER, Membre

Remerciements

Je tiens à remercier mon jury de thèse pour avoir lu mon manuscript et formulé des remarques qui ont permis son amélioration. Merci à Loïc FAVERGEON, Alexander PISCH, Florent BOURGEOIS, Gilles FLAMANT, Michel GIMENEZ et Bruno DE ROBERT.

J'adresse à mon directeur de thèse, Mehrdji HEMATI, toute ma gratitude pour m'avoir formé. J'ai immensément appris ces dernières années. Je n'aurais ni débuté ni achevé cette thèse sans lui.

Aux permanents du LGC, merci à vous. Les échanges que nous avons pu avoir ont toujours été intéressants et fructueux. Merci à Pascal FLOQUET, Anne-Marie BILLET et Brigitte CAUSSAT pour leur aide et leur bienveillance. Je remercie également Benjamin LALANNE, Hugh VERGNES, Laurent CASSAYRE, Laurie BARTHE et Micheline ABBAS pour leur aide et leur sympathie. Merci à Renaud ANSART de m'avoir amené dans l'univers du génie des procédés. Aux techs' et teches', il n'y aurait pas de recherche expérimentale sans eux. Merci à Patrick TYACK, Etienne PREVOT, Michel MOLINIER, Mathieu MOLINIER, Ignace COGHE, Marie-Lin DE SOLAN, Christine REY-ROUCH. Merci à Alain PHILIP pour sa bonne humeur et son aide.

Aux doctorants de la rue 4, certain(e)s docteurs à présent, gros schmutz à vous. Ça a été un réel bonheur de passer ces années à vos côtés. C'est parti pour le générique : des bises à Vincent, Sid-Ahmed d'Oran la fardée, Mathieu, Imane, Freddy, Jawahar ma perle, Anastasia d'Autriche, Samba, Amandine, Pierre, Leticia, Pedro, Margot, Thibaut du café du même nom. Des remerciements tout particuliers vont au docteur AUBIN avec qui quelques godets ont été bus et quelques parties de LoL perdues, au docteur LASSEGUE pour les kung fu times et enfin au docteur PÉCATE pour son plus précieux témoignage et son soutien indéféctible. Une pensée également pour les amis Toulousains, des bises à Guillaume, Thibault, Tomtom, Cyril, Co et Nico.

Merci à ma famille, et tout particulièrement mes parents, pour tout ce qu'ils font et ont fait pour moi, tout au long de ma vie. Merci à ma belle-famille pour leur soutien moral et logistique, en particulier dans la dernière ligne droite.

Pour terminer, je remercie infiniement ma femme, Julie, qui me fait me rappeler ce qui est réellement essentiel. Tu es l'amour de ma vie.

Table des matières

Chapitre 1 –

Introduction générale 1
Résumé du chapitre 3
Introduction 3
1. Contexte 4
1.1. Description générale du procédé de production du ciment portland 5
1.2. Différentes sources d'émissions de CO_2 en cimenterie : identification de la source principale 10
1.3. Solutions visant à réduire les émissions de CO_2 10
2. Présentation du nouveau procédé de concentration de CO_2 12
2.1. Le fonctionnement du calcinateur 14
2.2. Le fonctionnement du combusteur 15
2.3. Résultats d'une étude de faisabilité technico-économique du procédé 15
2.4. Plan général de la thèse 17
Références bibliographiques 19

Chapitre 2 –

Kinetic study of $CaCO_3$ decarbonation by thermogravimetric analysis: effect of the temperature and the CO_2 partial pressure 21
Résumé du chapitre 23
Part 1: State of the art 24
Résumé 25
Introduction 26
1. Thermodynamic equilibrium 27
2. Key parameters influencing the decarbonation kinetics 31
2.1. Effect of the initial $CaCO_3$ properties 32
2.2. Effect of the particle size and the sample weight 32
2.3. Effect of the heating rate 33
2.4. Effect of the temperature and the CO_2 partial pressure 33
3. $CaCO_3$ decarbonation kinetics modelling approaches 33
3.1. Category 1: usual approach 35
3.2. Category 2: multi-steps models 41
3.3. Category 3: nucleation/growth models 42
Conclusion 47

Part 2: Experimental study and modelling of the decarbonation kinetics in CO_2-rich atmospheres 48
Résumé 49
1. Material and methods 51
1.1. Calcium carbonate 51
1.2. TGA measurement 53
2. Experimental results 53
2.1. Influence of the temperature on the decarbonation kinetics in pure CO_2 atmosphere 54
2.2. Influence of the CO_2 partial pressure on the decarbonation kinetics in CO_2-rich atmospheres 59
3. Kinetics modelling 61
3.1. Summary of the models presented in the state of the art 61
3.2. Determination of f(α) 63
3.3. Determination of $r(T,P_{CO2})$ far from thermodynamic equilibrium 64
3.4. Generalization of $r(T,P_{CO2})$ 65
4. Model validation 67
4.1. Validation with the isothermal experiments in pure CO_2 atmosphere 67
4.2. Validation with the non-isothermal experiments in CO_2-rich atmospheres 68
4.3. Validation with isothermal and non-isothermal experiments in pure N_2 atmosphere 68
Conclusion 71
Part 3: Prospective study for the kinetic model generalization: influence of the nucleation-growth mechanisms 73
Résumé 74
1. Experimental results 74
1.1. Non-isothermal protocol: the sudden change method 74
1.2. Results and discussion 75
2. Kinetics modelling 80
2.1. Empirical generalization of the model from Part 2 80
2.2. A category 3 model as a perspective: the generalized Mampel model 81
Conclusion 82
Nomenclature 84
References 86

Chapter 3 –

Raw mix calcination: decarbonation kinetics and identification of the solid phases 92
Résumé du chapitre 95
Introduction 97
1. Solid phases from the calcination of calcite/clays mixes 98
1.1. Clay minerals decompositions 100
1.2. Solid phases formed when mixes of calcite and clay minerals are calcined 101
Intermediate conclusion 105
2. Characterization methods: raw mix analysis 106
2.1. Morphological analysis 106
2.2. Solid phases characterization 109
2.3. Mass composition of the initial raw material 110
3. Experimental and thermodynamic studies of the interactions between the calcite and the clay minerals when calcined in various P_{CO2} atmospheres 111
3.1. Identification of the resulting solid phases 111
3.2. Effect of the operating conditions on the mass loss occurring for the raw mix calcination 117
Intermediate conclusion 128
4. The early mass losses 128
4.1. The 4 global reactions responsible for the early mass losses 128
4.2. Focus on the interactions between calcite and quartz 129
Conclusion 133
Nomenclature 135
References 136

Chapitre 4 –

Calcination en lit fluidisé d'un cru de cimenterie en atmosphères d'air et de CO_2 pur 139
Résumé du chapitre 142
1. Présentation du pilote expérimental pour la calcination du cru en lit fluidisé 143
1.1. Le réacteur à lit fluidisé 143
1.2. Systèmes d'alimentations de solide et de gaz 146
1.3. Système de mesures et d'acquisition de données 147
1.4. Systèmes de traitement des flux sortants du calcinateur 148
2. Caractérisation des solides utilisés 149
2.1. Médias 149

2.2. Cru 151
3. Calcination du cru en discontinu en lit fluidisé : présentation et discussion des résultats 154
3.1. Protocole expérimental 154
3.2. Influence de la masse de cru injecté 154
3.3. Effet de la température 157
3.4. Remarques sur le temps de retard 160
3.5. Effet du débit d'air de fluidisation 163
3.6. Effet de la nature du média fluidisé 165
3.7. Calcination en lit fluidisé en atmosphère de CO_2 pur 171
Conclusion intermédiaire 175
4. Calcination en lit fluidisé: alimentation du cru en continu 176
4.1. Protocole 176
4.2. Méthodes de calcul du degré de conversion 176
4.3. Présentation et discussion des résultats 177
4.4. Calcination du cru sous CO_2 pur 188
Conclusion 196
Nomenclature 197
Références bibliographiques 200

Conclusion générale 201
Perspectives 207

Appendix A – Kinetic study of the $CaCO_3$ decarbonation in pure N_2 atmosphere 210
Annexe B – Essais expérimentaux de traçage de la phase gazeuse du pilote expérimental 221
Annexe C – Calcul du débit molaire de CO_2 induit par la décarbonatation du cru en lit fluidisé sous CO_2 pur 224
Annexe D – Calcul des incertitudes expérimentales 225

Chapitre 1 –

Introduction générale

Table des matières

Résumé du chapitre 3
Introduction 3
1. Contexte 4
1.1. Description générale du procédé de production du ciment portland 5
1.1.1. Voies de production du clinker 5
1.1.2. Description du procédé de production de clinker par voie sèche intégrale 6
1.1.2.1. Préparation du cru 6
1.1.2.2. Calcination (Cuisson) 6
1.1.2.3. Epuration des gaz 9
1.2. Différentes sources d'émissions de CO_2 en cimenterie : identification de la source principale 10
1.3. Solutions visant à réduire les émissions de CO_2 10
2. Présentation du nouveau procédé de concentration de CO_2 12
2.1. Le fonctionnement du calcinateur 14
2.2. Le fonctionnement du combusteur 15
2.3. Résultats d'une étude de faisabilité technico-économique du procédé 15
2.4. Plan général de la thèse 17
Références bibliographiques 19

Résumé du chapitre

Le document s'ouvre sur une introduction qui décrit succinctement le nouveau procédé de concentration de CO_2 ainsi que sur le lexique et les définitions de termes utilisés dans la suite qui est divisée en 3 parties :

- la première partie introduit le contexte et la nécessité de capturer le CO_2 émis par l'industrie cimentière pour limiter son impact sur l'environnement. Le procédé de fabrication de clinker en voie sèche est présenté. Il permet d'identifier l'étape la plus émettrice de CO_2, la décarbonatation du cru, sur laquelle le nouveau procédé entend intervenir. Différents scenarios de capture de CO_2 sont rapportés de la littérature,
- la deuxième partie décrit en détail le nouveau procédé intégré à la cimenterie. Il remplace l'unité de pré-calcination d'une usine de référence par 2 nouvelles unités dont le fonctionnement est expliqué. Les conclusions d'une étude préliminaire, validée par LafargeHolcim et qui confirme la faisabilité et le potentiel du nouveau procédé sont également présentées,
- la troisième et dernière partie présente les objectifs et le plan de la thèse.

Introduction

Le nouveau procédé

La fabrication des ciments classiques à base de clinker Portland repose sur le traitement thermique d'un mélange d'environ 80 % de calcaire et 20 % d'argiles à une température maximale comprise entre 1420 °C et 1480 °C. L'analyse du processus d'élaboration thermique d'un clinker standard met en évidence une émission spécifique de CO_2 autour de 820 $kg/t_{clinker}$ pour un procédé optimisé. Cette émission est répartie en 535 kg soit 65,2 %, provenant de la dissociation des carbonates des matières premières et 285 kg soit 34,8 % provenant de l'oxydation du carbone présent dans le combustible. L'émission totale de CO_2 par l'industrie cimentière mondiale est estimée à environ 3,3 $Gt.an^{-1}$ pour une production de ciments de 4 $Gt.an^{-1}$ environ. L'une des techniques pouvant être envisagées pour réduire les émissions de CO_2 est la mise en œuvre de procédés d'enrichissement ou de captage du CO_2 visant à produire des flux de CO_2 quasi purs. Ce CO_2 pourra ensuite être conditionné, comprimé et stocké dans le sous-sol (aquifère profond ou puits de pétrole déplété) ou valorisé chimiquement.

Ce travail de thèse porte sur le développement d'un procédé inédit de concentration du CO_2 intégré à la cimenterie. Contrairement aux systèmes de capture de CO_2 généralement installés à la cheminée, la stratégie proposée consiste à intégrer totalement cette nouvelle technologie au cœur de l'usine. Cette méthode consiste en une décarbonatation de la matière crue par contact avec un solide caloporteur dans un échangeur-réacteur fonctionnant à contre-courant qui conduit à un dégagement du CO_2 sans mélange avec les gaz de combustion, contrairement à ce qui se pratique aujourd'hui dans une cimenterie (Figure 1.1). Ce concept a fait l'objet d'un brevet (Gimenez and Hemati (2016)). L'origine de cette technologie découle du savoir-faire expérimental et théorique du Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse.

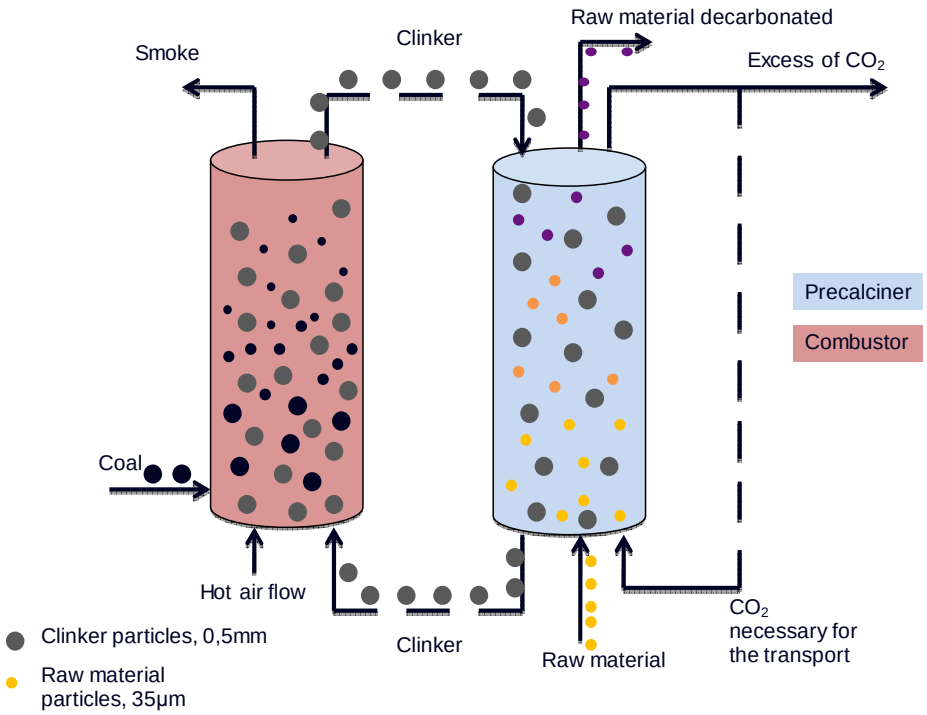


Figure 1.1 : Schéma du nouveau procédé

Lexique

Le cru :

Le cru est le nom donné à la matière première utilisée en cimenterie. Il s'agit d'un mélange solide composé en masse d'environ 80 % de calcaire naturel contenant entre 75 % et 100 % de calcite ($CaCO_3$) et intégrant des traces de cations autres que Ca^{2+}. Le calcaire peut aussi contenir du carbonate de magnésium ($MgCO_3$). Les 20 % restant sont des minéraux argileux type illite, kaolinite, etc. … et des additifs type bauxite ou hématite par exemple. Les proportions des différents constituants du cru sont liées à la composition voulue du clinker en sortie de procédé.

Le clinker :

Le clinker est le mélange de produits solides issus des réactions regroupées sous le terme de clinkerisation. Ces produits sont principalement le silicate tricalcique (Ca_3SiO_5 ou C3S) ou « alite », le silicate bicalcique (Ca_2SiO_4 ou C2S) ou « belite » (ou « larnite »), l'aluminate tricalcique ($Ca_3Al_2O_6$ C3A) et le ferro-aluminate tetracalcique ($Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$ ou C4AF). Leurs proportions dépendent de la composition et la granulométrie de la matière première utilisée, des conditions opératoires selon lesquelles se déroule la clinkerisation et du temps de séjour des solides dans le réacteur.

1. Contexte

Le ciment est l'un des matériaux de construction les plus utilisés sur la planète. En 2015, la production de ciment a été estimée autour de 4 Gt. Parmi les pays producteurs, la Chine arrive largement en tête avec un peu moins de 60% de ce chiffre à elle seule, suivie par l'Inde avec presque 7 % et les Etats-Unis avec 2 %. La France est en 20e position avec 0,4 % (SFIC (2017)**).** Il existe différents types de ciments mais les plus utilisés, les ciments Portland et Portland composite (CEM I et II d'après la norme NF EN 197-1) qui représentent environ 80 % de la production française, contiennent entre 65 % et 100 % de clinker. Ainsi, la production de clinker suit la demande globale de ciment. La production de

clinker est gourmande en énergie et fait fonctionner des unités à hautes températures. L'énergie consommée par l'industrie de production du ciment compte pour 2 % dans la consommation mondiale d'énergie primaire, et pour plus de 5 % dans la consommation énergétique globale liée aux activités industrielles. Par ailleurs, suite à l'emploi massif et généralisé de combustibles carbonés, tel que le charbon, dans le procédé de clinkerisation (principale étape de la fabrication du ciment), l'industrie du ciment contribue de manière significative aux émissions anthropogéniques de CO_2. En plus du CO_2 émis lors de la combustion du combustible, le procédé de fabrication du clinker émet également du CO_2 lors de la calcination du cru (première étape de transformation de la matière première).

Selon Ali et al. (2011), l'industrie du ciment contribue à hauteur de 7 % aux émissions globales de dioxyde de carbone et de 0,65 kg à 0,92 kg de CO_2 sont émis par kg de ciment produit. Or, le CO_2 est considéré comme le gaz à effet de serre dont la contribution au phénomène de réchauffement climatique est la plus grande (Li et al. (2013)). Ainsi, dans un contexte d'augmentation de la demande globale en énergie et en matière transformée telle que le ciment, il est essentiel de développer des solutions pour réduire ces émissions. L'IEA (International Energy Agency) et le WBCSD (World Business Council for sustainable development) ont publié un rapport "roadmap" (IEA and WBCSD (2009)), basé sur des études réalisées par l'ECRA (European Cement Research Academy), et qui pose comme objectif le non-dépassement d'une limite située entre 2 °C à 3 °C d'augmentation de la température moyenne à la surface terrestre d'ici à 2050. Le rapport fixe alors comme indicateur objectif pour l'industrie cimentière une valeur de 0,42 kg_{CO2}/kg_{ciment} produit. La limite d'augmenation de température a été durcie sous la barre des 2 °C lors de la COP 21 qui s'est déroulée à Paris en 2015 et qui a abouti à la signature d'un accord universel pour le climat.

1.1. Description générale du procédé de production du ciment portland

Le procédé d'élaboration du ciment comprend trois étapes principales :

- la préparation des matières premières (ou « cru ») visant à réaliser un mélange homogène de composition définie en terme de teneurs en oxydes (chaux, silice, alumine, oxyde de fer) et de teneurs en impuretés comme la magnésie et les oxydes alcalins, à partir de matières premières (carbonates, argiles, sables siliceux, oxydes de fer) broyées à environ 200 µm,
- le traitement thermique du mélange cru, à une température maximale de matière d'environ 1420 °C à 1480 °C, pour dissocier le carbonate, combiner la chaux à la silice, l'alumine et l'oxyde de fer et former le clinker Portland. La durée du processus thermique dépend de la réactivité des matières premières, notamment de la granularité maximale des particules et de l'état de division des porteurs de la silice, de l'alumine et de l'oxyde de fer,
- le dosage du clinker, du gypse et des constituants secondaires ainsi que le broyage du mélange à une dimension maximale comprise entre environ 40 µm et 70 µm, parfois 15 µm à 20 µm pour des ciments spéciaux. Le mélange broyé constitue le ciment, qui entre dans la catégorie des liants hydrauliques.

1.1.1. Voies de production du clinker

Il existe différentes voies pour la production du clinker : la voie humide intégrale, la voie semi-humide, la voie semi-sèche et enfin la voie sèche intégrale. La quasi-totalité des nouvelles cimenteries est conçue sur le schéma de la voie sèche intégrale qui est la plus efficace du point de vue de l'utilisation de l'énergie thermique. De ce fait, dans ce travail, le schéma d'élaboration du ciment à base de clinker, qui sera

désigné comme **« <u>le procédé de référence</u> »** dans la suite, est décrit pour une préparation du cru et une cuisson en voie sèche intégrale.

Le cru est préparé par séchage-broyage, classification et mélange sur poudres en voie sèche. La farine de granulométrie < 200 μm est préchauffée dans un échangeur constitué par plusieurs étages de cyclones en série. Depuis le milieu des années 1970, un précalcinateur installé en amont du dernier cyclone, dans la direction du four rotatif, assure la décarbonatation partielle du cru. Le matériau pré-calciné est clinkerisé dans un four rotatif d'autant plus court que le degré de décarbonatation réalisé dans le précalcinateur est important.

1.1.2. Description du procédé de production de clinker par voie sèche intégrale

1.1.2.1. Préparation du cru

Les matières premières principales, à savoir les carbonates et les argiles siliceuses, sont extraites de la carrière contrairement aux matériaux de correction de la composition chimique du cru (sables siliceux fins impurs contenant des argiles et des hydroxydes de fer ; matériaux riches en oxydes de fer comme les bauxites très ferrifères, les cendres de pyrites et les minerais de fer très siliceux) qui sont fréquemment acquis à l'extérieur. La préparation, inclut la succession d'opérations suivantes :

- extraction en carrière du calcaire et des argiles,
- concassage à environ 25 mm à 30 mm,
- transport sur bandes des matériaux concassés,
- échantillonnage des matériaux en écoulement continu et analyses,
- pré-homogénéisation,
- séchage et broyage à environ 200 μm du cru pré-homogénéisé concassé à 25 – 30 mm. Les matériaux d'addition, de finesse insuffisante, sont généralement introduits et dosés en entrée de broyage du cru,
- homogénéisation pneumatique du cru. Le matériau broyé, stocké en au moins 2 silos séparés, est homogénéisé par mélange discontinu ou continu, par fluidisation dans les silos.

1.1.2.2. Calcination (Cuisson)

Le schéma d'un atelier de cuisson en voie sèche est présenté sur la Figure 1.2. Par ailleurs, sont présentées dans le Tableau 1.1 les principales réactions pouvant se produire dans le procédé.

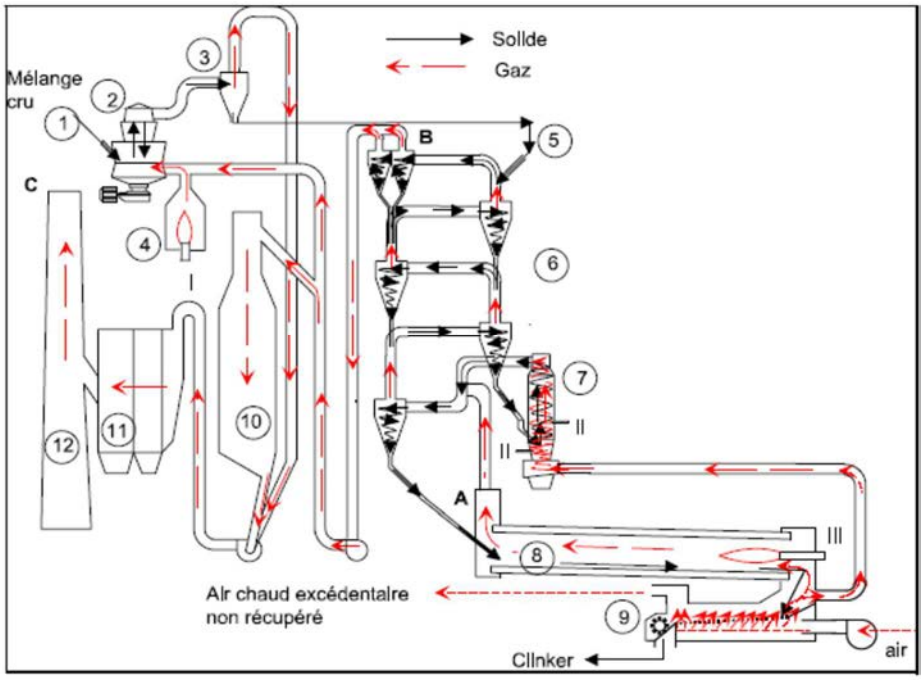


Figure 1.2 : Schéma d'un atelier de cuisson en voie sèche

1 : Broyeur-sécheur, **2** et **3** : Classificateur dynamique à air, **4** : Générateur de gaz chaud, **5** : Injection de la farine dans le système de préchauffage, **6** : Système de préchauffage constitué de plusieurs échangeurs cyclones, **7** : Précalcinateur, **8** : Four tournant de clinkerisation, **9** : Refroidisseur, **10** : Tour de conditionnement des gaz évacué, **11** : Filtre à manches, **12** : Cheminé

Broyeur/classificateur	**Séchage du cru**	
Préchauffeur	– $Fe_2O_3,H_2O \rightarrow Fe_2O_3 + H_2O_{(g)}$	(350 °C à 450 °C)
	– $Al_2O_3,2SiO_2,2H_2O \rightarrow Al_2O_3,2SiO_2 + 2H_2O_{(g)}$	(600 °C)
Précalcinateur	– $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_{2\,(g)}$	(875 °C à 925 °C)
	– Combustion d'un combustible :	
	– $H_2O_{combustible} \rightarrow H_2O_{(g)}$	
	– $C_{combustible} + O_{2\,(g)} \rightarrow CO_{2\,(g)}$	
	– $2\,H_{combustible} + ½\,O_{2\,(g)} \rightarrow H_2O_{(g)}$	
	– $N_{combustible} + O_{2\,(g)} \rightarrow NO_{2\,(g)}$	
	– $S_{combustible} + O_{2\,(g)} \rightarrow SO_{2\,(g)}$	
	– $O_{combustible} \rightarrow ½\,O_{2\,(g)}$	
Four tournant	– $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_{2\,(g)}$	(875 °C à 925 °C)
	– $Al_2O_3,2SiO_2 \rightarrow Al_2O_3,SiO_2 + SiO_2$	(900 °C à 1100 °C)
	– $Al_2O_3,SiO_2 + 5CaO \rightarrow C3A + C2S$	(950 °C à 1150 °C)
	– $2\,CaO + SiO_2 \rightarrow C2S$	(1000 °C à 1200 °C)
	– $Al_2O_3,SiO_2 + Fe_2O_3 + 6CaO \rightarrow C4AF + C2S$	(1050 °C à 1250 °C)
	– $C2S + CaO \rightarrow C3S$	(1300 °C à 1450 °C)
	– Combustion (mêmes réactions que pour le précalcinateur)	

Tableau 1.1 : Aperçu des réactions principales pouvant se produire dans le procédé de référence

Le processus thermique de formation du clinker peut être divisé en plusieurs étapes :

- **le préchauffage**. La farine ou crue (d_p < 200 μm) est introduite au sommet d'un préchauffeur constitué de plusieurs échangeurs cyclones en série. Dans ce préchauffeur, les gaz chauds générés dans le four de clinkerisation et le précalcinateur circulent à contre-courant des particules. La température de la matière en sortie d'un échangeur à 4 étages de cyclones est d'environ 750 °C, température correspondant aussi à celle d'entrée dans le précalcinateur. La température de sortie des gaz d'exhaure après le premier étage de cyclones est d'environ 300 °C à 350 °C (Elkjaer (1977)). Généralement la chaleur sensible des gaz en sortie du préchauffeur est utilisée pour le séchage du combustible et des matières premières dans un broyeur sécheur (repère 1 sur la Figure 1.2),
- **la décarbonatation**. La décarbonatation des matières premières par la dissociation fortement endothermique de la calcite exige un apport important d'énergie thermique :

$$CaCO_{3\,(s)} + 178\,kJ.mol^{-1} = CaO_{(s)} + CO_{2\,(g)} \qquad (1)$$

  Cette énergie est fournie soit par des brûleurs alimentés par des combustibles solides pulvérisés, soit par la combustion en suspension du combustible pulvérisé injecté dans le corps du précalcinateur maintenu à une température supérieure à la température d'auto inflammation du combustible solide. La plus grande partie de l'air nécessaire à la combustion est fournie par de l'air chaud à la température de 800 °C à 1000 °C, provenant du refroidisseur à clinker disposé en aval du four rotatif côté sortie de la matière solide, ce qui permet de récupérer une proportion importante de la chaleur sensible du clinker. Le taux de décarbonatation obtenu en entrée du four rotatif est généralement compris entre 85 % et 95 %. Il est en moyenne de 90 % pour une distribution du combustible correspondant à 60 % dans le précalcinateur et 40 % dans le four tournant. La température de sortie des gaz chauds utilisés dans le préchauffeur est d'environ 850 °C, de même que la température des particules précalcinées en sortie du cyclone d'alimentation du four rotatif. La durée moyenne de séjour des particules dans le système de préchauffage et précalcination est d'environ 40 à 60 secondes (Sorrentino et Castanet (1992)),
- **la clinkerisation**. Il s'agit ici de la combinaison de la chaux, produite par la dissociation du carbonate, à la silice, l'alumine et les oxydes de fer pour former les minéraux du clinker. Le processus de clinkerisation implique des phénomènes diffusionnels et des réactions à l'état solide et à l'état pâteux en présence d'une proportion d'environ 25 % à 30 % de phase liquide à la température maximale de clinkerisation (autour de 1450°C). Ces réactions sont favorisées par une réduction de la taille des réactifs solides (la chaux, la silice, l'alumine et l'oxyde de fer) et un bon contact entre ces particules. La cinkerisation est réalisée dans le four tournant. Il est constitué d'une enveloppe cylindrique en rotation autour de son axe et incliné sur l'horizontale avec une pente d'environ 3 % à 5%. La matière circule dans le four à contre-courant des gaz de combustion. Ces gaz sont le plus souvent générés par la combustion d'un combustible solide pulvérisé tel que le coke de pétrole, le charbon, le lignite, les pneus usagés ou les brais. L'air chaud à 800 – 1000 °C provenant du refroidisseur est utilisé comme comburant, ce qui conduit à des économies de combustible et permet d'atteindre économiquement des températures de gaz d'environ 1900 °C à 2000 °C dans la zone de clinkerisation. La matière traverse successivement, de l'entrée vers la sortie du four, des zones de :
  - calcination et de transition où la décarbonatation s'achève et les réactions à l'état solide conduisent principalement à la formation de silicate dicalcique (C2S) jusqu'à une température matière d'environ 1250 °C. La vitesse importante de la formation

exothermique du C2S (C2S = 2CaO–SiO_2 = silicate dicalcique) procure un apport thermique significatif. Les phases aluminate C3A (C3A = 3 CaO–Al_2O_3 = Aluminate tricalcique) et alumino ferrite C4AF (C4AF = 4 CaO–Al_2O_3–Fe_2O_3 = Ferro-aluminate tetracalcique) sont formées parallèlement entre 1100 °C et 1250 °C,

- clinkerisation entre 1250 °C et 1450 °C où se forme une phase liquide à partir de 1300 °C environ et où l'excès de CaO réagit avec C2S pour former C3S (C3S = 3 CaO–SiO_2 = Silicate tricalcique). A la température maximale atteinte par la matière, soit généralement 1450 °C, la phase liquide du clinker atteint un maximum d'environ 25 % à 30 %. La température de sortie des gaz (fumées) à l'extrémité d'alimentation de la matière est d'environ 1100 °C. La température du clinker à l'extrémité de décharge de la matière est d'environ 1300 °C. Le refroidissement du clinker débute sur la zone de décharge du four rotatif, une partie de la chaleur latente du clinker correspondant à la chute de température entre 1450 °C et 1300 °C est alors transférée à l'air chaud provenant du refroidisseur en aval du four. Sous les effets conjugués du frittage en l'absence puis en présence d'une phase liquide et de la rotation du four, le matériau pulvérulent s'agglomère lors de son passage, ce qui conduit à la formation de nodules de clinker de tailles centimétriques contenant peu de particules fines résiduelles. Ceci facilite un refroidissement énergique et minimise l'émission de poussières.

La consommation spécifique d'énergie thermique dans l'élaboration du clinker est en moyenne de 3140 $kJ.kg^{-1}$ de clinker dans les unités de conception récente, traitant des matières premières peu humides (< 5 % H_2O). Les statistiques sur l'industrie cimentière française en 2002 (Laffaire (2003)) donnent une consommation spécifique d'énergie thermique globale de 3750 $kJ.kg^{-1}$ de clinker.

1.1.2.3. Epuration des gaz

La capacité théorique de collecte des particules par les échangeurs cyclones est d'environ 5 µm à 10 µm. De ce fait, une petite partie des fines, transportées par les gaz de combustion et par l'air chaud provenant du refroidisseur, est entraînée à l'extérieur du préchauffeur. Les particules sont collectées, après refroidissement des gaz par pulvérisation d'eau dans une tour de conditionnement (repère 10 de la Figure 1.2), par un filtre à manches à décolmatage périodique automatique (repère 11). La concentration des poussières dans les fumées rejetées à l'atmosphère est inférieure à 30 $mg.Nm^{-3}$, conformément à la législation. Si les teneurs en alcalins, SO_2 et Cl ne sont pas excessives dans les matières premières et le combustible, les poussières sont souvent réintroduites en totalité dans le mélange cru au niveau de l'homogénéisation. Le soufre est principalement apporté par le combustible. Si les matières premières contiennent des alcalins, ces derniers sont présents lors de la cuisson dans le four rotatif sous forme de sulfates à bas point de fusion et pour certains à fortes tensions de vapeur à haute température au-dessus de 1100 °C. Les sulfates, et parfois les chlorures alcalins, sont volatilisés dans les zones chaudes du four et se condensent dans des zones amont plus froides, ce qui engendre un flux interne de recirculation qui peut conduire à la formation d'anneaux dans le four et à des obstructions dans la colonne d'échangeurs cyclones du fait d'un dépôt d'une phase liquide enrichie en alcalins. Parallèlement, la condensation au sein du gaz qui transporte des particules fines et se refroidit, génère des poussières fines riches en alcalins. Ces dernières sont collectées dans les poussières du filtre et entraînent l'enrichissement de ces poussières en sulfates alcalins. Ce processus de concentration est particulièrement marqué pour K_2SO_4 dont le taux de volatilisation est élevé en milieu oxydant. Pour Na_2SO_4, une atmosphère localement réductrice est nécessaire pour observer une volatilisation notable. Le rejet d'une fraction de ces poussières permet une épuration partielle du clinker en alcalins. Dans des cas particuliers où un liant à basses teneurs en alcalins (< 0,46 % en Na_2O équivalent) doit être produit à partir de matières premières

riches en alcalins, une partie du flux gazeux portant les alcalins est soutirée à l'extrémité d'alimentation matière du four rotatif. Ce flux est refroidi et dépoussiéré dans un dépoussiéreur indépendant.

1.2. Différentes sources d'émissions de CO_2 en cimenterie : identification de la source principale

Il existe 2 types d'émissions de dioxyde de carbone dans le procédé de référence de fabrication du clinker et dans l'industrie en générale. Les émissions peuvent en effet être directes ou indirectes (Napp et al (2014)). La première catégorie englobe le CO_2 engendré dans les unités de production, directement. Il s'agit ici :

- de la décarbonatation (équation (1)). Environ 65 % du clinker est composé de CaO (Ali et al. (2011)) ce qui implique que 0,51 tonne de CO_2 est générée par tonne de clinker produit par cette seule réaction,
- des réactions de combustions dans le précalcinateur et dans le four rotatif. En considérant qu'il faut environ 3 GJ d'énergie thermique par tonne de clinker produite pour un procédé optimisé. La combustion génère environ 0,34 tonne de CO_2 par tonne de clinker.

Les émissions indirectes sont liées aux consommations d'énergie électrique et de carburant dont la production hors site a généré du CO_2. L'énergie électrique consommée se situe globalement entre 65 kWh et 140 kWh par tonne de ciment produite (Gielen et Taylor (2009), Ali et al. (2011)). La conversion de ces kWh en quantité de CO_2 émise n'est pas immédiate. Pour avoir un ordre de grandeur, cette empreinte varie entre 1 kg de CO_2 par kWh lorsque la production est majoritairement axée sur la combustion du charbon (en ne comptant que les émissions liées à la consommation de ce combustible primaire, RTE (2014)) et de environ 1 g à 66 g de CO_2 par kWh pour les énergies nucléaire (Sovacool (2008)) et renouvelables (ADEME (2010)). Le calcul estime les émissions de CO_2 liées au cycle de vie des moyens de production. Même en considérant 1 kg de CO_2 par kWh et un besoin de 140 kWh par tonne de ciment produite, la consommation électrique engendre alors moins d'émissions de CO_2 que les émissions directes.

La source principale d'émissions directe de CO_2 lors de la fabrication de clinker est la réaction de décarbonatation qui contribue à plus de 60 % des émissions à elle seule. L'étape de précalcination et en particulier la réaction de décarbonatation sont ainsi des éléments clefs sur lesquels il faut intervenir pour réduire ces émissions.

1.3. Solutions visant à réduire les émissions de CO_2

Plusieurs voies sont possibles pour réduire les émissions de CO_2 des installations de production de clinker:

- la modernisation des procédés qui engendre la réduction de la consommation spécifique d'énergie thermique et électrique (Ali et al. 2011). Cependant, elle conduit à un coût d'investissement élevé,
- l'utilisation des combustibles alternatifs, notamment la biomasse et les déchets (lignocellulosiques ou non). L'utilisation de la biomasse et des déchets lignocellulosiques (formule CH_xO_y) permet de diminuer le rapport CO_2 émit par kWh thermique. L'utilisation des déchets permet une valorisation thermique des produits qui autrement seraient incinérés,

- la substitution du clinker par des sous-produits industriels adaptés (laitiers, cendres, calcaires, pouzzolanes,…). Il s'agit de réduire le ratio K/C, qui désigne la quantité de clinker utilisée par tonne de ciment produite. Cette seule technique permet de réduire de 5 % à 20 % les émissions totales de CO_2 (Bosoaga et al. 2009). Cependant, l'approvisionnement en ces composés alternatifs pose problème (Benhelal et al. (2013) et Schneider et al. (2011)),
- La production de clinker contenant moins de calcite,
- le déploiement de procédés d'enrichissement ou de capture du CO_2 visant à produire des flux de CO_2 quasi purs. Notre projet de recherche s'inscrit dans ce dernier volet.

La capture par concentration du CO_2 est essentiellement applicable aux grands procédés consommateurs d'énergie qui centralisent d'importantes sources de CO_2. C'est le cas notamment pour les industries cimentières et sidérurgiques ainsi que pour les centrales thermiques. La concentration du CO_2 est donc difficilement envisageable pour les sources diffuses comme les transports ou l'habitat. La capture du CO_2 peut être réalisée selon les voies technologiques suivantes :

- **la capture et concentration de CO_2 en précombustion ou décarbonisation**. Cette technique consiste à capter le carbone avant toute combustion. Il s'agit de transformer le combustible fossile en un mélange gazeux constitué d'hydrogène et de CO_2 par différentes opérations chimiques et physiques telles que :
  - l'oxyvapogazéification ou vapogazéification de combustibles (formation de H_2, CO, CO_2),
  - la réaction de Water Gas Shift (transformation de CO et H_2O en H_2 et CO_2),
  - la séparation du CO_2 du mélange gazeux.

L'hydrogène stocké peut alors être utilisé pour produire de l'énergie sans émission de CO_2. En général, la capture en précombustion est une technologie complexe dont le rendement global est encore médiocre.

- **La capture et concentration de CO_2 en postcombustion**. Cette technique consiste à capter le CO_2 au niveau de la cheminée des installations. Le procédé d'absorption-désorption conventionnel mettant en œuvre des amines comme la MEA (monoéthanol amine) ou la MDEA (méthyl diéthanol amine) reste le procédé de référence. Les procédés de type « Ca-Looping » sont également utilisés. Il s'agit de faire circuler du calcaire entre 2 unités qui permettent de successivement décarbonater le $CaCO_3$ en atmosphère de CO_2 pur ou mélange O_2/CO_2 autour de 930 °C puis de carbonater, dans la seconde unité, le CaO par contact avec les fumées (14 % à 33 % de CO_2) autour de 680 °C. Ces technologies ont l'avantage d'être adaptées aux installations existantes sans modification du procédé, mais elles nécessitent la mise en place d'équipements encombrants, coûteux et fortement consommateurs d'énergie.
- **La concentration de CO_2 par oxy-combustion**. Dans ce cas, la combustion dans le précalcinateur est réalisée en présence d'oxygène pur, ce qui permet d'obtenir des gaz de combustion constitués du CO_2 et de la vapeur d'eau. Le CO_2 est par la suite séparé de la vapeur d'eau par condensation. Contrairement à la capture post-combustion qui doit traiter le CO_2 issu de la décarbonatation et la combustion, l'oxy-combustion ne consomme d'O_2 qu'avec la réaction de combustion mais permet au passage la capture du CO_2 de la décarbonatation, créant une synergie propre à l'industrie cimentière (IEA GHG (2008)). La mise en œuvre de cette technologie nécessite une réduction des coûts de production de l'oxygène (qui est aujourd'hui séparé de l'air par cryogénie) ainsi qu'une adaptation des procédés. L'oxy-combustion peut

également être réalisée dans le four tournant à condition de limiter le faux air, qui viendrait diluer le flux pur de CO_2 obtenu, et de maîtriser l'impact du nouveau milieu gazeux sur la clinkerisation. Ces techniques de capture reposent sur la mise en œuvre de quatre grandes familles d'opérations : la cryogénie, l'absorption, l'adsorption, et la séparation sur membranes.

- **La décarbonatation par chauffage indirect : concentration de CO_2.** En tenant compte de la particularité du procédé de fabrication de clinker, les systèmes de concentration du CO_2 proposés dans ce projet sont radicalement différents des procédés classiques. Ils reposent sur le constat suivant : sur 820 kg de CO_2 émis par tonne de clinker, 535 kg proviennent de la décarbonatation de la calcite et 285 kg proviennent de la combustion du charbon. La décarbonatation étant un phénomène purement thermique, la mise en œuvre de cette réaction de calcination dans une enceinte où la calcite serait calcinée par chauffage indirect permettrait de produire un flux de CO_2 quasi-pur. L'apport d'énergie thermique au système peut être réalisé :
  - par la conduction à travers les parois d'une chambre de combustion adjacente à la chambre de précalcination du cru. (Grasa and Abanades (2007) et Reitz et al. (2014)).
  - par rayonnement solaire concentré sur un récépteur en charge de la décarbonatation (Flamant (1980), Badie et al. (1980), Flamant et Balat-Pichelin (2009), Lopez et al. (2016)),
  - au moyen d'un caloporteur gazeux (CO_2),
  - au moyen d'un caloporteur solide. Cette technique est utilisée dans différents procédés industriels tels que : le procédé FCC ou « Fluid Catalytic Cracking », les procédés de pyrogazéification de charbon et de biomasse en lit fluidisé circulant (Detournay (2011) et Pécate (2017)) dont l'objectif est la production du gaz de synthèse (syngas), les procédés de chemical looping et « Ca-looping ». Par ailleurs, Rodriguez et al. (2009), Reitz et al. (2014) et Diego et al. (2016) ont réalisé des études de simulations portant sur l'évaluation technico-économique du procédé « Ca-looping » adapté à la décarbonatation du cru.

En se basant sur les critères thermiques (efficacité d'échange, capacité calorifique volumique,…) et les critères géométriques (surface au sol, hauteur, encombrement,…) la technique du **chauffage indirect par un caloporteur solide** a été retenue pour assurer la décarbonatation.

2. Présentation du nouveau procédé de concentration de CO_2

Le principe de cette technologie, présenté sur les Figure 1.3 et Figure 1.4, repose sur l'utilisation des échangeurs-réacteurs à lits fluidisés mettant en œuvre :

- une zone de chauffage d'un média caloporteur par combustion de combustibles (coke pet, gaz naturel, déchets, ...) appelée le combusteur. Le combusteur peut être un échangeur-réacteur à lit fluidisé dense ou à lit transporté. Le solide caloporteur utilisé pour cette application est le clinker broyé dont la taille moyenne des particules doit être comprise entre 400 µm à 1000 µm (produit sur site),
- une zone de transfert de chaleur du média caloporteur chaud vers la matière première, le cru. Cette zone appelée « Calcinateur » est le siège de la décarbonatation du cru. Il s'agit d'un échangeur-réacteur à lit fluidisé fonctionnant à contre-courant : le média caloporteur est en écoulement descendant alors que le cru et le gaz (essentiellement du CO_2) sont en écoulement ascendants.

Cette technologie permet de complètement séparer les fumées de combustion composées majoritairement d'azote et de dioxyde de carbone, et les effluents de la réaction de décarbonatation, composés majoritairement de dioxyde de carbone. Par ailleurs, la récupération d'énergie sur les effluents gazeux sortant de l'unité de décarbonatation, via une turbine à vapeur, permet de rendre l'usine autonome sur le plan électrique.

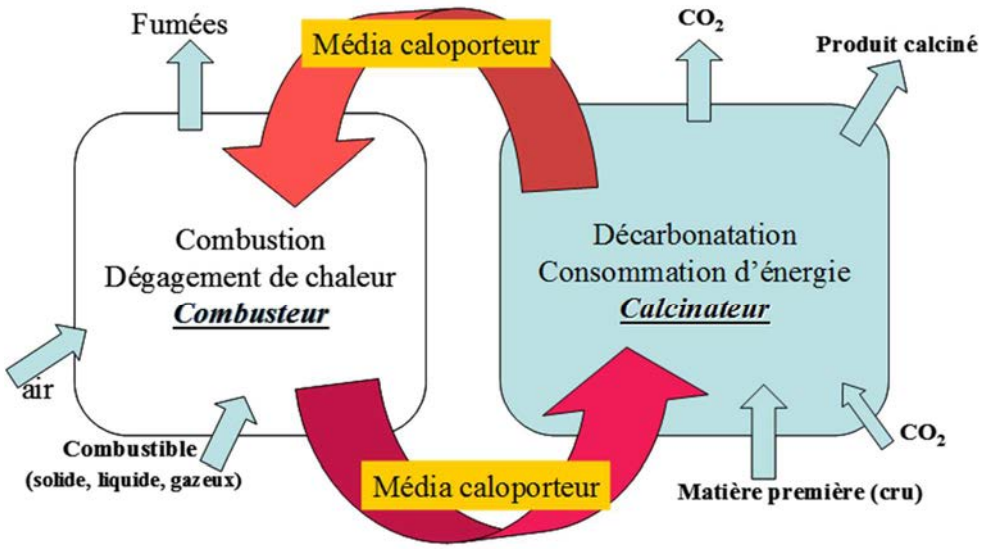


Figure 1.3 : Schéma du principe de chauffage indirect du nouveau procédé de décarbonatation

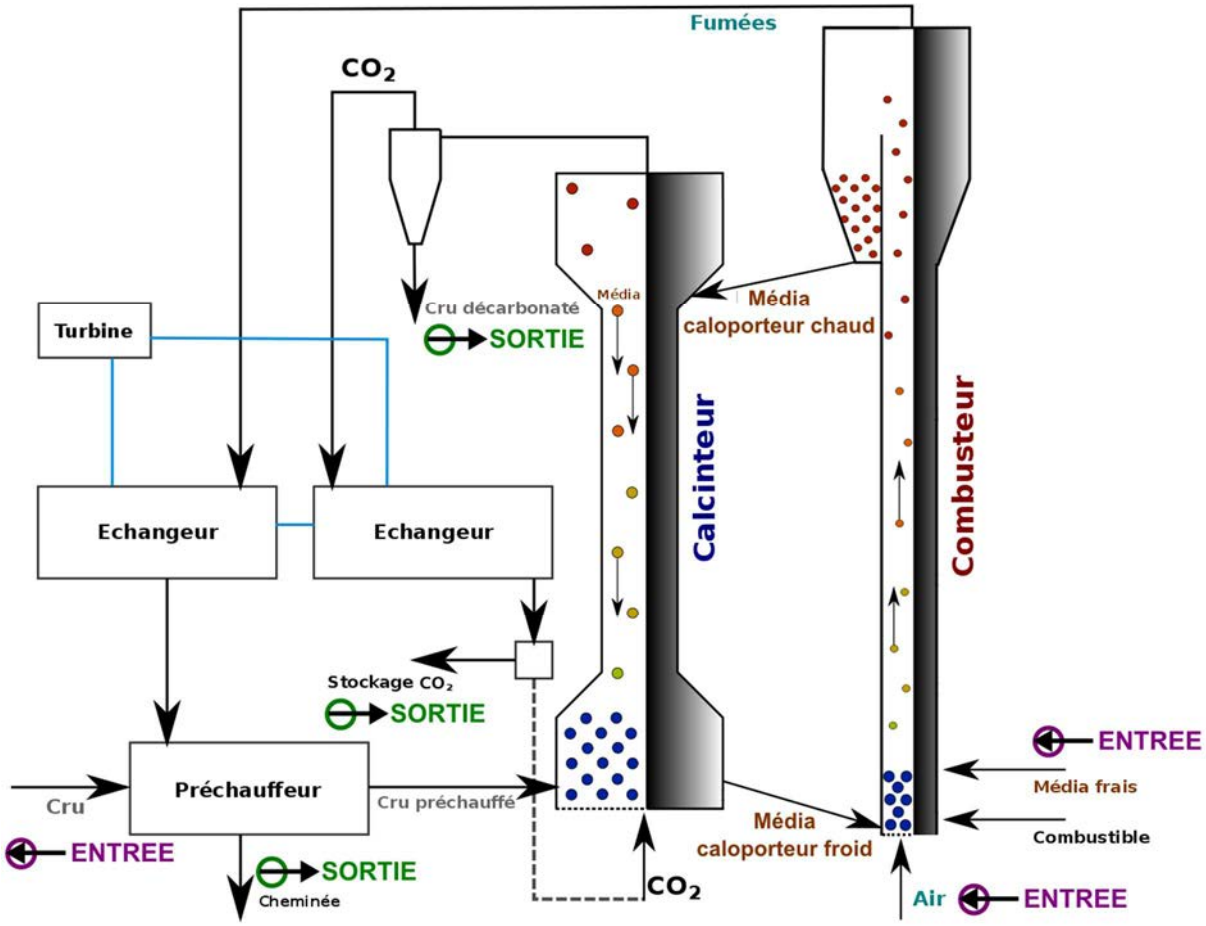


Figure 1.4 : Schéma simplifié des unités du nouveau procédé de concentration de CO_2

2.1. Le fonctionnement du calcinateur

Dans ce réacteur, la restitution de la chaleur du média caloporteur au système permet de maintenir une température supérieure à 920 °C, et de compenser l'endothermicité de la réaction de décarbonatation du cru. Cette température a été déduite d'une étude préalable portant sur l'analyse de décarbonatation du cru sur les plans thermodynamique et cinétique. Elle montre qu'en atmosphère de CO_2 pur, la réaction démarre à 900 °C et devient rapide au-delà de 920 °C. A partir de ces constatations, la température du produit sortant du calcinateur (cru calciné) est fixée entre 920 °C à 950 °C.

Le calcinateur est alimenté par deux courants solides à contre courants, l'un constitué des particules de clinker, et l'autre des particules de cru (Figure 1.4). En général, la température du dioxyde de carbone sortant du calcinateur est trop élevée. Après une étape de récupération d'énergie, une fraction du courant de CO_2 produit dont la température est inférieure à 350 °C est recyclée comme agent de fluidisation et de transport alors que l'autre est dirigée vers le stockage.

Le calcinateur est divisé en deux régions. La première, située à sa base, est constituée d'un lit fluidisé dense de particules de clinker (la rétention de solide est supérieure à 30% massique). Dans cette région où la vitesse du gaz est relativement faible, se font l'alimentation du cru préalablement préchauffé et le soutirage de clinker. Notons que l'aire de cette section est calculée de telle sorte que la vitesse du gaz soit suffisante pour entrainer les particules de cru (supérieure à plusieurs fois sa vitesse terminale de chute libre) tout en assurant une fluidisation convenable des particules de clinker. L'alimentation du cru

est effectuée à l'intérieur du lit fluidisé de clinker pour améliorer sa dispersion d'une part, et augmenter l'efficacité de contact cru-clinker d'autre part.

La deuxième région, de plus faible section, est alimentée par sa partie supérieure du courant de clinker sortant du combusteur (T > 1000 °C). L'aire de section droite de cette région a été calculée de telle sorte que la vitesse du gaz soit supérieure à la vitesse d'engorgement lors du transport pneumatique du cru, et inférieure à la vitesse terminale de chute libre du clinker. Ainsi, dans cette zone, le média caloporteur est en écoulement descendant, alors que le cru et le gaz (essentiellement du CO_2) sont en écoulement ascendant.

En sortie du calcinateur est placé un séparateur cyclone (un ou plusieurs cyclones) permettant de séparer les particules solides (cru décarbonaté : CaO, SiO_2,…) du courant gazeux. Les particules solides ainsi séparées seront dirigées vers le four de clinkerisation.

2.2. Le fonctionnement du combusteur

Ce dispositif, schématisé sur la Figure 1.4, permet de réaliser le chauffage du média caloporteur sortant du calcinateur jusqu'à des températures supérieures à 1000 °C. Il s'agit d'un réacteur à lit entrainé, où la combustion in situ à l'air d'un combustible solide (essentiellement de coke pet) permet d'apporter l'énergie nécessaire. En sortie du combusteur, la phase solide (le clinker et les cendres) est séparée des fumées par un séparateur cyclone. Elle est dirigée vers le calcinateur alors que les fumées sont utilisées dans un système de récupération d'énergie (échangeur cyclones,…).

Dans le but de compenser la perte de clinker provoquée par les phénomènes d'attrition et de brisure un appoint de clinker est aussi prévu.

2.3. Résultats d'une étude de faisabilité technico-économique du procédé

Cette partie résume les résultats de l'étude technico-économique menée sur l'intégration du nouveau procédé de concentration du CO_2 au cœur d'une usine de production de 100 $t.h^{-1}$ de clinker, dont les besoins électriques sont estimés à 140 kWh par tonne de clinker produite. Un schéma de cette configuration est présenté en Figure 1.5.

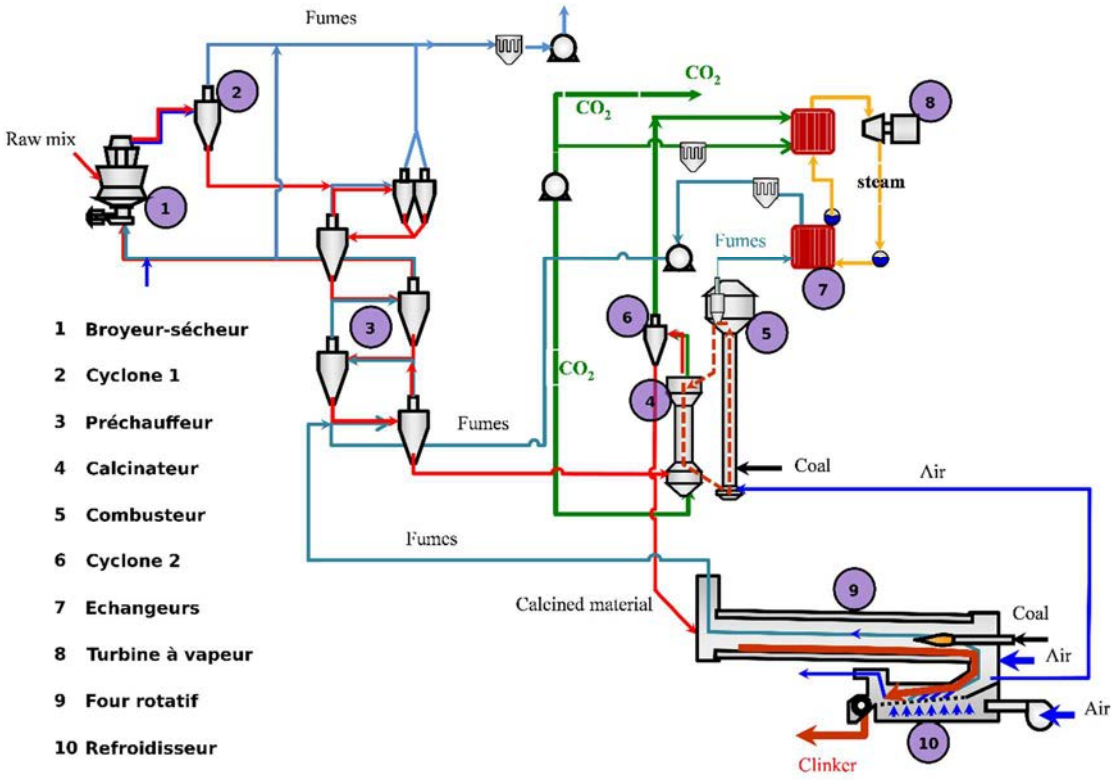


Figure 1.5 : Schéma de procédé d'une usine de production de clinker de référence (100 t.h^{-1} produit, 140 kWh de besoin électrique) intégrant le nouveau procédé de concentration du CO_2

L'étude préliminaire a été en partie réalisée par des élèves en dernière année à l'ENSIACET. L'encadrement de leurs travaux a fait partie du travail durant cette thèse. Cet encadrement a été co-réalisé par des ingénieurs de la société LafargeHolcim qui ont notamment fourni des données industrielles indispensables au développement d'un schéma de procédé réaliste. Ce dernier est un système de bilans de matière et d'enthalpie effectué sur chaque unité, intégrant les pertes thermiques, les efficacités et les débits de faux air. De plus, LafargeHolcim a fourni les données thermodynamiques réelles des composés utilisés dans l'industrie.

L'établissement du schéma de procédé représenté en Figure 1.5 s'est effectué en 2 temps. D'abord un schéma destiné à la simulation du fonctionnement d'une usine standard de fabrication de clinker a été réalisé à l'aide des données mentionnées plus haut. LafargeHolcim a ensuite validé le modèle en comparant ces résultats aux valeurs tirées d'un de leur site industriel de Port-La-Nouvelle en France dont le fonctionnement est identique à celui présenté sur la Figure 1.2. Validé, le schéma a ensuite été modifié pour y intégrer le nouveau procédé de concentration du CO_2 tel que représenté sur la Figure 1.5. LafargeHolcim a finalement réalisé l'étude économique liée au fonctionnement du nouveau procédé intégré à la cimenterie. Les conclusions de cette étude préliminaire sont les suivantes :

- le procédé est facilement intégrable en cimenterie puisqu'il vient remplacer l'unité de précalcination actuelle sans modifier grandement le reste de la production,
- les tailles des nouvelles installations sont raisonnables,
- la consommation d'énergie thermique augmente de l'ordre de 30 % à 40 % par rapport au procédé de référence,
- plus de 60 % du CO_2 émis par le procédé de référence est récupérable,

- la récupération d'énergie sur les effluents gazeux sortant de l'unité de décarbonation, via une turbine à vapeur, permet de rendre l'usine autonome sur le plan électrique,
- selon les estimations réalisées par la société LafargeHolcim le coût de capture de CO_2 par ce procédé est plus faible que les autres procédés.

La capture du CO_2 n'est pas suffisante en soit puisqu'il faut des solutions pour valoriser le flux pur obtenu en sortie d'unité. Il y a pour cela 2 visions possibles :

- le CO_2 est vue comme un déchet dont il faut disposer, la solution étant le stockage et la valorisation le fait de ne pas le rejeter dans l'atmosphère.
- Soit le CO_2 est envisagé comme de la matière première servant à la production dans d'autres secteurs, alors la valorisation est le produit fini. Lors de l'étude préliminaire, c'est la valorisation par méthanation qui a été envisagée. Cependant, il existe d'autres voies de valorisation qui n'ont pas été détaillées dans ce document mais qui ont fait l'objet d'une étude complète dans ADEME et MEEDDM (2010).

2.4. Plan général de la thèse

Les objectifs de la thèse sont : l'étude de la calcination d'un cru de cimenterie en atmosphère de CO_2 pur en lit fluidisé ainsi que l'élaboration d'outils de dimensionnement de la nouvelle unité de calcination.

Les résultats des travaux obtenus au cours de la thèse sont présentés dans 4 chapitres. En vue d'une valorisation à court terme des résultats obtenus, les chapitres 2 et 3 ont été rédigés en anglais. A la fin de chaque chapitre est présentée la liste des références bibliographiques qui y sont citées.

Le chapitre 1, qui s'achève sur ce plan des travaux, résume le contexte dans lequel évolue l'industrie cimentière ainsi que le fonctionnement du procédé actuel de production de clinker en voie sèche. Ceci permet d'identifier l'étape de décarbonatation du cru comme la plus émettrice en CO_2. Cette partie regroupe également différentes méthodes de capture et concentration de ce gaz et présente le fonctionnement du nouveau procédé étudié dans ce document. Les principaux résultats d'une étude préliminaire sur son fonctionnement global sont également présentés.

Le chapitre 2 traite des aspects thermodynamiques et cinétique de la décarbonatation du $CaCO_3$ pur. Il est divisé en 3 parties :

- la première est une synthèse bibliographique sur la réaction, tant sur l'aspect d'équilibre thermodynamique et en particulier du choix de la loi d'équilibre, qu'au niveau de sa dépendance aux conditions opératoires et sur sa modélisation,
- la seconde partie présente les résultats expérimentaux effectués en thermobalance. Une très large gamme de conditions opératoires a été testée allant de conditions isothermes à haute température sous CO_2 pur à des essais sous azote en conditions non-isothermes. L'étude de l'influence de la température et de la pression partielle de CO_2 sur la cinétique a débouché sur l'obtention d'un modèle qui est présenté et validé dans cette même partie,
- la troisième et dernière partie présente les résultats d'une approche type germination croissance de l'étude cinétique. Cette approche a permis d'expliquer des comportements atypiques de la cinétique de réaction face à un protocole non-isotherme spécifique basé sur des décrochements en température. Une modification empirique du modèle de la partie 2 pour représenter ces phénomènes et une ouverture vers le modèle de Mampel généralisé sont aussi présentées.

Le chapitre 3 concerne l'étude des interactions possibles entre le $CaCO_3$ et les minéraux argileux du cru. Il est divisé en 4 parties :

- une synthèse bibliographique liste les interactions possibles et leurs conséquences sur la décarbonatation et les phases solides formées,
- le cru industriel est caractérisé (Granulométrie, MEB, DRX, FX, analyse élémentaire) de sorte qu'une composition basée sur le respect de bilans de matière est proposée,
- la calcination du cru sous CO_2 pur est étudiée expérimentalement. Cette partie comprend l'identification de la composition du solide calciné par DRX et DRX environnementale (ou *in situ*) et un volet sur la cinétique de perte en masse du solide calciné par ATG. Des simulations d'équilibres thermodynamiques ont également permis d'obtenir la composition à l'équilibre d'un mélange type cru à différente températures,
- 4 réactions sont présentées comme responsables du phénomène observé, caractéristique des interactions $CaCO_3$/argiles sous CO_2 pur, de perte en masse à basse température, comparée à celle de la décarbonatation du $CaCO_3$ pur. L'accent est porté sur le rôle des fines particules de quartz dans le cru.

Le chapitre 4 rassemble les résultats d'une étude expérimentale portant sur la décarbonatation du cru en lit fluidisé à l'air et au CO_2 pur. L'objectif de ce chapitre est de mieux comprendre le comportement hydrodynamique et réactif du cru lors de son injection dans le lit fluidisé. Il comprend :

- la présentation du pilote construit pendant la thèse et qui simule le fonctionnement de la partie basse du nouveau calcinateur,
- la caractérisation des solides utilisés : les 2 médias fluidisés (olivine et clinker broyés) et le cru,
- l'étude de l'influence sur le système de la vitesse de gaz de fluidisation, de la température et de la nature du média fluidisé, pour l'injection de charge de cru en discontinu dans le lit fluidisé à l'air,
- l'étude de l'influence de la température en discontinu dans le lit fluidisé au CO_2,
- la présentation d'un essai type sous air en alimentation continue de cru,
- l'étude de l'influence du débit de solide, de la vitesse de fluidisation et de la température pour une alimentation de cru en continu,
- l'étude de l'influence de la vitesse de fluidisation et de la température pour une alimentation continue de cru sous CO_2 pur.

Ce document s'achève par une conclusion générale, suivie des perspectives envisagées suite à ces travaux et des annexes.

Références bibliographiques

ADEME (Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie). 2010. *Bilan Carbone® Entreprises – Collectivités – Territoires*. Ch. 2. p. 33 – 34. Tiré de http://www.grenoble.archi.fr/cours-en-ligne/lyon-caen/Guide-Methodologique-V6-1.pdf

ADEME (Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie) & MEEDDM (Ministère de l'Écologie, de l'Énergie, du Développement Durable et de la Mer) . 2010. *Panorama des voies de valorisation du CO_2*. France.

Ali, M. B., Saidur, R., & Hossain, M. S. 2011. A review on emission analysis in cement industries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 15(5) 2252-2261.

Badie, J. M., Bonet, C., Faure, M., Flamant, G., Foro, R., & Hernandez, D. 1980. 52 Decarbonation of calcite and phosphate rock in solar chemical reactors. *Chemical Engineering Science*. *35*(1-2) 413-420.

Benhelal, E., Zahedi, G., Shamsaei, E., & Bahadori, A. 2013. Global strategies and potentials to curb CO_2 emissions in cement industry. *Journal of cleaner production*. 51 142-161.

Bosoaga, A., Masek, O., & Oakey, J. E. 2009. CO_2 capture technologies for cement industry. *Energy Procedia*. 1(1) 133-140.

Detournay, M. 2011. *Vapogazéification de la biomasse en Lit Fluidisé Circulant: Élaboration des outils théoriques et expérimentaux*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse

Diego, M. E., Arias, B., & Abanades, J. C. 2016. Analysis of a double calcium loop process configuration for CO_2 capture in cement plants. *Journal of Cleaner Production*. 117 110-121.

Elkjaer, H. P. 1977. Mise en route d'un nouveau four avec précalcinateur chez Aso Tagawa au Japon. *Ciments Bétons, Plâtres, Chaux*. (6/77) 709.

Flamant, G., & Balat-Pichelin, M. 2009. Elaboration and testing of materials using concentrated solar energy. *Solar Energy Conversion And Photoenergy System-Volume I*. 8 306.

Flamant, G., Hernandez, D., Bonet, C., & Traverse, J. P. 1980. Experimental aspects of the thermochemical conversion of solar energy; Decarbonation of $CaCO_3$. *Solar Energy*. 24(4) 385-395.

Gielen, D., & Taylor, P. 2009. Indicators for industrial energy efficiency in India. *Energy*. 34(8) 962-969.

Gimenez, M. & Hemati, M. 2016. United States patents n° 9321683.

Grasa, G. S., & Abanades, J. C. 2007. Narrow fluidized beds arranged to exchange heat between a combustion chamber and a CO_2 sorbent regenerator. *Chemical engineering science*. 62(1) 619-626.

IEA GHG (International Energy Agency Greenhouse Gas R&D Program). 2008. *CO_2 capture in the cement industry*. Tiré de Technical study n° 2008/3.

IEA (International Energy Agency) & WBCSD (World Business Council for sustainable development) 2009. *Cement Technology Roadmap*. Tiré de https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/Cement.pdf

Laffaire D. 2003. *Valorisation dans la filière ciment*. Tiré de Journée technique de la SIM (La Société de l'Industrie Minérale) du 26/11/2003, France.

Li, L., Zhao, N., Wei, W., & Sun, Y. 2013. A review of research progress on CO_2 capture, storage, and utilization in Chinese Academy of Sciences. *Fuel*. 108 112-130.

Lopez, I. P., Benoit, H., Gauthier, D., Sans, J. L., Guillot, E., Mazza, G., & Flamant, G. 2016. On-sun operation of a 150kW th pilot solar receiver using dense particle suspension as heat transfer fluid. *Solar Energy*. 137 463-476.

Napp, T. A., Gambhir, A., Hills, T. P., Florin, N., & Fennell, P. S. 2014. A review of the technologies, economics and policy instruments for decarbonising energy-intensive manufacturing industries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 30 616-640.

Pécate, S. 2017. *Gazéification de la biomasse en lit fluidisé dense et circulant entre 750 et 850 °C: Étude hydrodynamique et réactive*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse

Reitz, M., Junk, M., Ströhle, J., & Epple, B. 2014. Design and erection of a 300 kW_{th} indirectly heated carbonate looping test facility. *Energy Procedia*. 63 2170-2177.

Rodríguez, N., Alonso, M., Abanades, J. C., Grasa, G., & Murillo, R. 2009. Analysis of a process to capture the CO_2 resulting from the pre-calcination of the limestone feed to a cement plant. *Energy Procedia*. 1(1) 141-148.

RTE (Réseau de Transport de l'Electricité). 2014. *Bilan électrique 2014*. Tiré de http://www.rte-france.com/sites/default/files/bilan_electrique_2014.pdf

Schneider, M., Romer, M., Tschudin, M., & Bolio, H. 2011. Sustainable cement production—present and future. *Cement and Concrete Research*. 41(7) 642-650.

SFIC (Syndicat Français de l'industrie cimentière). 2017. *Infociments 2017 – L'essentiel*. Tiré de http://www.infociments.fr/publications/industrie-cimentiere/statistiques/st-g08-2017.

Sorrentino, F., & Castanet, R. 1992. Application of thermal analysis to the cement industry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 38(9) 2137-2146.

Sovacool, B. K. 2008. Valuing the greenhouse gas emissions from nuclear power: A critical survey. *Energy Policy*. 36(8) 2950-2963.

Chapter 2 –

Kinetic study of $CaCO_3$ decarbonation by thermogravimetric analysis: effect of the temperature and the CO_2 partial pressure

Étude cinétique de la réaction de décarbonatation du $CaCO_3$ en thermobalance : influence de la température et de la pression partielle de CO_2

Part 1: State of the art / Synthèse bibliographique

Part 2: Experimental study and modelling of the decarbonation kinetics in CO_2-rich atmospheres / Étude expérimentale et modélisation de la cinétique de décarbonatation en atmosphères riches en CO_2

Part 3: Prospective study for the kinetic model generalization: influence of the nucleation-growth mechanisms / Étude prospective sur la généralisation du modèle cinétique : effets des mécanismes de germination-croissance

Table of contents

Résumé du chapitre 23

Part 1: State of the art 24

Part 2: Experimental study and modelling of the decarbonation kinetics in CO_2-rich atmospheres 48

Part 3: Prospective study for the kinetic model generalization: influence of the nucleation-growth mechanisms 73

Nomenclature 84

References 86

Résumé du chapitre

Le nouveau calcinateur doit permettre d'effectuer la réaction de décarbonatation du cru. Celle-ci doit être suffisamment rapide pour que l'unité ait des dimensions raisonnables. Il faut donc étudier l'influence des conditions opératoires, comme la température et la pression partielle de CO_2, sur la cinétique de réaction et modéliser cette cinétique dans le but d'obtenir un outil de dimensionnement. Ici, la cinétique de décarbonatation est étudiée en thermobalance (par ATG), sur des échantillons de quelques milligrammes de poudre calcinée à température contrôlée et en atmosphère balayée par du gaz de composition connue. Le cru de cimenterie, c'est-à-dire la matière première solide utilisée pour produire le clinker, est très majoritairement composée de $CaCO_3$, présent à 80 % en masse. Ainsi, l'étude cinétique présentée ici utilise du $CaCO_3$ pur. La décarbonatation est alors étudiée de manière découplée des potentielles interactions entre le $CaCO_3$ et les autres composants du cru.

Ce chapitre est divisé en 3 parties :

- la première est un état de l'art qui traite des aspects d'équilibre thermodynamique du système $CaCO_3/CaO/CO_2$, en particulier du choix de la loi d'équilibre, et de cinétique de la décarbonatation, notamment l'influence des conditions opératoires et des propriétés du solide, ainsi que les modèles utilisés. Il ressort que les effets des conditions opératoires sur la vitesse de conversion du solide sont bien identifiés. Cependant, la modélisation de ces phénomènes sur une large gamme de conditions opératoires pose problème puisque les hypothèses faites pour aboutir à un outil pratique rendent souvent inutilisables les expressions tirées d'essais réalisés dans des conditions spécifiques.
- La deuxième partie présente les résultats expérimentaux de la calcination d'échantillons de poudre de $CaCO_3$ pur en thermobalance sous atmosphères riches en CO_2. Les essais ont été réalisés en conditions isotherme et non-isotherme. Il en ressort l'influence de la température et de la pression partielle de CO_2 sur la cinétique de décarbonatation, dont les tendances sont en accord avec la littérature. L'analyse des résultats a permis de présenter une loi cinétique capable de représenter tous les résultats des essais effectués dans cette étude. La démarche qui a permis d'aboutir au modèle a également dévoilé l'influence essentielle de la pression partielle de CO_2, même pour de faibles valeurs, sur la cinétique.
- La troisième et dernière partie présente une généralisation empirique du modèle de la partie 2 pour répondre à la problématique de l'utilisation d'un modèle hors des conditions opératoires fixées lors de son établissement. Ce dernier point est lié aux hypothèses simplificatrices faites habituellement lors de l'étape de modélisation et qui rendent les modèles plus facilement utilisables mais empêchent d'obtenir une loi générale. Une méthode qui consiste en des décrochements de température est utilisée pour mettre en lumière des mécanismes de type germination-croissance qui pilotent la cinétique de réaction et le modèle de Mampel généralisé est présenté, en se basant sur des travaux de la littérature, comme potentiel candidat pour l'obtention d'un modèle général.

Part 1: State of the art / Synthèse bibliographique

Résumé 25
Introduction 26
1. Thermodynamic equilibrium 27
2. Key parameters influencing the decarbonation kinetics 31
2.1. Effect of the initial $CaCO_3$ properties 32
2.2. Effect of the particle size and the sample weight 32
2.3. Effect of the heating rate 33
2.4. Effect of the temperature and the CO_2 partial pressure 33
3. $CaCO_3$ decarbonation kinetics modelling approaches 33
3.1. Category 1: usual approach 35
3.1.1. Kinetic parameters identification: the f(α) function from the master plot method 35
3.1.1.1. The f(α) function 35
3.1.1.2. The master plot method 36
3.1.2. The apparent activation energy E_{app}: the Friedman method 37
3.1.3. Results of the literature 38
3.1.4. The h(P_{CO2}, $P_{CO2,eq}$) function 40
3.2. Category 2: multi-steps models 41
3.3. Category 3: nucleation/growth models 42
3.3.1. The f(α)-test 43
3.3.2. Nucleation/growth mechanisms 44
3.3.2.1. Decarbonation elementary steps 44
3.3.2.2. Another modelling approach 44
3.3.2.3. Comparison with some results of the literature 45
3.3.3. The generalized Mampel model 45
Conclusion 47

Résumé

Cette première partie est une synthèse bibliographique concernant le traitement thermique du carbonate de calcium pur ($CaCO_3$) dans des atmosphères gazeuses diverses. Ce traitement thermique provoque la réaction de décarbonatation, réversible et fortement endothermique. Sur le plan thermodynamique et pour une pression partielle de CO_2 donnée, elle ne peut être réalisée qu'au-delà d'une température limite qui est la température d'équilibre thermodynamique, T_{eq}. Cette dernière dépend de la pression partielle de CO_2. Sur le plan cinétique, cette réaction met en jeu plusieurs phénomènes qui rendent difficile l'élaboration d'une loi cinétique générale. C'est pour cette raison qu'on trouve dans la littérature un nombre important de travaux portant sur la cinétique de cette réaction, simple qu'en apparences.

Cette synthèse bibliographique est divisée en trois parties :

- La première porte sur la présentation des différentes lois d'équilibre thermodynamique disponibles dans la littérature. Le choix de cette loi a une influence sur la modélisation puisque la cinétique de décarbonatation s'exprime en partie en fonction de la pression partielle de CO_2 à l'équilibre, $P_{CO2,eq}$.
- La deuxième partie est consacrée à l'étude de l'influence de la température, de la vitesse de chauffe, de la pression partielle de CO_2 et des propriétés physico-chimiques et texturales du réactif solide (la pureté, la taille, la porosité ou la surface spécifique) sur la cinétique de décarbonatation.
- La troisième partie est dédiée à la présentation des modèles cinétiques. Ils sont divisés en trois catégories :
    - les modèles classiques, amplement représentés dans la littérature. Dans ce paragraphe sont présentés le principe de cette modélisation et des méthodes permettant l'identification des paramètres cinétiques, c'est-à-dire l'énergie d'activation apparente, le facteur pré-exponentiel et la fonction décrivant l'évolution de la surface réactive (E_{app}, k_0, $f(\alpha)$).
    - Les modèles à plusieurs étapes élémentaires. Ils considèrent en plus de la réaction chimique intrinsèque une étape d'adsorption/désorption dans le cas de la décarbonatation.
    - Les modèles de type germination/croissance en surface des particules.

Introduction

Equation (1) is a simple, global representation of the transformation that may occur to the system $CaCO_3/CaO/CO_2$. The direct way of this transformation is called decarbonation reaction and it represents the thermal decomposition of calcium carbonate.

$$CaCO_{3\,(s)} + 178\,kJ.mol^{-1} = CaO_{(s)} + CO_{2\,(g)} \quad (1)$$

This endothermic solid-gas reaction is a reference in the gas-solid reaction field and has been extensively studied for at least the past century because of its central participation in many domains (cement and ceramics making, agriculture, metallurgy, medicine …) and because of the existence of natural $CaCO_3$ which is present in the ground as limestone.

Equation (1) is the simplest representation of the decarbonation reaction as it suggests that only the "intrinsic chemical reaction" drives the conversion kinetics. Some authors, observing kinetic behaviours not compatible with this single step representation, reports that the reaction actually occurs with a two steps mechanism written as:

1. Chemical reaction

$$CaCO_{3\,(s)} + L \leftrightarrow CaO^{*}_{(s)} + L(CO_2)$$

2. Adsorption/desorption/structural transformation

$$CaO^{*}_{(s)} + L(CO_2) \leftrightarrow CaO_{(s)} + L + CO_{2\,(g)}$$

This more complex approach allows the contribution of adsorption/desorption phenomena in the $CaCO_3$ decomposition kinetics. More than two steps may also be envisaged and even more than one mechanism may be proposed. For example, the decomposition has sometimes been considered to occur according to both nucleation and growth mechanisms. Each of these mechanism kinetics may be influenced by multiple steps. It appears that this level of complexity is sometimes necessary to explain the decarbonation kinetic behaviour in a large panel of operating conditions. This work is not a fundamental study that is why this complexity was integrated with the sole purpose of explaining and modelling the observed phenomena in the experimental section of this document. The experiments were dedicated to the development of a tool capable of sizing the new process calciner unit.

At first, equation (1) is considered in the following but this approach is not able to represent the data at high temperatures and high CO_2 partial pressures, which are the operating conditions of the new calciner.

Equation (1) is reversible, which means that under appropriate conditions, both the direct and the reverse paths, respectively decarbonation and carbonation, may occur. This fact introduces the notion of thermodynamic equilibrium which is important in the following because:

- it explains from a global point of view why the decarbonation kinetics is slowed down by increasing the partial pressure of CO_2.
- The expression describing the equilibrium partial pressure of CO_2 is influent in any kinetic law that intends to consider the effect of the reverse way of equation (1), which means that except

in advanced vacuum or in other operating conditions very far from thermodynamic equilibrium, this expression has a major impact on the kinetic rate and cannot be neglected.

However, the literature does not conclude clearly on the matter of the choice of the expression used to be integrated in kinetic rates among the many thermodynamic laws presented by various authors. That is why a first part about the thermodynamic equilibrium intends to clarify the matter or at least, to highlight the lack of clear conclusions.

1. Thermodynamic equilibrium

For a given temperature, there is a CO_2 partial pressure at the solid reactive interfaces at which the direct and the reverse way of the reaction occur at the same kinetic rate. In these conditions, the system composed by $CaCO_3$, CaO and CO_2 is at thermodynamic equilibrium. The CO_2 partial pressure at thermodynamic equilibrium, written $P_{CO2,eq}$, depends only on temperature. The curve $P_{CO2,eq} = f(T)$ separates the ”operating conditions plan” composed by P_{CO2} and T, into two domains. The one above the equilibrium curve regroups the operating conditions that favour thermodynamically the reverse reaction, the carbonation. On the contrary, the direct way of equation (1), the decarbonation, is favoured for conditions under the $P_{CO2,eq} = f(T)$ curve. This is the case for the M dot on Figure 2.1.1.

The reversible aspect of equation (1) and $P_{CO2,eq}$ have very practical applications. At the laboratory scale, for example, it is used to inhibit the decarbonation during the heating phase of $CaCO_3$ samples by imposing a high value of P_{CO2} until the desired temperature is reached. Then, the inlet gas is switch and another gas replaces the CO_2 in the device used for the study (Stanmore and Gilot (2005)). A lower value of P_{CO2} in the new gas allows the decarbonation starting (Figure 2.1.1).

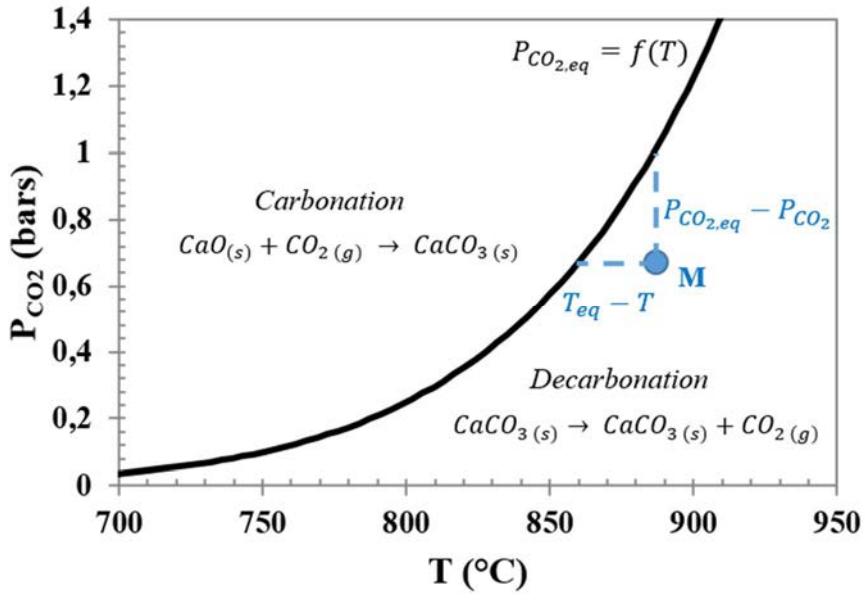


Figure 2.1.1 : Thermodynamic equilibrium law obtained with HSC Chemistry 5.1 (“LGC” in Table 2.1)

An industrial application of the reversibility of equation (1) concerns carbon and capture processes (Dean et al. (2011), Li et al. (2013), Napp et al. (2014)). Technologies involving equation (1) were presented in the general introduction chapter. It is the case for the new process (Gimenez and Hemati (2016)) which is the focus of this work or the Ca-looping technologies (Stanmore and Gilot (2005), Valverde (2015), Martínez et al. (2016)) for instance.

The thermodynamic equilibrium law that gives the expression of $P_{CO2,eq}$ has an impact on the decarbonation kinetic rate modelling because $P_{CO2,eq}$ appears in all the model taking into account the reverse way of equation (1). It may also influence the operating temperature choice for experiments. Indeed, it is reported in Valverde (2015) that keeping the $P_{CO2}/P_{CO2,eq}$ ratio constant allows comparing experiments with very different operating temperatures. Considering this, for a given P_{CO2}, the temperature is set from the chosen expression for $P_{CO2,eq}$. Table 2.1 gathers thermodynamic equilibrium laws found in the literature and one obtained in this work, thanks to simulation with the software HSC chemistry 5.1, for the system $CaCO_3/CaO/CO_2$. The Figure 2.1.2 reports the corresponding curves, drawn for the range 850 °C < T < 930 °C. Table 2.2 compares the values of the equilibrium temperature given by the authors as the result of their experiments and the ones calculated from their associated thermodynamic equilibrium laws for P_{CO2}=1 bar. In this table, T_k is expressed in °K and R is the perfect gas constant (R = 8.314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$).

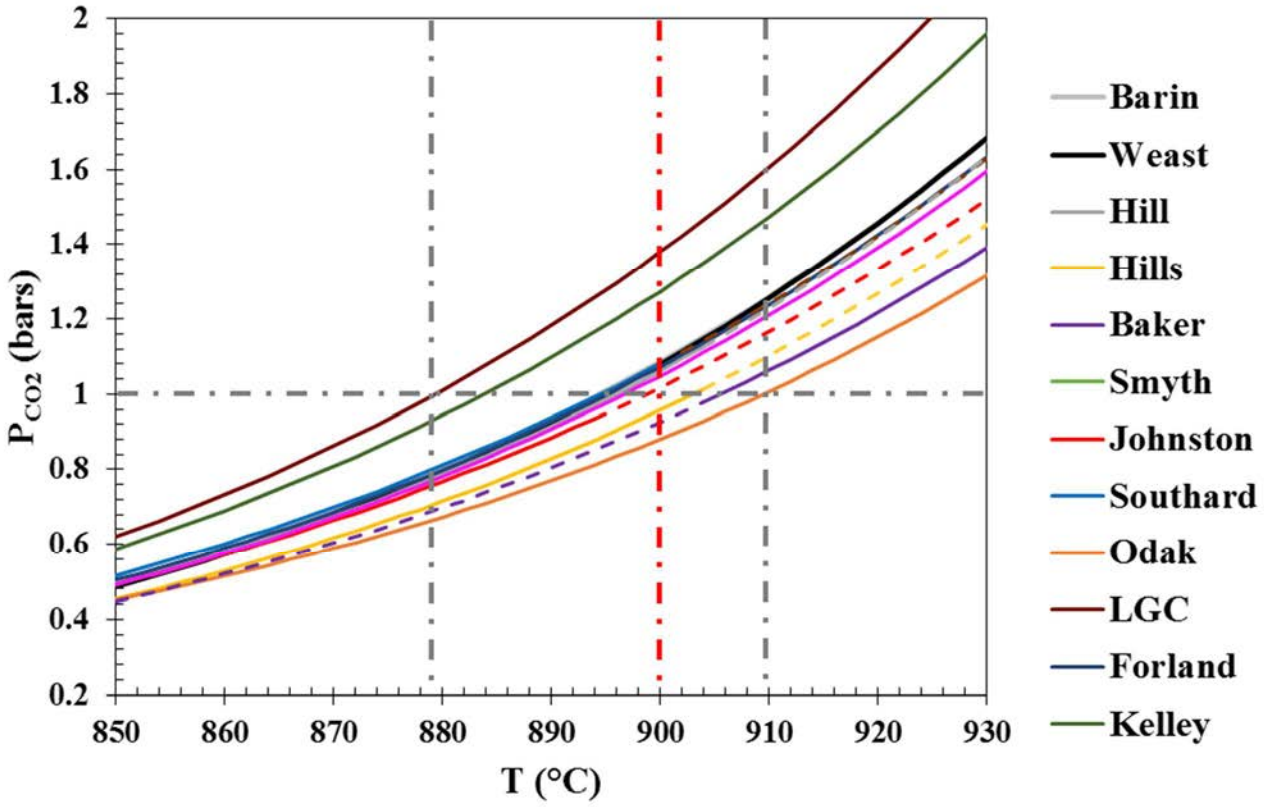


Figure 2.1.2 : The temperature evolution of the equilibrium laws presented in Table 2.1 (continuous lines = experimental data or data from thermodynamic banks; discontinuous lines = extrapolation)

Original reference	***Cited more recently in***	***Thermodynamic equilibrium law ($P_{CO2,eq} = bars$)***
Barin and Platzki (1989)	García-Labiano et al. (2002)	$4.137.10^7\, e^{\left(\frac{-170221}{R T_k}\right)}$
Weast (1975)	Silcox et al. (1989)	$1.013 e^{\left(17.74 - 1.08.10^{-3} T_k + 0.332 \ln(T_k) - \frac{22020}{T_k}\right)}$
Hill and Winter (1956)	Murthy et al. (1994)	$3.322.10^7\, e^{\left(\frac{-168317}{R T_k}\right)}$
Kelley and Anderson (1935)	Hill and Winter (1956)	$e^{\left(\frac{-21391.02}{T_k} + 0.332 \ln(T_k) + \frac{1031.56}{T_k^2} - 1.0845.10^{-3} T_k + 17.4029\right)}$
Forland (1955)	Hill and Winter (1956)	$e^{\left(\frac{-22284.42}{T_k} - 1.389 \ln(T_k) + \frac{65439.47}{T_k^2} - 5.0335.10^{-4} T_k + 29.4270\right)}$
Hills (1967), Baker (1962)	Hu and Scaroni (1996)	$1.850.10^7\, e^{\left(\frac{-163620}{R T_k}\right)}$
Baker (1962)	Dennis and Hayhurst (1987)	$1.120.10^7\, e^{\left(\frac{-159046}{R T_k}\right)}$
Smyth and Adams (1923)	Hu et al. (2006)	$1.316.10^{-3}\, e^{\left(\frac{-26145.85}{T_k} 5.388 \ln(T_k) + 67.049\right)}$
Johnston (1910)	Escardino et al. (2013)	$1.316.10^{-3}\, e^{\left(\frac{-21506.14}{T_k} + 1.1 \ln(T_k) - 2.7631.10^{-3} T_k + 20.452\right)}$
Southard and Royster (1936)	Escardino et al. (2013)	$1.316.10^{-2}\, e^{\left(\frac{-21045.63}{T_k} + 0.382 \ln(T_k) - 1.5318.10^{-3} T_k + 21.453\right)}$
Odak and Kosor (2012)		$10^{-5}\, e^{\left(\frac{-295.081}{T_k} - 5.328.10^{-1} \ln(T_k) + 1.059.10^{-4} T_k + \frac{1.852.10^4}{T_k^2} - y\right)}$ $y = -1.0107 - 1.7880.10^{-3} T_k ln(T_k) + 3.5519.10^{-7} {T_k}^2 + 62.1576 \frac{1}{T_k}$
LGC equilibrium law		$8.541.10^7\, e^{\left(\frac{-174970}{R T_k}\right)}$

Table 2.1: Equilibrium laws from the literature plus one obtained in this work by simulation only, referred as "LGC" (R = 8.314 J.mol^{-1}.K^{-1}, T in °K)

Reference	Barin and Platzki (1989)	Weast (1975)	Hill and Winter (1956)	Kelley and Anderson (1935)	Forland (1955)	Hills (1967)	Baker (1962)	Smyth and Adams (1923)	Johnston (1910)	Southard and Royster (1936)	Odak and Kosor (2012)	LGC
T law (°C)	894	896	896	884	895	903	905	896	899	895	905	879
T data (°C)	-	-	896	-	-	-	902	897	898	894	-	-
Data range (°C)	-	-	[449-904]	-	-	-	[902-1242]	[842-937]	[587-894]	[775-900]	-	-

Table 2.2: Comparison between the equilibrium temperature at P_{CO2} = 1 bar from experiments led by the authors (T data) and the value obtained by their models (T law)

Two types of equilibrium laws are identified in Table 2.1:

- the laws that are obtained from thermodynamic equilibrium simulations using data from various banks, like the ones referenced as Hills (1967), Weast (1975), Barin and Platzki (1989) and "LGC". The range of equilibrium temperatures for P_{CO2} = 1 bar is 879 °C < T_{eq} < 903 °C (Table 2.2).
- The laws obtained from experiments carried by the authors of the paper. The range of equilibrium temperatures for P_{CO2} = 1 bar is 882 °C < T_{eq} < 905 °C which is very close to the previous range. The value 882 °C is reported by Andrussow (1925) and Tamaru et al. (1931) who did not presented laws of the type P_{CO2eq} = f(T), to the author's knowledge. That is why this value does not appear in Table 2.2.

Smyth and Adams (1923) and Johnston (1910) measured experimentally the equilibrium partial pressure of CO_2 but for different operating conditions. Johnston (1910) worked from 587 °C to 894 °C. Smyth and Adams (1923) used Johnston's data for temperatures up to 771 °C and their own between 842 °C and 937 °C to establish their equilibrium law. This latter is determined by fitting the data with a Clapeyron equation. Southard and Royster (1936) found T_{eq} = 894 °C at P_{CO2} = 1 bar by interpolating their experimental results led between 775 °C and 900 °C. They reported also the experimental values of Andrussow (1925) and Tamaru et al. (1931) who both, separately, found T_{eq} = 882 °C at 1 bar CO_2. The temperature differences between this last value and the one obtained by Smyth and Adams (1923) and Johnston (1910) are attributed to temperatures measurement error. Hill and Winter (1956) measured the dissociation CO_2 partial pressure from 449 °C to 904 °C. Moreover, the same authors reviewed the equilibrium laws of Kelley and Anderson (1935), who gathered existing thermodynamic data to obtain their correlation, and Forland (1955). Odak and Kosor (2012) presented a method to determine indirectly an equilibrium partial pressure from Hess's law and experimentes in a calorimeter that measured temperature variations of reactions involving $CaCO_3$, CaO or CO_2. These measures allow calculating enthalpies of these reactions. A non-negligible difference is found between the reported value of T_{eq} = 881 °C at P_{CO2} = 1 bar and the one calculated with the equilibrium law using Odak and Kosor (2012) expression, T_{eq} = 905 °C, as reported in Table 2.1. Baker (1962) made measurements from 1 atm P_{CO2} to 39.5 atm. The law from Barin and Platzki (1989) seems to be used the most in recent papers like Valverde (2015), García-Labiano et al. (2002), Escardino et al. (2013). On the other hand, the most recent study reported here, that actually measures the equilibrium temperature at P_{CO2} = 1 bar, is the one of Odak and Kosor (2012) that resulted in a smaller value. The authors conclude that the method is a "quick" method "which is inexpensive and suitable for small industrial laboratories".

The maximum range for T_{eq} is then considered to be 879 °C < T_{eq} < 905 °C for P_{CO2} = 1 bar. This means that a combination of differences in initial solid properties, control of operating conditions and approximations linked to data fitting and numerical treatment led to a 26 °C wide temperature domain

for T_{eq}. As mentioned earlier, the choice of the thermodynamic equilibrium law is important because a small variation of the $P_{CO2,eq}$ value between two temperatures may induce major changes on the kinetic rate. However, there is no study of the effect of the choice of the $P_{CO2,eq}$ expression on the kinetic rate, to the author's knowledge.

Eventually, in order to make a reasonable choice for the following parts of the chapter, 2 points are highlighted:

- an in situ XRD analysis, which is presented in Part 2, shows that at 900 °C, the pure $CaCO_3$ used there has already decomposed at this temperature. Then, equilibrium laws that result in temperatures that exceed 900 °C (Baker (1962) and Hills (1967)) may be discriminated since decarbonation occurred before these values. The remaining laws generate a possible range for T_{eq} whose amplitude is now 20 °C.
- Escardino et al. (2013) reported that he observed decarbonation around 1150 K (877 °C) at P_{CO2} = 100.7 kPa for non-isothermal run at 10°C.min^{-1} with DTA-TG for calcite samples. This result is 20 K below the value of the very law he chose to represents thermodynamic equilibrium in his model. The author suggested that the difference is induced by the influence of CO_2 adsorption at the freshly formed CaO. Moreover, Andrussow (1925) and Tamaru et al. (1931) found T_{eq} = 882 °C and Odak and Kosor (2012) reported T_{eq} = 881 °C at 1 bar CO_2, as mentioned in the previous paragraphs.

The only equilibrium law leading to temperature values that low is the one referred to as "LGC" in Table 2.1. For this reason, this is the law used in all the following experimental and modelling parts of this chapter.

2. Key parameters influencing the decarbonation kinetics

At a single reactive particle scale, and for the thermal decomposition of $CaCO_3$, the phenomena through which this gas-solid reaction occurs may be, in a first attempt, described in 3 major steps:

- the first one is a modification of the initial solid organisation. This may occur upon heating either by the destruction of the initial structure, for example by chemical reaction (García-Labiano et al. (2002)) or phase change (L'vov et al. (2002), L'vov (2002)), or its reorganization. This latter case is called topotactic transformations (Figlarz et al. (1990)).
- The initial structure modification generates adsorbed CO_2 that needs to be desorbed as a gaseous component in a second step (Hyatt et al. (1958), Valverde (2015)).
- The desorbed gaseous product needs to be transferred toward the external surface of the particle then to the surrounding atmosphere (Silcox et al. (1989), García-Labiano et al. (2002)).

These phenomena are influenced by the properties of the initial $CaCO_3$, like its porosity, specific surface area, grain size distribution or impurities and by the operating conditions into which the reaction (equation (1)) is conducted, in particular the heating rate, the temperature and the CO_2 partial pressure. Many studies reported the observed influence of these parameters on the kinetics of the thermal decomposition of $CaCO_3$. The impacts of the initial solid properties and the operating conditions on decarbonation reaction are usually evaluated through two angles:

- the first one is the properties of the resulting CaO. It intends to optimize the CaO capacity to capture CO_2 (or historically SO_2 for sulphation reaction) which means its reactivity,

- the second is the apparent kinetic rate of this reaction. It intends to predict the time needed to convert completely $CaCO_3$ into CaO in particular operating conditions. It also brings information on the mechanisms leading the $CaCO_3$ transformation.

This document is mainly focused on the second aspect. Indeed, the integrated CO_2 capture technology studied here does not rely on the CO_2 capture ability of the reverse way of equation (1), as described in the introduction. In order to measure the decarbonation kinetic rate, it exists two kinds of methods. The ones that focus on the evolution of the solid phases and the ones that follow the gas flux emitted. The latter uses CO_2 detectors devices like infra-red detectors whereas the former relies on X-Ray Diffraction (XRD) (Valverde et al. (2015)) or more frequently on Thermo-Gravimetric Analysis (TGA). The results gathered from the literature come from experiments that were mostly led for temperatures between 600 °C and 1000 °C, with both non-isothermal and isothermal temperature programs, and in various gaseous environment like in vacuum, in inert atmosphere like nitrogen or argon or in CO_2 bearing atmospheres.

2.1. Effect of the initial $CaCO_3$ properties

The purity of the initial solid plays a non-negligible role on the decarbonation kinetic rate. Huang and Daugherty (1987) and Huang and Daugherty (1988) reported that mixing V_2O_5 or fly ash to $CaCO_3$ inhibits the thermal decomposition whereas Li_2CO_3 increases the kinetic rate. Adding Al_2O_3 and CaO resulted in no modification of the decarbonation. Bouineau et al. (1998) found that impure limestones containing Fe_2O_3, $MgCO_3$, MnO, SiO_2 or Al_2O_3 in proportion of 35 ppm to 5 % present great differences between their respective kinetic rates. Salvador et al. (1989) reported the effect of the solid structure and/or impurities on the kinetic rate by calcining very pure calcite and aragonite containing less than 3 % impurities. The latter reacted faster. Valverde et al. (2014) shew in a study dedicated to multiple cycles of decarbonation/carbonation that a low crystallinity of the initial solid reduces the temperature at which decarbonation occurs, especially under pure CO_2 atmosphere. A low crystallinity means a high density of structural defects in the solid. García-Labiano et al. (2002) reports that the porosity of $CaCO_3$ influences the kinetic rate. The pores may limit the CO_2 transport to the external surface by Knudsen and molecular diffusion, but they also influence the initial total surface of a $CaCO_3$ particle. This latter is a key parameter for the kinetic study and depends greatly on the internal surface of porous particles or the external surface of non-porous particles.

2.2. Effect of the particle size and the sample weight

Many authors reported that reducing the size of the particles increased the kinetic rate of decarbonation (Fischer(2) (1955), Borgwardt (1985), Dennis and Hayhurst (1987), Lee et al. (1993), Khinast et al. (1996), García-Labiano et al. (2002), Milne et al. (1990), Escardino et al. (2013)). The explanation relies on the fact that the decomposition rate is “directly proportional to the total area of active contact between reactant and product” (Galwey and Brown (2002)). The conversion of $CaCO_3$ to CaO occurs through the growth of $CaCO_3$/CaO interfaces initiated as CaO nuclei that appear on the particles surface. These processes have been observed for almost every gas-solid reactions (as reported by Brown et al. (1980), Galwey et al. (1999), Galwey and Brown (2002) and Pijolat et al. (2011)), contrary to homogeneous reactions that occur in the whole available reactant volume. Then, increasing the total surface by reducing the size of the particles is equivalent to increasing the possible areas for the nuclei to appear then the total area of active contact between reactant and product. Fischer(2) (1955) mentioned also that the structure stability decreases at the surface of particles as they are smaller. Mass

or heat transfers limitations are also less probable to occur with small particles. Indeed, diminishing the particles size enhances these transfer rates inside the particles (Darroudi and Searcy (1981), Silcox et al. (1989)). Borgwardt (1985) set the limit of 800 µm at 740 °C under which there is no limitation of this kind. Escardino et al. (2008) found that from a threshold of 300 µm at 850 °C in air atmosphere, diminishing $CaCO_3$ aggregate size does not affect the kinetic rate anymore.

A kinetic study may be led with a powder sample or a single particle. In the former case, the sample weight, or more precisely the height of the sample in its holder, may influence the kinetic rate. It may indeed increase thermal diffusion resistance, increase the self-cooling effect and the partial pressure of CO_2 in the vicinity of the sample. Gallagher and Johnson (1973) reported the tendency of a compacted powder to kinetically behave like a single bigger particle of the shape of the crucible, which confirms that increasing the sample weight may have the same negative effect on the decarbonation kinetics than increasing the particles size. Gallagher and Johnson (1976) tested the effect of sample weight in pure CO_2 atmosphere in order to make CO_2 gradients questions irrelevant. These experiments shew that thermal diffusion resistance and self-cooling were potentially limiting for high weight values. Vyazovkin et al. (2014) mentioned that mass sample may have a significant impact on the kinetics when "the gaseous product reacts with the solid product" which is the case for a reversible reaction such as $CaCO_3$ decomposition.

2.3. Effect of the heating rate

Decarbonation reaction has been extensively studied in non-isothermal conditions, usually in TGA devices with a constant heating rate. Increasing this parameter moves the beginning of the reaction toward high temperatures (Gallagher and Johnson (1973), Salvador et al. (1989), Criado et al. (1995), Dollimore et al. (1996), Georgieva et al. (2013), Kumar et al. (2016)). Fischer(1) (1955) mentioned that the higher the heating rate, the higher the temperature at which the reaction occurs and then the faster is the decomposition. The temperature at which the reaction is completed also increases with the heating rate. It influences a priori every temperature dependent phenomena capable of driving the kinetic rate.

2.4. Effect of the temperature and the CO_2 partial pressure

There is a consensus on the effect of the temperature at the reactive interface, all other parameters being equal (Stanmore and Gilot (2005)). Indeed, increasing the temperature increases the kinetic rate because equation (1) is globally endothermic. The community reports also that increasing partial pressure of CO_2 at constant temperature decreases the kinetic rate because of the increasing impact of the reverse reaction (Hyatt et al. (1958), Lee et al. (1993), Khinast et al. (1996), Escardino et al. (2013), Valverde (2015)). Moreover, this reversibility implies that increasing P_{CO2} moves the beginning of the thermal decomposition to higher temperatures, a priori close to the ones predicted by the thermodynamic equilibrium of the system $CaCO_3/CaO/CO_2$ (Maciejewski and Reller (1987), Criado et al. (1995)).

3. $CaCO_3$ decarbonation kinetics modelling approaches

The literature highlights two behaviours about equation (1):

- the direct reaction, decarbonation, depends on the temperature.
- the reverse reaction, carbonation, is influenced by the temperature and the partial pressure of CO_2, P_{CO2}.

Both temperature and P_{CO2} are the ones at the reactive surface, whose initial value and evolution during the reaction impact the kinetic rate because equation (1) occurs in this area and not in the whole solid volume. The kinetic rate is represented by the term dα/dt. α is the conversion degree and is defined by equation (2). This parameter is used in gas-solid reaction because the concept of concentration does not fit the solid phases as it does for homogeneous phases (Dollimore et al. (1996)).

The conversion degree is calculated from the initial mass of the sample (M_0), its mass at a given time (M) when calcination is occurring and the final mass when decarbonation is completed (m_f). According to equation (2), the theoretical link between the initial and the final mass is: $M_0 - M_f = M_0 \frac{44}{100}$.

$$\alpha = \frac{M_0 - M}{M_0 - M_f} \quad (2)$$

Many models at a particle scale are presented in the literature. They are cast here into three categories, assuming that the decomposition reaction occurs via nucleation and growth processes. It means that the solid reactant conversion follows two processes:

- the apparition of CaO nuclei at the $CaCO_3$ surface,
- the growth of the CaO phase from the $CaCO_3$/CaO interface.

Nucleation and growth are described by mechanisms composed by elementary steps. The three categories are then distinguished according to the number of elementary steps in the growth mechanism (these steps may be the “chemical reaction” at a reactive interface, CO_2 adsorption/desorption, solid diffusion etc …) and the dependency, or not, of the reactive interface evolution of this same process to the operating conditions. These categories are presented below:

- the first is the usual kinetic approach. It consists in considering a single mechanism composed of a single reversible step to describe the growth process. The single step, that is the kinetic rate limiting step, may be here a solid diffusion phenomenon or the “intrinsic chemical reaction”, taking place at the $CaCO_3$/CaO interface. Moreover, the expression of the evolution of this interface is independent of the operating conditions for all the models in this category,
- the second category gathers model considering multi-steps mechanism to describe the growth process. The reaction kinetics is then the resulting term of multiple reversible phenomena, occurring at the $CaCO_3$/CaO interface. Typically, this category is filled with models taking the adsorption/desorption phenomena into account as well as the intrinsic chemical reaction. In this category, the description of the $CaCO_3$/CaO interface evolution is still independent of the operating conditions, which means that it depends only on the conversion degree,
- the last category always considers nucleation and growth processes to occur simultaneously. The description of the nucleation process is reduced to a term reflecting an average CaO nuclei apparition frequency on the initial $CaCO_3$ surface. The growth process is here limited to a single mechanism with a single elementary step. The evolution of the growth reactive interface (the $CaCO_3$/CaO interface) may here depend on the $CaCO_3$ physicochemical properties and the operating conditions.

By generalizing the category 3 models to multi-step description of the growth process, this category would actually include models of category 1 and 2. Indeed, these latters are particular cases of the generalized category 3 models. The classification presented before was however chosen for a practical reason. The category 3 models are indeed more complex than the two others and necessitate dedicated

numerical tools to be integered in a sizing code, for example. Moreover, the determination of their kinetic parameter(s) necessitates a great number of experiments. Then, this classification presents the $CaCO_3$ kinetics modelling from the simpler to the most complex approach in order to ease the choice of the most adapted tool from a practical point of view.

3.1. Category 1: usual approach

The kinetic rate of the decarbonation reaction is expressed as equation (3) and equation (4). Many authors (Silcox et al. (1989), Stanmore and Gilot (2005), Georgieva et al. (2013), Kumar et al. (2016)) assumed this kind of model that separate in three terms the contribution of the direct reaction, represented by an Arrhenius law (A_0 is the pre-exponential factor in s^{-1} and E_{app} the apparent activation energy in $J.mol^{-1}$), the reverse reaction through the $h(P_{CO2}, P_{CO2,eq})$ function and the reactive interface evolution with the $f(\alpha)$ function.

$$\frac{d\alpha}{dt} = r\left(T, P_{CO_2}\right) f(\alpha) \tag{3}$$

$$r\left(T, P_{CO_2}\right) = A_0 exp\left(\frac{-E_{app}}{R\,T}\right) h(P_{CO_2}, P_{CO_2,eq}) \tag{4}$$

This approach has probably been the most used to study and model the decarbonation kinetic rate. It suits well the modelling of the kinetics of single particle in conditions far enough from equilibrium. The accumulated knowledge and experiments based on the approach has led to practical methods that give information about the mechanisms driving the reaction kinetic rate and the influence of the operating parameters. Some of them are presented below.

3.1.1. Kinetic parameters identification: the f(α) function from the master plot method

3.1.1.1. The f(α) function

Table 2.3 reports the most common $f(\alpha)$ functions. They are the result of a geometrical description of the evolution of the reactive interface during decarbonation for the contracting geometry models, R2 for cylinders and R3 for spheres, known otherwise as shrinking core models. These models assume that the reactive interface is initially the external particle surface and that it progresses toward its center as a spherical front. Others like the uniform conversion model F1 or the solid-state diffusion models D1, D2, D3 allow the decarbonation to occur in the whole available solid volume containing $CaCO_3$. If it seems a priori in contradiction with the surface aspect of the decarbonation (the $CaCO_3$/CaO interface is a surface area), these models do make sense if a population of particles is considered and not only a single one. Pijolat and Soustelle (2008) explained the case of the F1 model in a powder sample as a limit case of nucleation/growth mechanism with instantaneous growth rate. The Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov models (or simply Avrami models) A2, A3, A4 and the Prout-Tompkins PT model are the resulting expressions of nucleation/growth mechanisms under particular assumptions detailed in Brown (1997), Khawam and Flanagan (2006), Fanfoni and Tomellini (1998). These assumptions lead to $f(\alpha)$ expressions which are independent of the operating parameter. For this reason they belong to this model category and not the third. The Šesták-Berggren model SB, presented here in its truncated form, is a mathematical tool that allows representing the models of Table 2.3 in a single function, for particular values of the (n,m) coefficients (Šesták and Berggren (1971)).

Model name	Symbol	f(α)
Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) (m=2)	**A2**	$2(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{2}}$
Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) (m=3)	**A3**	$3(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{3}}$
Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) (m=4)	**A4**	$4(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{3}{4}}$
Diffusion, parabola law	**D1**	$\frac{1}{2\alpha}$
Diffusion, Valensi equation	**D2**	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$
Diffusion, Jander equation	**D3**	$\frac{3}{2}(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}\left[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}\right]^{-1}$
Reaction order, uniform conversion	**F1**	$(1-\alpha)$
Boundary phase reaction: contracting cylinder	**R2**	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$
Boundary phase reaction: contracting sphere	**R3**	$3(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}$
Prout-Tompkins	**PT**	$\alpha(1-\alpha)$
Šesták-Berggren (truncated)	**SB**	$\alpha^m(1-\alpha)^n$

Table 2.3: Usual models of f(α) functions

Except for the solid-state diffusion models, no elementary step is assumed when a f(α) function is identified in a kinetic study, which means that the real physicochemical phenomena driving the kinetic rate do not need to be known to present a geometrical evolution of the reactive interface. Typically, for isothermal and isobaric operating conditions, $r\left(T, P_{CO_2}\right)$ is a constant. Thus, the kinetic rate evolves with α the same way that f(α) does (equation (3)). Analyzing the experimental curves dα/dt vs α brings then information about the reactive interface evolution, leading to the determination of the f(α) function from Table 2.3 that best describe the experimental data. This is the basis of the master plot identification methods.

3.1.1.2. The master plot method

The master plot method used in the experimental part relies on the y(α) function defined as equation (5). The idea is to compare the functions in Table 2.3 and the mean y(α) function obtained from experiments at different heating rates or temperatures (Kumar et al. (2016), Flynn (1997)). In order to be compared, the f(α) and y(α) functions are normalized using equation (6). Figure 2.2 presents the normalized $f(\alpha)_N$.

$$y(\alpha) = \frac{d\alpha}{dt}\, exp\left(\frac{E_{app}}{R\,T}\right) = A_0 f(\alpha) \tag{5}$$

$$y(\alpha)_N = \frac{y(\alpha) - y(\alpha)_{min}}{y(\alpha)_{max} - y(\alpha)_{min}} \tag{6}$$

The best matching function from Table 2.3 may be considered as the best description of the reactive interface evolution in the studied conditions. Another master plot method, based on another function called the z(α) function was presented in details in Vyazovkin et al. (2011). These methods highlight the mechanisms through which decarbonation occurs. For example, Figure 2.2 shows that only

nucleation/growth type models (A2, A3, A4 and PT) present a kinetic rate with both an accelerating and a deceleration phases.

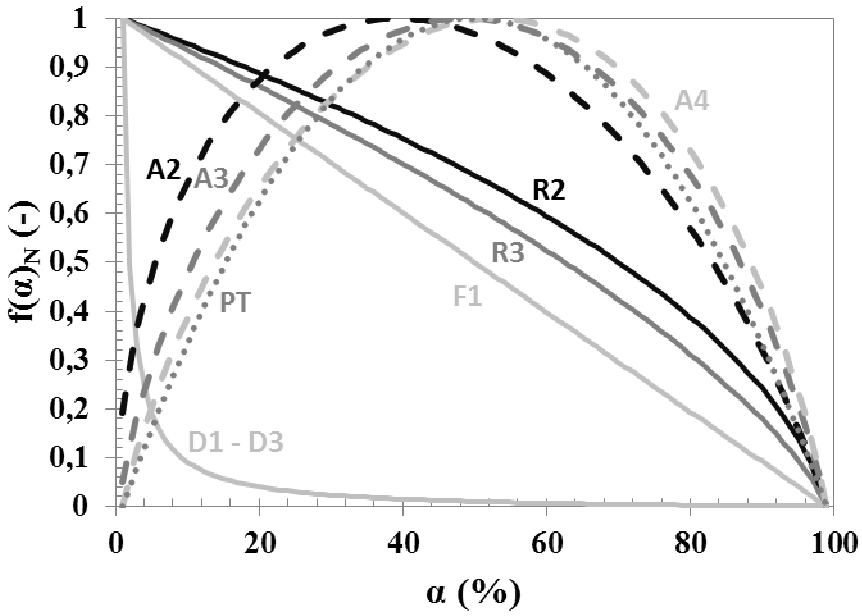


Figure 2.2: Normalized function of Table 2.3 vs the conversion degree α

For isothermal experiments assuming no influence of the reverse reaction, that is $h(P_{CO2}, P_{CO2,eq}) \approx 1$, the term "$\exp(E_{app}/RT)$" in equation (5) is a constant. Then, identifying $f(\alpha)$ does not necessitate the knowledge of the apparent activation energy E_{app}. For non-isothermal conditions this does not apply anymore and the previous determination of E_{app} is needed. Moreover, the study of E_{app} gives information on the complexity of the phenomena limiting the kinetic rate (Vyazovkin et al. (2011)). Isoconversional methods are advised by this latter to find E_{app}. The principle is for every conversion degree α to calculate E_{app} from experiments at different temperatures or heating rates. The simplest isoconversional method, called the Friedman method, is presented as an example.

3.1.2. The apparent activation energy E_{app}: the Friedman method

Equation (7) is obtained from the natural logarithm of equation (3) assuming $h(P_{CO2}, P_{CO2,eq}) \approx 1$, which means that the contribution of the reverse reaction is neglected. For non-isothermal or isothermal experiments, $d\alpha/dt$ is calculated for every conversion degree α. Then, because the term "$\ln(A_0\, f(\alpha))$" is a constant, $E_{app}(\alpha)$ is the slope of the curve $\ln(d\alpha/dt)_\alpha$ vs $(1/T)_\alpha$. Thus, there is a slope for every α and each line is composed of as many points as the number of tested heating rates or temperatures.

$$ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_\alpha = ln(A_0\, f(\alpha))_\alpha - \frac{E_{app}}{R\, T_\alpha} \qquad (7)$$

Vyazovkin et al. (2011) reported other derivative and integral isoconversional methods including his own that allows using complex temperature programs in the experiments. Khawam and Flanagan(1) (2005), Khawam and Flanagan(2) (2005) tested the stability of the different methods to both experimental variations and numerical treatments. The Friedman method is reported to be efficient but sensitive to data smoothing.

If the apparent activation energies are constant for every α, then a single elementary step is assumed to drives the kinetic rate and the case is simple, otherwise the reaction is more complex. The isoconversional methods are opposed to the historical model-fitting approach that may generate misinterpretations especially when based on a single experimental curve (which means for a single heating rate or a single temperature) (Vyazovkin et al. (2011), Vyazovkin et al. (2014)).

3.1.3. Results of the literature

Table 2.4 gathers some published results. These ones were chosen according to the proximity of the operating conditions or the apparent activation energy with the ones used or determined for the experiments in N_2 atmosphere reported in the Appendix A.

Reference	**Conditions**	**Process**	**Reactant properties**	**Intrinsic kinetic parameters (E_{app} in kJ.mol – A_0 in s^{-1})**	**Model type (f(α) function)**
Ingraham and Marier (1963)	T = [790-850] °C Under air flow at 50mL.min^{-1}-TGA device	454 mg samples, heated under pure CO_2	Reagent grade precipitated $CaCO_3$ – d_p < 56µm (64 % < 14µm)	E_{app} = 170 $A_0 = 7.10.10^5$	R3
Fischer(2) (1955)	T = [760-820] °C In a furnace	Samples heated from ambient to desired temperature -X-Ray spectrometer	Natural crushed calcite (98 % $CaCO_3$) – 850 µm < d_p < 2000 µm	E_{app} = 242 $A_0 = 2.29.10^{10}$ (for the smallest CaO crystallites studied)	-
García-Labiano et al. (2002)	T = [775-900] °C Under nitrogen flow 3.9 cm^3.s^{-1} in a TGA device	10 mg samples, heated under pure CO_2	Natural crushed calcite (97 % $CaCO_3$) – d_p = 400 µm - porosity 3 % - Specific surface 0.3 m^2.g^{-1}	E_{app} = 166 $A_0 = 2.01.10^8$	R3
Borgwardt (1985)	T = [600-1100] °C Under nitrogen flow 10-45 L.min^{-1} – In a differential flow reactor	7 - 50 mg samples, injected in heated reactor. Weight loss from outlet calcined solid	Natural crushed calcite (95 % $CaCO_3$) - d_p = 10 µm - porosity 8 % - Specific surface 0.2 m^2.g^{-1}	E_{app} = 205 $A_0 = 1.13.10^9$	F1
Georgieva et al. (2013)	B=[3-12] °C.min^{-1} Under nitrogen flow 25 cm^3.min^{-1} – in a TGA device	5 mg samples, heated from ambient to 1000°C	Reagent grade precipitated $CaCO_3$ -Crystallite average size 920 Å	E_{app} = 168 $A_0 = 9.48.10^5$	R3
Kumar et al. (2016)	B=[5-20] °C.min^{-1} Under nitrogen flow 40 mL.min^{-1} – in a TGA device	15 mg samples, heated from ambient to 1000 °C	Reagent grade precipitated $CaCO_3$ - d_p = 13µm	E_{app} = 168 $A_0 = 5.6.10^7$	SB (m = 0.07, n = 0.31, p = 0.25)
Halikia et al. (2001)	T=[637-750] °C Under nitrogen flow – in a TGA device	15 - 20 mg samples, heated from ambient to desired temperature	High purity grade (> 99.7 %) $CaCO_3$	E_{app} = 160 $A_0 = 1.32.10^7$	R2

Table 2.4: Some published results in the literature including the operating conditions, experimental process and properties of the solid reactant

More generally, Galwey (1994) reported that the range of apparent activation energies presented in the literature goes from 100 kJ.mol^{-1} to 230 kJ.mol^{-1}. The order of magnitude of this range is also reported by Mulokozi and Lugwisha (1992) who presented 147 kJ.mol^{-1} to 220 kJ.mol^{-1}.

3.1.4. The h(P_{CO2}, $P_{CO2,eq}$) function

For gaseous atmospheres containing CO_2, the contribution of the reverse reaction is not neglected anymore and h(P_{CO2}, $P_{CO2,eq}$) ≠ 1. The usual expression for this function is the function n° 2 of Table 2.5. If the coefficient b = 1, this expression is equivalent to considering that the reverse reaction is of first order concerning P_{CO2}. The f(α) function is identical for the direct and the reverse reaction then, the r function (equation (3)) is designated as the kinetic rate in this paragraph. The resulting function n° 2 is obtained by considering that at thermodynamic equilibrium, the kinetic rates of the direct ($r_{direct} = k_{direct}$) and reverse ($r_{reverse} = k_{reverse} P_{CO2,eq}$) way reactions of equation (1) are equals. k_{direct} and $k_{reverse}$ are the kinetic constants of the direct and reverse way reaction in s^{-1}, respectively. They are usually expressed as Arrhenius terms. Then, at thermodynamic equilibrium:

$$P_{CO_{2,eq}} = \frac{k_{direct}}{k_{reverse}} \tag{8}$$

The overall kinetic rate (r) is expressed as:

$$r = r_{direct} - r_{reverse} \tag{9}$$

Equations (8) and (9) lead to function n° 2 for b = 1. If b ≠ 1, the function becomes an empirical modification of the case b = 1. The n°1 function is an empirical expression tested by García-Labiano et al. (2002), Milne et al. (1990) and Khinast et al. (1996).

In these cases, the temperature influence in the h(P_{CO2}, $P_{CO2,eq}$) function is only present in the term $P_{CO2,eq}$. This is a consequence of the fact that the decarbonation reaction is assumed to be rate-limited by a single reversible step, written as equation (1).

N°	Reference	Expression
1	Milne et al. (1990), Khinast et al. (1996), García-Labiano et al. (2002)	$h\left(P_{CO_2}, \mathrm{P_{CO_{2,eq}}}\right) = \exp\left(-a\frac{P_{CO_2}}{P_{CO_2,eq}}\right)$
2	García-Labiano et al. (2002), Valverde (2015)	$h\left(P_{CO_2}, \mathrm{P_{CO_{2,eq}}}\right) = \left(1-\frac{P_{CO_2}}{P_{CO_2,eq}}\right)^b$

Table 2.5 : Usual models for the h function that account for the P_{CO2} effect on the decarbonation kinetic rate for category 1 model

3.2. Category 2: multi-steps models

Authors like Hyatt et al. (1958), García-Labiano et al. (2002), Valverde (2015) reported that some behaviours of the kinetic rate, typically for high values of P_{CO2}, impose the consideration of a two steps mechanism. Indeed, they present a model with a reversible chemical reaction step and an adsorption/desorption coupled with a solid structure transformation step. In Valverde (2015), the reaction was written:

1. Chemical reaction

$$CaCO_{3\,(s)} + L \leftrightarrow CaO^{*}_{(s)} + L(CO_2)$$

2. Adsorption/desorption/structural transformation

$$CaO^{*}_{(s)} + L(CO_2) \leftrightarrow CaO_{(s)} + L + CO_{2\,(g)}$$

The free active sites "L" on a reactive surface may be occupied by adsorb CO_2, becoming "L(CO_2)". The direct chemical reaction generate a metastable solid named "CaO*" that needs to undergo a structural transformation to become CaO. This phenomenon is accompanied by the desorption of the adsorbed CO_2. Considering two steps to represents the kinetic rate creates the opportunity for each one to become rate limiting in a large operating conditions domain. The resulting kinetic expression of category 2 approach is of the form:

$$\frac{d\alpha}{dt} = r\left(T, P_{CO_2}\right) f(\alpha) \tag{10}$$

$$r\left(T, P_{CO_2}\right) = A_0 exp\left(\frac{-E_{app}}{R\,T}\right) h(P_{CO_2}, T) \tag{11}$$

If at first sight equation (11) seems very similar to equation (4), the differences between the developed expressions may be significant. Table 2.6 gathers 3 h(P_{CO2},T) functions found in the literature that are based on a two steps mechanism like the one presented above. The 3 authors who reported them did not present their model the same way this review does, by separating the contribution of the kinetic rate of the direct way of the intrinsic chemical reaction (that is the Arrhenius function) from the rest, regrouped in the h(P_{CO2},T) function. This choice was made in order to simplify the comparison of these 3 functions with the 2 from the category 1 models (Table 2.5).

Model n° 3 (Hyatt et al. (1958)) considers a structural transformation of the metastable CaO* without adsorption/desorption. "R_0' " is the kinetic rate under pure nitrogen atmosphere divided by the kinetic constant of the direct way of the chemical reaction step. "B' " is a temperature dependant term in $bars^{-1}$. Model n° 4 (García-Labiano et al. (2002)) considers an adsorption/desorption step described by a Freundlich type expression for the fraction of active sites θ_L occupied by adsorbed CO_2. The same authors found a best fit of their data for n = 2. Model n° 5 (Valverde (2015)) introduced an activity different from

1 for the metastable CaO*. This activity is written a* and has a Van't Hoff expression. "$K_{eq,1}$" is the equilibrium constant for the chemical decomposition step. For the category 2 models, the f(α) functions from Table 2.3 are valid because the reactive interface evolution is considered independent of the operating conditions. The choice between models from categories 1 or 2 depends on the operating conditions studied. It seems that the phenomena introducing complexity in the description of the kinetic rate occur for conditions close from thermodynamic equilibrium, which means usually for high P_{CO2} partial pressures (from few percent of the total pressure to pure CO_2).

N°	Reference	Expression
3	Hyatt et al. (1958)	$h(P_{CO_2},T)=\frac{R_0'}{1+B'P_{CO_2}}\left(1-\frac{P_{CO_2}}{P_{CO_2,eq}}\right)$
4	García-Labiano et al. (2002)	$h(P_{CO_2},T)=(1-\theta_L)\left(1-\frac{P_{CO_2}}{P_{CO_2,eq}}\right)$ $with \quad \theta_L=c_0\exp\left(\frac{-E}{R\,T}\right)P_{CO_2}^{1/n}$
5	Valverde (2015)	$h(P_{CO_2},T)=(1-\theta_L)\left(1-\frac{P_{CO_2}}{P_{CO_2,eq}}\right)$ $with \quad 1-\theta_L=\frac{1}{1-\frac{K_{eq,1}}{a^*}\frac{P_{CO_2}}{P_{CO_2,eq}}}$

Table 2.6 : Models for the h function that account for the P_{CO2} effect on the decarbonation kinetic rate for category 2 models

3.3. Category 3: nucleation/growth models

There is no global kinetic model capable of fitting the data obtained from calcination experiments conducted in large domains of temperatures and CO_2 partial pressures, or for solid reactant from different origins (precipitated reagent grade $CaCO_3$, pure natural limestone …) and with different properties (size, shape, porosity …). This fact leads to more fundamental questions about the decarbonation kinetics.

For instance, the validity on both experimental and theoretical levels of the Arrhenius law was questioned in the literature (Pijolat et al. (2011), Galwey and Brown (2002)). Some authors even tested other type of temperature dependencies. Dollimore et al. (1996) proposed a Harcourt and Esson type law ($C\ T^m$, where C is a constant and m a positive constant). L'vov (2001) proposed a temperature dependency expression which comes from the Hertz-Langmuir equation representing the absolute evaporation rate considering the congruent decarbonation of $CaCO_3$ (L'vov (2015)).

Moreover, the independence of the f(α) function, as presented in equation (3) and equation (10), to the solid reactant properties and the operating conditions was also questioned in Pijolat et al. (2011). The same authors and other researchers of the École des Mines de Saint-Etienne, France, have developed an approach based on nucleation/growth mechanisms that allows accounting for the influence of these parameters on the growth reactive interface evolution. In other terms, the function describing the evolution of the reacting frontier between the remaining $CaCO_3$ and the already formed CaO during

decarbonation may not be expressed as a function of α only, like f(α) is. A simple test called the "f(α)-test" demonstrates experimentally the need of such a modelling approach.

3.3.1. The f(α)-test

The "f(α)-test" (Pijolat et al. (2005)) consists in suddenly changing a thermodynamic parameter of an experiment and comparing the results with a reference experiment carried in conditions corresponding to the ones after the sudden change. The results of this test are presented on graphs reporting the conversion degree evolution of the kinetic rate (dα/dt vs α). Figure 2.3 shows the results, taken from Pijolat et al. (2005), of a sudden change at α = 0.25 of the CO_2 partial pressure in the sweeping gas of a TGA device, from 1.333 kPa to 1.066 kPa, for $CaCO_3$ decarbonation (left hand side) and a sudden change of temperature at α = 0.3, from 500 °C to 510 °C, for the oxidation of magnesium particles (right hand side). Figure 2.3 presents also references curves for P_{CO2} = 1.066 kPa for $CaCO_3$ decarbonation (left hand side) and for T = 510 °C for the oxidation of magnesium particles (right hand side). If equation (3) is assumed to be able to model the kinetic rate expressed as dα/dt, the term "r(T,P_{CO2})" is a constant for a given temperature and CO_2 partial pressure. Then, at a given conversion degree α of the sample being calcined, a sudden modification of a thermodynamic parameter (T or P_{CO2}) during an experiment changes the value of r(T,P_{CO2}) but not the one of the f(α) function. The "f(α)-test" intends to experimentally check this property. Then, if the dα/dt curve of the experiment including the sudden change becomes identical to the reference curve, the test succeeded which means that the use of f(α) to model the kinetic rate is correct. This is the case for oxidation of magnesium particles (right hand side of Figure 2.3). On the contrary, the $CaCO_3$ decarbonation on the left hand side of Figure 2.3 failed the test because the dα/dt vs α curve for the sudden change experiment is not similar to the reference curve once their P_{CO2} values are identical. If the "f(α)-test" fails, equation (3) should be avoided. This test gathers the double advantage of being simple to perform, if the operating conditions are well managed, and based on experiments.

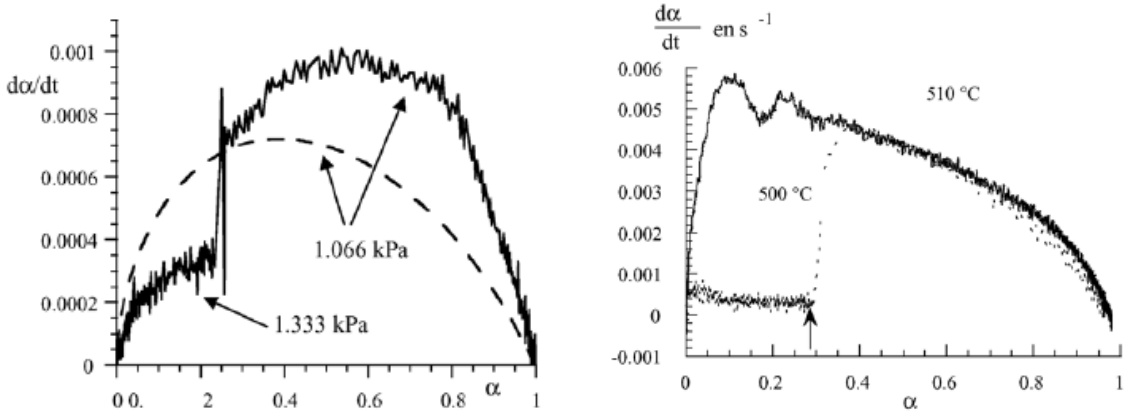


Figure 2.3 : f(α)-tests from experiments reported in Pijolat et al. (2005). Left hand side: $CaCO_3$ decarbonation (700 °C with a sudden drop of P_{CO2} from 1.333 kPa to 1.066 kPa at α = 0.25). Right hand side: oxidation of magnesium particles (sudden 10 °C elevation of the temperature for α = 0.3).

3.3.2. Nucleation/growth mechanisms

3.3.2.1. Decarbonation elementary steps

For $CaCO_3$ decarbonation, the elementary steps that are occurring during the reaction are now well documented even if there is no total consensus (L'vov et al. (2002)). Rodriguez-Navarro et al. (2009) proposed a scheme describing the structural elementary step initiating decarbonation and the structural rearrangement of CaO* to cubic CaO. Indeed, the calcite is structurally organised as a network of rhombohedra. When heated, the structure is anisotropically deformed. This particular evolution generates stresses into the crystal as the CO_2 leaves the initial surface, leading to the formation of pseudomorph CaO. The generation of enough strains implies the formation of CaO oriented arrays. The decomposition is then topotactic, which means that the initial solid is not fully dissociated before recombining into the solid product (Figlarz et al. (1990)) and that solid-state diffusion is part of the process.

Observations by SEM show that these phenomena are initiated locally, at some spots of the external reactive surface. Then, they grow toward the deeper layers of the matter (Fischer(1) (1955), Hyatt et al. (1958), Rodriguez-Navarro et al. (2009)). This is the description of nucleation/growth mechanisms, nucleation occurring on the initial $CaCO_3$ surface and growth evolving from the $CaCO_3$/CaO interface. The growth process is here oriented toward the interior of the particles.

3.3.2.2. Another modelling approach

Because the "f(α)-test" fails for decarbonation and because nucleation/growth mechanisms seems relevant according to many authors observations, the kinetic approach developed in the École des Mines de Saint-Etienne (Soustelle and Pijolat (1997), Pijolat et al. (2005), Pijolat and Soustelle (2008), Pijolat et al. (2011)) seems particularly adapted to model decarbonation kinetic rate. This latter is then dependent on a function "related to the extend reaction area" written S_m and two functions representing the surface growth reactivity and the nucleation frequency, respectively ϕ and γ. S_m is expressed in $m^2.mol^{-1}$, ϕ in $mol.m^{-2}.s^{-1}$ and γ in number of $nuclei.m^{-2}.s^{-1}$. It is assumed that nucleation induces a negligible mass loss, because nuclei are small "islands" of solid product and that nucleation and growth occur at steady state conditions. Growth needs to be rate-limited by a single elementary step as well. The model may then be written as equation (12) (Pijolat and Soustelle (2008)).

$$\frac{d\alpha_i}{dt} = \phi(T, P_i) S_m(t, \phi, \gamma) \qquad (12)$$

This equation resembles equation (3) but accounts for the fact that the reactive interface evolution (the S_m function) may be dependent on the $CaCO_3$ properties (size, shape …) and the operating conditions. For category 1 and 2 models, this dependency is "hidden" in the pre-exponential factor A of the Arrhenius law, misleading the analyses of the values of this kinetic parameter. To account for the fact that nucleation occurs at the initial solid surface, contrary to the A_n models (Table 2.3) allowing the nucleation in the whole volume, the generalized Mampel model is presented in paragraph 3.3.3 for spherical particles in a powder sample.

3.3.2.3. Comparison with some results of the literature

All the conclusions made in a kinetic study may be influenced by the lack of control of the operating conditions, especially the temperature and the partial pressure of CO_2, at the particles reactive interface (Zsako (1976)). These latter are not easily measurable and the only solution seems to ensure that no thermal nor mass gradient exist between the surrounding gas and the reactive interface. Decarbonation is endothermic then, the temperature at the reactive interface or in the deeper layers of the powder sample may be cooler than the surrounding temperature (Rouquerol (1973), L'vov et al. (2002)), especially in conditions inducing fast decomposition rate. Some singular kinetic behaviours, like induction periods, may indeed be misinterpreted if these phenomena are not controlled.

The induction period is usually the time experimentally observed between the moment at which the desired operating conditions are reached, typically the temperature after a heating phase, and the beginning of the observed mass loss. Some authors observed that this induction period increases with P_{CO2} (Hyatt et al. (1958), Ingraham and Marier (1963), Khinast et al. (1996)). The same authors linked the induction period to the nucleation mechanism and the latter reports that the induction period is linked to the reactive interface evolution during the decarbonation reaction. This period exists because the initial reactive interface, depending on the $CaCO_3$ properties, is small which induces a slow kinetic rate. Escardino et al. (2008) reported an induction time of 21 s for 1050 µm particles calcined at 850 °C and 12 s for 62 µm particles calcined at 950°C, both under air atmosphere. The authors subtracted this time to the experimental curves for the kinetic study. Borgwardt (1985) neglected this induction period. Khinast et al. (1996) reported induction periods around 30 s to 60 s for 50-63 µm limestone particles.

Morphological observations made by Maciejewski and Oswald (1985) revealed the decreasing number of nucleation sites on $CaCO_3$ particles by increasing the partial pressure of CO_2 in the gaseous atmosphere. Maciejewski and Bałdyga (1985) presented SEM pictures of calcium carbonate decomposed under various atmospheres (from vacuum to CO_2) to explain the previous observations and conclude that P_{CO2} influenced the morphology of the solid product obtained, thus the mechanisms responsible for the decarbonation, in particular for the process of nucleation. Maciejewski and Reller (1987) concluded that a shrinking core model is the most probable reactive interface evolution for calcium carbonate decomposition under vacuum, a Mampel model under dry nitrogen and uniform conversion model under CO_2. This conclusion goes in favour of nucleation/growth mechanisms because the shrinking core and the uniform conversion models are limit cases that may be represented by equation (12) if nucleation, for the shrinking core model, or growth, for the uniform conversion model, are considered instantaneous. The Mampel model is a nucleation/growth based description of the kinetic rate that allows considering that both of these mechanisms influence (limit) the kinetic rate.

3.3.3. The generalized Mampel model

The Mampel model assumes that the reaction starts with a nucleation process. This one takes place at the reactant surface (in opposition of a nucleation taking place in the reactant volume like for Avrami type models) and at constant kinetic rate. It follows then an exponential law that represents a random apparition behaviour accounting for the decline of the surface onto which nucleation can occur as the

process advances. The growth of these nucleated zones is considered isotropic in this model (Delmon (1969), Bouineau (1998)).

The model is "generalized" when it allows considering that all the particles are not "attacked" by nucleation at the same time, which means that they are not converted identically but obey the same mechanisms. Another way to consider it is that the nucleation may occur on the entire interface drawn by the total surface (that is considering all the particles in the powder) between the solid reactive and the surrounding gas (Figure 2.4).

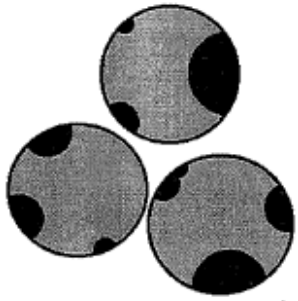


Figure 2.4 : Schema of particles converted by nucleation and growth mechanisms as described by the generalized Mampel model (from Bouineau (1998))

Eventually, the conversion degree and its derivative with dimensionless time θ are expressed as equation (13) and equation (14).

$$\alpha = A \int_0^{\theta} \alpha_i \exp(-A\,\eta)\, d\eta \tag{13}$$

$$\frac{d\alpha}{d\theta} = A \int_0^{\theta} \frac{\partial \alpha_i}{\partial \theta} \exp(-A\,\eta)\, d\eta \tag{14}$$

$\theta = \frac{V_m\,\Phi}{r_0}\,t$ is the dimensionless time. V_m the molar volume of the reactive solid in $m^3.mol^{-1}$, r_0 the initial mean radius of the particles in m, ϕ the surface growth reactivity in $mol.m^{-2}.s^{-1}$ and t the time in s. A is the dimensionless parameter of the model that needs to be found such as the model fit the experimental data. It is expressed like $A = \frac{4\,\pi\,r_0^3\,\gamma}{V_m\,\Phi}$ if the particles are assumed to be spheres. γ is the nucleation frequency in $nuclei.m^{-2}.s^{-1}$. α_i and $\frac{\partial \alpha_i}{\partial \theta}$ have complex but meaningful expressions that are demonstrated by considering the surface covered by a single circular nucleus on the reactive surface of a single spherical, or else, particle. The whole demonstration may be found in Delmon (1969), Bouineau (1998).

Conclusion

The state of the art presented in Part 1 leads to conclusions on the thermodynamic equilibrium of the decarbonation reaction, the influence of the operating conditions and the $CaCO_3$ properties on its kinetic rate and the modelling of this latter. The following conclusions are drawn:

- the decarbonation reaction is an endothermic, reversible reaction. Its kinetic rate depends on the temperature, the partial pressure of CO_2, and the values of these parameters at thermodynamic equilibrium. The data and equilibrium laws gathered from the literature reveal a range of possible values for T_{eq} at 1 bar CO_2. The law obtained from simulations with HSC Chemistry v5.1 is the only available expression that gives a T_{eq} value close to the lowest reported (in the literature) value obtained from experiment. This law is expressed as:

$$P_{CO_{2,eq}} = 8.541.10^7 \, e^{\left(\frac{-174970}{RT}\right)} \quad (bar)$$

- increasing the temperature of the $CaCO_3$ particles, the reactive surface (by decreasing the particle size, increasing the porosity …) and the density of structural defects in the solid increases the kinetic rate. This latter also decreases the temperature at which the decarbonation starts,
- increasing the partial pressure of CO_2 at the reactive surface of the particles decreases the kinetic rate,
- increasing the particle size, the sample mass and the heating rate increases the risk of kinetic rate limitations by transfer phenomena (mass and heat),
- the models gathered from the literature are cast into 3 categories. The first is the "usual" approach for gas-solid reactions. The decarbonation reaction is considered to occur in a unique reversible step (the "intrinsic chemical reaction") and its kinetics is expressed with an Arrhenius law, the thermodynamic potential that is the difference between the partial pressure at thermodynamic equilibrium and the one at the reactive surface, and the function representing the evolution of the reactive interface. This latter depends only on the conversion degree,
- the second category considers that more than one elementary step describe the decarbonation. For this reaction, the models add the CO_2 adsorption/desorption and a structure modification of the solid to the intrinsic chemical reaction. The kinetic rate may be limited by these two steps. The evolution of the reactive interface is described the same way than for category 1 models,
- the third category regroups the models based on nucleation/growth mechanisms occurring at the initial reactant surface and at the $CaCO_3$/CaO interface (the reactive interface) respectively. It implies the utilization of a different approach to describe the evolution of this latter that now may depends on the $CaCO_3$ physicochemical properties and the operating conditions. This allows considering, in particular, the effect of the particles mean size. The literature shows that a generalized Mampel model may be used to express the $CaCO_3$ decarbonation. A simple experimental test called the "f(α)-test" and based on the sudden change of the temperature or CO_2 partial pressure value during the $CaCO_3$ calcination allows identifying the need of the category 3 models for a given reaction kinetics.

Part 2: Experimental study and modelling of the decarbonation kinetics in CO_2-rich atmospheres / Étude expérimentale et modélisation de la cinétique de décarbonatation en atmosphères riches en CO_2

Résumé 49
1. Material and methods 51
1.1. Calcium carbonate 51
1.2. TGA measurement 53
2. Experimental results 53
2.1. Influence of the temperature on the decarbonation kinetics in pure CO_2 atmosphere 54
2.1.1. Isothermal protocol 54
2.1.2. Isothermal experiments: results and discussion 55
2.2. Influence of the CO_2 partial pressure on the decarbonation kinetics in CO_2-rich atmospheres 59
2.2.1. Non-isothermal protocol 59
2.2.2. Non-isothermal experiments: results and discussion 59
3. Kinetics modelling 61
3.1. Summary of the models presented in the state of the art 61
3.2. Determination of f(α) 63
3.3. Determination of $r(T,P_{CO2})$ far from thermodynamic equilibrium 64
3.4. Generalization of $r(T,P_{CO2})$ 65
4. Model validation 67
4.1. Validation with the isothermal experiments in pure CO_2 atmosphere 67
4.2. Validation with the non-isothermal experiments in CO_2-rich atmospheres 68
4.3. Validation with isothermal and non-isothermal experiments in pure N_2 atmosphere 68
4.3.1. Isothermal protocol 68
4.3.2. Non-isothermal protocol 69
4.3.3. Results and discussion 69
Conclusion 71

Résumé

L'objectif de cette partie est l'étude de l'influence de la température et de la pression partielle de CO_2 sur la cinétique de décarbonatation du $CaCO_3$ pur. Cette étude comprend des essais expérimentaux menés en thermobalance (ATG) ainsi que l'interprétation et la modélisation des résultats qui découlent de ces essais.

L'étude est organisée en 4 sections :

- dans la première sont présentés en détail la matière première utilisée, c'est-à-dire le $CaCO_3$ pur, ainsi que le matériel ayant servi à sa caractérisation et l'appareillage utilisée pour l'étude cinétique,
- la deuxième partie regroupe les résultats expérimentaux issus de la calcination du $CaCO_3$ par ATG. D'abord, les résultats de l'étude de l'effet de la température sur la décarbonatation étudiée sous atmosphère de CO_2 pur et en conditions isothermes entre 915 °C et 930 °C sont présentés. Puis sont reportés les résultats de l'étude de l'influence de la pression partielle de CO_2 sur la réaction, effectuée en conditions non-isothermes. 3 pressions partielles ont été testées, P_{CO2} = 0,05 bar; 0,3 bar et 1 bar. L'analyse des résultats expérimentaux présentés dans cette partie a permis de tirer les conclusions suivantes :
  - la réaction de décarbonatation est d'autant plus rapide que la température est élevée,
  - l'augmentation de la pression partielle de CO_2 dans le milieu gazeux déplace le début de la réaction de décarbonatation vers les hautes températures. De plus, la cinétique de réaction est très sensible aux variations de ce paramètre,
  - la cinétique de réaction augmente brusquement à partir de 40 °C au-dessus de la température d'équilibre. Ceci est vrai pour toutes les pressions partielles testées dans cette partie. Aussi, la cinétique devient alors proportionnelle au potentiel thermodynamique ($P_{CO2,eq}$-P_{CO2}),
- la troisième partie présente les résultats de la modélisation de la réaction de décarbonatation réalisée à partir des essais expérimentaux de la deuxième partie. Ces résultats débouchent sur l'obtention d'un modèle qui lie la cinétique de décarbonatation à la fois au potentiel thermodynamique ($P_{CO2,eq}$ - P_{CO2}), à l'écart entre la température du milieu et la température à l'équilibre dans un terme exponentiel de type $\exp(B_{mod}/(T-T_{eq}))$ et une loi d'Avrami d'ordre 2 : $2(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{1/2}$. Le terme exponentiel, atypique, est interprété comme l'influence d'autres étapes que la seule réaction intrinsèque sur la cinétique de réaction, comme l'adsorption de CO_2 sur des sites actifs à la surface des particules. La loi cinétique obtenue est un modèle de catégorie 2 au sens des 3 catégories définies dans la partie 1 de ce chapitre (synthèse bibliographique) et elle s'exprime telle que :

$$\frac{d\alpha}{dt} = 5.55.10^{-5} e^{\left(\frac{-337}{T-T_{eq}}\right)} \left(P_{CO_2,eq} - P_{CO_2}\right) 2(1-\alpha)\left(-ln(1-\alpha)\right)^{\frac{1}{2}}$$

- la quatrième et dernière partie se concentre sur la validation de la loi cinétique. Ce modèle s'avère capable de prédire les résultats de la deuxième partie, c'est-à-dire des essais effectués sous CO_2 en conditions isothermes et non-isothermes. Pour achever la validation, une nouvelle série d'essais a été effectuée en atmosphère inerte, sous azote pur en conditions isothermes et

non-isothermes. Le modèle est ici aussi valide pour ces conditions opératoires si des valeurs très faibles mais non nulles de pression partielle de CO_2 autour du solide réactif sont considérées dans les simulations. L'existence de ces faibles pressions partielles de CO_2 à la surface des particules est confirmée expérimentalement.

1. Material and methods

1.1. Calcium carbonate

Pure, commercial calcium carbonate was used for this study. It was made by Sigma-Aldrich and is part of the BioXtra product category. The purity is over 99.0 % and the molecular weight is 100.09 $g.mol^{-1}$. The density is 2930 $kg.m^{-3}$, the mean Sauter diameter is 11.83 µm and was obtained with a laser granulometer Mastersizer 2000 of Malvern Instruments equipped with a Scirocco module, dedicated to measurement in dry atmosphere. Escardino et al. (2008), Valverde (2015) reported that for diameters inferior to 300 µm, intra-particles diffusion should not be the limiting phenomenon. SEM pictures, made with a TM3000 from Hitachi, revealed agglomerates of cubic particles (Figure 2.5). These particles are superimposition of plate like elementary crystals.

DRX measurements were made with a D8Advance made by Bruker. It is equipped with a high temperature chamber HTK 16 from Anton Paar and a platinum heating bar. The vector gas was pure CO_2. Two measurements were performed in pure CO_2 atmosphere:

- at ambient temperature, the results confirm the purity of the calcite because the spectrum is only made by the characteristics rhombohedral $CaCO_3$ peaks and the ones of the platinum bar (Figure 2.6),
- at T = 900°C and for a 2 h isotherm in order for the analysis to proceed, $CaCO_3$ was mostly converted into cubic CaO (Figure 2.7) in these conditions,

This second measurement both confirms the solid product obtained from $CaCO_3$ calcination under pure CO_2 and the fact that for P_{CO2} = 1 bar, the thermodynamic equilibrium temperature is lower than 900 °C.

From this information and because there is no clear answer about the validity of the various thermodynamic laws presented in the literature (see Part 1 section 1), equation (15) is chosen and is used in the whole document:

$$P_{CO_{2,eq}} = 8.541.10^7 \, e^{\left(\frac{-174970}{RT}\right)} (bar) \quad (15)$$

Equation (15) was obtained from thermodynamic equilibrium simulations with HSC Chemistry v5.1 which minimizes the Gibbs energy of the system $CaCO_3/CaO/CO_2$.

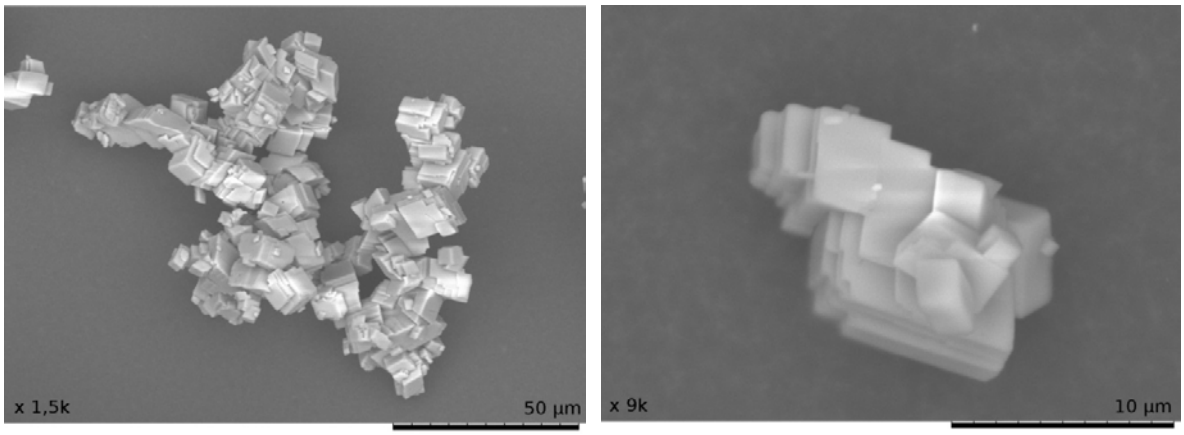


Figure 2.5: SEM pictures of the studied calcium carbonate ($CaCO_3$)

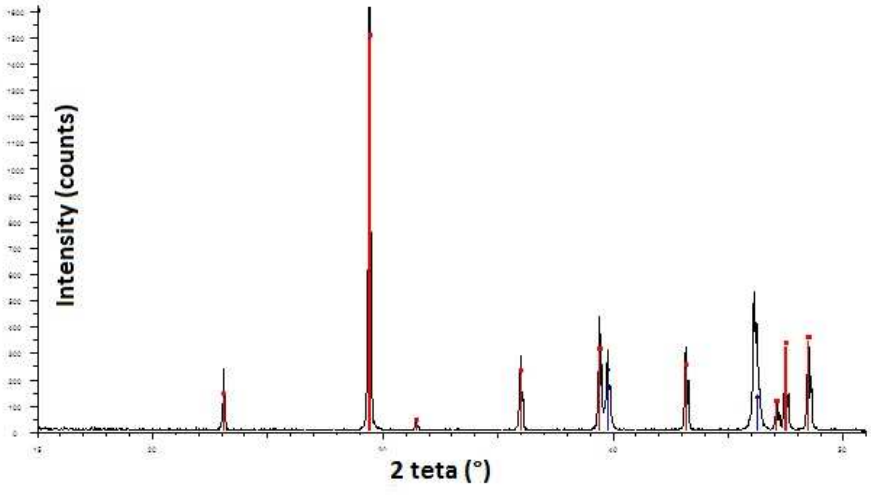


Figure 2.6: DRX results for $CaCO_3$ at ambient temperature with pure CO_2.(calcite: red peaks; platinum: blue peaks).

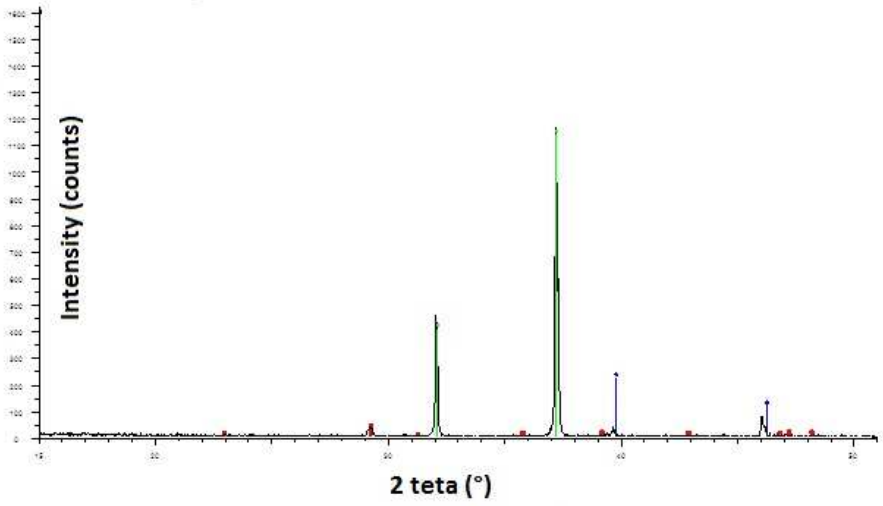


Figure 2.7: DRX results at 900°C with pure CO_2 as a vector gas after 2 h of thermal treatment. The red pics are the reference for rhombohedral calcite, the blue ones are for platinum and the green pics correspond to cubic CaO

1.2. TGA measurement

The study was performed by measuring the mass loss of $CaCO_3$ samples in various gaseous atmospheres with a SDT Q600 from TA Instruments. It works with a dual-balance mechanism, each holding a cylindrical platinum crucible of dimension 5.5 mm of diameter and 4 mm of height. One of the crucible is kept empty as a reference measurement and the other is loaded with 5 mg of $CaCO_3$ powder. The mass of the sample is smaller than 10 mg, which should allow neglecting external CO_2 transport that may be responsible for mass gradient (Valverde (2015)). The gas flow rate feeding the TG was 100 $mL.min^{-1}$ for all the experiments. The Differential Thermal Analysis (DTA) sensitivity is 0.001 °C according to the device specifications given by the constructor.

The results of these experiments are presented in the following sections as the time (isothermal experiments) or temperature (non-isothermal experiments) evolution of the conversion degree α, and the conversion degree evolution of the kinetic rate (expressed as the derivative of the conversion degree with time $d\alpha/dt$ in s^{-1}).

2. Experimental results

This section presents successively the results of an experimental campaign in isothermal conditions in pure CO_2 atmosphere and a non-isothermal experimental campaign for three different partial pressures of CO_2: P_{CO2} = 0.05 bar, 0.3 bar and 1 bar. The former intends to highlight the temperature effect on the decarbonation kinetic rate whereas the latter focuses on the partial pressure of CO_2 impact on this same rate. The results of each campaign are presented such as the protocol used is detailed first. Then, the experimental results are presented. From these results, an estimation of the total conversion time is proposed. Then, the effect of the concerned parameter (either the temperature or the partial pressure of CO_2) on the kinetics is analysed.

2.1. Influence of the temperature on the decarbonation kinetics in pure CO_2 atmosphere

2.1.1. Isothermal protocol

Isothermal experiments with pure CO_2 were carried out to study the influence of the temperature with operating conditions close to the ones of the new calcination unit. Before heating the samples, a gas sweep with pure CO_2 was performed during 30 min at room temperature. Then, the samples were heated thanks to a β variable heating program that starts at 200 °C.min^{-1} and slows down the heating rate near the targeted temperature.

This method was the fastest tested to reach high temperatures quickly enough in order for the reaction to occur isothermally. The tested temperatures are close to the ones of the new process: 915 °C < T < 930 °C.

The temperature program used here induced a temperature overshoot, which means that the desired temperature, set with the TGA device software, was slightly exceeded because the heating rate was fast (β_{max} = 200 °C.min^{-1}) and the temperature target was high. The impact of this temperature overshoot needs to be evaluated, particularly in these conditions where the kinetic rate is very sensitive to the temperature. Results of the temperature overshoot study are reported in Figure 2.8 (a) and Figure 2.8 (b). The first graph presents the temperature and the conversion degree versus time for T = 920 °C as the targeted temperature. The temperature overshoot is defined as the temperature maximum. This maximum is here reached at a conversion degree of about α = 0.003.The maximum temperature exceeds the target value of 0.83 °C as the reported value of the temperature overshoot is T = 920.83 °C in Table 2.7.

The second graph presents the conversion degree derivative as a function of the conversion degree of the same experimental run. The curve reaches a maximum which is why the conversion degree in Figure 2.8 (a) is an “S” shaped, or sigmoid curve. This particular shape is important for the modelling section, the third part of this document, and it usually means that nucleation/growth mechanisms controls the reaction. However, this conclusion may be honestly drawn only after that the overshoot phenomenon has been declared not responsible for the sigmoid shape. Indeed, the temperature influences the kinetic rate so, non-isothermal conditions are able to generate such a shape and then mislead the analysis.

Here, the sigmoid shape is confirmed to be the result of the nucleation/growth mechanisms leading the reaction and not the temperature overshoot. Indeed, while the temperature is decreasing after it reached its maximum value, the conversion degree derivative is still clearly increasing. Yet, the kinetic rate accelerates as the temperature increases. Moreover, the conversion degree has only reached a value of 0.003 at the temperature maximum which means that the great majority of the reaction occurs at temperatures below this value. It is then assumed that isothermal conditions are reasonably reached and that the experiment real temperature is the average temperature between 0.01 < α < 0.99.

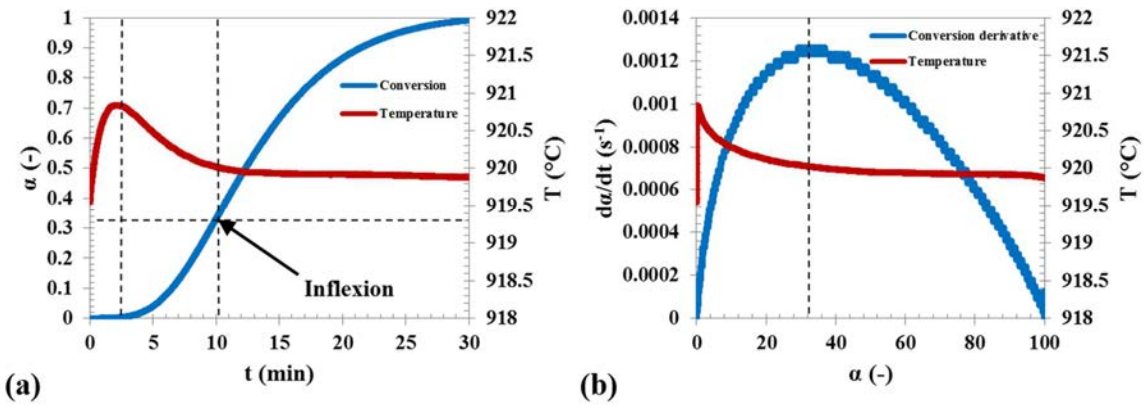


Figure 2.8: Superposition of the time evolution of the conversion degree and the temperature (a), and the conversion degree evolution of the kinetic rate and the temperature (b) (T = 920 °C)

Table 2.7 reports the same data as the ones presented for the experiment at T = 920 °C but for all the tested temperatures with this isothermal protocol. The maximum temperature that was tested is T = 930 °C because at this temperature, the decarbonation becomes fast and the conversion degree at which the maximum temperature is reached, named $\alpha_{overshoot}$, begins to attain a limit above which it was considered that a too large portion of the conversion occurs before the temperature stabilizes.

T_{target}(°C)	$T_{average}$(°C)	Overshoot (°C)	$\alpha_{overshoot}$(-)
915	914.77	915.50	0.0063
920	920.02	920.83	0.0036
925	925.14	925.64	0,025
930	930.36	930.56	0,022

Table 2.7: Average temperature for 0.01 < $\alpha_{\%}$ < 0.99, temperature overshoot during the preheating phase and conversion degree reached at the overshoot temperature

2.1.2. Isothermal experiments: results and discussion

The experimental campaign using isothermal conditions and presented below intends to study the effect of temperature on the $CaCO_3$ decarbonation kinetics in pure CO_2 atmosphere.

Figure 2.9 (a) and Figure 2.9 (b) report the time evolution of the conversion degree and the conversion degree evolution of the kinetic rate, respectively. The reference time t = 0 min in Figure 2.9 (a) was chosen as the time at which isothermal conditions are reached for each experiment. No uncertainties considering the calculation of dα/dt are reported on the curves because the value was less than 1 % for a confidence level of 95 %, considering the uncertainty on the measured mass given by the TGA device constructor and the method presented in Appendix D.The results reveal that:

- increasing the temperature increases the kinetic rate,
- the curves present sigmoidal shapes with a maximum of the conversion degree derivative with time at α = 0.35, for every runs. Such shapes correspond usually to nucleation/growth phenomena driving the kinetic rate. This aspect is detailed in the modelling section.

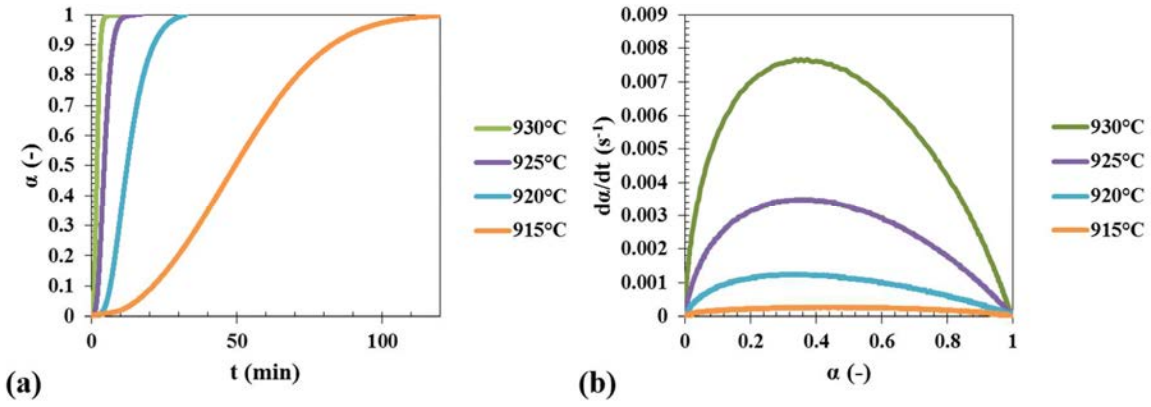


Figure 2.9: The time evolution of the conversion degree (a) and the conversion degree evolution of the kinetic rate (b): influence of the temperature (P_{CO2} = 1 bar)

Figure 2.10 shows the natural logarithm of the total conversion time, defined as the time period needed to convert the sample from α = 0.05 to α = 0.9, as a function of the reverse difference between the operating temperature and the equilibrium temperature ($1/(T-T_{eq})$).

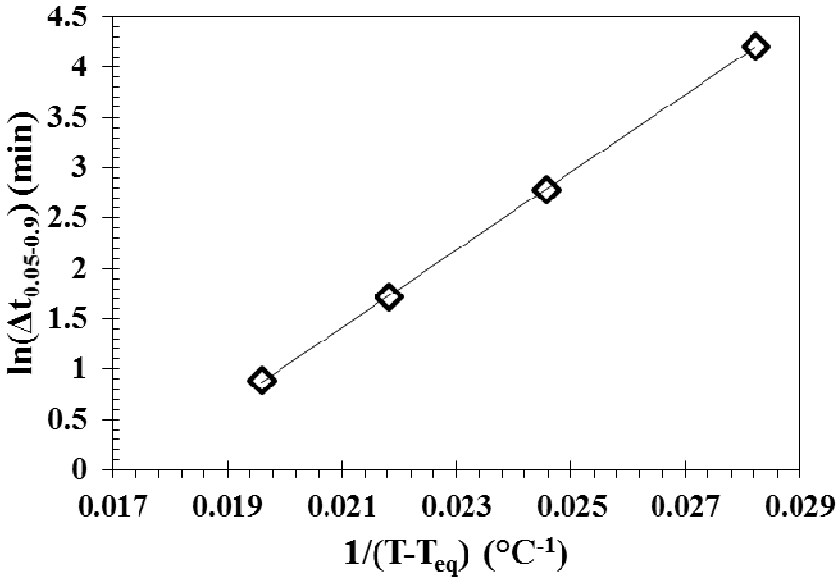


Figure 2.10: The reverse difference between the temperature and the equilibrium temperature evolution of the total conversion time: influence of the temperature (P_{CO2} = 1 bar)

An exponential expression links these parameter since a straight line fits the data. Then, equation (16) is chosen as an empirical expression to estimate the total conversion time ($\Delta t_{0.05\text{-}0.9}$ in min, T and T_{eq} in °C).

$$\Delta t_{0.05-0.9} = 1{,}241 \,.\, 10^{-3} e^{\left(\frac{385{,}9}{T-T_{eq}}\right)} \quad (16)$$

From this expression and the experimental results, it comes that a time period around 2.42 min is needed to fully convert calcium carbonate at T = 930 °C and P_{CO2} = 1 bar. Table 2.8 gathers temperature values

needed to achieve a total conversion of $CaCO_3$, estimated from equation (16), in time periods from 1 s to 1 min.

Time period	s	1	5	10	20	30	60
Temperature	°C	1028	971	958	948	944	937

Table 2.8: Time period and the corresponding temperature calculated from the equation (16).

The influence of the temperature on the kinetic rate for a given conversion degree $\alpha = 0.35$ is reported on Figure 2.11 a). It shows that the reverse of the temperature evolution of $\ln(d\alpha/dt)$ is a straight line. This linear relation implies that the kinetic rate has an exponential dependency with the temperature reverse. However, according to the values found for the slope and for the intercept, the resulting expression is not directly usable. In an Arrhenius type expression, E_{app} would be equal to 2.63 $MJ.mol^{-1}$ which is too high to represent the intrinsic chemical reaction. This elevated value is an apparent kinetic parameter that result from the reversibility of the decarbonation reaction that moves the beginning of the reaction toward high temperatures for high CO_2 partial pressures. The linear relation between $\ln(d\alpha/dt)$ and $1/T_k$ is observed for the whole reaction. Figure 2.11 b) reports the calculated values of E_{app} for every α and shows that for the range $0.2 < \alpha < 0.8$, E_{app} has a quasi constant value. The mean apparent activation energy is $E_{app,mean}$ = 2.62 $MJ.mol^{-1}$ and all the E_{app} values for $0.2 < \alpha < 0.8$ are within the range $E_{app,mean} \pm 0.068$ $MJ.mol^{-1}$.

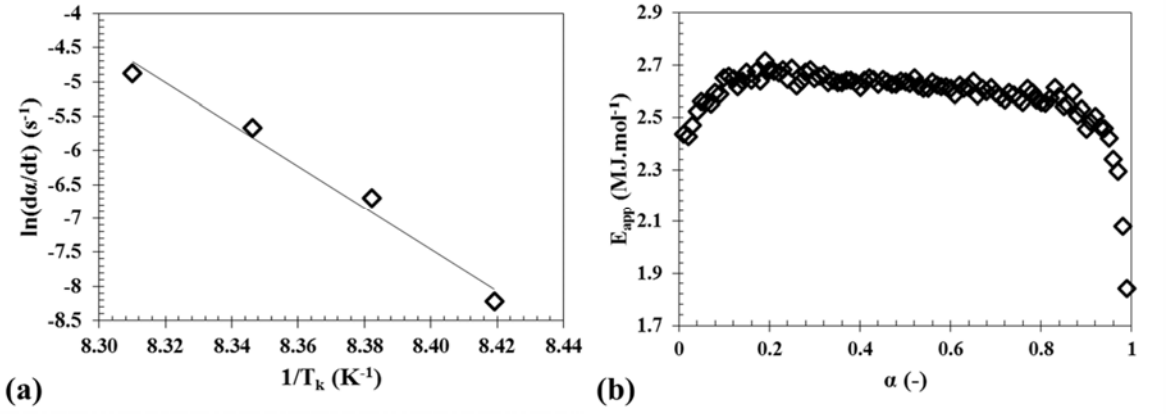


Figure 2.11: The reverse of the temperature evolution of the natural logarithm of the kinetic rate: influence of the temperature (P_{CO2} = 1 bar; α = 0.35) a) and the conversion degree evolution of the apparent actiation energy (P_{CO2} = 1 bar; T = [915 °C; 930 °C]) b)

The effect of the temperature on the kinetic rate is then considered in a first attempt to be represented by the thermodynamic potential ($P_{CO2,eq}$ - P_{CO2}) (Figure 2.12). In this case, P_{CO2} is the partial pressure at the $CaCO_3$ particles reactive surface, assumed to be constant and equal to 1 bar because pure CO_2 is sweeping the crucible holding the powder sample.

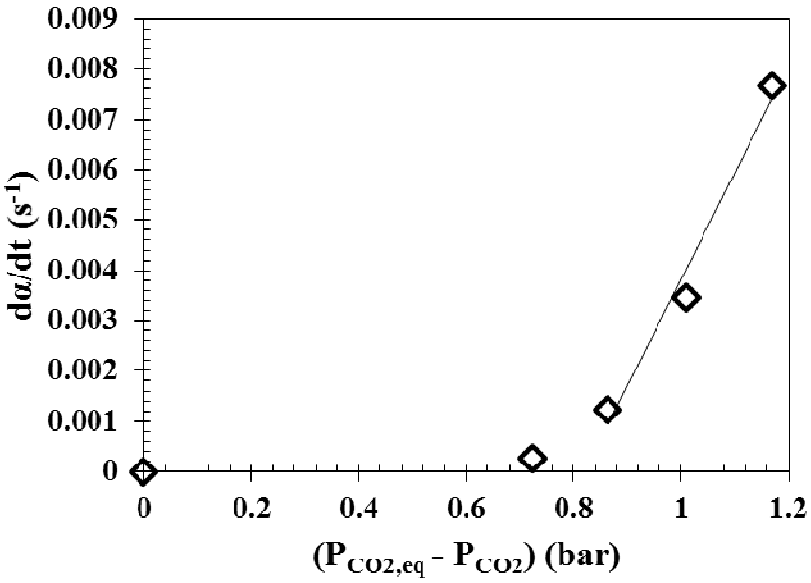


Figure 2.12: The thermodynamic potential evolution of the conversion degree derivative with time (P_{CO2} = 1 bar; α = 0.35)

By definition of the thermodynamic equilibrium, the overall kinetic rate value, represented by dα/dt, is zero when ($P_{CO2,eq}$ - P_{CO2}) = 0. Figure 2.12 presents the thermodynamic potential evolution of the kinetic rate for α = 0.35 and for the 4 calcination experiments at T = 915 °C, 920 °C, 925 °C and 930 °C. It reveals that:

- it exists a first domain near the origin (thermodynamic equilibrium) where the kinetic rate is slow ($P_{CO2,eq}$ - P_{CO2}) < 0.8 bar, followed by a rapid phase with a sudden increase of dα/dt from ($P_{CO2,eq}$ - P_{CO2}) > 0.8 bar. For ($P_{CO2,eq}$ - P_{CO2}) = 0.8 bar, the temperature value is T = 919 °C. This domain where the kinetic rate becomes fast is then 40 °C above the equilibrium temperature,
- for ($P_{CO2,eq}$ - P_{CO2}) > 0.8, "far" from thermodynamic equilibrium, a linear tendency links dα/dt and ($P_{CO2,eq}$ - P_{CO2}). Then, equation (17) is valid:

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)^{T}_{\alpha = 0.35} - \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)^{T = 919\,°C}_{\alpha = 0.35} = 2.12 \,.\, 10^{-2} \left(P^{T}_{CO_{2,eq}} - P^{T = 919\,°C}_{CO_{2,eq}}\right) \quad (17)$$

This means that the impact of the operating temperature for T > 919 °C on the decarbonation kinetic rate is simply expressed by the thermodynamic potential and a constant.

2.2. Influence of the CO_2 partial pressure on the decarbonation kinetics in CO_2-rich atmospheres

2.2.1. Non-isothermal protocol

In order to study the impact of P_{CO2} on the kinetic rate, non-isothermal experiments were chosen based on the flexibility that this heating procedure offers. The tested partial pressures are P_{CO2} = 0.05 bar, 0.3 bar, 1 bar. Non-isothermal experiments are the best choice a priori to keep a constant parameter, here the heating rate, on the vast domain of P_{CO2} studied and still be able to compare the results. Indeed, the effect of P_{CO2} on the decarbonation kinetics and thermodynamic equilibrium is so pronounced that if P_{CO2} is too greatly modified between experiments, a constant temperature (isothermal experiments) cannot ensure that the reaction occurs in a comparable manner. The kinetic rate limiting phenomenon may change or the decarbonation may not occur at all, because the reverse reaction, carbonation, became thermodynamically favoured by increasing P_{CO2}.

Experiments were conducted with 5 % CO_2/95 % N_2, 30 % CO_2 /70 % N_2 and 100 % CO_2 atmospheres. For each run, the chosen gas swept the TGA kiln for 30 min at room temperature. The 5 mg samples were first preheated at 20 °C.min^{-1} up to 700 °C then at 1 °C.min^{-1} in order to measure the mass loss at constant, slow heating rate.

2.2.2. Non-isothermal experiments: results and discussion

The results of the non-isothermal experiments are reported on Figure 2.13. It presents the temperature evolution of the conversion degree (Figure 2.13 (a)) and the thermodynamic potential evolution of the kinetic rate (Figure 2.13 (b)), for P_{CO2} = 0.05 bar, 0.3 bar, 1 bar and β = 1 °C.min^{-1}. The figure shows that:

- increasing the partial pressure of CO_2 raises the temperature at which the decarbonation begins. This observation is explained by the reversible aspect of the reaction and the thermodynamic equilibrium,
- $d\alpha/dt$ reaches higher values for high P_{CO2}, which means that the kinetic rate is faster at high P_{CO2} and high temperature,
- the decarbonation is not observed at equilibrium temperatures (which depend on P_{CO2}) but at higher temperatures. Table 2.9 reports the temperature differences between the temperatures at α = 0.01 ($T_{\alpha = 0.01}$) and the equilibrium temperatures (T_{eq}). These differences decrease from 48 °C to 40 °C when P_{CO2} is increased from 0.05 bar to 0.3 bar and stay constant from 0.3 bar to 1 bar. These results correspond to the value found with the isothermal experiments in order for the kinetic rate to enter the domain where it becomes fast, which is 40 °C higher than the equilibrium temperature. Moreover, these temperature differences exist for all the thermodynamic law found in the literature and reported in the state of the art section (Part 1, section 1, Table 2.1), which means that this observation is not linked to the choice of the equilibrium law,
- if the kinetic rate is submitted to the same phenomena than for the isothermal runs, then the gap between the temperature at which the reaction begins and the equilibrium temperature may be linked to the fact that the reaction kinetics is slow until 40 °C above the equilibrium temperature,

– almost constant values of $T_{\alpha = 1\%}$-T_{eq} are relevant with the fact that the higher is P_{CO2}, the farer from its thermodynamic equilibrium value the reaction starts (Figure 2.13 (b)). Indeed, because the thermodynamic equilibrium partial pressure of CO_2 is linked to the temperature by an exponential expression (Van't Hoff type equation), then this constant temperature delta induces an increase in the thermodynamic potential ($P_{CO2,eq}$ - P_{CO2}) when P_{CO2} increases.

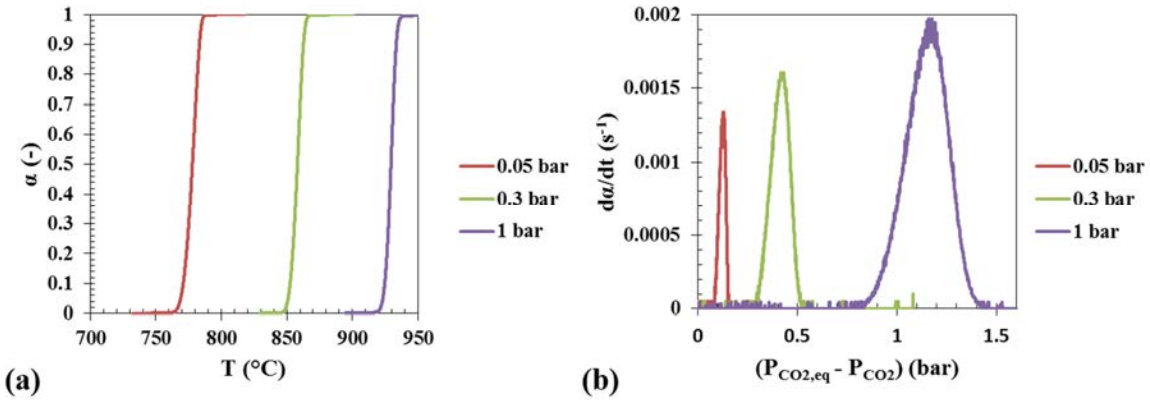


Figure 2.13: The temperature evolution of the conversion degree (a) and the thermodynamic potential evolution of the kinetic rate (b): influence of the partial pressure of CO_2 (β = 1 °C.min^{-1})

P_{CO2} (bar)	0.05	0.3	1
$T_{\alpha = 0.01}$ (°C)	765	848	920
T_{eq} (°C)	717	808	879
($T_{\alpha = 0.01}$ - T_{eq}) (°C)	48	40	41

Table 2.9 : Temperature difference between the temperature at α = 0.01 and the equilibrium temperature at a given P_{CO2}.

Figure 2.14 presents the reaction amplitudes ΔT, defined as the temperature range from α = 0.05 to α = 0.9. Because the heating rate is constant and equal to 1 °C.min^{-1}, ΔT is similar to the total reaction time. This latter decreases from 14.3 min to 10.3 min for P_{CO2} between 0.05 bar and 1 bar. The equivalent isothermal temperature for P_{CO2} = 1 bar and $\Delta t_{0.05\text{-}0.9}$ = 10.3 min is T = 922 °C, if equation (13) is employed.

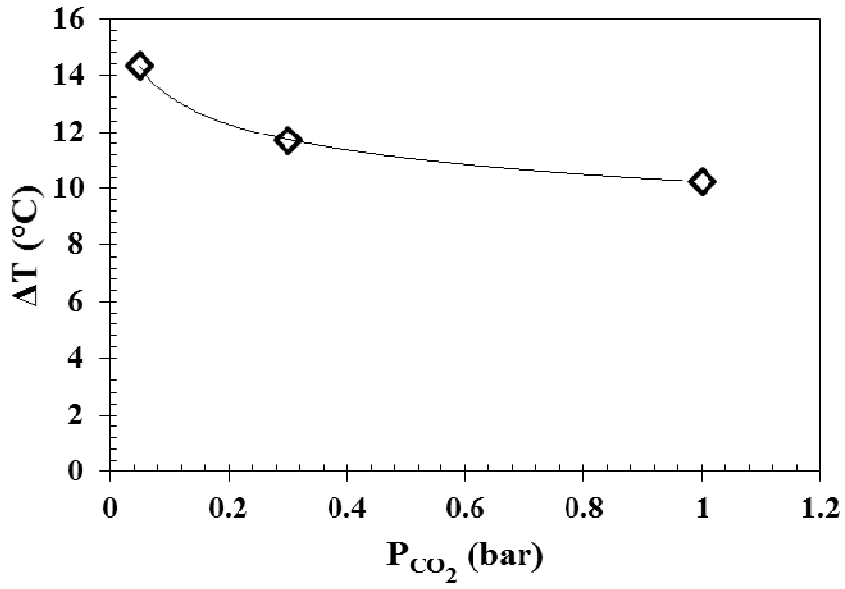


Figure 2.14: The P_{CO2} evolution of $\Delta T = T_{90\%}-T_{5\%}$

3. Kinetics modelling

3.1. Summary of the models presented in the state of the art

Three model categories were presented in the Part 1 of this chapter (state of the art), each of them leading to a particular expression for the decarbonation kinetic rate:

- the "usual approach", or category 1, expressed as equation (18) and equation (19). The function $r(T,P_{CO2})$ is composed of an Arrhenius term, the $h(P_{CO2},P_{CO2,eq})$ function which expresses the influence of the reverse reaction and the partial pressure of CO_2 (Part 1, Table 2.5) and the $f(\alpha)$ function that describes the evolution of the reactive surface,

$$\frac{d\alpha}{dt} = r\left(T, P_{CO_2}\right) f(\alpha) \tag{18}$$

$$r\left(T, P_{CO_2}\right) = A_0 exp\left(\frac{-E_{app}}{R\,T}\right) h(P_{CO_2}, P_{CO_2,eq}) \tag{19}$$

- the "multi-steps" models, or category 2, based usually on the assumption that the global decarbonation occurs in the two following steps:

1. Chemical reaction

$$CaCO_{3\,(s)} + L \leftrightarrow CaO^{*}_{(s)} + L(CO_2)$$

2. Adsorption/desorption/structural transformation

$$CaO^{*}_{(s)} + L(CO_2) \leftrightarrow CaO_{(s)} + L + CO_{2\,(g)}$$

In this case, considering a second step with adsorption/desorption/structural transformation phenomena, the kinetic rate is expressed as equation (18) and equation (20). This latter is composed of an Arrhenius term, another term accounting for the effect of the second elementary step where θ, depending on T and P_{CO2}, is the fraction of active sites occupied by adsorbed CO_2, and a function depending on P_{CO2} and $P_{CO2,eq}$,

$$r\left(T, P_{CO_2}\right) = A_0 exp\left(\frac{-E_{app}}{R\,T}\right)(1-\theta)\left(1-\frac{P_{CO_2}}{P_{CO_2,eq}}\right) \quad (20)$$

– the "nucleation/growth" models, or category 3, take into account the possibility for the evolution of the reactive surface, represented by the function f(α) in category 1 and 2 models, to be dependent of the $CaCO_3$ physicochemical properties and the operating conditions. The general expression if nucleation/growth mechanisms are assumed to drive the global kinetic rate is reported as equation (21):

$$\frac{d\alpha_i}{dt} = \phi(T, P_i) S_m(t, \phi, \gamma) \quad (21)$$

The kinetic rate is dependent on a function "related to the extend reaction area" named S_m and two functions representing the surface growth reactivity and the nucleation frequency, respectively ϕ and γ. S_m is expressed in $m^2.mol^{-1}$, φ in $mol.m^{-2}.s^{-1}$ and γ in number of $nuclei.m^{-2}.s^{-1}$.

The usual approach is very common in the literature and it was tested in a first attempt in this study. The idea was to identify the kinetic parameters E_{app} and A_0 from experiments carried under pure N_2 atmosphere (Appendix A), assuming $h(P_{CO2},P_{CO2,eq}) = 1$ which means that the reverse reaction has no effect on the kinetic rate. Then, $h(P_{CO2},P_{CO2,eq})$ was obtained from experiments under various CO_2 atmospheres. This method was inefficient to determine a general model able to be in good agreement with all the data. The reason for the inaptitude of this method to represent the kinetic rate is that the partial pressure of CO_2 has a tremendous impact on it. Then, even a small P_{CO2} value at the particle surface, induced by mass transfer limitation for example, needs to be taken into account in the simulations. This is believed to explain some differences among the kinetic parameters values found in the literature. This aspect is detailed in the fourth part that presents the validation of the kinetic model which succeeds to represent all the data obtained for this study.

The model used in the following is a category 2 model. Indeed, this conclusion comes through observations made on the f(α) function. It shows that a usual f(α) function is perfectly able to represents

the experimental data reported in the Part 2. Then the $r(T,P_{CO2})$ expression is found from the study of the isothermal experiments in pure CO_2 atmosphere. The resulting expression is of the shape of equation (22):

$$r\left(T, P_{CO_2}\right) = A_{mod} e^{\left(\frac{-B_{mod}}{T-T_{eq}}\right)} \left(P_{CO_{2,eq}} - P_{CO_2}\right) \quad (22)$$

A_{mod} and B_{mod} are constants identified from the data. The determination of this model was the consequence of problems encountered when testing the category 2 models from the literature in a preliminary study not presented here. The conclusion of this study was that none of the models reported in Table 2.6 (Part 1) was able to represent all the experimental data performed in this work.

3.2. Determination of f(α)

Assuming a category 2 model to express the kinetic rate, the term $r(T,P_{CO2})$ is a constant for an isothermal experiment since T and P_{CO2} are constants. That is why f(α) varies like dα/dt does in this particular case.

The normalization of the experimental kinetic rate for the minimum and maximum temperatures tested (915 °C and 930 °C) in the isothermal experiments in pure CO_2 atmosphere (section 2.1.2) give superimposed curves as observed on Figure 2.15. f(α) is identified by comparing the normalized kinetic rate ($d\alpha/dt_N$) with the normalized usual f(α) functions from the literature (Table 2.3 of Part 1). Figure 2.15 reveals that a 2nd order Avrami model, written A2 model and expressed like $2(1 - \alpha)(- \ln(1 - \alpha))^{1/2}$, is adapted to represent the experimental data. The A2 model bears the assumption that nucleation and growth mechanisms are involved as the solid conversion proceeds. This aspect is discussed in the third part of this chapter.

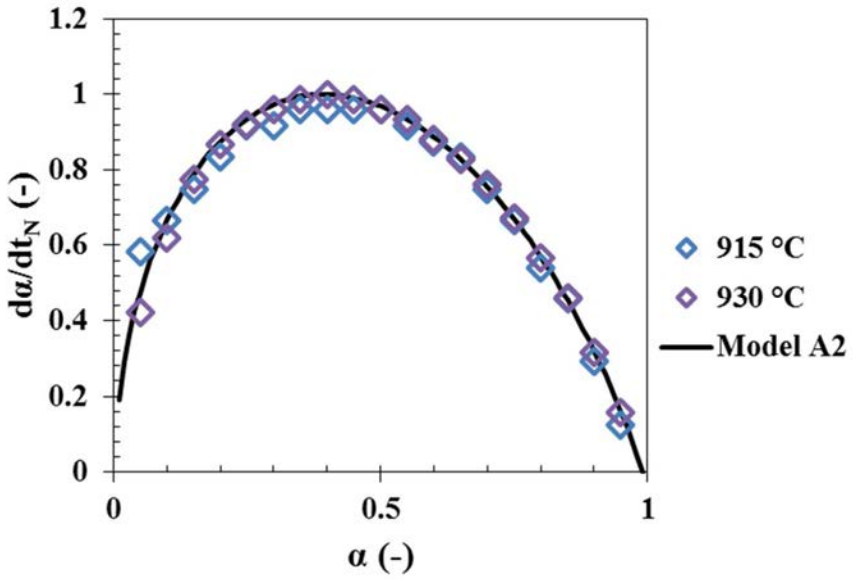


Figure 2.15: The conversion degree evolution of the normalized kinetic rate (isothermal experiments; T = 915 °C and T = 930 °C, P_{CO2} = 1 bar) and the conversion degree evolution of the normalized master plot function (y_N) for a 2nd order Avrami model (A2)

3.3. Determination of r(T,P_{CO2}) far from thermodynamic equilibrium

It is found in the experimental section that the kinetic rate is proportional to (P_{CO2eq} - P_{CO2}) for ($T - T_{eq}$) > 40 °C or (P_{CO2eq} - P_{CO2}) > 0.8 bar. For P_{CO2} = 1 bar, this is equivalent to T > 919 °C. This domain, where the kinetic rate becomes faster, is considered "far from thermodynamic equilibrium".

The linear relationship between the kinetic rate and the thermodynamic potential is in good agreement with the most commonly used function that represents the effect of the reverse reaction of $CaCO_3$ decomposition (equation (23)):

$$h\left(P_{CO_2}, P_{CO_{2,eq}}\right) = \frac{\left(P_{CO_{2,eq}} - P_{CO_2}\right)}{P_{CO_{2,eq}}} = \left(1 - \frac{P_{CO_2}}{P_{CO_{2,eq}}}\right) \quad (23)$$

Details about this expression, common in the literature, are given in the Part 1 (Table 2.5). The direct reaction kinetic rate is assumed to be of Arrhenius type, which leads to a kinetic law of the form of equation (24):

$$\frac{d\alpha}{dt} = A_0 e^{\left(\frac{-E_{app}}{RT}\right)} \frac{\left(P_{CO_{2,eq}} - P_{CO_2}\right)}{P_{CO_{2,eq}}} 2(1-\alpha)\left(-ln(1-\alpha)\right)^{\frac{1}{2}} \quad (24)$$

From equation (24), a linear relationship between the kinetic rate and the thermodynamic potential induces that the Arrhenius terms "$A_0 \exp(-E_{app}/RT)$" and $P_{CO2,eq}$ vary identically with the temperature. The equilibrium law $P_{CO2,eq}$ is expressed like equation (15) then, the E_{app} value must be close to

178 kJ.mol^{-1}. This is in agreement with the literature because it was reported in Part 1 that the E_{app} value is within the range 100 to 230 kJ.mol^{-1}.

3.4. Generalization of r(T,P_{CO2})

The generalization of the kinetic rate expression for every positive (P_{CO2eq} - P_{CO2}) relies on the introduction of a new term (1 - θ) in the h function which becomes equation (25).

$$h\left(P_{CO_2}, T\right) = \frac{\left(P_{CO_{2,eq}} - P_{CO_2}\right)}{P_{CO_{2,eq}}}(1-\theta) \tag{25}$$

This term is known from the literature and presented in Part 1 (Table 2.6). It considers usually the contribution of adsorption/desorption and solid structural reorganisation phenomena.

For this expression of the h function, θ is the fraction of active sites occupied by adsorbed CO_2. The kinetic rate expression becomes equation (26):

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{A_0 e^{\left(\frac{-E_{app}}{RT}\right)}}{P_{CO_{2,eq}}}\left(P_{CO_2,eq} - P_{CO_2}\right)(1-\theta)f(\alpha) \tag{26}$$

f(α) is not developed here as an A2 expression to make the equation clearer, $\frac{A_0 e^{\left(\frac{-E_{app}}{RT}\right)}}{P_{CO_{2,eq}}}$ has a constant value as concluded in section 3.3 and is called "A_{mod}" in the following and (1 - θ) is expected to take a form like equation (27) (model n° 5 of Table 2.6 in Part 1):

$$(1-\theta) = \frac{1}{1 + \frac{K_{eq,1}}{a^*}\frac{P_{CO_2}}{P_{CO_2,eq}}} \tag{27}$$

With a* the activity of CaO*, a metastable solid leading to the formation of CaO, which has a Van't Hoff expression and "$K_{eq,1}$" the equilibrium constant for the chemical decomposition step. However, this expression was not able to fit the data with the thermodynamic values given by Valverde (2015). These values were also identified (as model parameters) from isothermal experiments in pure CO_2 atmosphere. The generalization to non-isothermal experiments for P_{CO2} = 0,05 bar, 0,3 bar and 1 bar were not satisfying. Another expression is then proposed, based on a simple identification from the isothermal experiments in pure CO_2 atmosphere, considering the kinetic law presented in equation (26).

This identification method consists in linking the fraction of the free active site able to adsorb CO_2, written (1 – θ), to the reverse difference of the temperature and the thermodynamic equilibrium temperature, 1/(T – T_{eq}). Then, Figure 2.16 presents the 1/(T – T_{eq}) evolution of ln(A_{mod}(1 – θ)) for the experiments of section 2.1.2. This methods was made because the section 2.1.2 reporting the isothermal experiments and the section 2.2.2 presenting non-isothermal experiments show that:

- the apparent activation energy, assuming an Arrhenius law, takes an unusable value when identified from experiments in pure CO_2 atmosphere because the decarbonation occur at high temperature as a consequence of the reverse reaction influence on the kinetics. Then, the effect of the temperature is studied as a function a relative term $1/(T - T_{eq})$ instead of the absolute temperature reverse $1/T$ to solve this problem,
- the kinetic dependency on the temperature reverse is also of exponential type, that is why this kind of link was seek for the term $1/(T - T_{eq})$,
- the difference $(T - T_{eq})$ at the beginning of the decarbonation for β = 1 °C.min^{-1} is almost constant for P_{CO2} = 0.05 bar, 0.3 bar and 1 bar. The same difference value is also found for isothermal experiments in pure CO_2 atmosphere. In this case, $(T - T_{eq})$ = 40 °C marked the beginning of a clearly faster kinetic rate compared to the rate for $(T - T_{eq})$ < 40 °C.

The straight line observed in Figure 2.16 leads to equation (28):

$$A_{mod} \times (1 - \theta) = 5.58\, e^{\left(\frac{-333}{T - T_{eq}}\right)} \tag{28}$$

Eventually, equation (26) and equation (28) lead to the kinetic rate expressed as equation (29):

$$\frac{d\alpha}{dt} = A_{mod} e^{\left(\frac{-B_{mod}}{T - T_{eq}}\right)} \left(P_{CO_2,eq} - P_{CO_2}\right) 2(1 - \alpha)\left(-ln(1 - \alpha)\right)^{\frac{1}{2}} \tag{29}$$

with A_{mod} = 5.58 s^{-1} and B_{mod} = 333 °C^{-1}. T and T_{eq} are expressed in °C, P_{CO2} and $P_{CO2,eq}$ in bar.

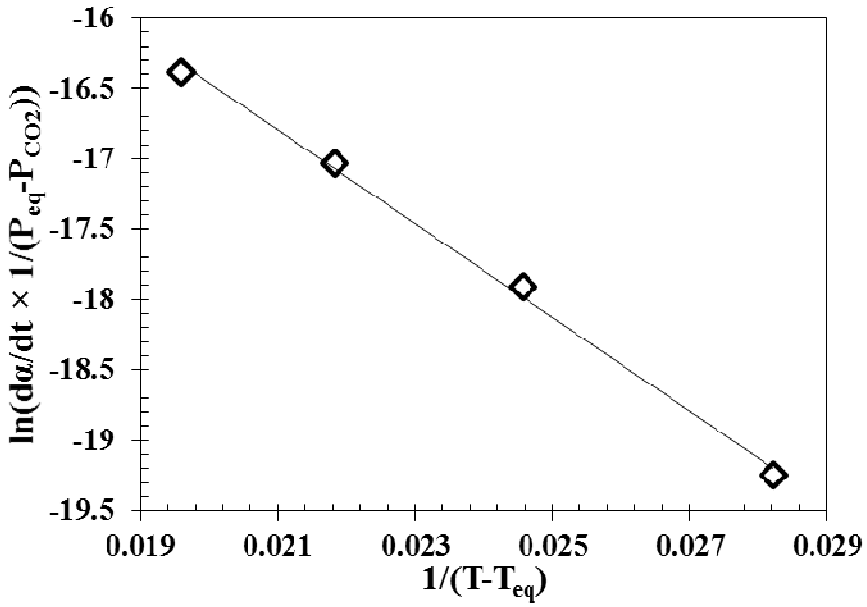


Figure 2.16: Identification method based on equation (26) and the isothermal experiments of the section 2.1.2 (T = 915 °C, 920 °C, 925 °C, 930 °C; P_{CO2} = 1 bar)

4. Model validation

In this section, the kinetic law presented in equation (29) is tested on the data for isothermal conditions in pure CO_2 and pure N_2 atmosphere, and for non-isothermal conditions in CO_2-rich and pure N_2 atmospheres. The data from the $CaCO_3$ calcination in pure N_2 atmosphere are presented in Appendix A. The 2 parameters A_{mod} and B_{mod} from equation (29) were identified from isothermal experiments at a constant conversion degree value $\alpha = 0.35$ in the section 3.4, then these parameters were slightly adjusted in order to find the best values on a data fitting point of view, including all the data. The resulting expression for the kinetic rate is equation (30) with T the temperature and T_{eq} the temperature at thermodynamic equilibrium expressed in °C, P_{CO2} the CO_2 partial pressure and $P_{CO2,eq}$ the CO_2 partial pressure at thermodynamic equilibrium in bar.

$$\frac{d\alpha}{dt} = 5.55\, e^{\left(\frac{-337}{T-T_{eq}}\right)}\left(P_{CO_2,eq} - P_{CO_2}\right)2(1-\alpha)\left(-ln(1-\alpha)\right)^{\frac{1}{2}} \quad (30)$$

4.1. Validation with the isothermal experiments in pure CO_2 atmosphere

Figure 2.17 superimposes the data of the experiments performed for $P_{CO2} = 1$ bar and T = 915 °C, 920 °C, 925 °C and 930 °C and the simulation results obtained from equation (30).

The simulations are in good agreement with the data. From Figure 2.17, it is concluded that the effect of the temperature on the kinetic rate is well represented by equation (30) for an atmosphere of pure CO_2.

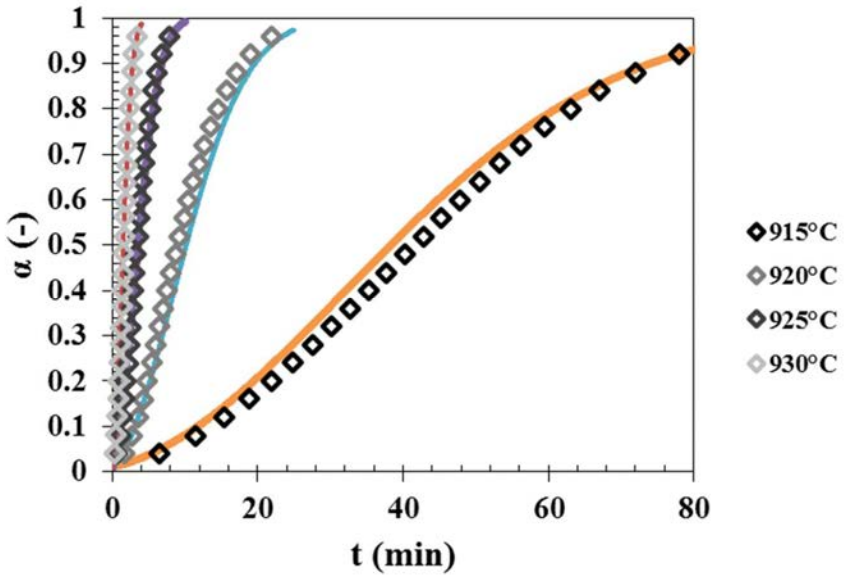


Figure 2.17: The time evolution of the conversion degree for simulations resulting of the application of equation (29) (colored lines) and for isothermal data for P_{CO2} = 1bar (diamonds): influence of the temperature

4.2. Validation with the non-isothermal experiments in CO_2-rich atmospheres

The same model is used to simulate the temperature evolution of the conversion degree for the non-isothermal experiments carried for $\beta = 1$ °C.min^{-1} in $P_{CO2} = 0.05$ bar, 0.3 bar and 1 bar atmospheres. The results are reported on Figure 2.18. The experimental data are well represented by the model. It leads to the conclusion that equation (30) is relevant representing the effect of the CO_2 partial pressure on the kinetic rate for the domain tested here. The other category 2 models from the literature (Table 2.6 of Part 1) could not fit both the isothermal and non-isothermal data in CO_2-rich atmospheres, even by adjusting the parameters.

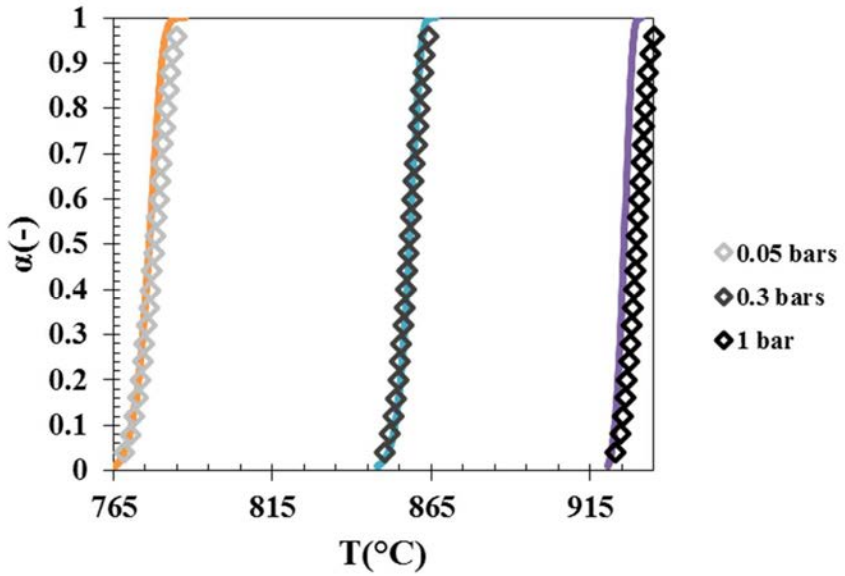


Figure 2.18: The temperature evolution of the conversion degree for simulations resulting of the application of equation (29) (colored lines) and for non-isothermal data for β = 1 °C.min^{-1} (diamonds): influence of the CO_2 partial pressure

4.3. Validation with isothermal and non-isothermal experiments in pure N_2 atmosphere

Data from an experimental campaign that was carried out with pure N_2 as the sweep gas is used in the following to validate the model expressed as equation (30). This whole campaign is presented in Appendix A, including the details of the protocols used, the experimental results and their analysis on a kinetics point of view. Both isothermal and non-isothermal protocols were used. These protocols are different from the ones presented in the section 2, which is why they are briefly presented below.

4.3.1. Isothermal protocol

First, CO_2 swept the TGA kiln for 30 min at ambient temperature. The reagent grade $CaCO_3$ samples, that weighted 5 mg, were heated in pure CO_2 atmosphere at $\beta = 50$ °C.min^{-1} to T = 610 °C, 620 °C, 630 °C, 640 °C, 650 °C. Then, the gas was switched to N_2 in order for the decarbonation to begin at constant

temperature. The use of CO_2 ensures that the reaction does not begin during the heating phase. Indeed, in such low temperatures, the reaction is not thermodynamically favoured in pure CO_2 atmosphere. The P_{CO2} at the TGA device outlet was measured after the gas switch via a procedure detailed in Appendix A. P_{CO2} decreases after the switch and these measurements intend to show that the decarbonation begins only after that P_{CO2} attained very low values.

4.3.2. Non-isothermal protocol

After 30 min of pure N_2 sweeping in the TGA kiln, the temperature was increased linearly with time. The heating rate varied for β = 1 °C.min^{-1}, 2 °C.min^{-1}, 3 °C.min^{-1}, 4 °C.min^{-1} and 5 °C.min^{-1} from ambient to 750 °C.

4.3.3. Results and discussion

Even if the isothermal and non-isothermal experiments were carried out in pure N_2 atmosphere, the value of partial pressure of CO_2 at the particles reactive surface is probably not zero. Yet, P_{CO2} greatly influence the kinetic rate. The model expressed as equation (30) carries this sensibility. Figure 2.19 superimposes the simulation results at T = 610 °C for P_{CO2} = 1.10^{-8} bar, 5.10^{-5} bar, 1.2.10^{-4} bar and 2.5.10^{-4} bar and an isothermal experimental run at T = 610 °C in pure N_2 atmosphere. The figure reveals that extremely small P_{CO2} values influences greatly the modelled kinetic rate. The total conversion time if estimated for $0.05 < \alpha < 0.9$ varies from $\Delta t_{0.05-0.9}$ = 25 min to 90 min when P_{CO2} increases from 5 .10^{-5} bar to 2.5 .10^{-4} bar. Imposing P_{CO2} = 2.5.10^{-4} bar allows fitting this experimental run well.

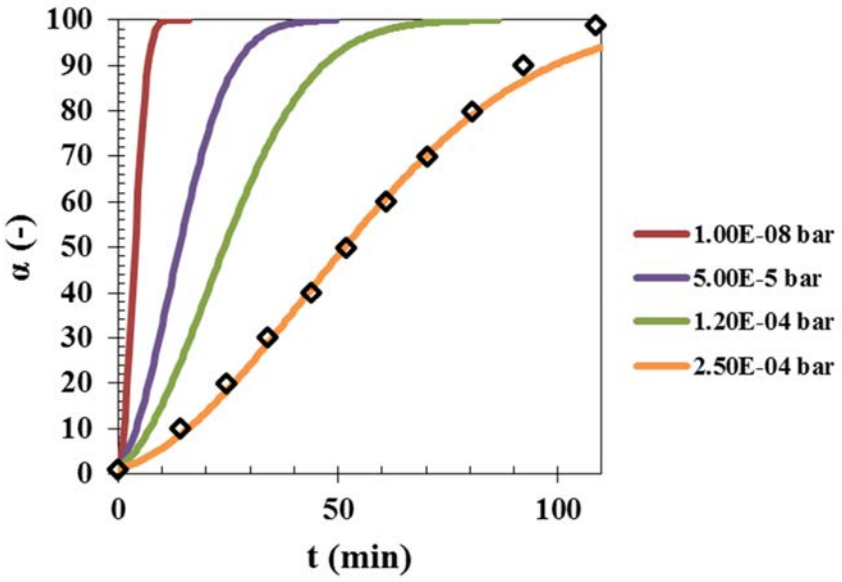


Figure 2.19: The time evolution of the conversion degree for an isothermal experiment at T = 610 °C and pure nitrogen as the sweep gas (diamonds) and simulations using equation (29) for P_{CO2} = 1 .10^{-8} bar, 5 .10^{-5} bar, 1.2 .10^{-4} bar, 2,5 .10^{-4} bar

For the isothermal experiments presented in the protocol 4.3.1, the P_{CO2} values that allow representing the best the data through simulations were identified and reported in Table 2.10. The results of these simulations are also draw on Figure 2.20 (a) that includes the associated experimental data as well. The

same procedure was applied to the non-isothermal experiments of section 4.3.2 and the results are drawn on Figure 2.20 (b).

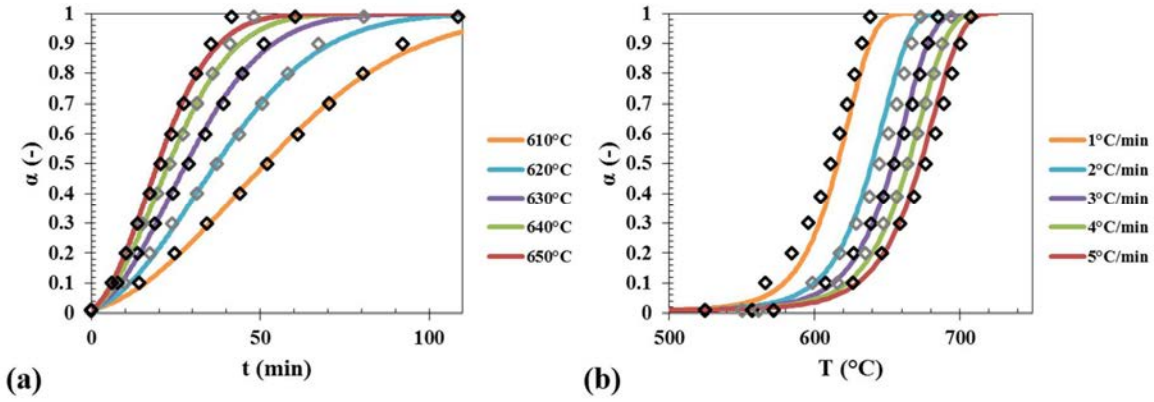


Figure 2.20: The temperature evolution of the conversion degree for (a) isothermal experiments and (b) non-isothermal experiments (diamonds). Simulations using equation (29) for P_{CO2} values from Table 2.10

The P_{CO2} values identified through simulations of isothermal and non-isothermal runs are very close and they are of the same order of magnitude than the P_{CO2} values measured at the outlet of the TGA device. Indeed, the protocol 4.3.1 describes the gas switch from pure CO_2 to pure N_2 for isothermal experiments. Appendix A shows the curve of the measured P_{CO2} value that decreases in the outlet gas as it is replaced by N_2 after the switch. For isothermal experiments, it exists a time period during which $\alpha = 0$ after the switch. For each experiment, the time needed to reach $\alpha = 0.01$ after the gas switch is reported on the graph presenting the time evolution of the measured P_{CO2} in the gas outlet. Then, P_{CO2} values are estimated from this graph and they correspond to the P_{CO2} values in the TGA device when the decarbonation reaction starts for each experiments. For a temperature T = 610 °C, $P_{CO2} = 1.2 .10^{-4}$ bar and for T = 650 °C, $P_{CO2} = 1.2 . 10^{-3}$ bar.

Temperature	°C	610	620	630	640	650
CO_2 partial pressure (isothermal runs)	bar	$2.5.10^{-4}$	$3.3.10^{-4}$	$4.5.10^{-4}$	$6.4.10^{-4}$	$9.3.10^{-4}$
Heating rate	$°C.min^{-1}$	1	2	3	4	5
CO_2 partial pressure (non-isothermal runs)	bar	$2.0.10^{-4}$	$2.8.10^{-4}$	$3.9.10^{-4}$	$5.3.10^{-4}$	$7.2.10^{-4}$

Table 2.10 : CO_2 partial pressures estimated from equation (29) for isothermal and non-isothermal experiments in pure N2 atmosphere.

The effect of small P_{CO2} values on the kinetic rate leads to the following suggestion. The differences found in the literature for the identification of an activation energy in an Arrhenius type expression may be partly induced by the term $\exp(-337/(T - T_{eq}))(P_{CO2,eq} - P_{CO2})$ in the kinetic law (equation (30)). Indeed, for low P_{CO2} values, $(P_{CO2,eq} - P_{CO2}) \approx P_{CO2,eq}$. Thus, the following approximation (equation (31)) becomes true:

$$r(T, P_{CO_2}) = constant \times e^{\left(\frac{-337}{T-T_{eq}}\right)} P_{CO_2,eq} \quad (31)$$

This expression is very well approximated by an Arrhenius type equation which apparent activation energy varies with P_{CO2} through the parameter T_{eq}. The small values of P_{CO2} at the particles surface may exist because of inter-particle mass transfer limitation, which means into the $CaCO_3$ sample, and the mass transfer limitation from the sample upper front in the crucible and the environing gas. These limitations are probably very small because samples weighted 5 mg and the Sauter diameter of the particles is 12 µm. Nevertheless, the impact of P_{CO2} on the kinetic rate seems pronounced enough to make these limitations non-negligible in pure N_2 atmosphere.

Conclusion

Isothermal and non-isothermal protocols were used to calcine $CaCO_3$ samples under high CO_2 partial pressures with the respective intention of studying the effect of the temperature and the CO_2 partial pressure on the decarbonation kinetic rate. The following conclusions were drawn:

- for isothermal experiments in pure CO_2:
  - increasing the temperature impacts greatly the kinetic rate that increases too,
  - from 40 °C above the equilibrium temperature, the kinetic rate becomes significantly faster and is linearly linked to the thermodynamic potential (P_{CO2eq} - P_{CO2}).
- for non-isothermal experiments for P_{CO2} = 0.05 bar, 0.3 bar, 1 bar:
  - increasing P_{CO2} moves the beginning of the decarbonation toward higher temperatures. This is explained by the reversible aspect of the reaction,
  - the decarbonation start is observed several degrees higher than the equilibrium temperature even for low heating rate (1 °C.min^{-1}). A difference around 40 °C between the temperature of the beginning of the reaction and the equilibrium temperature was found. This value is similar to the one found for the isothermal experiments,
  - the kinetic rate attains higher values at high P_{CO2} and high temperatures.

The modelling section shows that a 2nd order Avrami f(α) function may clearly be recognized from the master plot method. This model corresponds to a nucleation/growth mechanism.

From isothermal and non-isothermal experiments, the following model is presented:

$$\frac{d\alpha}{dt} = 5.55\, e^{\left(\frac{-337}{T-T_{eq}}\right)}\left(P_{CO_2,eq} - P_{CO_2}\right)2(1-\alpha)\left(-ln(1-\alpha)\right)^{\frac{1}{2}}$$

with T the temperature and T_{eq} the temperature at thermodynamic equilibrium expressed in °C, P_{CO2} the CO_2 partial pressure and $P_{CO2,eq}$ the CO_2 partial pressure at thermodynamic equilibrium in bar. It

corresponds to a second category model that includes CO_2 adsorption/desorption phenomena as well as solid structure transformation represented by the empirical term "$\exp(-337/(T - T_{eq}))$".

The simulations obtained from this model give very good results in term of data representation agreement. This is the case for both isothermal and non-isothermal protocols and for gaseous atmospheres ranging from pure N_2 to pure CO_2. These results led to the conclusion that even in pure nitrogen atmosphere, a small value of CO_2 partial pressure at the reactive interface is present and very influent on the kinetic rate. These P_{CO2} small values are thought to be induced by mass transfer limitation, existing even for small sample weight in the TGA crucible and small $CaCO_3$ particle sizes in N_2 atmosphere. This pronounced effect of small P_{CO2} values on the kinetic rate are thought to be due to the term "$\exp(-337/(T - T_{eq}))(P_{CO2,eq}-P_{CO2})$" and partly responsible for the wide range of activation energies reported in the literature for authors who used a usual approach to model their data.

Part 3: Étude prospective sur la généralisation du modèle cinétique : effets des mécanismes de germination/croissance / Prospective study for the kinetic model generalization: influence of the nucleation/growth mechanisms

Résumé 74
1. Experimental results 74
1.1. Non-isothermal protocol: the sudden change method 74
1.2. Results and discussion 75
2. Kinetics modelling 80
2.1. Empirical generalization of the model from Part 2 80
2.2. A category 3 model as a perspective: the generalized Mampel model 81
Conclusion 82

Résumé

La littérature décrit les mécanismes de germination-croissance se produisant à la surface réactive des particules de $CaCO_3$ lors de leur calcination et un modèle de Mampel généralisé (décrit dans la Partie 1) a d'ores et déjà été testé avec succès par Bouineau (1998) pour décrire la cinétique de réaction pour des valeurs de pressions partielles de CO_2 allant de 0,005 bar à 0,02 bars. La partie 3 a pour but de mettre en évidence l'effet des mécanismes de germination-croissance sur la cinétique de décarbonatation du $CaCO_3$ en atmosphère de CO_2 pur pour des variations de températures entre 910 °C et 930 °C. Ces conditions opératoires sont celles du nouveau calcinateur et de telles variations peuvent se produire dans l'unité. Des essais expérimentaux basés sur l'approche développée à l'École des Mines de Saint-Etienne ont été réalisés. Il s'agit ici d'étudier le comportement de la vitesse de réaction suite à une modification soudaine de la température lors d'essais en thermobalance. Les résultats montrent que l'influence sur la cinétique de réaction d'une telle variation en cours d'essai (degré de conversion non nul) est différente de l'influence de la température qui a été étudiée par des essais isothermes (Partie 2, section 2.1.2). En effet l'augmentation de la vitesse de réaction avec l'augmentation de la température est plus intense dans le second cas. Ces résultats ont été modélisés en modifiant empiriquement la loi cinétique obtenue dans la Partie 2. De telles modifications ne permettent cependant pas de représenter de manière physique les phénomènes en jeux, contrairement au modèle de Mampel généralisé. Une unique simulation basée sur l'utilisation de ce modèle pour un essai de calcination sous CO_2 pur à 920 °C est alors présentée. Cette simulation a été effectuée avec le logiciel libre CIN3 (Pijolat et al. (2011)). Elle est présentée comme une perspective vers l'utilisation des modèles de catégorie 3 cependant, cet aspect n'a pas été développé d'avantage dans ce travail. En effet, l'objet de la thèse est le développement d'un outil de dimensionnement de l'unité de calcination or, ce modèle est complexe et donc plus difficile à déployer dans un tel outil.

1. Experimental results

1.1. Non-isothermal protocol: the sudden change method

Samples of 5 mg reagent grade $CaCO_3$ were calcined in pure CO_2 atmosphere in the TGA device presented in section 1.2 (Part 2). The objective here is the study of the temperature influence on the kinetic rate for P_{CO2} = 1 bar, following the sudden change method.

This experimental method and its theoretical fundaments are described in Pijolat et al. (2005), Pijolat and Soustelle (2008). It consists in the sudden modification of the temperature or the CO_2 partial pressure at a given conversion degree during a $CaCO_3$ calcination experiment. The comparison between the kinetic rate obtained with this non-isothermal or non-isobaric protocol and the kinetic rate of reference isothermal or isobaric experiments gives information on the phenomena limiting the decarbonation kinetics.

In the following study, sudden temperature changes were performed from T = 920 °C to T = 910 °C, 915 °C, 925 °C, 928 °C. In practice, this means that the experiments were conducted isothermally (same protocol than section 2.1.1 in Part 2) at T = 920 °C for a certain period of time. Then, the TGA device

temperature was changed and kept isothermally at the new temperature, 928 °C for example, for the rest of the conversion. In the following, this globally non-isothermal protocol is written "T = 920 °C to 928 °C". Figure 2.21 presents the time evolution of the conversion degree and the temperature of 3 experimental tests:

- a reference test at T = 920 °C conducted with an isothermal protocol,
- a test with a sudden temperature change at α = 0.42 (or t = 35 min) from T = 920 °C to T = 928 °C,
- a test with a sudden temperature change at α = 0.42 from T = 920 °C to T = 910 °C.

The evolution of the conversion degree α instantly follows the changes in temperatures as expected from the kinetic rate dependency to this parameter so, the comparison of the kinetic rate values before and after the sudden change gives information about this dependency. The temperature change is fast (around 30 s) which correspond to a conversion degree variation of 0.03 to 0.06 depending on the targeted temperature after the sudden change. The conversion degrees are determined once isothermal conditions are reached.

Eventually, it is essential to keep in mind that a complete experimental study using the sudden change method necessitates a great number of experimental runs. Indeed, the repeatability of the first part of the non-isothermal protocol (the part of the α = f(t) curve that needs to be superimposed to the reference cruve) is sometimes difficult to obtain.

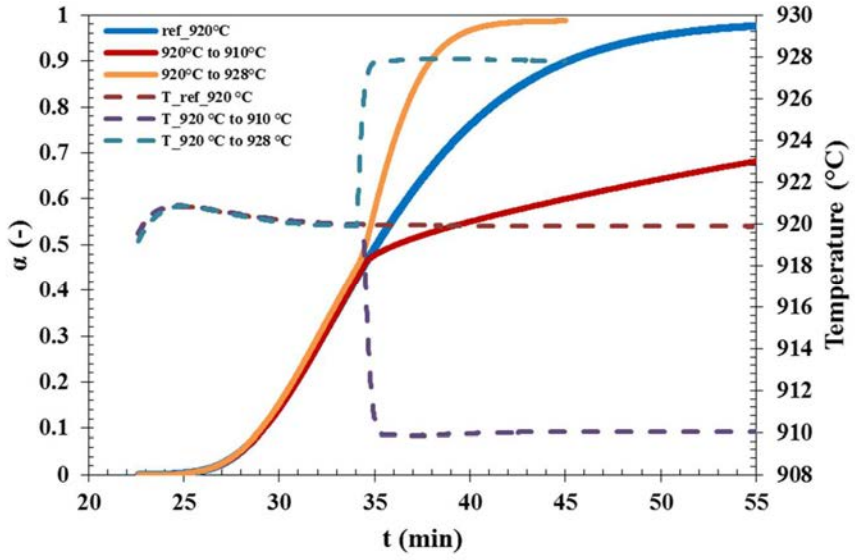


Figure 2.21: The time evolution of the conversion degree and the temperature (sudden change at α = 0.42)

1.2. Results and discussion

Figure 2.22 (a) and Figure 2.22 (b) present respectively the time evolution of the conversion degree and the conversion degree evolution of the kinetic rate for experiments with sudden temperature changes

from T = 920 °C to T = 910 °C, 915 °C, 925 °C, 928 °C at α = 0.42. Moreover, 2 reference curves obtained from isothermal experiments at T = 920 °C and T = 925 °C are reported. The results show that:

- increasing the temperature increases the kinetic rate and decreasing the temperature has the opposite effect. These results are in agreement with the literature and the Part 2 of this document,
- the kinetic rate of the experiment T = 920 °C to T = 925 °C after the sudden change, once isothermal conditions at the new temperature T = 925 °C are reached, is not identical to the kinetic rate of the reference experiment at T = 925 °C (Figure 2.22 (b)). Indeed, the kinetic rate value for the sudden change experiment, after the temperature change, is lower. The comparison of these two experiments is a "f(α)-test". This test is described in Part 1 section 3.3.1. The general idea is to check the dependency of the evolution of the reactive surface (the interface between $CaCO_3$ and CaO in a particle during the decarbonation) to the operating conditions. Here, the test failed because of the difference between the kinetic rate values between the 2 experiments on the time period when they have the same temperature (T = 925 °C). This conclusion is a hint that nucleation/growth mechanisms are influencing the kinetic rate.

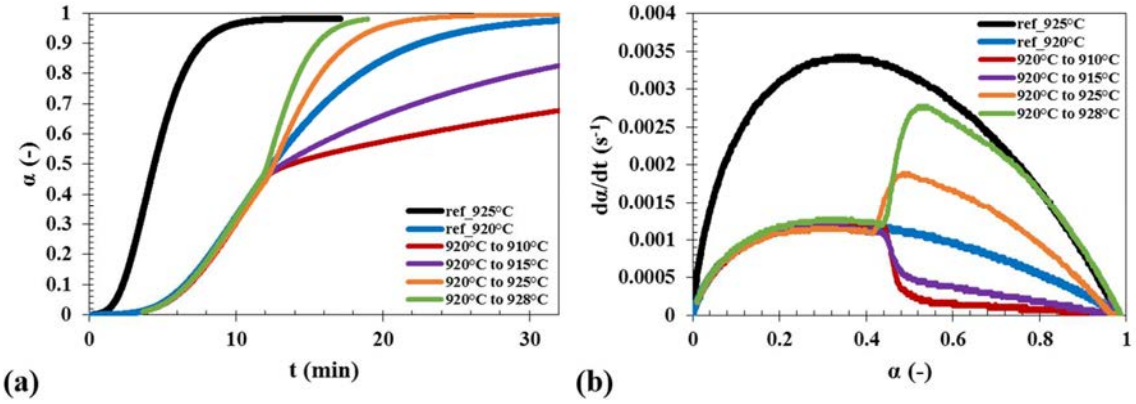


Figure 2.22: The time evolution of the conversion degree (a) and the conversion degree evolution of the kinetic rate (b) (sudden change at α = 0.42): effect of the temperature with the sudden change method (P_{CO2} = 1 bar)

The sudden change experiments, reported in Figure 2.22, give the kinetic rate values for different temperatures if these latter are determined after the temperature changes. Then, in order to study the influence of this parameter on the kinetic rate, Figure 2.23 reports the reverse of the temperature evolution of the natural logarithm of the kinetic rate. The figure reveals that a straight line fits the data which means that the kinetic rate has an exponential dependency with 1/T. This conclusion is in agreement with the one found in Part 2. However, the slope value of the straight line formed by ln(dα/dt) vs 1/T in Figure 2.23 is 2 times lower than the one of Figure 2.11 (Part 2 section 2.1.2), dealing with the influence of the temperature on the kinetic rate from isothermal experiments (the slope values are $1.46 .10^4$ K and $3.07 .10^4$ K). It confirms the tendency found in the previous paragraph for the experiment: T = 920 °C to T = 925 °C. Indeed, the influence of the temperature on the kinetic rate is lower in the case of sudden temperature changes than in the case of isothermal experiments.

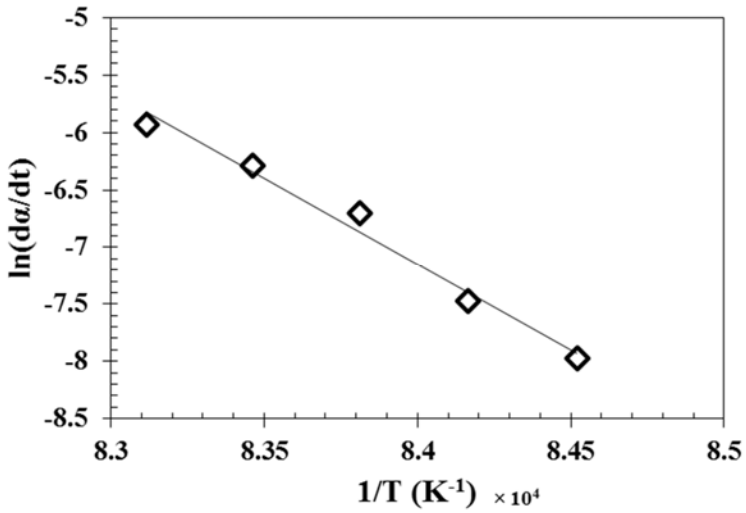


Figure 2.23: The temperature reverse evolution of the natural logarithm of the kinetic rate

The influence of the temperature has been studied with the sudden change method at $\alpha = 0.42$ and it needs to be confirmed for other conversion degrees. Indeed, nucleation/growth mechanisms imply that the evolution of the reactive surface is not necessarily independent of the operating conditions, as presented in Part 1, section 3.3. Yet, the kinetic rate is linked to the reactive surface. Figure 2.24 reports the results of sudden temperature change experiments for T = 920 °C to T = 925 °C at different conversion degrees α = 0.09, 0.20, 0.23, 0.35, 0.42, 0.55 and 0.80 (discontinuous lines in Figure 2.24). The figure shows that the same effect is observed all along the reaction. Indeed, it is observed in Figure 2.24 (b) that the kinetic rate is always lower for the 7 sudden change experiments than the one determined for the reference isothermal experiment performed at T = 925 °C. Moreover, the shape drawn by the kinetic rate values of the sudden change experiments is similar to the shapes of the reference experiments. This means that the phenomenon responsible for the lower effect of the temperature on the kinetic rate in the case of sudden changes experiments is probably more influent at the beginning of the reaction, for low conversion degrees.

In order to confirm that this phenomenon is not the result of a bad temperature management from the TGA device, Figure 2.25 reports the conversion degree evolution of the kinetic rate and the temperature for the sudden change experiments for T = 920 °C to T = 925 °C at $\alpha = 0.20$ and 0.42. The results show that:

- the temperatures of the sudden change experiments reach precisely 925 °C after the sudden change,
- the heating phase between 920 °C and 925 °C occurs on a “short conversion degree period” of around $\Delta\alpha = 0.04$,
- the temperature overshoot at the end of the heating phase is limited.

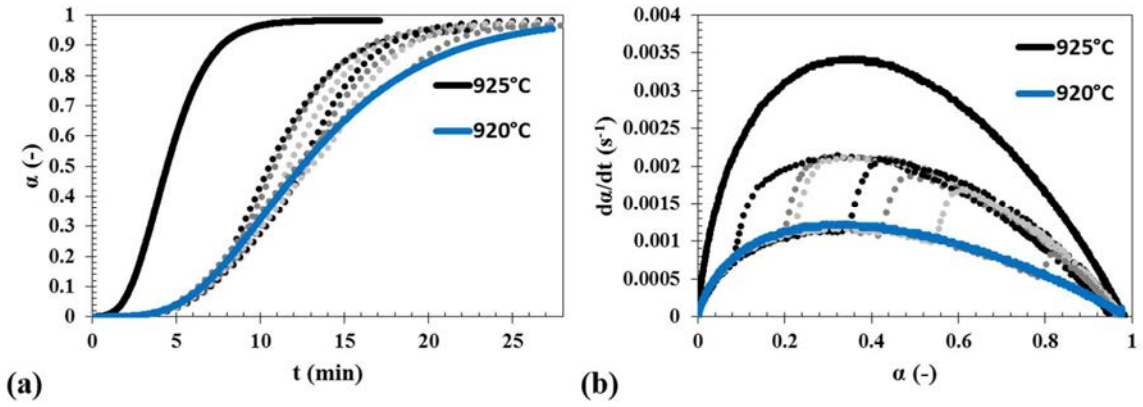


Figure 2.24: The time evolution of the conversion degree (sudden change 920 °C → 925 °C) (a) and the corresponding conversion degree evolution of the kinetic rate (b): effect of the conversion degree with the sudden change method (P_{CO2} = 1 bar)

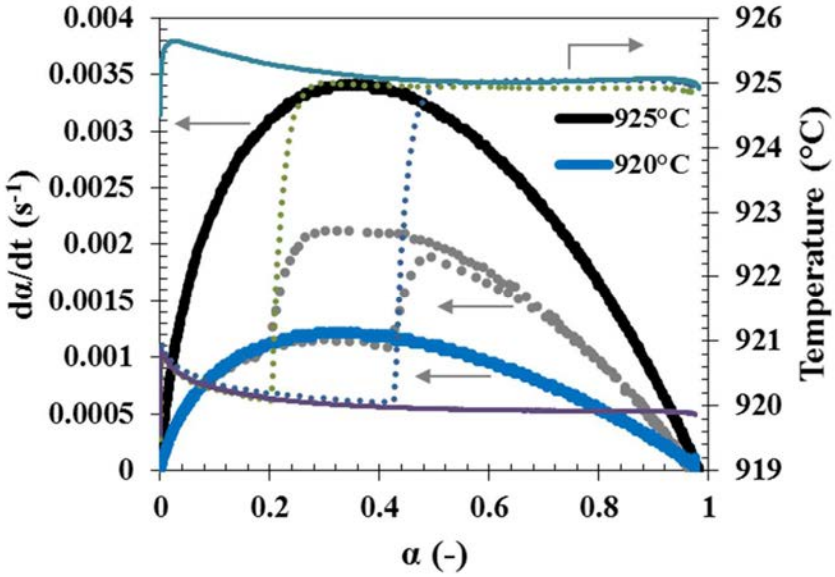


Figure 2.25: The conversion degree evolution of the kinetic rate and the temperature (sudden change 920 °C → 925 °C; P_{CO2} = 1 bar)

The effect of the temperature change for T = 920 °C to T = 925 °C on the kinetic rate as a function of the conversion degree, which results are presented in Figure 2.24, is quantified through the R_α ratio defined as the equation (32). It is the ratio of the kinetic rate after the sudden change over the one before it.

Figure 2.26 reports the conversion degree evolution of the R_α ratio for the 7 sudden change experiments presented in Figure 2.24.

$$R_\alpha = \frac{\frac{d\alpha}{dt}(T_{after}, P_{CO_2} = 1\ atm, \alpha)}{\frac{d\alpha}{dt}(T_{before}, P_{CO_2} = 1\ atm, \alpha)} \quad (32)$$

The results in

Figure 2.26 show that:

- the R_α ratio values are positives. It is the consequence of the increase of the kinetic rate when the temperature is increased,
- the R_α ratio values decrease from 2.15 to 1.5 when the conversion degree increases from 0.09 to 0.8. It seems then that the lower is the conversion degree, the higher is the effect of the temperature on the kinetic rate. This could explain the difference observed on the temperature influence on the kinetic rate between sudden change and isothermal experiments. However, the R_α ratio values are rather close and the effect of the temperature overshoot, even if this latter is of small magnitude, could affect the results for $\alpha < 0.2$.

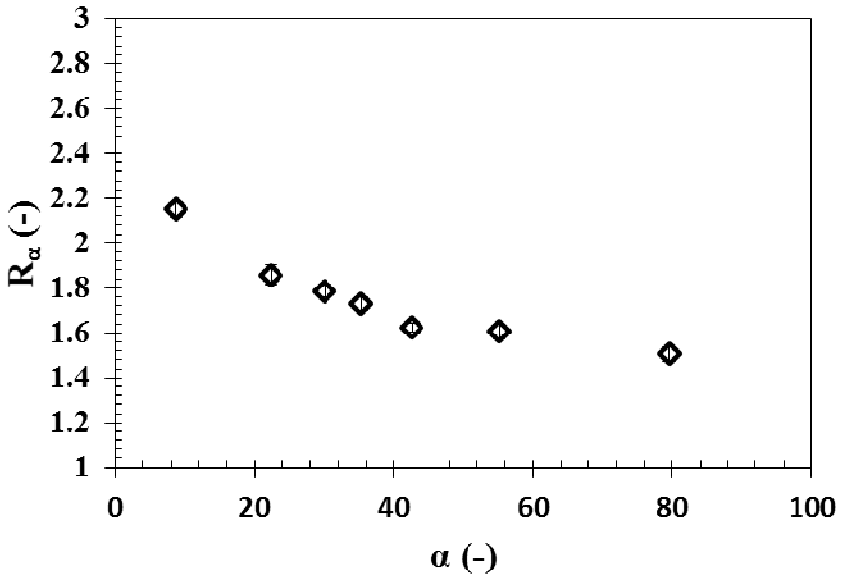


Figure 2.26: The conversion degree evolution of the R_α ratio (for sudden change experiments at 920 °C → 925 °C; P_{CO2} = 1 bar)

2. Kinetics modelling

2.1. Empirical generalization of the model from Part 2

The model written as equation (30) (section 4 of Part 2) is not able to represent the data obtained with the sudden change method and reported in the experimental section (section 1.2 of this Part). Indeed, this equation uses a 2nd order Avrami function to express the f(α) function ("$2(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{1/2}$"). This latter depends only on the conversion degree α. Then, the effect of the temperature on the kinetic rate depending on the conversion degree (Figure 2.26) cannot appear in the simulations.

A generalization of the model is then proposed to predict the data from the sudden change experimental campaign. The temperature at the reactive surface T is replaced after the sudden change by the mean temperature between the one before the sudden change and after. It is written T_m and is expressed in °C. The modified kinetic model is written as equation (33) with P_{CO2} and $P_{CO2,eq}$ the partial pressure of CO_2 and the thermodynamic equilibrium partial pressure of CO_2, respectively, in bar. T_{eq} is the thermodynamic equilibrium temperature in °C.

$$\frac{d\alpha}{dt} = 5.55\left(P_{CO_2,eq} - P_{CO_2}\right)e^{\left(\frac{-337}{T_m - T_{eq}}\right)}2(1-\alpha)\left(-ln(1-\alpha)\right)^{\frac{1}{2}} \quad (33)$$

The results of the simulations of the sudden change experiments for T = 920 °C to T = 910 °C, 915 °C, 925 °C, 928 °C are reported in Figure 2.27 that draw the conversion degree evolution of the kinetic rate. This figure shows that the effect of the sudden changes on the kinetic rate is represented by the model. However, the modification of the model has no mechanistic meaning. The physicochemical representation of this phenomenon with a kinetic model leads to the use of a category 3 model, accounting for the nucleation/growth mechanisms on the reactive surface of the $CaCO_3$ particles. This aspect has not been developed in this work because these models are more complex, thus more difficult to use as a sizing tool for the new concentration process. The model written as equation (33) is then a good practical solution to fulfil this function as it is based on a multi elementary steps approach (Part 2 section 3) able to represent all the data of this work.

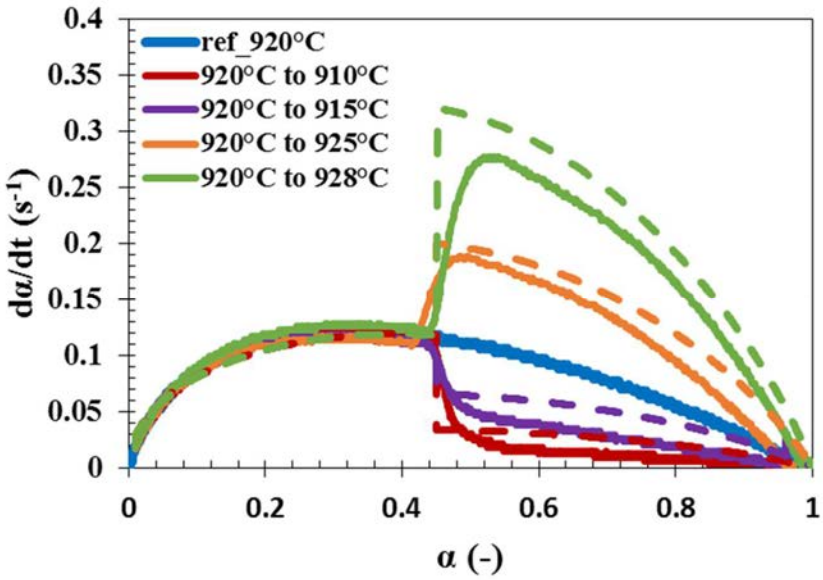


Figure 2.27: The conversion degree evolution of the kinetic rate (sudden change at α = 0.42): effect of the temperature (P_{CO2} = 1 bar; Experimental data: continuous lines; Simulations: discontinuous lines)

2.2. A category 3 model as a perspective: the generalized Mampel model

A generalized Mampel model (presented in Part 1 section 3.3.3) can describe the influence of the operating conditions and the $CaCO_3$ physicochemical properties on the reactive surface evolution. The use of this model is suggested by the fact that the $CaCO_3$ decarbonation occurs at the reactive surface of the particles and because it has already been tested by Bouineau (1998) at T = 700 °C and T = 720 °C, for P_{CO2} = 0.005 bar to 0.02 bar. Identifying the effect of these parameters on the reactive surface evolution allows determining a general kinetic model based on physicochemical interpretations of the reaction. A concrete example is the possibility for this model to represent the effect of the particles sizes in various operating conditions. Such an identification necessitates a full experimental study of the effect of various parameters, initiated in the previous section with the effect of the temperature in pure CO_2 atmosphere, and simulations using a generalized Mampel model. These simulations may be carried out with the open software CIN3 (Pijolat et al. (2011)) developed in the centre SPIN at the École des Mines de Saint-Etienne. A simulation example is given in Figure 2.28 for an isothermal experiment at T = 920 °C and a mean particle diameter of 12 µm. This simulation induces the assumption that the kinetic rate is written as equation (6) (Part 1 section 3.3.2) and allows obtaining values for the surface growth reactivity ϕ and the nucleation frequency γ. These latter worth $7.00 .10^{-4}$ $mol.m^{-2}.s^{-1}$ and $4.20 .10^{6}$ $nuclei.m^{-2}.s^{-1}$ respectively for the result of Figure 2.28.

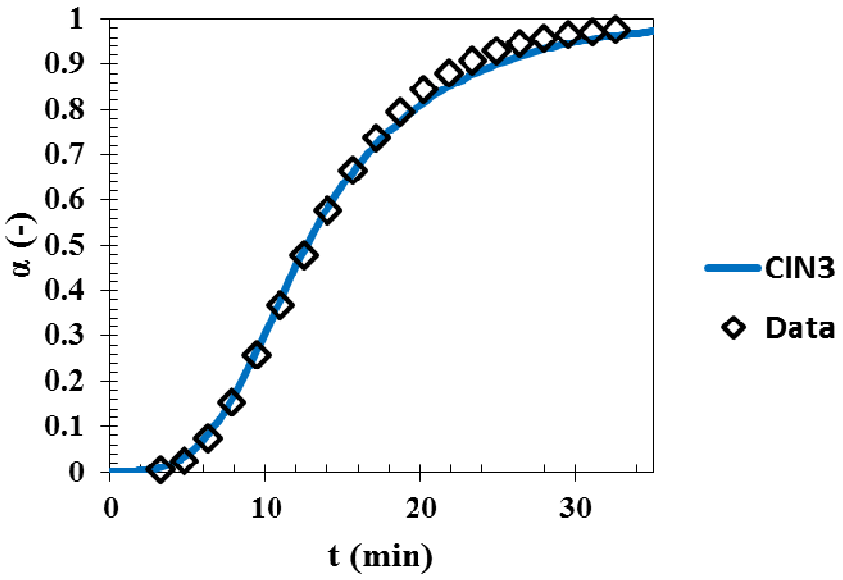


Figure 2.28: The time evolution of the conversion degree (T = 920 °C; P_{CO2} = 1 bar; Experimental data: diamonds; Simulation with CIN3: continuous line)

Conclusion

The sudden change method has been employed to study the effect of the temperature on the kinetic rate at various instants of the decarbonation reaction occurring in pure CO_2 atmosphere around 920 °C. The difference between these experiments and the ones led in Part 2 is that this method allows highlighting the influence of nucleation/growth mechanisms on the reaction. The method consists in the sudden modification of the temperature during the calcination. The studied temperatures are T = 910 °C, 915 °C, 925 °C and 928 °C from a reference temperature of 920 °C. The results show that:

- the influence of the temperature on the kinetic rate at a value of conversion degree of 0.42 is less intense for experiments led with the sudden change method than for isothermal experiments, This suggests that nucleation/growth mechanisms occur and have an effect on this rate,
- the intensity of the effect of the temperature on the kinetic rate is possibly decreasing when the conversion degree increases,
- an empirical modification of the kinetic model determined in Part 2 allows representing the data obtained with the sudden change method. This modification consists in the substitution of the temperature by the mean temperature between the one before and after the sudden change. The modified model is a good practical tool to size the new calcination unit thanks to its ability to represent the data obtained in Part 2 and Part 3 and its simplicity,
- the physicochemical representation in the kinetic rate expression of the effect of the temperature, observed with the sudden change experiments, and other parameters (other operating conditions and $CaCO_3$ properties) necessitate the use of a generalized Mampel model. This aspect is not developed further than a single simulation at T = 920 °C for 12 µm particles in pure CO_2

atmosphere led with the free software CIN3 developed at l'École des Mines de Saint-Etienne. This latter simulation is then an opening toward the use of category 3 models.

Nomenclature

Symbol		Unit		Description
α	…	-	…	Conversion degree
α_i	…	-	…	Conversion degree of a particle following the Mampel model from the time "i"
$\alpha_{overshoot}$	…	-	…	Conversion degree when the overshoot temperature is reached
β	…	°C.min^{-1}	…	Heating rate
β_{max}	…	°C.min^{-1}	…	Maximum heating rate of the preheating phase
$\Delta\alpha$	…	-	…	Conversion degree variation during the heating phase of a sudden change
$\Delta t_{0.05-0.9}$	…	min	…	Total reaction time estimated for $0.05 < \alpha < 0.9$
γ	…	number of nuclei.m^{-2}.s^{-1}	…	Nucleation frequency
θ	…	-	…	Adimensioned time for the Mampel model
θ_L	…	-	…	Fraction of active sites occupied by adsorbed CO_2
ϕ	…	mol.m^{-2}.s^{-1}	…	Surface growth reactivity
τ	…	s	…	Mean residence time of the gas
A	…	-	…	Adimensioned parameter of the Mampel model
A_0	…	s^{-1}	…	Pre-exponential factor of an Arrhenius type law
A_{mod}	…	s^{-1}	…	Constant of the model determine in Part 2
a	…	-	…	Coefficient of the h function n° 1
a*	…	-	…	Activity of CaO*
B'	…	bars^{-1}	…	Temperature dependent term of the h function n° 3
B_{mod}	…	°C	…	Constant of the model determine in Part 2
b	…	-	…	Coefficient of the h function n° 2
c_0	…	-	…	Coefficient of the Freundlich adsorption term
$d\alpha/dt$	…	s^{-1}	…	Kinetic rate expressed as the conversion degree derivative with time
$d\alpha/dt\|_N$	…	-	…	Normalized kinetic rate
d_p	…	µm	…	Diameter of a spherical particle
E_{app}	…	J.mol^{-1}	…	Apparent activation energy of an Arrhenius type law
$f(\alpha)$	…	-	…	Function describing the evolution of the reactive surface in the kinetic rate
$f(\alpha)_N$	…	m	…	Adimensioned function describing the evolution of the reactive surface

$h(P_{CO2},T)$	…	-	…	Function describing the effect of the reverse reaction (carbonation) and P_{CO2} in the kinetic rate
$K_{eq,1}$	…	-	…	Thermodynamic equilibrium constant of the chemical reaction step
k	…	s^{-1}	…	Kinetic constant
k_{direct}	…	s^{-1}	…	Kinetic constant of the direct way reaction
$k_{reverse}$	…	s^{-1}	…	Kinetic constant of the reverse way reaction
L	…	-	…	Number of free active site able to adsorb CO_2
M	…	mg	…	Mass of the $CaCO_3$ sample
M_0	…	mg	…	Initial mass of $CaCO_3$
M_f	…	mg	…	Final mass of $CaCO_3$
P	…	bar	…	Total pressure
P_{CO2}	…	bar	…	CO_2 partial pressure
$P_{CO2,eq}$	…	bar	…	CO_2 partial pressure at thermodynamic equilibrium
R	…	$J.mol^{-1}.K^{-1}$	…	Universal gas constant
R_α	…	-	…	Ratio at a given α of the kinetic rate after a sudden change and the one before it
R_0’	…	-	…	Temperature dependent term of the h function n° 3
$r(T,P_{CO2})$	…	s^{-1}	…	Function describing the effect of the thermodynamic parameters on the kinetic rate
r_0	…	m	…	Initial radius of a spherical particle
S_m	…	$m^2.mol^{-1}$	…	Function “related to the extend reaction area”
T	…	°C	…	Temperature
T_{after}	…	°C	…	Temperature after the sudden change
$T_{average}$	…	°C	…	Average temperature of an isothermal experiment
T_{before}	…	°C	…	Temperature before the sudden change
T_{eq}	…	°C	…	Temperature at thermodynamic equilibrium
T_k	…	K	…	Temperature
T_{target}	…	°C	…	Temperature set for an experiment
t	…	s	…	Time
$t_{\alpha = 0.01}$	…	s	…	Time corresponding to a conversion degree $\alpha = 0.01$
$t_{induction}$	…	s	…	Induction time ($= t_{\alpha = 0.01} - t_{PCO2,eq}$)
$t_{PCO2,eq}$	…	s	…	Time at which $P_{CO2} = P_{CO2,eq}$
V_m	…	$m^3.mol^{-1}$	…	Molar volume of $CaCO_3$
y	…	-	…	Master plot function
y_{max}	…	-	…	Maximum of the master plot function
y_{min}	…	-	…	Minimum of the master plot function
y_N	…	-	…	Normalized master plot function

References

Andrussow, L. 1925. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 116 81.

Baker, E. H. 1962. The calcium oxide–carbon dioxide system in the pressure range 1—300 atmospheres. *Journal of the Chemical Society*. 464-470.

Barin, I., & Platzki, G. 1989. *Thermochemical data of pure substances*. (Vol. 304, No. 334, p. 1117). VCH, Weinheim, Deutschland.

Borgwardt, R. H. 1985. Calcination kinetics and surface area of dispersed limestone particles. *AIChE Journal*. 31(1) 103-111.

Bouineau, V. 1998. *Expérimentation et modélisation des réactions de décomposition isotherme et isobare des solides. Application au sulfate de lithium monohydrate et au carbonate de calcium*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Grenoble et École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.

Bouineau, V., Pijolat, M., & Soustelle, M. 1998. Characterization of the chemical reactivity of a $CaCO_3$ powder for its decomposition. *Journal of the European Ceramic Society*. 18(9) 1319-1324.

Brown, M. E. 1997. The Prout-Tompkins rate equation in solid-state kinetics. *Thermochimica acta*. 300(1-2) 93-106.

Brown, M. E., Dollimore, D., & Galwey, A. K. 1980. Theory of solid state reaction kinetics. *Comprehensive chemical kinetics*. 22 41-113.

Criado, J., González, M., Málek, J., & Ortega, A. 1995. The effect of the CO_2 pressure on the thermal decomposition kinetics of calcium carbonate. *Thermochimica acta*. 254 121-127.

Darroudi, T., & Searcy, A. W. 1981. Effect of carbon dioxide pressure on the rate of decomposition of calcite ($CaCO_3$). *The Journal of Physical Chemistry*. 85(26) 3971-3974.

Dean, C. C., Blamey, J., Florin, N. H., Al-Jeboori, M. J., & Fennell, P. S. 2011. The calcium looping cycle for CO_2 capture from power generation, cement manufacture and hydrogen production. *Chemical Engineering Research and Design*. 89(6) 836-855.

Delmon, B. 1969. *Introduction à la cinétique hétérogène*. Editions Technip, France.

Dennis, J. S., & Hayhurst, A. N. 1987. The effect of CO_2 on the kinetics and extent of calcination of limestone and dolomite particles in fluidized beds. *Chemical Engineering Science*. 42(10) 2361-2372.

Dollimore, D., Tong, P., & Alexander, K. S. 1996. The kinetic interpretation of the decomposition of calcium carbonate by use of relationships other than the Arrhenius equation. *Thermochimica Acta*. 282 13-27.

Escardino, A., Garcia-Ten, J., & Feliu, C. 2008. Kinetic study of calcite particle (powder) thermal decomposition: Part I. *Journal of the European Ceramic Society*. 28(16) 3011-3020.

Escardino, A., García-Ten, J., Feliu, C., Saburit, A., & Cantavella, V. 2013. Kinetic study of the thermal decomposition process of calcite particles in air and CO_2 atmosphere. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 19(3) 886-897.

Fanfoni, M., & Tomellini, M. 1998. The johnson-mehl-avrami-kohnogorov model: a brief review. *Il Nuovo Cimento D*. 20(7) 1171-1182.

Figlarz, M., Gerand, B., Delahaye-Vidal, A., Dumont, B., Harb, F., Coucou, A., & Fievet, F. 1990. Topotaxy, nucleation and growth. *Solid State Ionics*. 43 143-170.

Fischer, H. C. 1955. Calcination of Calcite: I, Effect of Heating Rate and Temperature on Bulk Density of Calcium Oxide. *Journal of the American Ceramic Society*. 38(7) 245-251.

Fischer, H. C. 1955. Calcination of calcite: II, Size and growth rate of calcium oxide crystallites. *Journal of the American Ceramic Society*. 38(8) 284-288.

Flynn, J. H. 1997. The 'temperature integral'—its use and abuse. *Thermochimica Acta*. 300(1) 83-92.

Forland, T. 1955. An investigation of the activity of calcium carbonate in mixtures of fused salts. *Journal of Physical Chemistry*. 59 152-156.

Gallagher, P., & Johnson, D. W. 1973. The effects of sample size and heating rate on the kinetics of the thermal decomposition of $CaCO_3$. *Thermochimica Acta*. 6(1) 67-83.

Gallagher, P. K., & Johnson, D. W. 1976. Kinetics of the thermal decomposition of $CaCO_3$ in CO_2 and some observations on the kinetic compensation effect. *Thermochimica Acta*. 14(3) 255-261.

Galwey, A. K. 1994. Magnitudes of Arrhenius parameters for decomposition reactions of solids. *Thermochimica acta*. 242 259-264.

Galwey, A. K., & Brown, M. E. 2002. Application of the Arrhenius equation to solid state kinetics: can this be justified?. *Thermochimica Acta*. 386(1) 91-98.

Galwey, A. K., Koga, N., & Tanaka, H. 1990. A kinetic and microscopic investigation of the thermal dehydration of lithium sulphate monohydrate. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. 86(3) 531-537.

García-Labiano, F., Abad, A., De Diego, L. F., Gayán, P., & Adánez, J. 2002. Calcination of calcium-based sorbents at pressure in a broad range of CO_2 concentrations. *Chemical Engineering Science*. 57(13) 2381-2393.

Georgieva, V., Zvezdova, D., & Vlaev, L. 2013. Non-isothermal kinetics of thermal degradation of chitin. *Journal of thermal analysis and calorimetry*. 111(1) 763-771.

Gimenez, M. & Hemati, M. 2016. United States patents n° 9321683.

Halikia, I., Zoumpoulakis, L., Christodoulou, E., & Prattis, D. 2001. Kinetic study of the thermal decomposition of calcium carbonate by isothermal methods of analysis. *European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection*. 1(2) 89-102.

Hill, K. J., & Winter, E. R. S. 1956. Thermal dissociation pressure of calcium carbonate. *The Journal of Physical Chemistry*. 60(10) 1361-1362.

Hills, A. W. D. 1968. The mechanism of the thermal decomposition of calcium carbonate. *Chemical Engineering Science*. 23(4) 297-320.

Hu, G., Dam-Johansen, K., Wedel, S., & Hansen, J. P. 2006. Review of the direct sulfation reaction of limestone. *Progress in energy and combustion science*. 32(4) 386-407.

Hu, N., & Scaroni, A. W. 1996. Calcination of pulverized limestone particles under furnace injection conditions. *Fuel*. 75(2) 177-186.

Huang, J. M., & Daugherty, K. E. 1987. Catalytic effect of alkali carbonates on the calcination of calcium carbonate. *Thermochimica acta*. 115 57-62.

Huang, J. M., & Daugherty, K. E. 1988. Inhibition of the calcination of calcium carbonate. *Thermochimica acta*. 130 173-176.

Hyatt, E. P., Cutler, I. B., & Wadsworth, M. E. 1958. Calcium carbonate decomposition in carbon dioxide atmosphere. *Journal of the American Ceramic Society*. 41(2) 70-74.

Ingraham, T. R., & Marier, P. 1963. Kinetic studies on the thermal decomposition of calcium carbonate. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 41(4) 170-173.

Johnston, J. 1910. The thermal dissociation of calcium carbonate. *Journal of the American Chemical Society*. 32(8) 938-946.

Kelley, K. K. & Anderson, C. T. 1935. Contributions to the Data on Theoretical Metallurgy: [Part] 4. *Metal Carbonates--Correlations ans Applications of Thermodynamic Properties*, report; Washington D.C

Khawam, A., & Flanagan, D. R. 2005. Role of isoconversional methods in varying activation energies of solid-state kinetics: I. Isothermal kinetic studies. *Thermochimica Acta*. 429(1) 93-102.

Khawam, A., & Flanagan, D. R. 2005. Role of isoconversional methods in varying activation energies of solid-state kinetics: II. Nonisothermal kinetic studies. *Thermochimica Acta*. 436(1) 101-112.

Khawam, A., & Flanagan, D. R. 2006. Solid-state kinetic models: basics and mathematical fundamentals. *The journal of physical chemistry B*. 110(35) 17315-17328.

Khinast, J., Krammer, G. F., Brunner, C., & Staudinger, G. 1996. Decomposition of limestone: the influence of CO_2 and particle size on the reaction rate. *Chemical engineering science*. 51(4) 623-634.

Kumar, D., Maiti, S. C., & Ghoroi, C. 2016. Decomposition kinetics of $CaCO_3$ dry coated with nano-silica. *Thermochimica Acta*. 624 35-46.

Lee, J. T., Keener, T. C., Knoderer, M., & Khang, S. J. 1993. Thermal decomposition of limestone in a large scale thermogravimetric analyzer. *Thermochimica acta*. 213 223-240.

Li, L., Zhao, N., Wei, W., & Sun, Y. 2013. A review of research progress on CO_2 capture, storage, and utilization in Chinese Academy of Sciences. *Fuel*. 108 112-130.

L'vov, B. V. 2001. The physical approach to the interpretation of the kinetics and mechanisms of thermal decomposition of solids: the state of the art. *Thermochimica Acta*. 373(2) 97-124.

L'vov, B. V. 2002. Mechanism and kinetics of thermal decomposition of carbonates. *Thermochimica Acta*. 386(1) 1-16.

L'vov, B. V. 2015. Kinetic parameters of $CaCO_3$ decomposition in vacuum, air and CO_2 calculated theoretically by means of the thermochemical approach. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 114(1) 31-40.

L'vov, B. V., Polzik, L. K., & Ugolkov, V. L. 2002. Decomposition kinetics of calcite: a new approach to the old problem. *Thermochimica Acta. 390*(1) 5-19.

Maciejewski, M., & Bałdyga, J. 1985. The influence of the pressure of the gaseous product on the reversible thermal decomposition of solids. *Thermochimica acta*. 92 105-108.

Maciejewski, M., & Oswald, H. R. 1985. Morphological observations on the thermal decomposition of calcium carbonate. *Thermochimica Acta*. 85 39-42.

Maciejewski, M., & Reller, A. 1987. How (UN) reliable are kinetic data of reversible solid-state decomposition processes?. *Thermochimica Acta*. 110 145-152.

Martínez, I., Grasa, G., Parkkinen, J., Tynjälä, T., Hyppänen, T., Murillo, R., & Romano, M. C. 2016. Review and research needs of Ca-Looping systems modelling for post-combustion CO_2 capture applications. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 50 271-304.

Milne, C. R., Silcox, G. D., Pershing, D. W., & Kirchgessner, D. A. 1990. Calcination and sintering models for application to high-temperature, short-time sulfation of calcium-based sorbents. *Industrial & engineering chemistry research. 29*(2) 139-149.

Mulokozi, A. M., & Lugwisha, E. 1992. New aspects of the decomposition kinetics of calcite: Part 1. Isothermal decomposition. *Thermochimica acta*. 194 375-383.

Murthy, M. S., Harish, B. R., Rajanandam, K. S., & Kumar, K. A. P. 1994. Investigation on the kinetics of thermal decomposition of calcium carbonate. *Chemical engineering science*. 49(13) 2198-2204.

Napp, T. A., Gambhir, A., Hills, T. P., Florin, N., & Fennell, P. S. 2014. A review of the technologies, economics and policy instruments for decarbonising energy-intensive manufacturing industries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 30 616-640.

Odak, B., & Kosor, T. 2012. Quick method for determination of equilibrium temperature of calcium carbonate dissociation. *Journal of thermal analysis and calorimetry*. 110(2) 991-996.

Pijolat, M., Favergeon, L., & Soustelle, M. 2011. From the drawbacks of the Arrhenius-f(α) rate equation towards a more general formalism and new models for the kinetic analysis of solid–gas reactions. *Thermochimica Acta*. 525(1) 93-102.

Pijolat, M., & Soustelle, M. 2008. Experimental tests to validate the rate-limiting step assumption used in the kinetic analysis of solid-state reactions. *Thermochimica acta*. 478(1) 34-40.

Pijolat, M., Valdivieso, F., & Soustelle, M. 2005. Experimental test to validate the rate equation "dα/dt= kf (α)" used in the kinetic analysis of solid state reactions. *Thermochimica Acta*. 439(1) 86-93.

Rodriguez-Navarro, C., Ruiz-Agudo, E., Luque, A., Rodriguez-Navarro, A. B., & Ortega-Huertas, M. 2009. Thermal decomposition of calcite: Mechanisms of formation and textural evolution of CaO nanocrystals. *American Mineralogist*. 94(4). 578-593.

Rouquerol, J. 1973. Critical examination of several problems typically found in the kinetic study of thermal decomposition under vacuum. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 5(2-3) 203-216.

Salvador, A. R., Calvo, E. G., & Aparicio, C. B. 1989. Effects of sample weight, particle size, purge gas and crystalline structure on the observed kinetic parameters of calcium carbonate decomposition. *Thermochimica Acta*. 143 339-345.

Šesták, J., & Berggren, G. 1971. Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increasing temperatures. *Thermochimica Acta*. 3(1) 1-12.

Silcox, G. D., Kramlich, J. C., & Pershing, D. W. 1989. A mathematical model for the flash calcination of dispersed calcium carbonate and calcium hydroxide particles. *Industrial & engineering chemistry research*. 28(2) 155-160.

Smyth, F. H., & Adams, L. H. 1923. The system, calcium oxide-carbon dioxide. *Journal of the American Chemical Society*. 45(5) 1167-1184.

Stanmore, B. R., & Gilot, P. 2005. Calcination and carbonation of limestone during thermal cycling for CO_2 sequestration. *Fuel Processing Technology*. 86(16) 1707-1743.

Soustelle, M., & Pijolat, M. 1997. Experimental methods useful in the kinetic modelling of heterogeneous reactions. *Solid state ionics*. 95(1-2) 33-40.

Southard, J. C., & Royster, P. H. 1936. The Thermal Dissociation of Calcium Carbonate. *The Journal of Physical Chemistry.* 40(4) 435-438.

Tamaru, S., Siomi, K., & Adati, M. 1931. Neubestimmung thermischer Dissoziationsgleichgewichte von anorganischen Verbindungen. I. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 157(1) 447-467.

Valverde, J. M. 2015. On the negative activation energy for limestone calcination at high temperatures nearby equilibrium. *Chemical Engineering Science*. 132 169-177.

Valverde, J. M., Sanchez-Jimenez, P. E., & Perez-Maqueda, L. A. 2014. Relevant influence of limestone crystallinity on CO_2 capture in the Ca-Looping technology at realistic calcination conditions. *Environmental science & technology*. 48(16) 9882-9889.

Valverde, J. M., Sanchez-Jimenez, P. E., & Perez-Maqueda, L. A. 2015. Limestone calcination nearby equilibrium: kinetics, CaO crystal structure, sintering and reactivity. *The Journal of Physical Chemistry C*. 119(4) 1623-1641.

Vyazovkin, S., Burnham, A. K., Criado, J. M., Pérez-Maqueda, L. A., Popescu, C., & Sbirrazzuoli, N. 2011. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochimica acta*. 520(1) 1-19.

Vyazovkin, S., Chrissafis, K., Di Lorenzo, M. L., Koga, N., Pijolat, M., Roduit, B., Sbirrazzuoli, N. & Suñol, J. J. 2014. ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations. *Thermochimica Acta*. 590 1-23.

Weast, R. C. 1975. *Handbook of Chemistry and Physics*. Chemical Rubber Company, Cleveland, USA.

Zsako, J. 1976. The kinetic compensation effect. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 9(1) 101-108.

Chapter 3 –

Raw mix calcination: decarbonation kinetics and identification of the solid phases

Calcination d’un cru de cimenterie : cinétique de décarbonatation et identification des phases solides

Table of contents

Résumé du chapitre 95
Introduction 97
1. Solid phases from the calcination of calcite/clays mixes 98
1.1. Clay minerals decompositions 100
1.1.1. Kaolinite 100
1.1.2. Muscovite 100
1.1.3. Clinochlore 101
1.1.4. Intermediate conclusion 101
1.2. Solid phases formed when mixes of calcite and clay minerals are calcined 101
Intermediate conclusion 105
2. Characterization methods: raw mix analysis 106
2.1. Morphological analysis 106
2.1.1. Particle size distribution (PSD) 106
2.1.2. Surface state by Scanning Electron Microscopy (SEM) 107
2.2. Solid phases characterization 109
2.2.1. X-Ray Diffraction (XRD) analysis 109
2.2.2. X-Ray Fluorescence (XRF) analysis and loss on ignition 110
2.3. Mass composition of the initial raw material 110
3. Experimental and thermodynamic studies of the interactions between the calcite and the clay minerals when calcined in various P_{CO2} atmospheres 111
3.1. Identification of the resulting solid phases 111
3.1.1. Calcination in free gaseous atmosphere 111
3.1.2. Calcination in CO_2 atmosphere 115
3.1.3. Comparison with the thermodynamic equilibrium compositions 116
3.2. Effect of the operating conditions on the mass loss occurring for the raw mix calcination 117
3.2.1. TGA experiments 117
3.2.2. Experimental results: 4 experimental series led by TGA 118
3.2.2.1. First experimental series: the effect of P_{CO2} on the raw material calcination 118
Objectives 118
Protocol 118

Results 118
Conclusions and discussion 120
3.2.2.2. Second experimental series: the effect of the heating rate on the raw mix calcination..... 120
Objectives 120
Protocol 120
Results 120
Conclusions and discussion 122
3.2.2.3. Third experimental series: study of the early mass loss under isothermal conditions..... 122
Objectives 122
Protocol 122
Results 123
Conclusions and discussion 124
3.2.2.4. Fourth experimental series: effect of the interactions on the calcination kinetic rate..... 124
Objectives 124
Protocol 124
Results and discussion 125
Intermediate conclusion 128
4. The early mass losses 128
4.1. The 4 global reactions responsible for the early mass losses 128
4.2. Focus on the interactions between calcite and quartz 129
4.2.1. Particle size distribution (PSD) of the commercial silica 129
4.2.2. Protocols 130
4.2.2.1. Non-isothermal protocol in TGA 130
4.2.2.2. In situ XRD protocol 130
4.2.3. Experimental Results 130
4.2.4. Remarks about the observation of calcite peaks with in situ XRD 132
Conclusion 133
Nomenclature 135
References 134

Résumé du chapitre

Le cru industriel de cimenterie est composé à 78 % de $CaCO_3$ sous forme de calcite naturelle et à 22 % de minéraux argileux. Si la décomposition thermique du $CaCO_3$ joue un rôle majoritaire dans les phénomènes liés à la calcination du cru, des interactions entre le carbonate de calcium contenu dans la calcite naturelle et les minéraux argileux existent. L'enjeu de ce chapitre est la compréhension de ces interactions en atmosphère de CO_2 pur et à haute température, autour de 930 °C. Plus spécifiquement, il s'agit d'étudier l'impact de ces interactions sur la cinétique de calcination du cru et sur la composition finale du solide calciné. Ce dernier point est en effet de première importance puisque le nouveau procédé de concentration du CO_2 a vocation à être intégré à la cimenterie et doit donc être compatible avec le fonctionnement des autres unités déjà en place, c'est-à-dire sans en modifier significativement les entrées ni les sorties. Ce chapitre est divisé en 4 parties :

La première partie est consacrée à une étude bibliographique portant d'une part sur l'action de la chaleur sur les minéraux argileux présents dans le cru industriel utilisé et d'autre part sur les différentes interactions pouvant exister entre le carbonate de calcium et ces argiles. Ces derniers sont :

- la kaolinite ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) qui se décompose en métakaolinite entre 450 °C et 700 °C, puis en Al-Spinel entre 925 °C et 1050 °C,
- la muscovite ($KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$) qui se déshydroxyle sur une vaste gamme de température, de 475 °C à 950 °C,
- la clinochlore ($(Mg_{2.45},Al_{1.1},Si_{1.45})O_5(OH)_4$) qui se déshydroxyle en deux étapes entre 400 °C et 600 °C, puis entre 700 °C et 800 °C.

La présence des minéraux argileux comme impuretés du point de vue du $CaCO_3$ et leur déshydroxylation peuvent induire une décarbonatation à des températures plus basses qu'avec du $CaCO_3$ pur.

Les interactions rapportées dans la littérature entre $CaCO_3$ et ces minéraux argileux donnent lieu à la formation des phases solides suivantes :

- la gehlenite ($Ca_2Al_2SiO_7$) qui provient des interactions entre $CaCO_3$, Al_2O_3 et SiO_2. C'est deux derniers sont rendus disponibles par la décomposition des argiles,
- la larnite (Ca_2SiO_4) qui est le résultat de l'interaction entre $CaCO_3$ et SiO_2 pour un mélange très riche en CaO comme c'est le cas pour un cru de cimenterie,
- le tricalcium aluminate ($Ca_3Al_2O_6$) qui provient des interactions entre $CaCO_3$ et Al_2O_3 rendues disponibles par la décomposition des argiles.

La deuxième partie présente les différentes méthodologies utilisées pour l'identification des minéraux argileux qui composent le cru de cimenterie en plus de la calcite. Il ressort de cette étude l'ordre suivant, décroissant en terme de pourcentage massique dans le cru : Calcite > Quartz > Muscovite > Kaolinite > Hématite > Clinochlore > Gypsum.

La troisième partie présente les résultats expérimentaux obtenus pour ce chapitre. Elle débute avec l'étude de la composition du cru. Cette sous partie regroupe les analyses DRX du cru calciné sous air et sous CO_2 pur. Les résultats montrent que la nature de l'atmosphère gazeuse n'a pas d'influence

significative sur la composition finale du cru calciné. Ceci est confirmé par une étude de l'équilibre thermodynamique d'un mélange de composition similaire à celle du cru, à haute température et sous CO_2 pur. La suite de la troisième partie est consacrée aux résultats de quatre séries d'essais réalisés en thermobalance (ATG). Elles ont permis de montrer que :

- il existe des pertes en masses mesurées en ATG à des températures inférieures aux températures d'équilibres thermodynamique de la réaction de décarbonatation du $CaCO_3$ pur pour P_{CO2} = [0,05, 0,3, 1] bar. Ces pertes en masses sont issues de la décarbonatation précoce du $CaCO_3$ en présence des minéraux argileux (et notamment de quartz) et elles aboutissent à la formation de nouvelles phases solides. Cet effet est d'autant plus marqué que la pression partielle de CO_2 est élevée,
- ces pertes en masses précoces sont lentes jusqu'à 900 °C sous CO_2 pur et pour une faible vitesse de montée en température. L'augmentation de la vitesse de montée en température accélère leur cinétique globale,
- à 920 °C, sous CO_2 pur et pour une montée rapide en température, c'est-à-dire des conditions proches du nouveau procédé, ces interactions deviennent suffisamment rapides pour augmenter de manière significative la cinétique de décomposition du cru comparée à celle du $CaCO_3$ pur. L'allure semblable des courbes obtenues par la calcination de ces 2 solides montre cependant que le modèle cinétique établi dans le chapitre 2 est en mesure de représenter les résultats obtenus avec le cru, sous réserve de l'ajout d'un facteur multiplicatif empirique.

Finalement, la quatrième et dernière partie présente 4 réactions globales qui expliquent les pertes en masses précoces. Ces réactions sont les suivantes :

- la formation de gehlenite par réaction du $CaCO_3$ avec la métakaolinite,
- la formation de gehlenite par réaction du $CaCO_3$ avec la muscovite deshydroxylée,
- la formation de larnite par interaction entre $CaCO_3$ et SiO_2,
- la formation de chaux par décarbonatation précoce du $CaCO_3$ en présence de SiO_2.

Le rôle clef des interactions entre la calcite et le quartz lors des pertes en masses précoces est mis en lumière expérimentalement par 2 méthodes :

- le suivi en ATG de la perte en masse d'un mélange mixé intimement de $CaCO_3$ pur et de silice micronisée (en proportions 78 %/22 % respectivement) calciné sous CO_2 pur. Ces pertes en masses s'avèrent similaires à celles observées avec le cru industriel,
- l'identification de la larnite et de la chaux par analyse DRX environnementale. Cette dernière permet d'effectuer des analyses du cru en cours de calcination sous CO_2 pur. La formation de ces solides à des températures inférieures à la température d'équilibre thermodynamique de la réaction de décarbonatation du $CaCO_3$ pur est ainsi confirmé.

Introduction

Calcite which is present in the raw mix decomposes when heated enough and undergoes decarbonation, represented by the global expression written as equation (1) (the standard enthalpy of reaction is taken from the HSC Chemitry v5.1 data bank ($\Delta H_r^0 = 178.0$ kJ.mol^{-1}).

$$CaCO_{3\,(s)} + 178\,kJ.mol^{-1} = CaO_{(s)} + CO_{2\,(g)} \quad (1)$$

Calcite (natural $CaCO_3$) represents 78 % of the mass in the raw mix used here. The other 22 % are diverse clay minerals. Equation (1) is studied in details in the chapter 2, dedicated to the reagent grade $CaCO_3$ decarbonation kinetics. Both thermodynamic equilibrium and kinetics of this reaction are studied there. However, the industrial raw mix used in this document is a solid mix, therefore the existence and the nature of the possible interactions between the solids of equation (1) and these clay minerals under high P_{CO2} atmospheres must be investigated. To do so, this study is divided into four different parts:

- first, published results about possible interactions between calcite and the clay minerals are presented. Most of these results concern calcination in inert (from equation (1) point of view, which is typically N_2 or air) or free/stagnant (not controlled) gaseous atmospheres. This part is the reference that is compared to the experimental results obtained in this study in controlled atmospheres with high partial pressures of CO_2,
- the chemical composition of the industrial raw mix as well as the measurement devices used to perform its characterization are then presented,
- the experimental results are gathered in a third part. It shows that the solid products obtained by calcining the raw material in free gaseous atmospheres or in controlled pure CO_2 are similar by XRD analyses. Moreover, raw mix calcination in TGA reveals through four different experimental series the existence of mass losses at lower temperatures than the thermodynamic equilibrium temperature of equation (1) for CO_2 rich gaseous atmospheres. These are the results of the interactions between the calcite and the clays that involve early decarbonation and the formation of new solid phases such as gehlenite ($Ca_2Al_2SiO_7$), larnite (Ca2SiO4) and aluminate tricalcium ($Ca_3Al_2O_6$),
- in the last part, four reactions are presented to explain the observed early mass losses:
    - the formation of gehlenite from metakaolinite in contact with $CaCO_3$,
    - the formation of gehlenite from dehydroxylated muscovite in contact with $CaCO_3$,
    - the formation of larnite from silica and $CaCO_3$ interaction,
    - the formation of lime from $CaCO_3$ decarbonation in the presence of silica.

The industrial raw mix used in this study contains Calcite > Quartz > Muscovite > Kaolinite > Hematite > Clinochlore > Gypsum. These solids are presented in descending order considering their respective mass percentages in the raw mix.

1. Solid phases from the calcination of calcite/clays mixes

The literature reporting results concerning the interactions between calcite and clay minerals studied for the clinker making field are mostly focused on the experimental conditions present in rotary kilns (see the introduction chapter for more details on the whole dry clinker making process). In other terms, the published experiments are usually focused on temperature domains above 1000 °C, whereas the conditions of interest for the new CO_2 concentration process are of lower magnitude, 800 °C < T < 1000 °C. The literature gathered in this section belongs to a larger research field, including ceramics. The solids at stake are the same and the identified products in the following are relevant with the ones reported by the different authors. The main difference seems to be the definition of “high” calcareous content in a sample. It is indeed rare that this parameter reaches 78 % in mass like in the raw mix employed here. However, many authors studied the composition result between samples “rich” and “poor” in calcite. The results reported in the following are relevant for the calcite “rich” configurations.

First of all, clay minerals which are here clinochlore, muscovite and kaolinite undergo series of structural and chemical modifications as they are heated. It is important to explicit these changes because they are observable with TGA. For example, dehydroxylation, which induces mass losses in the form of H_2O, as it is described later. They also make elements available that may be able to interact with calcite, like SiO_2 or Al_2O_3. In the following, every solid mentioned by its name has a corresponding generic chemical formula reported in Table 3.1. These formulas intend to give a general idea on the nature of the solids concerned but are not accurately describing their structural scheme.

Name	Formula	Name	Formula
Al-Si Spinel (A2S3)	$2Al_2O_3.3SiO_2$	**Hématite (F)**	Fe_2O_3
Alumina (A)	Al_2O_3	**Kaolinite$_{id}$**	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
Anorthite (CAS2)	$CaAl_2Si_2O_8$	**Larnite (C2S)**	Ca_2SiO_4/ $(Ca_{1.98},Mg_{0.02})\ SiO_4$
Brownmillerite	$Ca_2(Al,Fe^{3+})_2O_5$	**Leucite**	$KAlSi_2O_6$
Calcite	$(Ca_{0.99},Mg_{0.01})CO_3$	**Lime (C)**	CaO/ $(Ca_{0.99},Mg_{0.01})O$
Calcium aluminate (CA)	$CaAl_2O_4$	**Metakaolinite$_{id}$ (AS2)**	$Al_2Si_2O_7$
Clinochlore$_{id}$	$(Mg,Al)_3Mg_3[Si_3AlO_{10}(OH)_2](OH)_6$	**Mg-Spinel**	$MgAl_2O_4$
Clinochlore	$(Mg_{2.45},Al_{1.1},Si_{1.45})O_5(OH)_4$	**Mullite (A3S2)**	$3Al_2O_3.2SiO_2$
Clinochlore$_{id,des}$	$(Mg,Al)_3Mg_3Si_3AlO_{14}$	**Muscovite$_{id}$**	$KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$
Clinochlore$_{des}$	$(Mg_{2.45},Al_{1.1},Si_{1.45})O_7$	**Muscovite**	$(K_{0.88},Na_{0.12})(Al_{1,55},Fe_{0.45})(Si_{3.1}Al_{0.9})O_{10}(OH)_2$
Enstatite	$Mg_2Si_2O_6$	**Muscovite$_{id,des}$**	$KAl_3Si_3O_{11}$
Forsterite	Mg_2SiO_4	**Muscovite$_{des}$**	$(K_{0.88},Na_{0.12})(Al_{1,55},Fe_{0.45})(Si_{3.1}Al_{0.9})O_{11}$
Gehlenite$_{id}$ (C2AS)	$Ca_2Al_2SiO_7$	**Portlandite**	$Ca(OH)_2$
Gehlenite$_{kao}$	$(Ca_{1.98},Mg_{0.02})Al_2SiO_7$	**Quartz (S)**	SiO_2
Gehlenite$_{mus}$	$(Ca_{1.49},Mg_{0.01},K_{0.44},Na_{0.06})(Al_{1,23},Fe_{0.22,}Si_{0.55})SiO_7$	**Tricalcium aluminate (C3A)**	$Ca_3Al_2O_6$
Gypsium	$CaSO_4$	**Wollastonite (CS)**	$CaSiO_3$

Table 3.1: Names of the solids mentioned in the document, their corresponding chemical formula and their formula with the cement making field notation (in brackets). The subscript "id" stands for ideal chemical formula, "des" for dehydroxylated solid, "kao" and "mus" mean that the solid comes from interactions between calcite and metakaolinite or muscovite respectively.

1.1. Clay minerals decompositions

1.1.1. Kaolinite

Kaolinite is a layered material. Like many other clays it is composed of stacked “sheets” of specific crystalline structure and elements. These sheets compose a layer and the clay mineral is a superimposed repetition of this layer. Submitted to thermal treatment, kaolinite may undergo four reactions at different temperatures (Ptáček et al. (2010), Chen et al. (2004), Teklay et al. (2014)):

$$\text{Kaolinite}_{id} \rightarrow \text{Metakaolinite}_{id} + 2\ H_2O_{(g)} \quad (2)$$

$$2\ \text{Metakaolinite}_{id} \rightarrow \text{Al-Si Spinel} + SiO_{2(amorphous)} \quad (3)$$

$$3\ \text{Al-Si Spinel} \rightarrow 2\ \text{Mullite} + 5\ SiO_{2(amorphous)} \quad (4)$$

$$SiO_{2(amorphous)} \rightarrow SiO_{2(cristobalite)} \quad (5)$$

Reaction (2) is the dehydroxylation of kaolinite (Table 3.1) and occurs between 450 - 700 °C. Reaction (3) leads to the formation of Al-Si spinel or poorly crystallized aluminosilicate between 925 °C - 1050 °C (Gridi-Bennadji (2007)). Reaction (4) occurs above 1050 °C and corresponds to the formation of mullite. Reaction (5) is the transformation of the amorphous silica into cristobalite above 1200 °C.

Possible reactions considering the operating conditions for the new CO_2 process are mainly reactions (2) and possibly reaction (3). Heide and Földvari (2006) reported that reaction (2) is globally endothermic and occurs in two major steps, the first is the loss of structural water and the destruction of the kaolinite structure and the second is the recombination of the elements into the metakaolinite structure. The occurrence of the exothermic reaction (3) has little chance to affect the mass loss, compared to the calcite decarbonation, which occurs at a relatively fast kinetic rate at the same temperature with pure CO_2 as the gaseous environment, as reported in the reagent grade $CaCO_3$ kinetics study in chapter 2 and in the following experimental results section.

1.1.2. Muscovite

Muscovite is a clay mineral from the mica group. Its thermal treatment leads to two global reactions:

$$\text{Muscovite}_{id} \rightarrow \text{Muscovite}_{id,des} + H_2O_{(g)} \quad (6)$$

$$\text{Muscovite}_{id,des} \rightarrow \text{Mullite} + \text{Leucite}\ (+ Al_2O_3 + SiO_2) \quad (7)$$

Reaction (6) is the ideal deshydroxylation of muscovite that may be decomposed into two or three elementary steps (Tokiwai and Nakashima (2010)). Then, it may occur in a wide temperature range from 475 °C to 950 °C **(**Kodama and Brydon (1968)). Barlow and Manning (1999) reported that muscovite surface melting may occur around 850 °C and that would explain the formation of leucite instead of other Potassium bearing materials in reaction (7). Then, this reaction is the formation of mullite (Rodriguez-Navarro et al. (2003)) and leucite (Gridi-Bennadji (2007), Barlow and Manning (1999)) at high temperature (T = 1140 °C). Reaction (7), which is not equilibrated here, is not presented that way in the literature. The authors took the liberty to write this equation to represent, granted in a oversimplified manner, the crystallization of the main phases reported by other studies for temperatures above 1000 °C, which will not be used directly in the following because the new CO_2 concentration process does not exceed T = 950 °C. This representation should be seen as visual reminder that mullite and leucite

crystallization are probably not interfering with the interaction between calcite and clay minerals that intend to be better understood in this study.

1.1.3. Clinochlore

Clinochlore belongs to the chlorite family and undergoes, if calcined, deshydroxylation in two distinct steps, represented globally by reaction (8), and new phases recrystallization (reaction (9)) that begins at temperatures close to the second step of the deshydroxylation. The first step of reaction (8) occurs in the temperature interval 400 °C < T < 600 °C and the second one for 700 °C < T < 800 °C. Reaction (9) is reported to occur from 800 – 830 °C up to at least T = 1000 °C (Villieras (1994), Zhan and Guggenheim (1995)).

$$\text{Clinochlore}_{id} \rightarrow \text{Clinochlore}_{id,des} + H_2O_{(g)} \quad (8)$$

$$\text{Clinochlore}_{id,des} \rightarrow \text{Mg-Spinel} + \text{Forsterite} + \text{Enstatite} \quad (9)$$

1.1.4. Intermediate conclusion

The sometimes wide temperature domains presented above for the reactions are linked to the fact that the experimental results reported in the literature are conducted on real clay minerals. Yet, there is a consensus on the fact that particle size distribution (Stevulova and Filkova (2009)), real composition/impurities (Zhan and Guggenheim (1995)) and crystallization degree may influence both dehydroxylation and crystallization reactions.

Muscovite and clinochlore may undergo dehydroxylation at elevated temperatures. The next section will show that dehydroxylation may impact the decarbonation reaction, especially under pure CO_2 atmosphere. Clay minerals may melt at their surface in the temperature domain corresponding to the new process, for example muscovite from T = 850 °C. Melted areas are modifying the contact surface between components and allow viscous transport to occur, leading possibly to the formation of different crystallized solids (Cultrone et al. (2001)). Eventually, it may be concluded that clay minerals recrystallization is important for the formation of metakaolinite from kaolinite but are of less importance for other solid products, like mullite, because they crystallize at temperatures higher than the ones corresponding to the new CO_2 concentration process. If new phases crystallize, then it is mostly due to interactions between calcite and clay minerals or clay minerals among themselves. The former is detailed in the following. The latter option was studied in the literature. Brindley and Udagawa (1960) reported the differences in the obtained solid products in quartz-kaolinite-mica mixes, for example. However, the impact of these interactions in the present study is probably limited because clay minerals are clearly in minority in the raw mix compared to the calcite and because the main objective of this study concerns the interactions leading to CO_2 emissions.

1.2. Solid phases formed when mixes of calcite and clay minerals are calcined

The two main components in the industrial raw mix used in the following experimental part are calcite and quartz. They represent respectively 78% and 9% of the total mass, as detailed in the next section. Sinkó et al. (1988) reported the formation of mainly larnite and some wollastonite by firing solid mixes

of reagent grade $CaCO_3$ and SiO_2 at temperatures lower than 1000 °C. According to their results, silica reacts with CaO and not $CaCO_3$ that first has to decompose. The same authors observed through DTA analysis that the presence of quartz increases the calcite decarbonation kinetics and decreases the larnite formation temperature. The binary phase diagram for the system CaO-SiO_2 (Figure 3.1) confirms that for CaO rich solid mixes, the resulting phases below 1000 °C are lime and larnite (Philips and Muan (1959), Kotsis and Balogh (1989)). Kotsis and Balogh (1989) mentioned also that the transformation kinetics depends on the specific surface area of the solids. As a consequence, the mechanical pre-treatments like the milling step in the cement plant, that impacts the particle size and the intimacy of the mix, influence the solid state reactions kinetics during later calcinations.

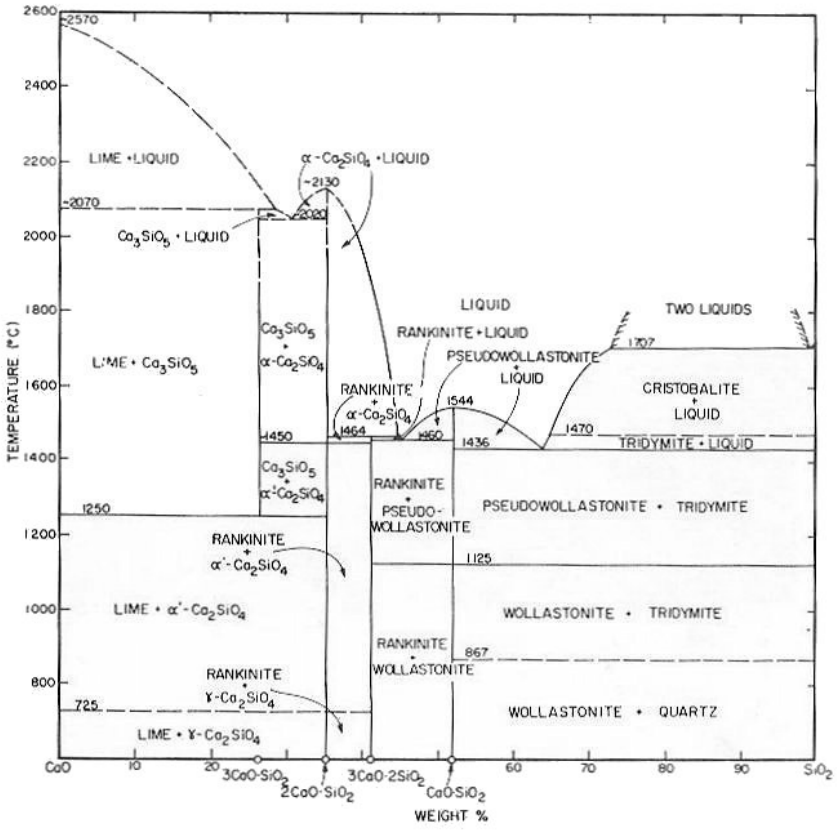


Figure 3.1: Binary equilibrium diagram for the system CaO - SiO_2 (Philips and Muan (1959)).

It appears in the literature that solid mixes of calcite and various clay minerals (mainly kaolinite and muscovite), for calcite rich mixes, induces the formation of gehlenite and wollastonite or larnite for temperatures up to T = 950 °C. Tschegg et al. (2009) and Hajjaji and Kacim (2004) reported that gehlenite is the first solid product obtained from interactions between calcite and clays minerals, at temperatures around T = 800 - 850 °C. The same authors and Maggetti et al. (1984) explained that gehlenite is obtained from the contact between the CaO produced by calcite decarbonation and silica and aluminium obtained from clay minerals decomposition. Also, it seems that the silica content impacts the temperature at which gehlenite is formed. The more Si available, the lower is the temperature of

formation. Okada et al. (2003) reported for a 1:1 molar ratio of a calcined kaolinite/calcite mix that Layered Alumino-Silicate $CaAl_2Si_2O_8$ (LAS) or gehlenite are formed. Gehlenite is the main product for unground samples but both solids crystallized at 850 °C. Also, the finer the raw solid mix, the earlier metakaolinite reacted with CaO to form solid precursors. Kobayashi et al. (1997) fired mixes of kaolinite and calcite and presented gehlenite, wollastonite and anorthite as solid reaction products obtained below 1000 °C for Ca-rich samples. Increasing $CaCO_3$ contents decreases the sintering temperature. Then, the amorphous solids resulting from the interactions between metakaolinite and CaO at 800 - 850 °C start to crystallize into gehlenite, wollastonite and anorthite. Ptáček et al. (2013) calcined kaolinite with calcite as well. They gave a description of the solid-state reactions, in particular the formation of larnite from CaO and SiO_2 at temperatures below 1000 °C. Tricalcium silicate is mentioned like larnite as intermediary products together with the formation of gehlenite in the case of well ground samples. Jha et al. (2005) mixed kaolinite and $CaCO_3$ (1:1 to 1:4 molar) by wet milling. For temperatures in the range 600 °C < T < 800 °C, amorphous solids were obtained, but at 900 °C, the main solid product depended on the Ca-content. Anorthite was the main phase for the poorest samples, gehlenite for intermediate Ca contents and larnite was the main solid formed for the richest samples. Cultrone et al. (2001) mentioned the formation of gehlenite and wollastonite for temperature as low as 800 °C by calcining raw materials from Spain that include, among others, calcite and muscovite. Moreover, the same author reported that for complex mixes like the ones they used, fast heating rates may result in the overlapping of the solid-state reactions (which occur successively at slower heating rates) leading to the formation of metastable products, thus different resulting mineralogical compositions than for slow heating rates. Traore et al. (2003) found that gehlenite and anorthite are formed from calcination of $CaCO_3$ and kaolinite mix with 15 % $CaCO_3$. Even at 1100 °C, no mullite was crystallized. Peters and Iberg (1978) identified gehlenite, wollastonite and anorthite as solid products when raw material composed of quartz, illite and 10 - 30 % $CaCO_3$ were calcined at temperatures up to 1050 °C. González-García et al. (1990) fired industrial illitic-kaolinitic mixes including calcite and found that mullite formation is inhibited by the high contents of $CaCO_3$ and that gehlenite and wollastonite are crystallized below 950 °C.

Riccardi et al. (1999) reported that the new solid product obtained by firing calcite and clay minerals mixes do not necessary reach thermodynamic equilibrium compositions, suggesting that kinetic rate of mechanisms like nucleation and growth of the new phases may be slow. Consequently, the heating rate may influence the obtained products.

Ghoroi and Suresh (2007) studied tricalcium alumiate formation from the interaction between $CaCO_3$ and Al_2O_3 because C3A is one of the main phases observed in the clinker making process. The same authors as well as Singh et al. (1990) and Mohamed and Sharp (2002) identified calcium aluminate as an intermediate solid phase. Ghoroi and Suresh (2007) and Mohamed and Sharp (2002) mentioned also C12A7. Ghoroi and Suresh (2007) observed CA only for their ball-milled samples and attributed this either to local composition inhomogeneities either to the “mechanochemical activity”, both possibly induced by the initial milling of the powder mixes. Moreover, their experimental protocol allowed them to conclude that no solid-solid reactions occurred up to 800 °C. All of these authors mainly worked at temperatures above 1000 °C for their studies.

$CaCO_3$ decomposition may be affected by the presence of clay minerals. Under pure nitrogen atmosphere, Guler et al. (1982) tested mixes (proportion 50 - 50 % in mass) of natural calcite and a clay mineral (characterized by Dollimore and Horridge (1971)) and concluded from a kinetic study that differences exist in the apparent activation energies of these mixes but they are not significant. However, under pure CO_2 atmosphere, Mackenzie et al. (1991) and Mackenzie et al. (1988) reported two singular phenomena:

- 30 - 45 % of the CO_2 from $CaCO_3$ is lost before the main endotherm pic associated in DTA with the decarbonation reaction. This phenomenon is explained by the same authors and Heller-Kallai and Miloslavski (1992) by the effect of the volatiles released by the kaolinite decomposition that trigger decarbonation at low temperatures followed by interactions between the "disseminated", newly formed CaO and the metakaolinite to prevent recarbonation reaction, thermodynamically favored in these conditions. The kinetics of this early decarbonation becomes faster from temperatures between 760 °C < T < 880 °C,
- an endotherm pic observed around 840 - 845 °C and possibly linked to surface melting or sintering of the calcite. These latter could be the consequence of the $CaCO_3$ or CaO surface contamination induced by the early decarbonation described above.

Chatterjee (2011) presented a schematic review of the reactions occurring when firing an industrial raw mix (Figure 3.2). The schematic reaction path in the figure is relatively similar to the reported solid phases in the literature review presented above, except for the range of the dehydroxylation temperature domain. Indeed, this latter may go up to 950 °C for muscovite, as reported above **(**Kodama and Brydon (1968)).

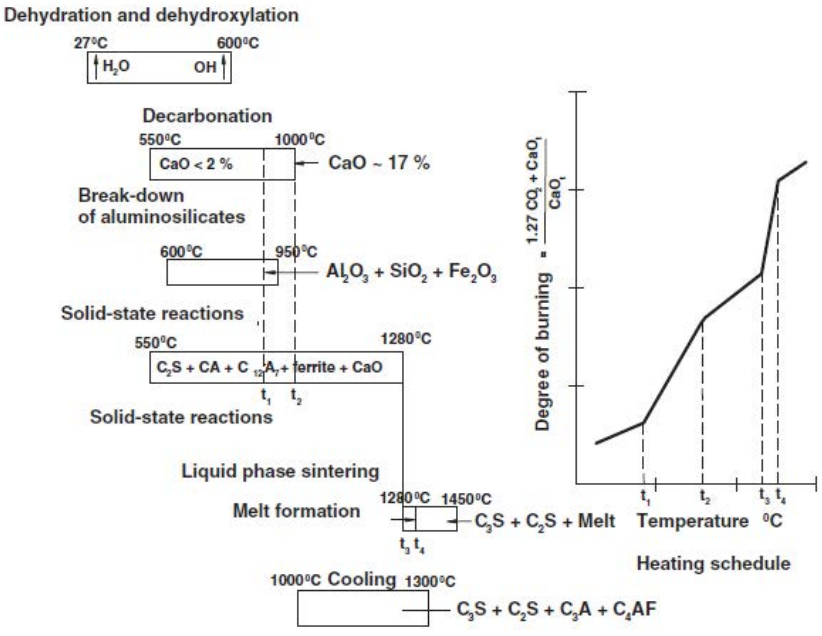


Figure 3.2: Schematic review of the reactions occuring when firing an industrial raw mix (Chatterjee (2011)).

Intermediate conclusion

Two types of interactions may occur between calcite and clay minerals:

- the direct impact of the presence of the clays as impurities in the calcite and the clays dehydroxylation. Indeed, some authors reported that decarbonation may occur at lower temperature than the one expected if calcite is in contact with a dehydroxylating clay or with impurities, like silica, when calcined,
- the solid-state reactions. These latter happen from interaction between $CaCO_3$ or CaO and quartz and $CaCO_3$ or CaO and elements made available from the clay minerals decompositions (mostly A, S, F, M).

Calcination below 1000 °C and in N_2 or air atmosphere for solid mixes containing calcite and clay minerals results in the crystallization of larnite (C2S), gehlenite (C2AS), calcium aluminate (CA), tricalcium aluminate (C3A) and lime (C).

The following section presents results of the calcination of an industrial raw mix used for clinker making, composed mainly of calcite, quartz and at least 3 identified clays (muscovite, kaolinite and clinochlore). Moreover, the operating conditions of interest here are the ones close to the CO_2 concentration process described in the introduction part. Accordingly, the gas surrounding the solid samples is concentrated in CO_2. These conditions are not the most represented in the literature that gathers either calcination of raw mixes with a $CaCO_3$ content of less than 20 % for temperatures colder than 1000 °C, this literature belonging to the ceramic field, either for raw material destined to make clinker but studied at calcining kiln conditions, which corresponds to temperatures higher than 1000 °C. Eventually, it is not common to find studies about raw mix calcination under pure CO_2 atmosphere. The experimental campaign reported in the next sections intends to highlight the phenomena occurring under these particular conditions.

The next sections will show that:

- if the decarbonation reaction (equation (1)) is affected by the partial pressure of CO_2, the other reactions, that are solid-state interactions between calcite and the clay minerals, do not seem affected by this parameter. Indeed, larnite, gehlenite, calcium aluminate, tricalcium aluminate and lime are present when the industrial raw mix is calcined under pure CO_2 atmosphere,
- the solids being identified, another phenomenon is also studied, which is the presence of early mass losses. Indeed, from TGA measurement under pure CO_2 atmosphere, mass losses are observable at temperature well below the equation (1) equilibrium temperature at 1 bar total pressure. These early mass losses are revealed by increasing the partial pressure of CO_2 which moves the beginning or the decarbonation reaction to higher temperatures.

The following gives evidence that the presence of quartz in the mix and the solid-state reactions are linked to these early mass losses.

2. Characterization methods: raw mix analysis

The raw mix is a fine grey powder which was collected at the outlet of the industrial ball mill of the Saint-Pierre-La-Cour clinker plant owned by LafargeHolcim. Six 25 kg buckets were delivered at the LGC. The following presents the results of this raw mix characterization, performed on samples obtained from the collection of powder from the six buckets and the treatment of this powder with a rotary sample divider.

2.1. Morphological analysis

2.1.1. Particle size distribution (PSD)

A laser sizer Mastersizer 2000 from Malvern Instruments equipped with a Scirocco module, dedicated to measurement in dry atmosphere was used to obtain the PSD of the raw mix. The results are presented in Figure 3.3 and in Table 3.2 that report the volume percentage and the cumulated volume percentage of the raw mix particles as functions of their diameters and the 10 %, 50 %, 90 % exclusion diameters (d_{10}, d_{50}, d_{90}) as well as the Sauter ($d_{3/2}$) and the mean volume ($d_{4/3}$) diameters, respectively. The same analyses were carried on the reagent grade $CaCO_3$ used in the kinetic study in chapter 2 and in this chapter as a reference for the comparison with the raw mix. The results are presented as well. It may be concluded that:

- there are two main sizes among the distribution of the raw mix, around 10 µm and 140 µm. This bimodal distribution is characteristic of industrial ball-milled powders,
- the size distribution is large but the raw mix contains mostly fine particles because half its distribution is below d_p = 15 µm,
- reagent grade $CaCO_3$ size distribution is unimodal around d_p = 17 µm and is very similar to the distribution of the thin particles of the raw mix, according to their respective d_{10} and d_{50},
- the main difference between the 2 solids is that reagent grade $CaCO_3$ does not include large particles (d_{90} = 27 µm) whereas the raw mix does (d_{90} = 156 µm).

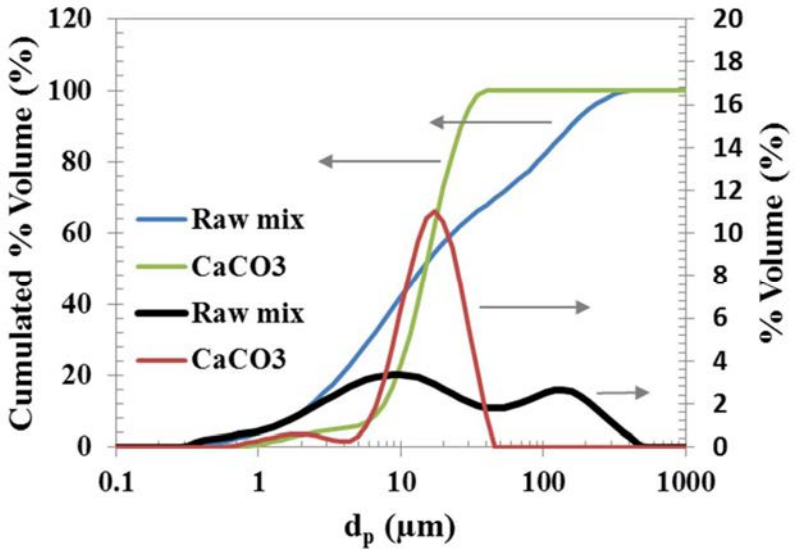


Figure 3.3: The diameter evolution of the volume percentage and cumulated volume percentage

Characteristic diameters (µm)	**d_{10}**	**d_{50}**	**d_{90}**	**$d_{3/2}$**	**$d_{4/3}$**
Raw mix	2	14	156	5	50
Reagent grade $CaCO_3$	7	15	27	10	16

Table 3.2: Characteristic diameters of the raw mix and pure $CaCO_3$ particles.

2.1.2. Surface state by Scanning Electron Microscopy (SEM)

Pictures of the raw mix particles were made with a TM3000 Scanning Electron Microscope from Hitachi capable of realizing EDX analyses. This last function is not presented here because of the complexity of the raw mix composition, preventing relevant conclusions to be made from this method.

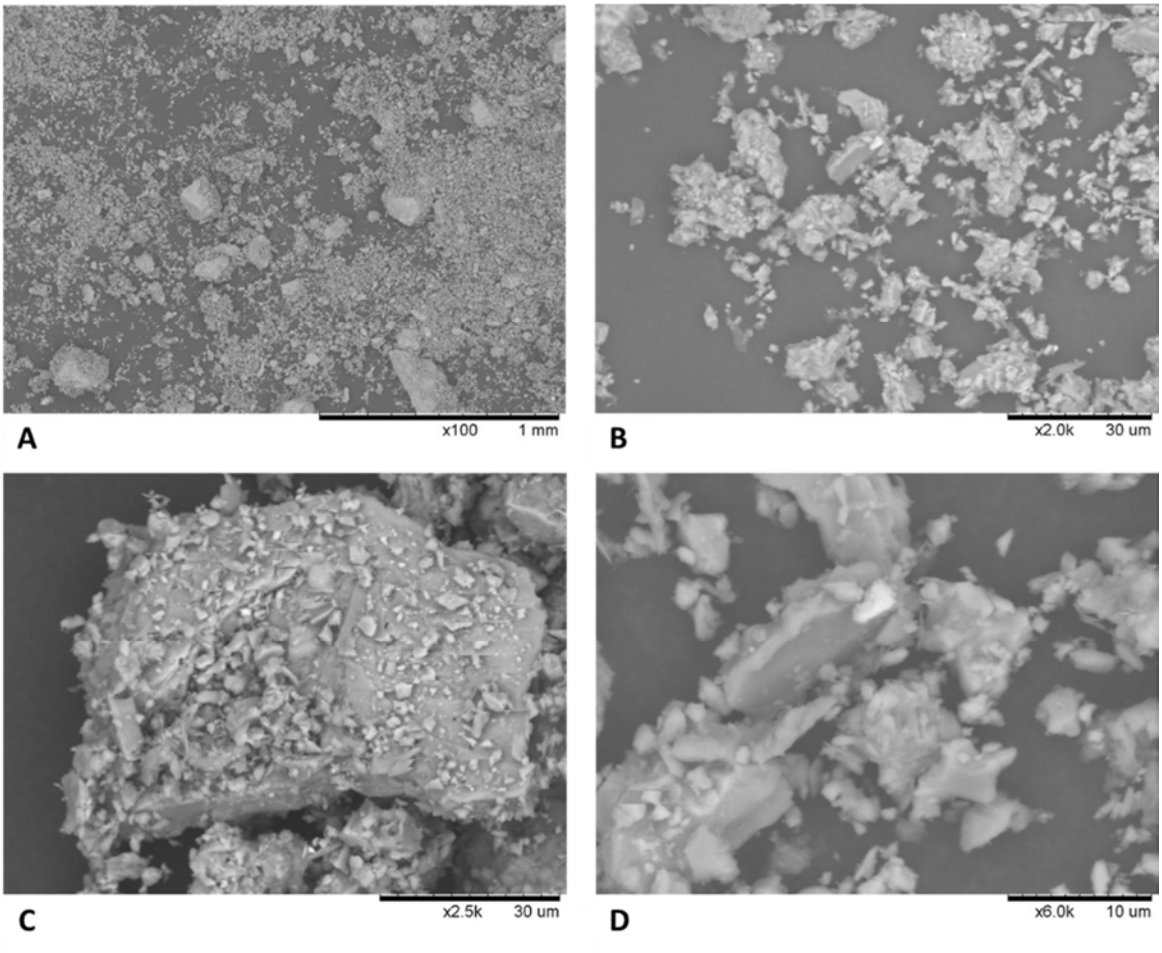


Figure 3.4: SEM pictures of the raw mix particles (A : ×100, B : ×2k, C : ×2.5k, D : ×6k).

The picture obtained from SEM (Figure 3.4) confirms the presence of particles with a large PSD (A). Either the small ones are coating the bigger grains (C), or they stay agglomerated in small packs (B and D). It is difficult to separate the calcite from the clay minerals by visually observing the raw mix surface. However, the particles look like angular fragments with many contacts among them.

2.2. Solid phases characterization

2.2.1. X-Ray Diffraction (XRD) analysis

XRD analyses were carried out on the raw mix with a D8Advance Diffractometer made by Bruker. It is equipped with a copper X-ray cylinder and a LynxEye fast detector.

The analyses were carried for 2θ = 5 ° to 70 ° with a 0.02 ° step and an acquisition time per step of 4 s.

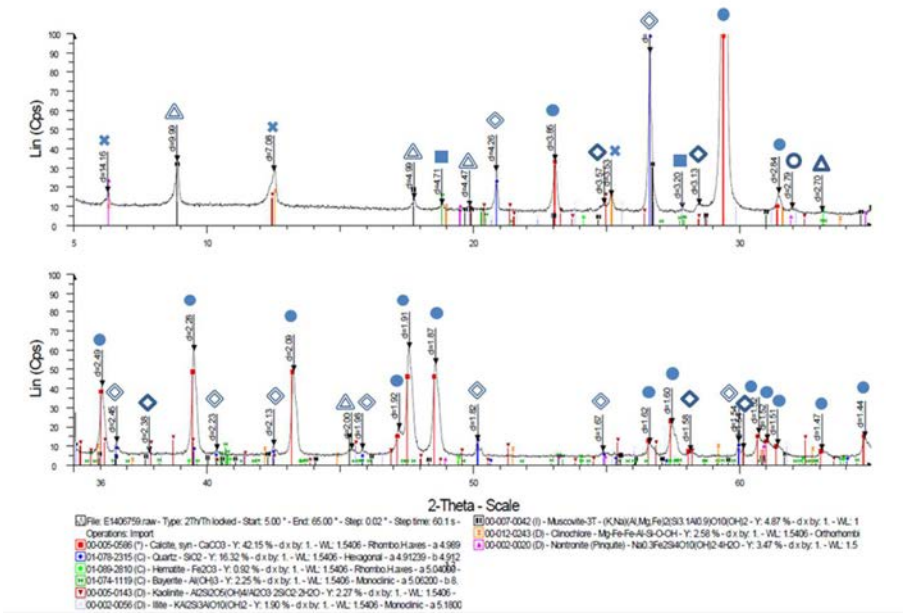


Figure 3.5: XRD analysis of the raw mix at ambient temperature.

Solid phase	Graphic symbol		
Bayerite	■	Illite	○
Calcite	●	Kaolinite	◇
Clinochlore	×	Muscovite	△
Hematite	△	Quartz	◇

Table 3.3: Solid phases and associated symbols from Figure 3.5.

From this analysis (Figure 3.5), the solid phases composing the raw material may be identified. The mix is complex but it is known for sure that calcite, quartz and muscovite are present. Kaolinite, hematite and clinochlore are also very likely present. The identification is made difficult for some products since peaks are sometimes very close to each other. At 12 ° < 2θ < 13 °, it is difficult to separate kaolinite from clinochlore, and kaolinite is very close to calcite at 2θ near 47 °. The answer comes from experience in the cement making field and geological knowledge of the rock extracting region. These latter were ensured by LafargeHolcim.

The solid phases found in Figure 3.5 and in the other XRD analysis are listed in Table 3.3, which includes graphic symbols that ease these phases identification on the reported spectra. The chemical formula associated to these phases names are gathered in Table 3.1.

2.2.2. X-Ray Fluorescence (XRF) analysis and loss on ignition

The mass composition reconstitution, expressed as mass percentages, are obtained from an XRF analysis and an elementary analysis (loss on ignition) provided by LafargeHolcim. The chemical composition was measured on fused samples in a Panalytical XRF analyser.

Solid Oxide	Mass (%)
SiO_2	13.83
Al_2O_3	3.50
Fe_2O_3	1.64
CaO	43.56
MgO	0.64
K_2O	0.65
SO_3	0.22
TiO_2	0.18
Mn_2O_3	0.09
P_2O_5	0.06
Na_2O	0.06
Loss on ignition	35.28 (CO_2: 34,41/H_2O: 0.87)
Total	99.75

Table 3.4: Recombined oxides from XRF analysis and results of elementary analysis.

The main elements, apart from oxygen, composing the raw mix are Ca > Si > Al > Fe (Table 3.4). The calcium comes from calcite and the others from quartz and other clay minerals. The proportion of these elements needs to respect some criteria in order to obtain the desired product after the clinkerization reactions, taking place in the rotary kiln. The loss on ignition results from the mass lost after a thermal treatment of 1h at 950 °C. It corresponds to the bound CO_2 in calcite and the bound and free H_2O in the clay minerals that rejoin the gas phase through decarbonation, evaporation and deshydroxylation. These analyses and the results from XRD allow proposing a plausible chemical composition of the raw mix. This latter is presented in the following.

2.3. Mass composition of the initial raw material

From XRF analysis, a composition reconstituted in the form of oxides was obtained. Knowing the main phases that compose the raw mix from XRD analysis, the relative mass quantities of these phases can be calculated. The method relies on mass balances on each element considering the stoichiometry given by the formula of the clay minerals previously identified (Table 3.3) and their common impurities. The resulting composition is reported in Table 3.5. Some elements have been neglected among the ones identified with the XRF analysis (Table 3.4). Indeed, Ti, Mn and P are not considered in the balances because the presence in term of mass percentage of their oxides in the raw mix is low and/or because Ti, Mn and P are not the most common impurities in the clay minerals. The sum of all the mass percentages in these conditions gives a total of 99.55 % instead of the 99.75 % reported in Table 3.4. Because Table 3.5 reveals a total mass of 99.4 %, a 0.15 % error in the mass balances exists. The error concerns in this

case the oxygen balance. Since this element is the most abundant, the relative error on the element is then minimized. This composition is employed in the following.

Name	Formula	Mass percentage (%)
Clinochlore	$(Mg_{2.45},Al_{1.1},Si_{1.45})O_5(OH)_4$	0.78
Muscovite	$(K_{0.88},Na_{0.12})(Al_{1,55},Fe_{0.45})(Si_{3.1}Al_{0.9})O_{10}(OH)_2$	6.44
Kaolinite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	3.48
Quartz	SiO_2	9.03
Calcite	$(Ca_{0.99},Mg_{0.01})CO_3$	78.2
Gypsium	$CaSO_4$	0.37
Hematite	Fe_2O_3	1.08
Total	-	99.4

Table 3.5: Calculated initial composition

3. Experimental and thermodynamic studies of the interactions between the calcite and the clay minerals when calcined in various P_{CO2} atmospheres

3.1. Identification of the resulting solid phases

3.1.1. Calcination in free gaseous atmosphere

A given amount of raw mix was calcined in a muffle furnace in a conical ceramic crucible for 2 h. This kind of furnace may be considered as a quasi-stagnant gaseous atmosphere. One sample weighed 10 g. The samples were cooled in the switched off furnace and weighed again at room temperature. This very simple protocol was used to generate references tests. Indeed, these conditions are close to the ones of ceramic research, which seems to be the most abundant source of information as mentioned in the introduction of this section. There are however differences. First of all the calcite content in the raw mix is 78 % in mass for the raw material used here. Then, the sample preparation was different. Ceramic studies use sometimes the making of solid bricks that implies the use of water or a solvent and a drying step. These kinds of preparations were not employed here in order to keep the raw mix in the same state than in the dry clinker making process.

For a $CaCO_3$ content set to 78 % and considering 0.87 % (Table 3.4) of the mass lost as vapor, the conversion rate is 101.8 % at 950 °C, 100.8 % at 900 °C and 96.3 % at 800 °C. Because the conversion rate is higher than 100% for high temperature calcination, it is possible that the $CaCO_3$ content is not perfectly homogeneous in the samples. However, the values are close to 100 %. Once cooled, the solid product was analyzed by XRD. The XRD analysis of samples calcined at the 3 tested temperatures T = 800 °C, 900 °C, 950 °C are presented in Figure 3.6, Figure 3.7 and Figure 3.8. To simplify the comparison between the 3 figures, the identified solid phases are reported in Table 3.6.

Calcination temperature (°C)	Solid phase detected	Graphic symbol
800	Calcite	●
	Muscovite	△
	Quartz	◇
	Lime	□
	Tricalcium aluminate	⊠
	Portlandite	○
900	Quartz	◇
	Lime	□
	Tricalcium aluminate	⊠
	Larnite	⊠
	Gehlenite	■
950	Quartz	◇
	Lime	□
	Tricalcium aluminate	⊠
	Larnite	⊠
	Gehlenite	■
	Brownmillerite	▲

Table 3.6: Solid phases identified from Figure 3.6, Figure 3.7 and Figure 3.8.

After 2 hours at T = 800 °C, calcite is still observable because there is no gas flow in the muffle furnace and therefore P_{CO2} at the solid reactive surface is not negligible from a kinetic rate point of view. However, the majority of calcite decomposed because CaO (C) is detected and a high conversion rate is suggested from the weight measurement at the end of the calcination step. Muscovite can decompose at temperatures up to 900 °C so it seems possible to observe it even after 2 h thermal treatment at T = 800 °C. Tricalcium aluminate (C3A) is the result of solid interactions between the alumina (A) from the decomposed clay minerals and lime (C). Ghoroi and Suresh (2007) found no interactions between C and A up to 800 °C so, the first steps of these interactions were probably measured here. The identification of Portlandite may be the result of the action of the elements contained in the clay minerals volatiles and the presence of water vapor in the muffle furnace during cooling.

From T = 900 °C and higher, muscovite and calcite decomposed completely. Larnite (C2S) and gehlenite (C2AS) appeared as the result of more clay minerals/lime interactions, as mentioned in the literature. Only Brownmillerite is detected as new phase between 900 °C < T < 950 °C. Free silica is observable at all the tested temperatures. These phases are commonly observed during the clinker making process and

in the ceramic field. As reported by Jha et al. (2005), larnite is present instead of anorthite in the Ca rich samples used here. No wollastonite is detected even if this phase is reported by many authors, which may be explained by the high CaO content in the solid mix as well.

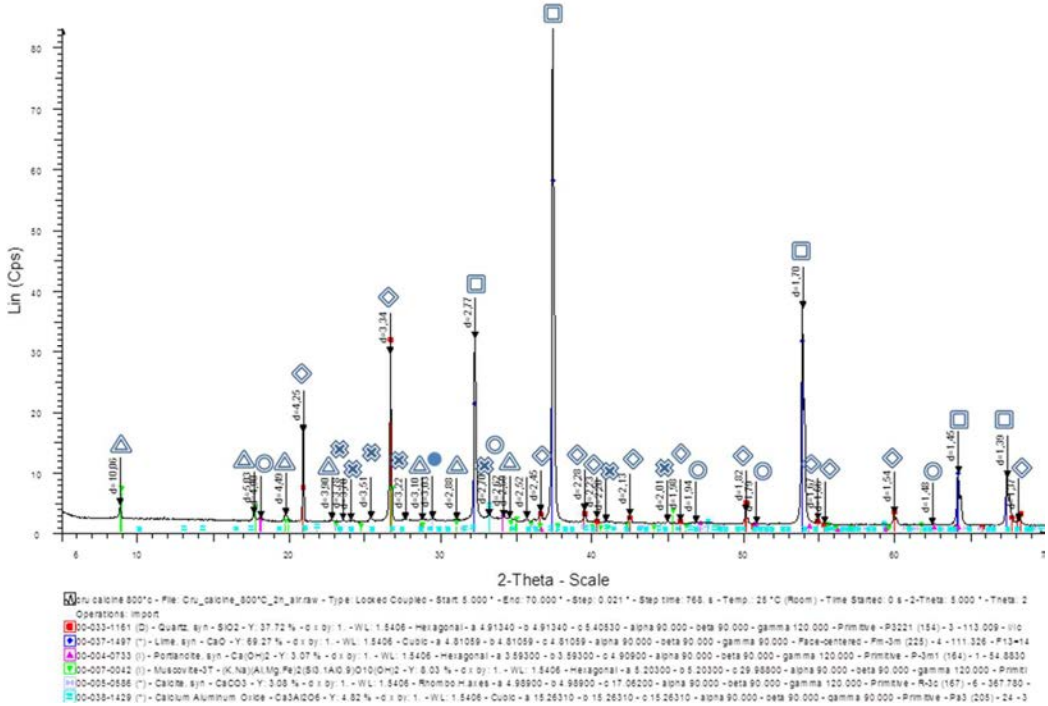


Figure 3.6: XRD analysis of the raw mix sample calcined at 800 °C.

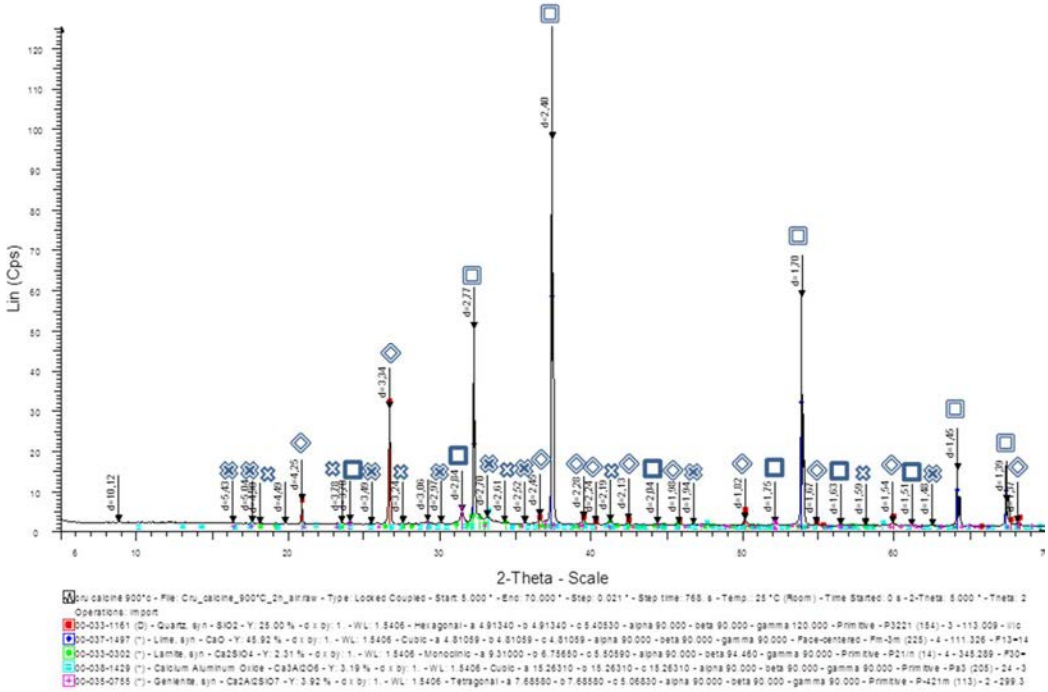


Figure 3.7: XRD analysis of the raw mix sample calcined at 900 °C.

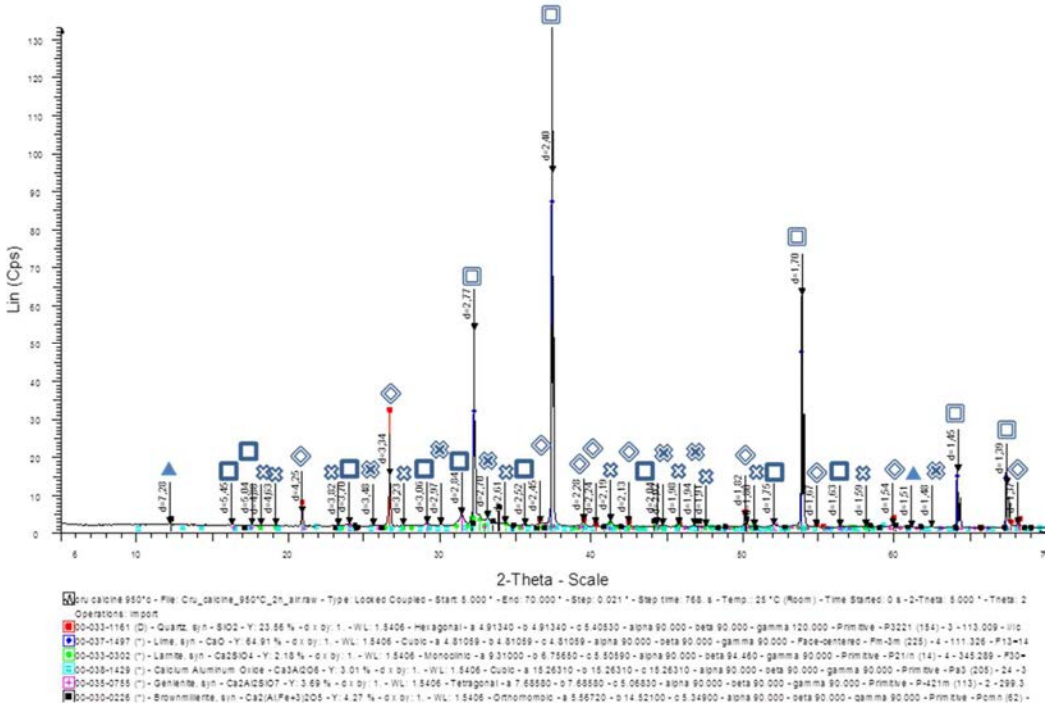


Figure 3.8: XRD analysis of the raw mix sample calcined at 950 °C.

3.1.2. Calcination in CO_2 atmosphere

Raw mix samples were calcined in a stainless steel tube crucible placed in pure CO_2 atmosphere at 930 °C in the upper part of the experimental set up dedicated to the study of raw mix calcination in fluidized bed heated with electric furnaces (the experimental device is presented in details in the chapter 4). The gas swept the crucible continuously. The temperature was measured from a thermocouple inserted at the same height as the crucible. A 2 h treatment in these conditions was performed. Then, the gas was switched to air. Once the gaseous atmosphere was fully replaced (30 min were waited), the pilot was cooled from the air inlet at room temperature and by switching off the electric furnaces. The XRD analysis results are reported in Figure 3.9 and Table 3.7.

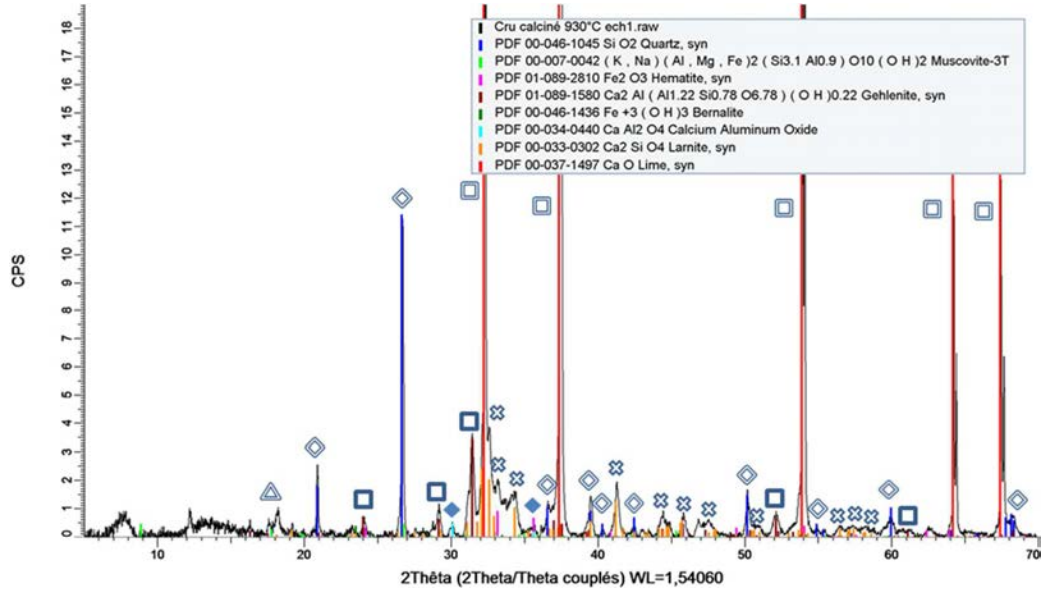


Figure 3.9: XRD analysis of the raw mix sample calcined at 930 °C in pure CO_2 atmosphere.

Calcination temperature (°C)	Solid phase detected (XRD)	Graphic symbol
930	Quartz	◇
	Muscovite	△
	Lime	□
	Calcium aluminate	◆
	Larnite	⊠
	Gehlenite	▣

Table 3.7: Solid phases identified from the XRD analysis reported in Figure 3.9.

The same phases are identified if compared to the free gaseous atmosphere experiments carried in the muffle furnace. Indeed, quartz is still present at the end of the calcination together with gehlenite (C2AS), larnite (C2S) and lime (C). It appears however that muscovite did not completely decompose and that calcium aluminate (CA) is detected instead of tricalcium aluminate (C3A). The presence of muscovite is barely observable and calcium aluminate is a known precursor of C3A formation. So, it is possible that CO slightly inhibits the decomposition of the former and the formation of the latter.

Eventually, it seems that the new CO_2 concentration process imposing raw mix calcination under pure CO_2 atmosphere does not generate great differences in the final products after the calcination step. This tends to show that similar interactions occurs in free atmosphere and under pure CO_2. Then, increasing P_{CO2} when calcining calcite bearing raw mix affects significantly the decarbonation reaction only. High values of P_{CO2} shifts the beginning of the reversible equation (1) towards higher temperatures. This effect has been observed and modelled successfully in the chapter 2.

3.1.3. Comparison with the thermodynamic equilibrium compositions

A thermodynamic equilibrium study was performed with the Gibbs energy minimization software Factsage (Bale et al. 2002) and the included thermodynamic databases in order to obtain the thermodynamic equilibrium mass composition for a system integrating the main solid phases observable during the clinker making process. The initial composition respects the oxides proportion from the XRF analysis and the water content found by elementary analysis. The total initial mass is 100 g. For 650 °C < T < 1000 °C, P_{CO2} varies between 0.970 and 0.975 bar. The only other gas is H_2O.

Figure 3.10 reveals that:

- larnite (C2S) is formed from 690 °C (for the allotrope "(s)" and 847 °C for the "(s2)") and is the main solid in term of mass at equilibrium for temperatures above 775 °C,
- tricalcium aluminate (C3A) also formed from 830 °C but its mass at thermodynamic equilibrium is low,
- gehlenite (C2AS) is formed from 557 °C but disappears at temperatures higher than 775 °C. This observation does not agree with the solid phases identified by XRD for a raw mix sample calcined in pure CO_2 atmosphere at 930 °C presented in Figure 3.9 and that shows the presence of gehlenite,
- lime (C) is stable from 860 °C. This temperature is 19 °C inferior to the equilibrium temperature of equation (1) in pure CO_2 atmosphere for 1 bar total pressure. Considering this reaction and its constituents only, an equilibrium temperature equivalent to T_{eq} = 860 °C is obtained for P_{CO2} = 0.75 bars,
- CMgA2 and C2F are stable from 775 °C and 690 °C respectively. However, these solids are not identified in Figure 3.9 that presents the XRD results for analyses on calcined raw mix samples in pure CO_2 atmosphere.

Moreover, the masses of the main solid phases at thermodynamic equilibrium for a temperature T = 879 °C are reported in Table 3.8. This temperature is the thermodynamic equilibrium temperature obtained for equation (1) in pure CO_2 atmosphere for 1 bar total pressure. This table gathers also the masses lost as CO_2 for the formation of these solid phases, assuming that each mole of C (CaO) in these phases comes initially from a mole of $CaCO_3$ that has lost a mole of CO_2. Because these phases are stable at 879 °C, the masses lost as CO_2 are the upper limits of the masses which may be lost during the raw material calcination in pure CO_2 atmosphere. The following will show that "early" mass losses are observed for T < 879 °C in these conditions.

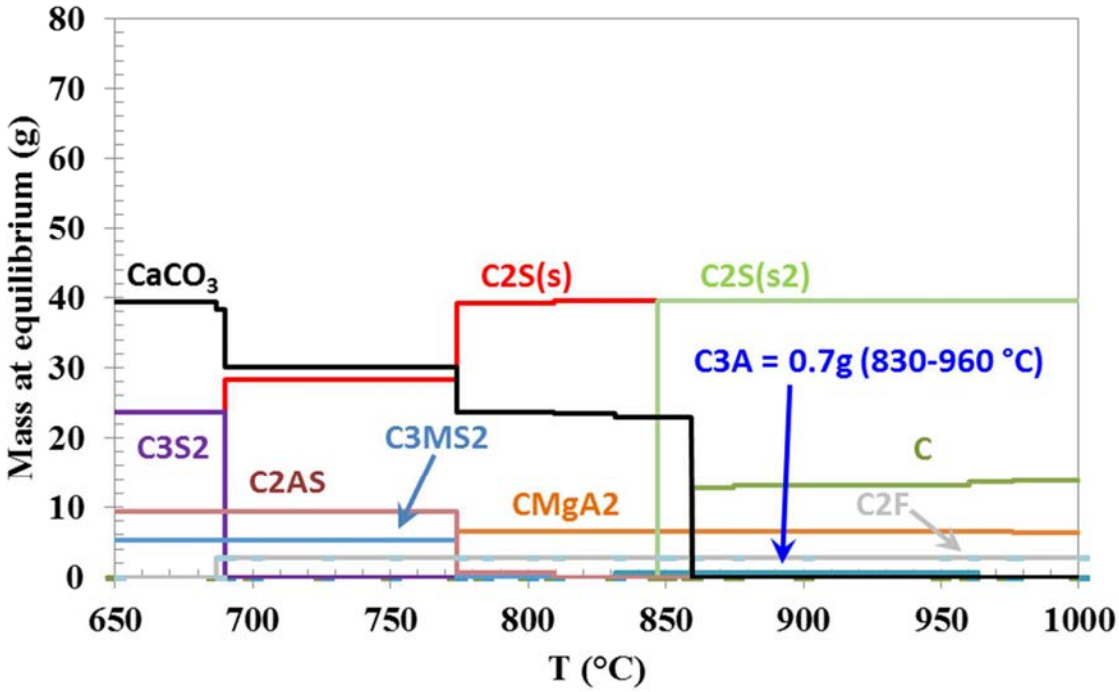


Figure 3.10: The temperature evolution of the solid phases masses at thermodynamic equilibrium obtained with Factsage for the raw mix initial composition in pure CO_2 atmosphere.

Solid phase	C2S	C	CMgA2	C2F	C3A
Mass at equilibrium (g)	39.7	13.1	6.6	2.8	0.7
Mass lost as CO_2 (g)	20.3	10.3	0.7	0.9	0.3

Table 3.8: Masses at thermodynamic equilibrium and masses lost as CO_2 at 879 °C.

3.2. Effect of the operating conditions on the mass loss occurring for the raw mix calcination

3.2.1. TGA experiments

The experimental study was carried out by measuring the mass loss of the raw mix samples under various gaseous atmospheres with a SDT Q600 from TA Instruments. It works with a dual-balance mechanism, one for the measurements on a reference, empty cylindrical platinum crucible of dimension 5.5 mm of diameter and 4 mm of height and the other loaded with raw mix powder in a similar crucible. The gas flow rate feeding the TGA device was 100 $mL.min^{-1}$ for all the experiments.

TGA was chosen in order to measure the mass loss when raw mix samples are calcined. This mass loss is mostly due to CO_2 emissions according to the loss on ignition reported in Table 3.4. These emissions are then directly linked to the measured mass loss with the TGA device. Four different experimental series were conducted in order to gather enough information to conclude on the interactions between the calcite and the clay minerals from the CO_2 emission point of view.

3.2.2. Experimental results: 4 experimental series led by TGA

3.2.2.1. First experimental series: the effect of P_{CO2} on the raw material calcination

Objectives

The purpose of this experimental series is to study the mass losses from the raw mix calcination, in various P_{CO2} atmospheres, and to compare the results with the ones obtained with pure $CaCO_3$. The same protocol was applied to reagent grade $CaCO_3$ samples and raw mix samples for the sake of the comparison.

Protocol

5 mg of $CaCO_3$ or 6.5 mg of raw mix were calcined in the TGA device with non-isothermal protocols. These masses were chosen in order to keep the $CaCO_3$ content identical for both solid reactant. 4 different gaseous atmospheres were imposed to the samples, pure N_2, CO_2/N_2 mixes with P_{CO2} = [0.05, 0.3] bar and pure CO_2. The temperature program combined two phases, a first one at heating rate β = 20 °C.min^{-1} from room temperature to 500 °C (for experiment with pure N_2 as the sweep gas) or 700 °C (for all other experiments). This heating rate allows reducing the time of the heating phase. A second phase at β = 1 °C.min^{-1} directly followed. This slow heating rate was chosen to identify clearly the temperatures at which the different mass losses begin.

Results

The results comparing the reagent grade $CaCO_3$ and the raw mix calcinations, following the protocol described above, are presented in Figure 3.11 and Table 3.9. This Table reports the experimental total mass losses for the raw mix and the $CaCO_3$ (ML_{RM} and ML_{CaCO3} respectively) and presents the differences between these values and reference values. These latter are $ML_{ref,RM}$ = 35,28 % (the loss on ignition of the raw mix, see Table 3.4) and $ML_{ref,CaCO3}$ = 44 % (the theoretical mass loss for a complete decarbonation of pure $CaCO_3$).

P_{CO2} (bars)	**0**	**0.05**	**0,3**	**1**
ML_{RM} (%)	65.15	65.37	65.52	65.10
ML_{RM}-$ML_{ref, RM}$ (%)	-0.43	-0.65	-0.80	-0.38
ML_{CaCO3} (%)	56.25	55.94	56.74	56.28
ML_{CaCO3}- $ML_{ref, CaCO3}$ (%)	-0.25	0.060	-0.74	-0.28

Table 3.9: Total mass losses of calcined raw mix (RM) and pure $CaCO_3$.

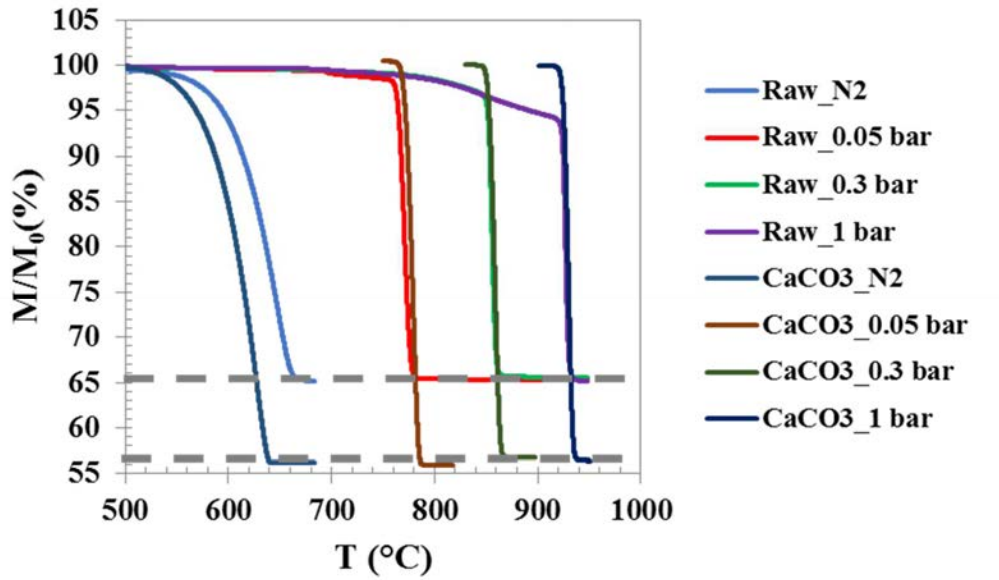


Figure 3.11: The temperature evolution of the sample mass over the initial sample mass ratio for the raw mix (Raw) and the reagent grade $CaCO_3$: effect of the CO_2 partial pressure from pure N_2 to pure CO_2 (1 bar) atmospheres.

The results lead to the following observations:

- the raw mix and the pure $CaCO_3$ total mass losses correspond to the expected values. The error is smaller than 1 % for all the experiments,
- the raw mix is less reactive than $CaCO_3$ in N_2 atmosphere because the mass loss of this former occurs at higher temperatures,
- the raw mix loses the majority of its mass few degrees before the pure $CaCO_3$ for the 3 different P_{CO2} atmospheres, making the raw mix more reactive for these conditions. These sudden major mass losses are identified as the calcite fast decarbonation in the raw mix because they are similar to the ones occurring to the pure $CaCO_3$. The adjective "fast" is added because it is known from chapter 2 that decarbonation becomes significantly faster when the temperature is around 40 °C superior to the equilibrium temperature of equation (1) at a given P_{CO2}. As an example, for P_{CO2} = 1 bar, decarbonation becomes faster from T = 919 °C,
- higher partial pressures of CO_2 shifts the $CaCO_3$ decomposition to higher temperatures because the equilibrium constant of the reaction depends on the partial pressure at the particle surface. The higher is the P_{CO2}, the higher is the temperature at which the decomposition starts and the higher is the temperature at which it becomes fast,
- for the raw mix calcined at P_{CO2} = 0.05, 0.3 and 1 bar, mass losses are observed at lower temperatures than the ones corresponding to fast decarbonation. They are referred as "early mass losses" in this document and they vary here from 2.0 % to 5.7 % when P_{CO2} varies from 0.05 bar to 1 bar. They are not observed for the calcination of pure $CaCO_3$ samples. They are repeatable because the mass loss curves are superimposed until fast decarbonation begins. Once this happens, the major mass loss occurs until M/M_0 reaches a threshold value corresponding to 65.48

% (100 – "the loss on ignition value"). No more mass loss is noticed after that. Early mass losses occur until the fast decarbonation takes place, which means that the higher P_{CO2} is, the more important is the early mass loss.

Conclusions and discussion

The presence of larger particles in the raw mix may explain its lower reactivity, compared to the one of pure $CaCO_3$, for calcination in N_2. For calcinations in CO_2, the opposite effect is found. It may be linked to the interactions between the calcite and the clay minerals for the raw mix samples, assuming that these interactions occur only in CO_2-rich atmospheres and high temperatures.

Because there is no mass loss after the decarbonation, the early mass losses observed for experiments in CO_2 containing atmospheres necessarily involve the participation of $CaCO_3$. The H_2O content liberated from the clay minerals decomposition cannot be responsible for the whole phenomenon because it is only 0.87 % whereas the early mass losses varies from 2.0 % to 5.7 %. Moreover, since the experiments with the reagent grade $CaCO_3$ present no early mass losses, these ones are related to the presence of the clay minerals as well. In other terms, Figure 3.11 shows that the early mass losses result from interactions between calcite and the clay minerals. The mass losses are mainly due to gaseous CO_2 leaving the solid mix because the final mass percentages correspond to the loss on ignition of the raw mix (Table 3.9). This observation, the conclusions made from the literature section, the XRD analyses and the thermodynamic simulation reported in Figure 3.10 suggest that the early mass losses are linked to an early decarbonation, responsible for the CO_2 emission and then, the observed mass loss and the solid-state reactions leading to the formation of new solid phases, like gehlenite and larnite.

3.2.2.2. Second experimental series: the effect of the heating rate on the raw mix calcination

Objectives

Early mass losses are detected in the first experimental series. This was observed for a heating rate of 1 °C.min^{-1}. Then, the influence of the heating rate β is studied in order to determine if these early mass losses are kinetically dependent of β.

Protocol

The raw mix was simply calcined in non-isothermal experiments in pure CO_2 atmosphere for 4 different heating rates β = 1, 5, 20, 50 °C.min^{-1}.

Results

The results are reported on Figure 3.12 and Table 3.10. The figure presents the evolution of the mass loss of the raw mix samples as a function of the temperature and the table gathers the estimated temperature of the beginning of the fast decarbonation (T_d), the mass loss at this temperature (ML_{Td}), the total mass loss (ML_{RM}) and the difference of this latter with the expected value ($ML_{ref, RM}$).

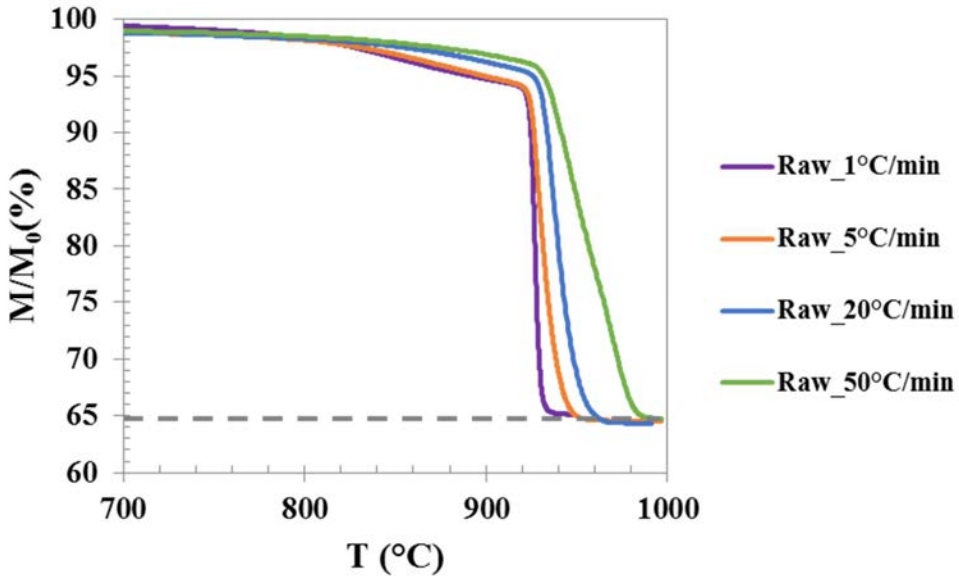


Figure 3.12: The temperature evolution of the sample mass over the initial sample mass ratio: effect of the heating rate (raw mix calcined in pure CO_2).

Heating rate β ($°C.min^{-1}$)	**1**	**5**	**20**	**50**
T_d (°C)	924	925	930	931
ML_{Td} (%)	8.4	8.0	6.4	4.8
ML_{RM} (%)	34.9	35.5	35.7	35.2
ML_{RM}-$ML_{ref, RM}$ (%)	0.6	1.2	1.4	0.9

Table 3.10: Calcination of the raw mix in pure CO_2 atmosphere: effect of the heating rate.

The results show that:

- at 800 °C, the mass lost is approximately 1.5 % for the 4 heating rates. The reactions responsible for this are then probably fast enough to be completed even if the heating rate is increased,
- the total mass losses, reported in Table 3.10, are the ones expected considering the loss on ignition of the raw mix. The error between the measured value and the expected one (ML_{RM}-$ML_{ref, RM}$) is less than 1.5 %,
- the heating rate impacts the mass losses for temperature higher than 800 °C. The major mass losses induced by the fast decarbonation reaction starts at different temperatures, depending on the heating rate. Indeed, T_d varies from 924 °C to 931 °C when β varies from 1 $°C.min^{-1}$ to 50 $°C.min^{-1}$. These temperatures were determined graphically by taking the temperature value at the intersection of the mass loss curves tangents drawn before and after the major acceleration of the mass losses. Moreover, the mass lost between 800 °C and T_d (ML_{Td} - 1.5 %) varies from 6.9 % to 3.3 % when β varies from 1 $°C.min^{-1}$ to 50 $°C.min^{-1}$. In order to estimate the influence of the heating rate on the global kinetics of the phenomena responsible for the early mass losses and the fast decarbonation, Figure 3.13 reports the mean temporal derivative of the mass lost

between 800 °C and T_d and the mean temporal derivative of the mass lost between M/M_0 = 90 % and 70 % as functions of β. Increasing this latter parameter increases the early mass losses and the fast decarbonation kinetics. However, the fast decarbonation kinetics is less sensitive to β increase after 20 °C.min^{-1}.

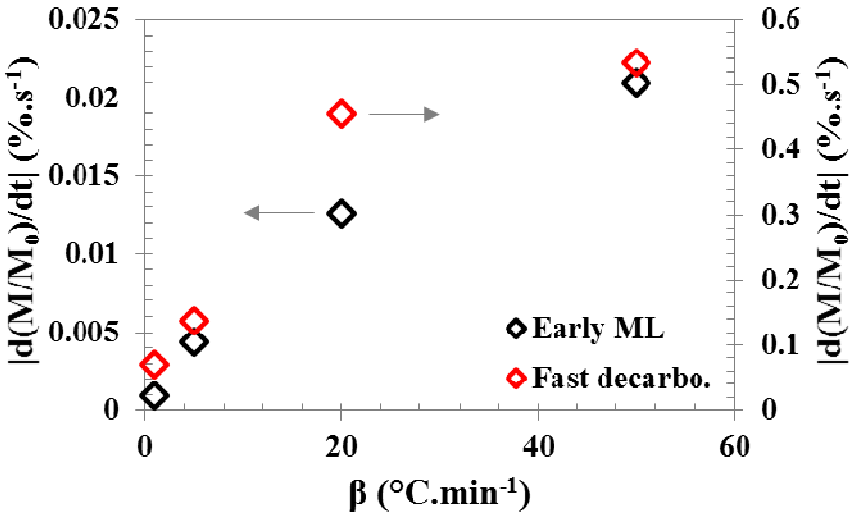


Figure 3.13: The heating rate evolution of the absolute value of the kinetic rate

Conclusions and discussion

The mass losses (early mass loss and fast decarbonation) depend on the heating rate. The $d(M/M_0)/dt$ values show that the global kinetics of early mass losses are significantly slower than the ones of fast decarbonation. However, this last is probably limited by the thermal transfer for β > 20 °C.min^{-1} because of the increase of T_d, and the final temperatures with β on the one hand and because of the decrease of sensibility to the heating rate variation on the other hand.

3.2.2.3. Third experimental series: study of the early mass loss under isothermal conditions

Objectives

The third experimental series intends to prove that it exists a threshold for the possible early mass losses for long enough calcination times. This experiment brings proof that the clay minerals act as limiting solid reactants for solid-state reactions and early decarbonation.

Protocol

The raw mix was calcined in pure CO_2 atmosphere. After a gas sweep of 30 min at ambient temperature, the sample was heated quickly up to 400 °C and held at this temperature for 40 min. This first isothermal phase is intended to remove the free water contained in the sample. Then, the temperature was quickly raised to 870 °C and was left 15 h in these conditions. This temperature was chosen in order to be as elevated as possible, insuring a greater early mass loss kinetics a priori, without triggering “common” decarbonation which means being under the equilibrium temperature of the decarbonation reaction with

reagent grade $CaCO_3$ ($T_{eq}(P_{CO2}$ = 1 bar) = 879 °C for equation (1)). After the 15 h isotherm, the sample was quickly heated to 950 °C for 30 min to complete the mass loss via fast decarbonation.

Results

Figure 3.14 reports the results obtained from the protocol of the third experimental series. At the end of each three isotherms, the M/M_0 ratio attains a threshold. This latter is equal to 0.4 % after the first isotherm at 400 °C, 8.4 % after the second at 870 °C and 35.7 % after the third. The first value shows that the deshydroxylation reactions are not completed at 400 °C because the loss on ignition analysis revealed that 0.87 % of the total mass loss comes from the free and the bounded H_2O. Then, the value found after the second isotherm allows estimating the total mass loss from CO_2 generation before "common" decarbonation as defined in the protocol. This value is estimated as: 8.4 – 0.87 = 7.53 %. The value found after the last isotherm corresponds to 0.42 % difference between this measured total mass loss and the loss on ignition value (ML_{RM}-$ML_{ref,RM}$).

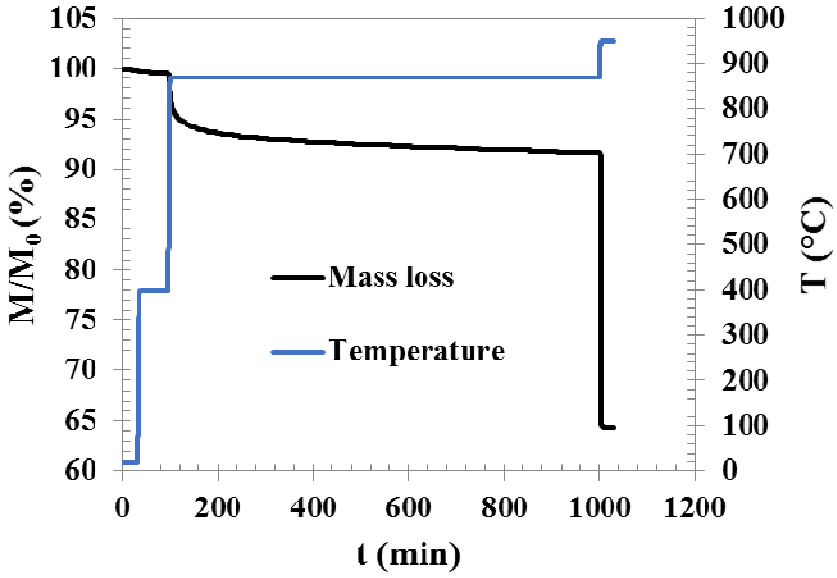


Figure 3.14: The time evolution of the sample mass over the initial sample mass ratio and the temperature (raw mix calcination, β_{max} = 200 °C.min^{-1}, 40 min isotherm at 400 °C, 15 h isotherm at 870 °C, 30 min isotherm at 950°C).

A focus on the second isotherm is made in Figure 3.15. It shows the mass lost as CO_2 and H_2O, and expressed as (100-M/M_0), from the beginning of the isothermal threshold at 870 °C to its end. The reference time is then the moment at which this temperature is reached in the TGA kiln. It is observed that a non-negligible part of the CO_2 has been emitted before isothermal conditions were reached, bringing its value to 3.2 % at the beginning of the isotherm. Also, it seems that after approximately 50 - 100 minutes, the CO_2 emissions become less sensitive to further thermal treatment.

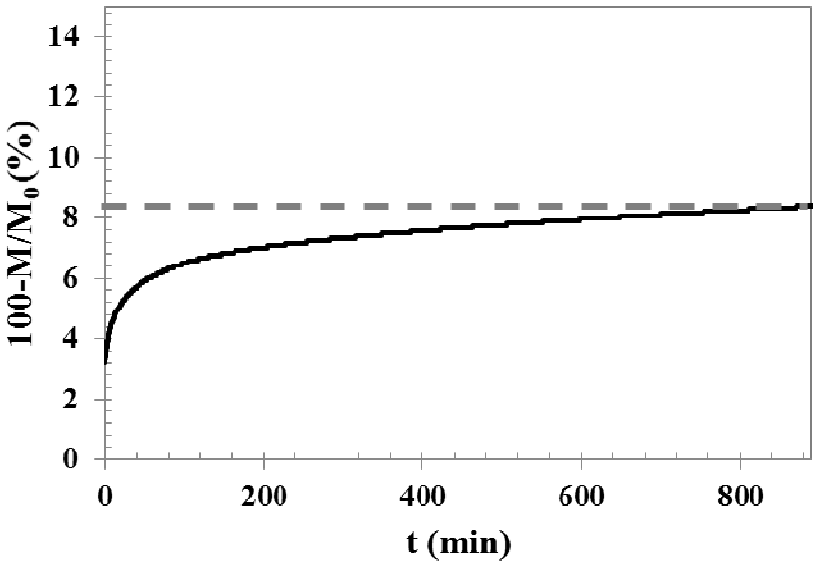


Figure 3.15: Time evolution of the mass lost vs time on the 15 h isotherm at 870 °C.

Conclusions and discussion

The early mass loss can induce a maximal mass diminution close to 7.5 % by emitting gaseous CO_2. This value is well below the limit masses lost as CO_2 calculated from the thermodynamic equilibrium composition and reported in the Table 3.8 whereas a M/M_0 ratio threshold is attained after 15 h thermal treatment at 870 °C. The mass losses reported in the Table 3.8 are calculated at 879 °C but the equilibrium compositions are identical between 870 °C and 879 °C for the main solid phases of interest here. These observations may be explained by the fact that the clay minerals act as "limiting reactant" for the early decarbonation, which needs the presence of these clays to occur, and the solid-state reactions. Indeed, in the raw mix, there are a limited number of contact points between $CaCO_3$ and the other solids.

3.2.2.4. Fourth experimental series: effect of the interactions on the calcination kinetic rate

Objectives

The last experimental series intends to show that the observed interactions between the calcite and the clay minerals through the early mass losses may impact the emitted CO_2 flux in isothermal conditions.

Protocol

The raw mix was calcined in TGA under pure CO_2 such as P_{CO2} = 1 bar. The fastest heating program was employed which correspond to a maximum heating rate of 200 °C.min^{-1}. It induces a slight overshoot of the set temperatures. Two methods were compared:

- the first one is a simple isothermal run at a set temperature T = 920 °C,
- the second uses the same fast heating rate but includes an intermediary isotherm at 900 °C, held for 2 h, before raising the temperature to 920 °C. This run intends to quickly perform the majority of the early mass losses and then to trigger fast decarbonation.

Results and discussion

Figure 3.16 presents the results of the previous protocol applied on raw mix samples. The presentation of these results is different from the one of the 3 previous experimental series. Indeed, the conversion rate χ is used here instead of the M/M_0 ratio. This choice is led by the will of comparing, essentially on a kinetics level, these results with the ones obtained in the chapter 2 for calcination of pure $CaCO_3$ samples experiments. The conversion rate χ is employed for raw mix samples calcination instead of the conversion degree α, used for pure $CaCO_3$ samples calcination, because more than one reaction is responsible for the calcite conversion in the former case. This aspect is detailed in the section 4 of this chapter. α and χ are comparable physical quantities and for pure $CaCO_3$ samples calcination, α = χ. Then, a global kinetic rate for raw mix samples calcination is defined as dχ /dt. The conversion rate and the global kinetic rate are related to the M/M_0 ratio through equations (10) and (11):

$$\chi = \frac{1 - \frac{M}{M_0}}{1 - \frac{M_\infty}{M_0}} \, 100 \tag{10}$$

$$\frac{d\chi}{dt} = \frac{-100 \, M_0}{M_0 - M_\infty} \, \frac{d}{dt}\left(\frac{M}{M_0}\right) \tag{11}$$

Then, Figure 3.16 shows both the χ vs t curve and the T vs t curve for raw mix samples calcined following the 2 protocols presented. After 2 h at 900 °C, a conversion rate χ = 21.7 % was reached for the second protocol. It corresponds to a mass loss of 7.4 %, which is inferior but close to the maximum 8,4 % reported on Figure 3.15. These values suggest that even if the temperature is superior to the equilibrium temperature of equation (1) in pure CO_2 atmosphere, the "common" decarbonation reaction (as it occurs for reagent grade $CaCO_3$) is very slow in these conditions. The comparison of the kinetic rates dχ/dt of these experiments and the one from the calcination of pure $CaCO_3$ at 920 °C using the first protocol is presented in Figure 3.17. This parameter is drawn as a function of χ because the shapes of the dχ/dt vs χ curves give information about the rate-limiting phenomena and/or the evolution of the reactive surface (see the chapter 2). Moreover, the protocol including the 2 h isotherm makes the comparison of the results difficult if represented as a function of the time. The figure includes also the temperature measured during the calcination experiments. The results show that:

- the temperature is stable and constant at 920 °C when the conversion begins for reagent grade $CaCO_3$ sample. It is not the case for the raw material samples, which means that the conversion starts at lower temperatures,
- the shapes of the curves related to the raw mix calcination reveal a local maximum of dχ/dt at temperatures between 860 - 875 °C, corresponding to 4 - 5 % conversion rate. It is absent in the case of reagent grade $CaCO_3$ calcination. These local maximums are due to the early mass loss phenomenon, the free water evaporation and the bound water deshydroxylation. These two latter generate mass losses that should not be accounted for calcite conversion. These mass losses

correspond, in term of "conversion rate", to 2.5 % (0.87 % of the initial mass). Then, it seems that the early mass losses linked to CO_2 emissions contribute to 1.5 % to 2.5 % of the conversion rate for temperatures up to 875 °C,

- the raw mix heated quickly to 920 °C is converted faster than the reagent grade $CaCO_3$ submitted to the same conditions and the raw mix calcined following the second protocol (with a 2 h isotherm at 900 °C). A factor of magnitude 3 is found between the global maximums of the two curves and a factor 2 is estimated from the ratio between the mean kinetic rates calculated for χ between 25 % and 90 %. It may be explained by the superimposition of fast decarbonation reaction and the phenomenon responsible for the early mass losses that is still occurring at 920 °C with this protocol because the heating rate is fast,
- the 3 curves present similar increasing and decreasing phases, suggesting sigmoidal shapes for the χ vs t curves, more or less distorted by the local maximum at the beginning of the conversion for the raw mix samples. As mentioned in chapter 2, this means that nucleation-growth type mechanisms are controlling the decarbonation reaction.
- the curves of the pure $CaCO_3$ sample and the raw mix sample with an isotherm at 900 °C have the same maximum values and the same mean kinetic rate between 25 % and 90 % conversion rate. It seems indeed that it is possible to "separate" the contribution of the phenomenon responsible for the early mass losses and the fast decarbonation. In order to focus on this last observation, Figure 3.18 superimposes the 2 concerned experiments but modify the scale of the results with the raw mix sample. The 79.3 % conversion rate remaining after the 2 h isotherm at 900 °C are normalized to correspond to a 100 % scale in terms of χ. Then, the figure shows that the rescaled main conversion of the raw mix sample is identical to the conversion of the pure $CaCO_3$ sample.

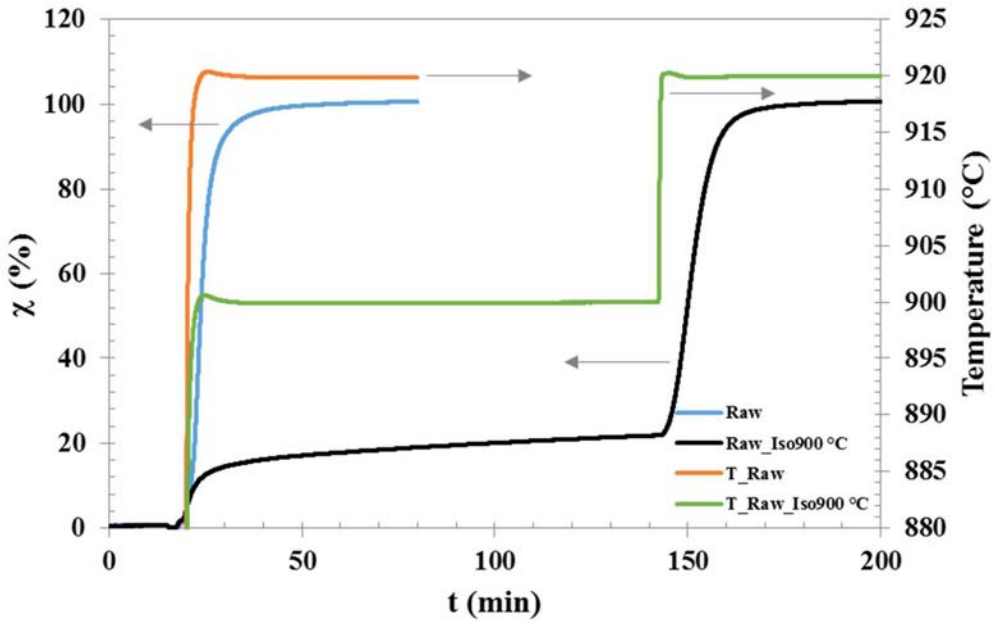


Figure 3.16: The time evolution of the conversion rate and the temperature (raw mix, protocol 1 and 2).

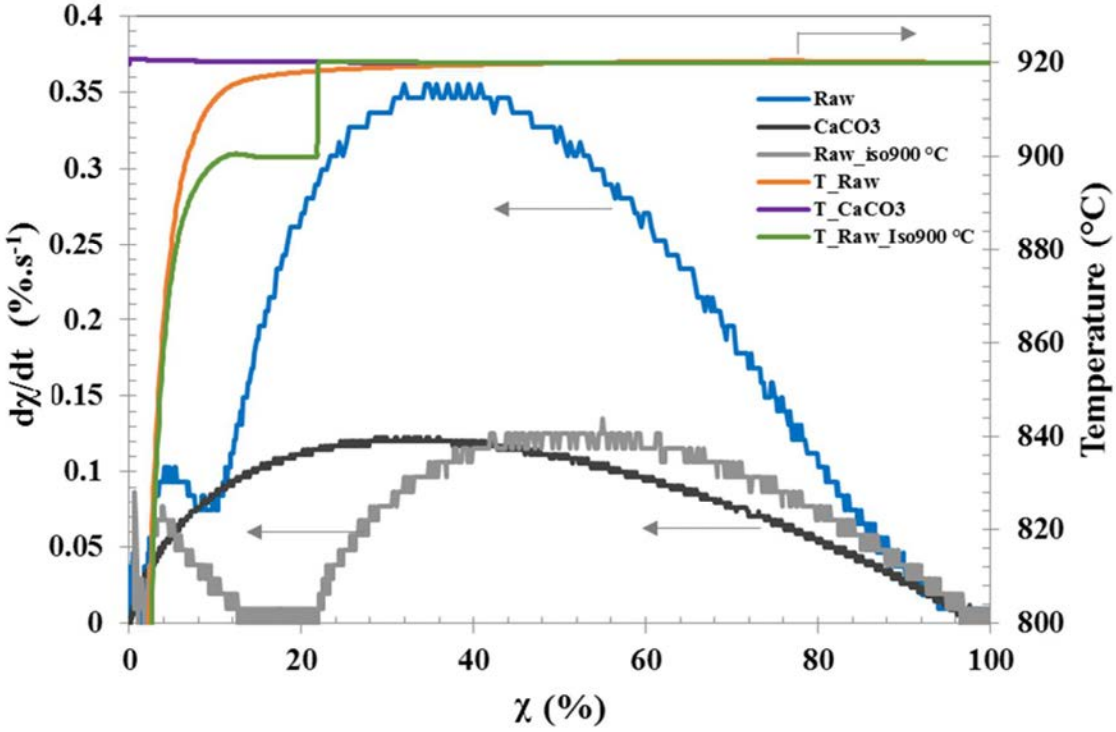


Figure 3.17: The conversion rate evolution of the kinetic rate and the temperature vs the conversion rate (raw mix: protocol 1 and 2 for the raw mix, pure $CaCO_3$: protocol 1).

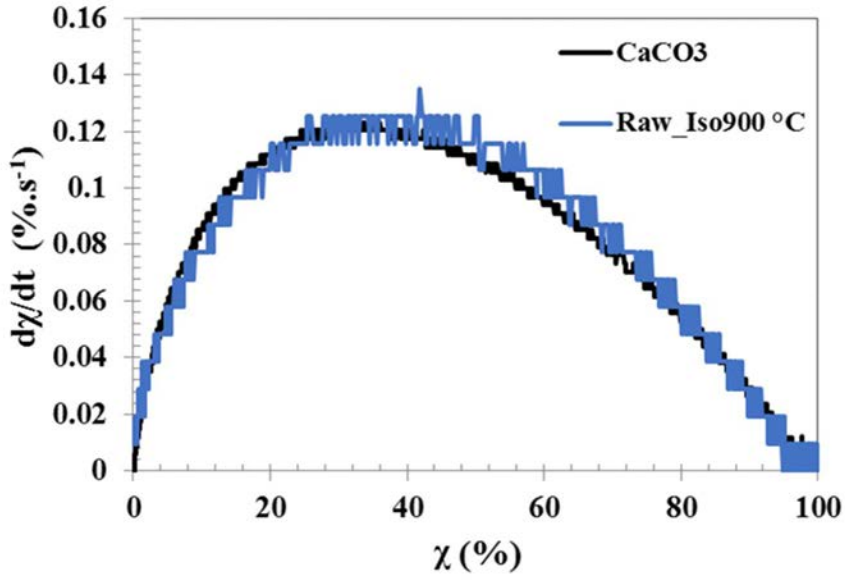


Figure 3.18: The conversion rate evolution of the kinetic rate (pure $CaCO_3$: protocol 1, raw mix: protocol 2 with rescaled results according to χ).

Intermediate conclusion

From the point of view of the new CO_2 concentration process, two essential conclusions may be deduced from the four presented experimental series:

- at high heating rate, the interactions between calcite and clay minerals composing the raw mix are influencing the global mass loss kinetics. Indeed, CO_2 is emitted at lower temperatures than the one predicted by thermodynamic equilibrium analysis of decarbonation reaction only (equation (1)) in pure CO_2 atmosphere. The coupling of these interactions with fast decarbonation, when they are occurring at the same time at high heating rate and high temperatures, seems to significantly accelerate the kinetic rate,
- the fast decarbonation may be "separated" from the other reactions, which means that there are at least 2 distinct phenomena. At this stage, it is difficult to say if their coupling for fast heating rates is mainly an additive effect of at least 2 kinetic rates, one for the fast decarbonation and one for the other interactions, or if there is a more complex relation. Riccardi et al. (1999) did mention that increasing the heating rate may induce overlapping of various phenomena leading to the formation of different solid phases than at slow heating rate. The effect of clay minerals deshydroxylation on the decarbonation reaction may also induce differences than for slow heating rates. Anyway, the model obtained in chapter 2 represents well the data for pure $CaCO_3$ decarbonation under various CO_2 bearing atmospheres and the fast decarbonation of the raw mix seems very similar to the one of the reagent grade solid. It means that the model is usable to estimate correctly the main CO_2 emissions even if a multiplicative factor might be needed to empirically represent the effect of the phenomena responsible for the early mass losses.

4. The early mass losses

4.1. The 4 global reactions responsible for the early mass losses

Based on the literature and the experimental data gathered by TGA and XRD from the calcination of the raw mix, and the thermodynamic equilibrium simulations, 4 reactions are thought to be responsible for the early mass losses under CO_2-rich atmospheres. These reactions are written as global reactions, which means that the elementary steps are not detailed. These reactions are written as equations (12) to (15). The reactions (12) and (13) lead to the formation of gehlenite and CO_2 from interactions between metakaolin and deshydroxylated muscovite with calcite. These reactions are proposed here because gehlenite is identified from XRD analysis in Figure 3.9. The reaction (14) is the formation of larnite and CO_2 from quartz and calcite. Figure 3.10 shows that larnite is stable and is the main solid in term of mass at equilibrium from 775 °C. Moreover, Figure 3.9 confims that this solid phase is present in the calcined raw mix. The reaction (15) is the calcite decarbonation in presence of the clay minerals. Indeed, Figure 3.10 reveals that CaO is stable in the solid mix from 860 °C in pure CO_2 atmosphere which means that early decarbonation may occur from this temperature. Calcium aluminate (CA) is also detected by XRD analysis. However, it is not present among the main stable phases at equilibrium in Figure 3.9. The literature studied in the first section mentioned that this solid is a precursor of tricalcium aluminate (C3A), which is stable from 830 °C according to the thermodynamic equilibrium simulation. However,

the mass at equilibrium of this phase is low and Table 3.8 shows that this mass corresponds only to 0.3 g of mass lost by CO_2 production. For these reasons, no reaction inducing the formation of CA or C3A is presented here.

$$\text{Metakaolin} + 2\,\text{Calcite} \rightarrow \text{Gehlenite}_{kao} + \text{Quartz} + 2\,CO_2 \quad (12)$$

$$\text{Muscovite}_{des} + 3\,\text{Calcite} \rightarrow 2\,\text{Gehlenite}_{musc} + 3\,CO_2 \quad (13)$$

$$\text{Quartz} + 2\,\text{Calcite} \rightarrow \text{Larnite} + 2\,CO_2 \quad (14)$$

$$\text{Calcite} \longleftrightarrow \text{Lime} + CO_2 \quad (15)$$

The following presents calcination results obtained from samples composed of $CaCO_3$ + SiO_2 mixes. It will be experimentaly shown that reaction (14) and reaction (15) play a key role in the early mass loss phenomenon.

4.2. Focus on the interactions between calcite and quartz

Experiments were conducted for samples of mixed reagent grade $CaCO_3$ and commercial silica (SiO_2) to better understand the influence of the presence of quartz on the early mass losses. The solid mix was calcined in pure CO_2 atmosphere following a non-isothermal protocol by TGA. The same mix was analyzed via in situ XRD in order to identify the obtained solid phases. Experimental results are compared to similar ones carried on the industrial raw mix.

4.2.1. Particle size distribution (PSD) of the commercial silica

Figure 3.19 and Table 3.11 present the PSD of the commercial silica (C600 micronized silica from Sibelco with a 99.0 % in mass purity) used in the mix. The PSD of the reagent grade $CaCO_3$ is presented in Figure 3.3. The silica was chosen very fine in order to increase the contact surface between the solids.

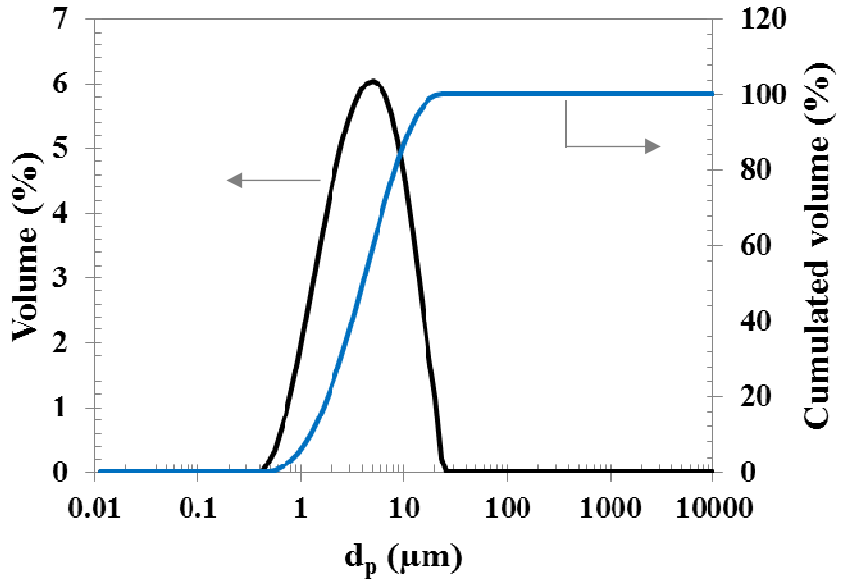


Figure 3.19: Evolution of the volume percentage and the cumulated volume percentage vs diameter for the commercial silica.

Characteristic diameters (µm)	d_{10}	d_{50}	d_{90}	$d_{3/2}$	$d_{4/3}$
Commercial silica	1.3	4.0	11	2.8	5.2

Table 3.11: Characteristic diameters of the commercial silica.

4.2.2. Protocols

4.2.2.1. Non-isothermal protocol in TGA

The reagent grade $CaCO_3$ mixed with the micronized silica were calcined under pure CO_2 atmosphere at 1 °C.min^{-1} up to 960 °C. The mixes $CaCO_3$ + Silica were performed by mixing the two solids in a blender for 30 s. The particle size distributions were checked afterwards and slight particle size diminutions were observed.

4.2.2.2. In situ XRD protocol

1 g of the solid mix presented above was placed in an alumina crucible heated in pure CO_2 atmosphere directly in the in situ XRD device. This latter is a D8Advance (Bruker) equipped with a high temperature chamber HTK (Anton Paar) including a heating platinum bar. 3 XRD measurements were performed after 2 h isotherms at 30 °C, 870 °C and 930 °C. A last analysis at 30 °C was carried out after the cooling phase that occurred in air atmosphere.

4.2.3. Experimental Results

Figure 3.20 presents the evolution of the M/M_0 ratio as a function of the temperature for a raw mix sample, a pure $CaCO_3$ sample and a pure $CaCO_3$ + Silica mix sample. The results reveal that:

- the total mass losses are close to the expected values. More specifically, the differences are 0.3 %, - 0.4 % and 1.34 % for the reagent grade $CaCO_3$, the raw mix and the $CaCO_3$ + silica mix respectively,
- the mass losses and the characteristic temperatures, which means the ones triggering the early mass losses and the fast decarbonation, are similar for the experiments with the raw mix and the 78/22 % mix of $CaCO_3$ + silica. This latter loses 2 % more mass before fast decarbonation which starts 1 °C earlier. The reagent grade $CaCO_3$ sample does not lose mass at all before fast decarbonation and proves as a reference experiment that the presence of intimately mixed silica can induce early mass losses.

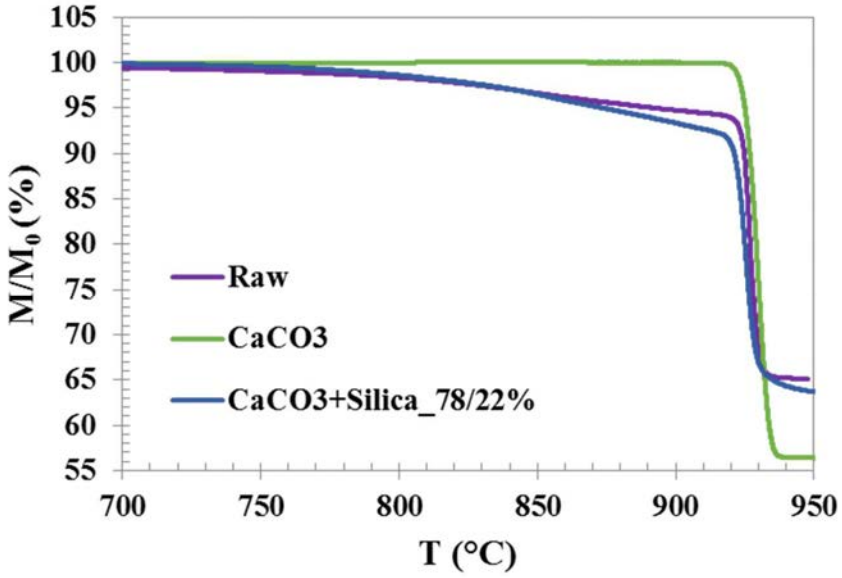


Figure 3.20: The temperature evolution of the sample mass over the initial sample mass ratio (pure CO_2 at 1 °C.min^{-1}).

Figure 3.21 and Table 3.12 report the results of the in situ XRD analyses performed on the $CaCO_3$ + silica mix at 30 °C, 870 °C and 930 °C in pure CO_2 atmosphere. These results show that:

- at 30 °C, only $CaCO_3$ and quartz are detected,
- at 870 °C the formation of larnite is confirmed because semi-crystalline characteristic peaks are observed in the region 31 ° < 2θ < 33 °, at 2θ = 41.21 ° and at 2θ = 45.82 °. Moreover, lime is also identified through 2 main characteristic peaks, at 2θ = 37.35 ° and 2θ = 53.85 °. Calcite is still present at this temperature,
- at 930 °C, the magnitude of the CaO peaks at 2θ = 37.35 ° and at 2θ = 53.85 ° increased. Moreover, a sharp peak at 2θ = 32.20 °, characteristic of CaO, appeared. This latter overlaps some of the larnite characteristic peaks in the region 31 ° < 2θ < 33 °. $CaCO_3$ characteristic peaks are also observed at 2θ = 29.42 °, 36.00 °, 39.44 °, 43.19 °, 47.54 °, 48.54 °. This result was not expected after 2 h at this temperature because the fast decarbonation has begun in these conditions. After the gas switch from pure CO_2 to air and the cooling phase, $CaCO_3$ is still

present when the sample is analyzed at 30 °C. A paragraph dedicated to this phenomenon is presented in the last part of this document,

– the analysis after the air switch and the cooling phase presents a similar spectra than the one at 930 °C in pure CO_2 atmosphere.

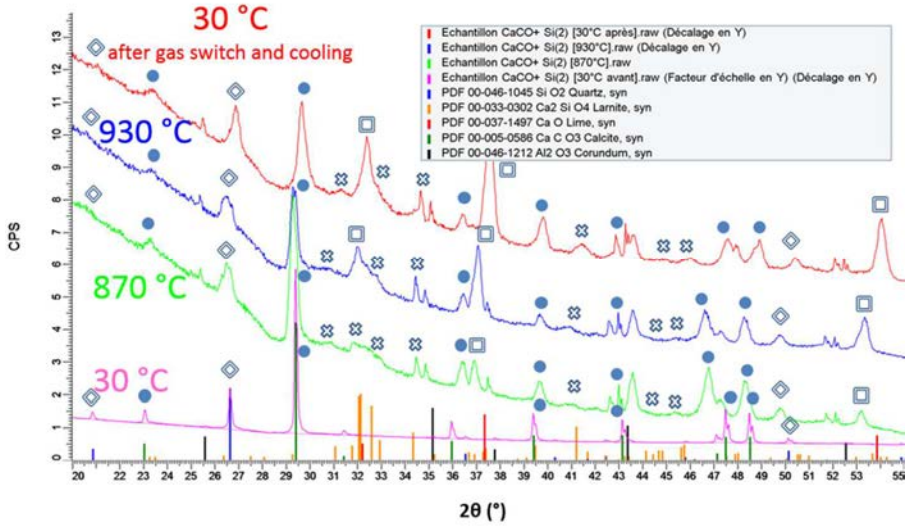


Figure 3.21: In situ XRD analyses: influence of the temperature ($CaCO_3/SiO_2$ mix 78 %/22 %, pure CO_2 atmosphere)

Calcination temperatures (°C)	Solid phase detected (DRX)	Graphic symbol
30 – 870 – 930 - 30	Calcite	●
	Quartz	◇
	Lime	□
	Larnite	⊠

Table 3.12: Solid phases identified in Figure 3.21

4.2.4. Remarks about the observation of calcite peaks with in situ XRD

Figure 3.21 shows the XRD spectra of solid mix calcinations at high temperatures yet, $CaCO_3$ is still observable. These observations are unexpected because in the operating conditions used for these experiments, the calcium carbonate should have been completely converted. Indeed the results of the experiments led in the TGA device show that the theoretical total mass loss was attained, which means that the conversion was total (Figure 3.11). Similarly, no $CaCO_3$ was observed when a XRD analysis was held at ambient temperature on a calcined raw material sample which was thermally treated under pure CO_2 using the pilot plant (Figure 3.9).

An explanation for this singularity is that in situ XRD analysis concerns a 10 µm thick layer at the sample surface. The temperature regulation for in situ measurements, which means under pure CO_2 atmosphere and at high temperatures, is performed via a thermocouple inserted inside the powder sample. The heating occurs from a metallic band under the crucible and from two radial metallic walls. Whereas the thermocouple is protected from this latter heating device radiations, because it measures the temperature at the sample core, the upper surface of the sample is exposed to this phenomenon. Assuming that the

temperature at the sample upper surface may be higher than the one measured by the thermocouple, a sintering effect may be enhanced in this location, especially in pure CO_2 atmosphere that accelerates the sintering kinetics (Borgwardt (1989)). The solid particles in this upper layer could then be partially converted, despite the high temperatures, because of a non-porous layer composed of the solid products, surrounding an unreacted core of $CaCO_3$ + SiO_2 particles. The other particles, located in the sample mass core, are protected from this enhanced sintering effect and are totally converted.

Another explanation could be the formation of Tilleyite ($Ca_5(Si_2O_7)(CO_3)_2$), which main peak is situated at 2θ = 29.77 °, very close to the one of calcite at 2θ = 29.42 °. This phase would then form from solid-state reaction between calcite and quartz in the conditions of the in situ XRD device.

Conclusion

The raw mix is composed of Calcite ($CaCO_3$) > Quartz (SiO_2) > Muscovite ($KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$) > Kaolinite ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) > Hematite (Fe_2O_3) > Clinochlore ($(Mg,Al)_3Mg_3[Si_3AlO_{10}(OH)_2](OH)_6$) > Gypsum ($CaSO_4$). This chapter gives evidence of the existence of interactions between $CaCO_3$ and clay minerals composing the industrial raw mix. In high CO_2 partial pressure atmospheres, these interactions induce the production of CO_2 and the formation of new solid phases. They are responsible for mass losses observed at lower temperatures than the ones of fast decarbonation of the calcite. They occur between 800 °C and 919 °C in pure CO_2 atmosphere, for example. This latter temperature value marks the beginning of fast decarbonation for P_{CO2} = 1 bar. The literature and the experimental results of raw mix samples calcination led with TGA and XRD devices reveal that the interactions are:

- the clay minerals thermal deshydroxylation in presence of calcite. Indeed the literature reports that deshydroxylation may trigger decarbonation at low temperature,
- the early decarbonation in presence of quartz. In situ XRD analysis and TGA in pure CO_2 atmosphere of raw mix and pure $CaCO_3$ and SiO_2 mix samples highlight that Lime (CaO) (Ca_2SiO_4) is formed at lower temperature than the one at which the fast decarbonation occurs and even before the equilibrium temperature determined for the system $CaCO_3/CaO/CO_2$ (879 °C). A thermodynamic equilibrium simulation for a composition close to the one of the raw mix shows that lime is stable from T = 860 °C,
- the solid-state reactions leading mainly to the formation of gehlenite ($Ca_2Al_2SiO_7$) and larnite (Ca_2SiO_4) and producing CO_2. These phases are observed by XRD analyses on calcined raw mix samples. Moreover, larnite is observed, together with lime, with TGA experiments in pure CO_2 atmosphere of pure $CaCO_3$ and SiO_2 mix samples. The thermodynamic equilibrium simulation reveals that larnite is stable from T = 775 °C.

It is found thanks to a 15 h isotherm at 870 °C that the mass losses induced by the interactions between $CaCO_3$ and the clay minerals attains a threshold value of 7.5 % of the initial mass. Then, this is the maximum mass that may be lost before the beginning of fast decarbonation at higher temperatures. The formation of gehlenite, from metakaolin and muscovite interactions with calcite, the larnite formation, from calcite and quartz, and the early decarbonation are responsible for these mass losses. The calcination of calcite and quartz mixes shew that the presence of quartz allows obtaining the same mass loss than

during the calcination of raw mix samples. Quartz play then a key role in the early mass losses. Additional 0.87 % of the mass is lost from the free water evaporation and the deshydroxylation of the clays.

These phenomena make the raw mix more reactive than the reagent grade $CaCO_3$ when calcined in high CO_2 atmospheres. The comparison of their kinetic curves reveals similarities that allow concluding that the kinetic model presented in chapter 2 is able to estimate the raw mix decarbonation kinetics if a multiplicative factor is empirically applied to account for its higher reactivity.

Nomenclature

Symbole		Unité		Description
α	…	-	…	Conversion degree
β	…	°C.min^{-1}	…	Heating rate
β_{max}	…	°C.min^{-1}	…	Maximum heating rate for a given non-isothermal program
ΔH_r^0	…	kJ.mol^{-1}	…	Standard enthalpy of reaction
θ	…	°	…	Incidence angle of the X-ray beam
χ	…	%	…	Conversion rate
CPS	…	-	…	XRD spectra intensity
$d_{3/2}$	…	µm	…	Sauter diameter of a spherial particle
$d_{4/3}$	…	µm	…	Mean volume diameter of a spherial particle
d_{10}	…	µm	…	Inclusion diameter for 10 % of the cumulated volume
d_{50}	…	µm	…	Inclusion diameter for 50 % of the cumulated volume
d_{90}	…	µm	…	Inclusion diameter for 90 % of the cumulated volume
$d\alpha/dt$	…	%.s^{-1}	…	Conversion degree derivative with time
$d(M/M_0)/dt$	…	%.s^{-1}	…	Mass of a sample over initial mass of a sample ration derivative with time
d_p	…	µm	…	Spherical particle diameter
M	…	mg	…	Sample mass
M_0	…	mg	…	Initial sample mass
ML_{CaCO3}	…	g/kg	…	Total mass loss of a $CaCO_3$ sample
$ML_{ref,CaCO3}$	…	g	…	Expected mass loss of a $CaCO_3$ sample
$ML_{ref,RM}$	…	g	…	Expected mass loss of a raw mix sample
ML_{RM}	…	g	…	Total mass loss of a raw mix sample
ML_{Td}	…	kg	…	Mass lost by a sample at T_d
M_∞	…	kg.h^{-1}	…	Final sample mass
P_{CO2}	…	mbar	…	CO_2 partial pressure
T	…	°C	…	Temperature
T_d	…	°C	…	Temperature at the beginning of the fast decarbonation
T_{eq}	…	°C	…	Température thermodynamic equilibrium
t	…	s	…	Time

References

Bale, C. W., Chartrand, P., Degterov, S. A., Eriksson, G., Hack, K., Mahfoud, R. B., Melançon, J., Pelton, A. D. & Petersen, S. 2002. FactSage thermochemical software and databases. *Calphad*. 26(2) 189-228.

Barlow, S. G., & Manning, D. A. C. 1999. Influence of time and temperature on reactions and transformations of muscovite mica. *British Ceramic Transactions*. *98*(3) 122-126.

Borgwardt, R. H. 1989. Sintering of nascent calcium oxide. *Chemical Engineering Science*. 44(1) 53-60.

Brindley, G. W., & Udagawa, S. 1960. High-Temperature Reactions of Clay Mineral Mixtures and Their Ceramic Properties: I, Kaolinite-Mica-Quartz Mixtures with 25 Weight% Quartz. *Journal of the American Ceramic Society*. *43*(2) 59-65.

Chatterjee, A. K. 2011. Chemistry and engineering of the clinkerization process—Incremental advances and lack of breakthroughs. *Cement and Concrete research*. 41(7) 624-641.

Chen, Y. F., Wang, M. C., & Hon, M. H. 2004. Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics. *Journal of the European Ceramic Society.* 24(8) 2389-2397.

Cultrone, G., Rodriguez-Navarro, C., Sebastian, E., Cazalla, O., & De La Torre, M. J. 2001. Carbonate and silicate phase reactions during ceramic firing. *European Journal of Mineralogy*. *13*(3) 621-634.

Dollimore, D., & Horridge, T. A. 1971. Floc sizes of kaolinite flocculated by polyacrylamide. *Transactions and journal of the British ceramic society*. 70(5) 191.

Ghoroi, C., & Suresh, A. K. 2007. Solid–solid reaction kinetics: formation of tricalcium aluminate. *AIChE journal.* 53(2) 502-513.

González-García, F., Romero-Acosta, V., García-Ramos, G., & González-Rodríguez, M. 1990. Firing transformations of mixtures of clays containing illite, kaolinite and calcium carbonate used by ornamental tile industries. *Applied Clay Science*. 5(4) 361-375.

Gridi-Bennadji, F. 2007. Matériaux de mullite à microstructure organisée composés d'assemblages muscovite – kaolinite. PhD thesis, Université de Limoges.

Guler, C., Dollimore, D., & Heal, G. R. 1982. The investigation of the decomposition kinetics of calcium carbonate alone and in the presence of some clays using the rising temperature technique. *Thermochimica Acta*. *54*(1) 187-199.

Hajjaji, M., & Kacim, S. 2004. Clay-calcite mixes: sintering and phase formation. *British ceramic transactions.* 103(1) 29-32.

Heide, K., & Földvari, M. 2006. High temperature mass spectrometric gas-release studies of kaolinite Al 2 [Si 2 O 5 (OH) 4] decomposition. *Thermochimica Acta*. *446*(1) 106-112.

Heller-Kallai, L., & Miloslavski, I. 1992. Reactions between clay volatiles and calcite reinvestigated. *Clays and Clay Minerals*. 40 522-522.

Jha, V. K., Kameshima, Y., Nakajima, A., Okada, K., & MacKenzie, K. J. 2005. Uptake properties of Ni 2+ by nCaO· Al 2 O 3· 2SiO 2 (n= 1–4) prepared from solid-state reaction of kaolinite and calcite. *Journal of hazardous materials*. *123*(1) 281-287.

Kobayashi, Y., Sumi, K., & Kato, E. 1997. Reaction and Sintering for the Mixture of Kaolin and Calcium Carbonate below 1000° C. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 105(1224) 670-674.

Kodama, H., & Brydon, J. E. 1968. Dehydroxylation of microcrystalline muscovite. Kinetics, mechanism and energy change. *Transactions of the Faraday Society*. *64* 3112-3119.

Kotsis, I., & Balogh, A. 1989. Synthesis of wollastonite. *Ceramics International*. *15*(2) 79-85.

Mackenzie, R. C., Heller-Kallai, L., & Lachowski, E. E. 1991. An unusual kaolinite-calcite interaction. *Applied Clay Science*. 6(1) 69-77.

Mackenzie, R. C., Rahman, A. A., & Moir, H. M. 1988. Interaction of kaolinite with calcite on heating: II. mixtures with one kaolinite in carbon dioxide. *Thermochimica acta*. 124 119-127.

Maggetti, M., Westley, H., & Olin, J. S. 1984. Provenance and technical studies of Mexican majolica using elemental and phase analysis. In *Advances in Chemistry*. 205(9) 151-191.

Mohamed, B. M., & Sharp, J. H. 2002. Kinetics and mechanism of formation of tricalcium aluminate, $Ca_3Al_2O_6$. *Thermochimica acta*. *388*(1) 105-114.

Okada, K., Watanabe, N., Jha, K. V., Kameshima, Y., Yasumori, A., & MacKenzie, K. J. 2003. Effects of grinding and firing conditions on CaAl 2 Si 2 O 8 phase formation by solid-state reaction of kaolinite with CaCO 3. *Applied clay science*. *23*(5) 329-336.

Peters, T., & Iberg, R. 1978. Mineralogical changes during firing of calcium-rich brick clays. *Ceramic Bulletin*. 57(5) 503-509.

Philips, B., & Muan, A. 1959. Phase equilibrium diagram of the system Cao–SiO2. *J. Am. Ceram. Soc*. 42 414-420.

Ptáček, P., Opravil, T., Šoukal, F., Havlica, J., & Holešinský, R. 2013. Kinetics and mechanism of formation of gehlenite, Al–Si spinel and anorthite from the mixture of kaolinite and calcite. *Solid State Sciences*. *26* 53-58.

Ptáček, P., Šoukal, F., Opravil, T., Noskova, M., Havlica, J., & Brandštetr, J. 2010. The kinetics of Al–Si spinel phase crystallization from calcined kaolin. *Journal of Solid State Chemistry*. 183(11) 2565-2569.

Riccardi, M. P., Messiga, B., & Duminuco, P. 1999. An approach to the dynamics of clay firing. *Applied Clay Science*. 15(3) 393-409.

Rodriguez-Navarro, C., Cultrone, G., Sanchez-Navas, A., & Sebastian, E. 2003. TEM study of mullite growth after muscovite breakdown. *American Mineralogist*. *88*(5-6) 713-724.

Singh, V. K., Ali, M. M., & Mandal, U. K. 1990. Formation kinetics of calcium aluminates. *Journal of the American Ceramic Society.* 73(4) 872-876.

Sinkó, K., Pöppl, L., Gábor, M., & Migály, B. 1988. Study of the binary CaCO3-SiO2 system by quantatitative DTA. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.* 33(3) 1003-1011.

Stevulova, N., & Filkova, I. 2009. Coal fly ash as a raw material for low-energy belite cement preparing. *Proc. of CEST*. 908-914.

Teklay, A., Yin, C., Rosendahl, L., & Bøjer, M. 2014. Calcination of kaolinite clay particles for cement production: A modeling study. *Cement and Concrete Research*. *61* 11-19.

Tokiwai, K., & Nakashima, S. 2010. Dehydration kinetics of muscovite by in situ infrared microspectroscopy. *Physics and Chemistry of Minerals. 37*(2) 91-101

Traore, K., Kabre, T. S., & Blanchart, P. 2003. Gehlenite and anorthite crystallisation from kaolinite and calcite mix. *Ceramics International*. *29*(4) 377-383.

Tschegg, C., Ntaflos, T., & Hein, I. 2009. Thermally triggered two-stage reaction of carbonates and clay during ceramic firing—A case study on Bronze Age Cypriot ceramics. *Applied Clay Science*. *43*(1) 69-78.

Valverde, J. M. 2015. On the negative activation energy for limestone calcination at high temperatures nearby equilibrium. *Chemical Engineering Science*. 132 169-177.

Villieras, F., Yvon, J., Cases, J. M., De Donato, P., Lhote, F., & Baeza, R. 1994. Development of microporosity in clinochlore upon heating. *Clays and Clay Minerals. 42*(6) 679-688.

Zhan, W., & Guggenheim, S. (1995). The dehydroxylation of chlorite and the formation of topotactic product phases. *Clays and clay minerals*, *43*(5), 622-629.

Chapitre 4 –

Calcination en lit fluidisé d’un cru de cimenterie en atmosphères d’air et de CO_2 pur

Table des matières

Résumé du chapitre 142
1. Présentation du pilote expérimental pour la calcination du cru en lit fluidisé 143
1.1. Le réacteur à lit fluidisé 143
1.2. Systèmes d'alimentations de solide et de gaz 146
1.3. Système de mesures et d'acquisition de données 147
1.3.1. Mesure du débit du cru en configuration continue 147
1.3.2. Mesure de températures 147
1.3.3. Mesure de pressions différentielles 148
1.3.4. Mesures de concentrations d'O_2 et de CO_2 148
1.4. Systèmes de traitement des flux sortants du calcinateur 148
2. Caractérisation des solides utilisés 149
2.1. Médias 149
2.1.1. Caractérisation 149
2.1.2. Remarques sur l'influence du média 150
2.2. Cru 151
2.2.1. Caractérisation 151
2.2.2. Remarques sur le comportement du cru dans le lit fluidisé 152
3. Calcination du cru en discontinu en lit fluidisé : présentation et discussion des résultats 154
3.1. Protocole expérimental 154
3.1.1. Mise en température 154
3.1.2. Injection de solide 154
3.2. Influence de la masse de cru injecté 154
3.3. Effet de la température 157
3.4. Remarques sur le temps de retard 160
3.5. Effet du débit d'air de fluidisation 163
3.6. Effet de la nature du média fluidisé 165
3.7. Calcination en lit fluidisé en atmosphère de CO_2 pur 171
3.7.1. Protocol expérimental 171
3.7.2. Présentation des résultats 172

Conclusion intermédiaire 175
4. Calcination en lit fluidisé: alimentation du cru en continu 176
4.1. Protocole 176
4.2. Méthodes de calcul du taux de conversion 176
4.3. Présentation et discussion des résultats 177
4.3.1. Calcination du cru en lit fluidisé sous air 177
4.3.1.1. Conditions opératoires 177
4.3.1.2. Présentation d'un essai de référence 180
4.3.1.3. Caractérisation du cru calciné sortant de l'unité (sortie solide du cyclone 1 et filtre à manche) 182
4.3.2. Influence des conditions opératoires sur le taux de conversion 184
4.3.2.1. Effet du débit d'alimentation de cru 184
4.3.2.2. Effet du débit d'air de fluidisation 186
4.3.2.3. Effet de la température 187
4.4. Calcination du cru sous CO_2 pur 188
4.4.1. Présentation et discussion des résultats 188
4.4.1.1. Remarque sur le taux de conversion 188
4.4.1.2. Effet de la vitesse du gaz (CO_2) de fluidisation 190
La perte de charge 190
La distribution de taille et l'état de surface des particules de cru 191
Les taux de conversion moyens par analyses du gaz et du solide calciné 193
4.4.1.3. Effet de la température 194
4.4.2. Caractérisation par DRX du cru calciné récupéré du cyclone 195
Conclusion 196
Nomenclature 197
Références bibliographiques 198

Résumé du chapitre

L'objectif de ce chapitre est de mieux comprendre le comportement hydrodynamique et réactif du cru lors de son injection dans un lit fluidisé de grosses particules, c'est-à-dire les phénomènes qui se produisent à la base du calcinateur du nouveau procédé de concentration du CO_2. Ce chapitre est divisé en 4 parties :

- la première est consacrée à la présentation du pilote expérimental conçu et construit pendant cette thèse au laboratoire de génie chimique de Toulouse. Il est constitué essentiellement d'un réacteur contenant de grosses particules de média, fluidisé par de l'air ou du CO_2 pur, et chauffé à hautes températures (700 °C < T < 950 °C). La calcination du cru se fait en alimentation continue ou en injection discontinue en l'introduisant au sein du lit fluidisé de média par le biais d'une canne d'injection. Le soutirage du cru se fait essentiellement par entraînement vertical (élutriation). L'évolution du taux de conversion du cru est suivie grâce à un système d'analyse de gaz (analyseur de CO_2 et d'O_2), installé en sortie de réacteur,
- la deuxième partie présente les propriétés de 2 types de médias, l'olivine et le clinker broyé, ainsi que celles du cru de cimenterie,
- la troisième partie expose les résultats des essais réalisés lors de l'injection d'une charge de cru au sein du réacteur. Les objectifs de ces essais sont doubles :
  - la compréhension de l'influence des grandeurs hydrodynamiques et de la nature du média sur le comportement du système. Pour ce faire, les essais ont été réalisés sous air et à des températures largement supérieures à la température d'équilibre thermodynamique. Autrement dit, dans des conditions opératoires induisant une cinétique de décarbonatation très rapide,
  - la compréhension de l'importance du lit fluidisé dense présent à la base du calcinateur. Pour ces essais, la fluidisation du média est assurée par le CO_2 pur et la température du lit est fixée à des valeurs proches de 930 °C.
- la quatrième partie regroupe les résultats d'un ensemble d'expériences réalisé en continu sous air et sous CO_2. L'objectif de ces essais est de mieux comprendre l'influence du débit d'alimentation de cru, de la température et de la vitesse de gaz de fluidisation sur la conversion du cru.

1. Présentation du pilote expérimental pour la calcination du cru en lit fluidisé

Le pilote expérimental est schématisé sur la Figure 4.1. Il comprend :

- le calcinateur (ou réacteur) à lit fluidisé,
- le système d'alimentation de solide et de gaz,
- le système de mesure et d'acquisition des données,
- le système de traitement des effluents gazeux sortant de l'unité.

1.1. Le réacteur à lit fluidisé

Le réacteur aussi appelé calcinateur est composé d'un tube cylindrique en acier réfractaire de 128 mm de diamètre et une hauteur totale de 1000 mm. Il est chauffé par un four électrique constitué de 2x2 demi-coquilles délivrant une puissance totale de 9 kW (Figure 4.1). Le réacteur contient 5 kg de média solide, olivine ou clinker, dont la taille moyenne ($d_{3/2}$) est comprise entre 282 µm et 485 µm respectivement. Le gaz de fluidisation, avant son introduction dans le lit, traverse une zone d'homogénéisation de forme conique appelée boîte à vent. La distribution de gaz dans le lit est assurée par une plaque perforée de 62 orifices de 2 mm de diamètre. En sortie de réacteur, la suspension gaz solide traverse une zone élargie de forme cylindro-conique reliée à 2 cyclones identiques placés en série. Le rôle de ce dispositif est de réduire à la fois la quantité de solide entrainée par le gaz ainsi que de capter les particules de cru élutriées. Sur l'axe du réacteur est placé un tube cylindrique dont l'extrémité inférieure est plongée dans le lit fluidisé de média dont le rôle est l'introduction du cru à l'intérieur du lit. Les dimensions des différentes parties de l'installation sont reportées dans Tableau 4.1 et correspondent aux parties de l'installation présentées sur la Figure 4.2.

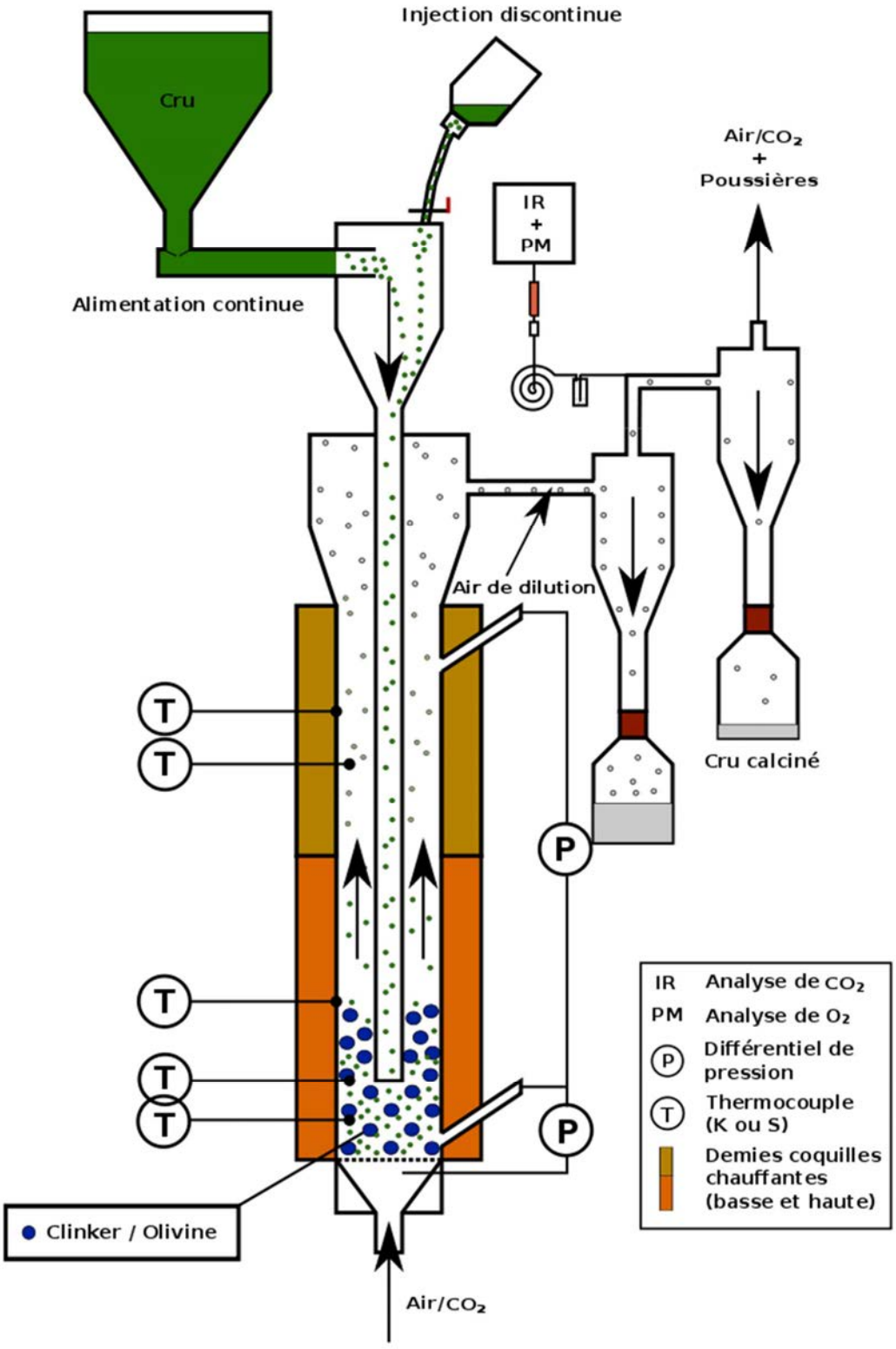


Figure 4.1 : schéma du réacteur de calcination en lit fluidisé

Partie du pilote	Dimension (mm)
Diamètre intérieur du réacteur	128
Diamètre extérieur du réacteur	142
Longueur du réacteur	1000
Longueur du cône d'élargissement	153
Longueur de la zone élargie	135
Diamètre intérieur de la zone élargie	255
Diamètre intérieur de la canne d'injection	42
Diamètre extérieur de la canne d'injection	48
Longueur de la canne d'injection	1175

Tableau 4.1 : Dimensions du pilote expérimental

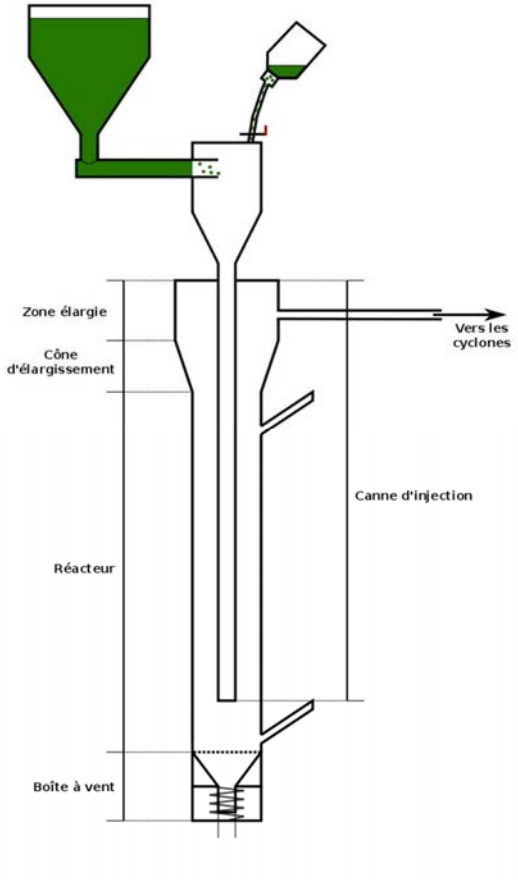


Figure 4.2 : Schéma des différentes parties du calcinateur

1.2. Systèmes d'alimentations de solide et de gaz

2 systèmes ont été mis en place pour amener le solide au cœur du lit fluidisé par le biais de la canne d'injection :

- en discontinu (ou en batch) il s'agit d'injecter une quantité pré-pesée de cru allant de l'ordre de la dizaine jusqu'à la centaine de grammes. L'échantillon de solide est chargé dans une bouteille fileté. Cette dernière est vissée à un tuyau souple de manière étanche. L'injection du solide se fait alors par simple renversement de la bouteille solidarisée au tuyau. De plus, une vanne permet d'isoler le système d'injection lors du changement de bouteille entre 2 essais (Figure 4.1),
- en continu l'idée est d'alimenter le lit fluidisé avec un débit constant de solide. Le système d'alimentation, construit par SINEX, est composé d'une trémie de 30 L, d'un tube horizontal de convoi, d'une platine vibrante et de 2 soufflets souples en caoutchouc épais. Le système est présenté sur la Figure 4.3. La trémie peut être fermée hermétiquement en vissant un couvercle jointé à son sommet. La trémie repose sur une extrémité du tube de convoi qui lui-même repose sur la platine vibrante. Ce sont les vibrations de cette dernière qui entrainent le cru de la trémie vers le tube horizontale de convoi puis la canne d'injection. Les soufflets souples assurent l'étanchéité du système d'alimentation en continu tout en autorisant un jeu entre les 3 éléments du système. Le débit de solide annoncé par le constructeur est compris 0 $kg.h^{-1}$ à 10 $kg.h^{-1}$.

Le réacteur peut être alimenté par de l'air du réseau, du CO_2 (provenant d'un carde de 9 bouteilles) ou encore par un mélange air/CO_2. Les débits de gaz sont régulés à l'aide des rotamètres à flotteur préalablement étalonnés et dont la gamme s'étend de 0 à 8,5 $Nm^3.h^{-1}$ pour le plus petit et de 0 à 45 Nm^3/h^{-1} pour le plus gros.

Lors de la calcination du cru dans une atmosphère constituée de CO_2 pur, pour quantifier le débit de CO_2 émit par la réaction, un débit connu d'air du réseau (à température ambiante) est introduit à l'entrée du premier cyclone (à la sortie du réacteur Figure 4.1). Le débit d'air de dilution est mesuré précisément grâce à un débitmètre massique Brooks dont la gamme de mesure est comprise entre 0 $Nm^3.h^{-1}$ à 10 $Nm^3.h^{-1}$. Dans nos conditions opératoires, la plage de débits concernée est comprise entre 1,5 $Nm^3.h^{-1}$ à 7,2 $Nm^3.h^{-1}$. Il faut préciser que cette injection permet aussi une diminution très importante de la température de la suspension à des valeurs inférieures à 600 °C. Cette trempe quasi-instantanée permet d'inhiber la réaction de décarbonatation.

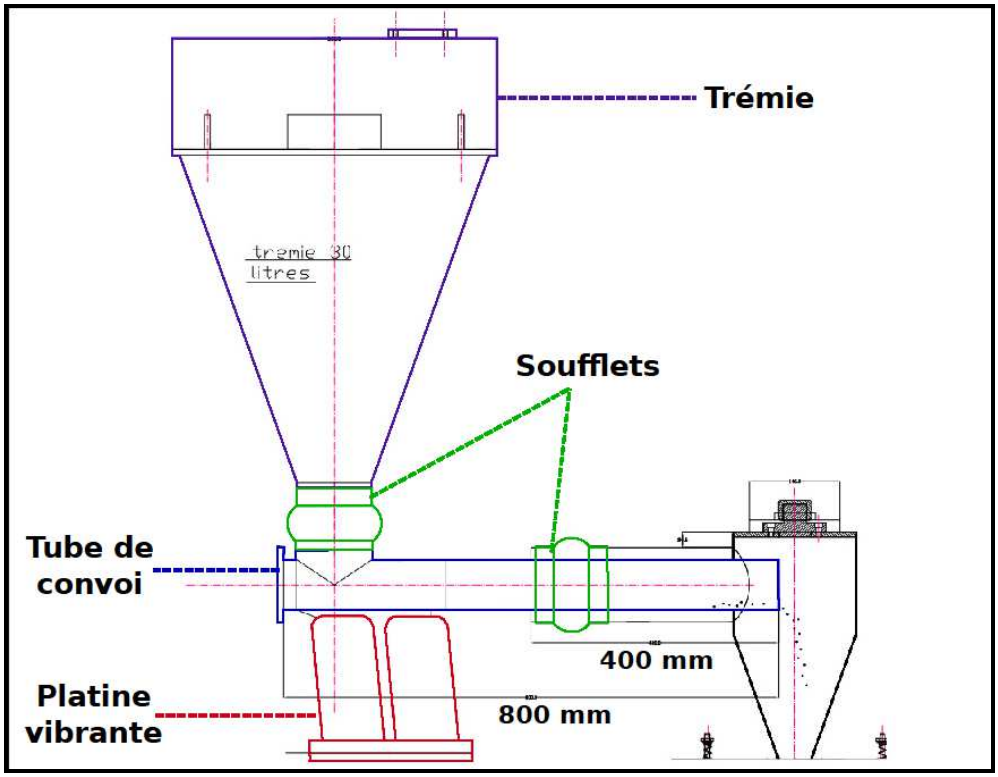


Figure 4.3 : Schéma du système d'alimentation de solide

1.3. Système de mesures et d'acquisition de données

Tous les appareils de mesure présentés dans la suite sont reliés à un système d'affichage et d'enregistrement des signaux. Ce système est baptisé Trendserveur et est développé par HoneyWell.

1.3.1. Mesure du débit du cru en configuration continue

3 pesons sont installés sous la platine vibrante pour suivre en temps réel l'évolution de la masse dans la trémie. La diminution de cette masse est directement liée au cru convoyé jusqu'à la canne d'injection ainsi, c'est par cette mesure que le débit massique de cru alimentant le lit fluidisé est connu.

1.3.2. Mesure de températures

3 températures sont relevées dans le calcinateur par le biais de thermocouples de type K montés dans des doigts de gant placés horizontalement à 10 mm de la paroi du réacteur. Ils se situent dans la partie inférieure du lit fluidisé, au bas de la canne d'injection et dans le ciel gazeux. La puissance des fours électriques est régulée grâce à des régulateurs PID West 6100+ reliés aux thermocouples situés dans le lit fluidisé (hauteur de 250 mm par rapport au distributeur) et dans le ciel gazeux (hauteur 750 mm par rapport au distributeur). La mesure de la température, qui permet à la fois la régulation et l'obtention de données utiles à l'étude de la calcination du cru, se fait par le biais de ces 3 thermocouples, présentés sur la Figure 4.1. Deux thermocouples supplémentaires de type S sont reliés à des alarmes et sont quant à eux placés sur la paroi externe du réacteur. Ce dispositif permet de contrôler que sa température pariétale ne dépasse pas 1100 °C.

1.3.3. Mesure de pressions différentielles

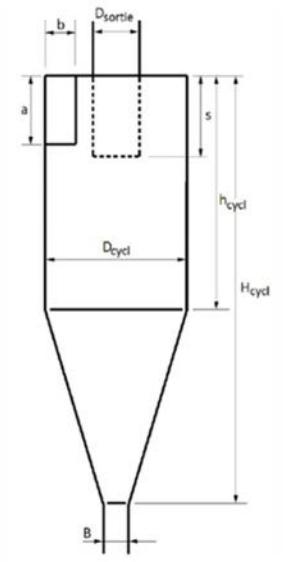
L'installation est équipée de 3 capteurs de pression différentielle GE Druck reliés à des prises de pressions situées sous le distributeur, dans la partie basse à 10 mm du distributeur et dans le ciel gazeux du pilote à 750 mm du distributeur (Figure 4.1). Ces trois capteurs permettent de suivre l'évolution de la perte de charge induite par le distributeur et celle induite par le lit fluidisé au cours du temps.

1.3.4. Mesures de concentrations d'O_2 et de CO_2

Les mesures des pourcentages volumiques d'O_2 et de CO_2 dans le gaz sortant du réacteur sont effectuées grâce à un analyseur de gaz SERVOFLEX MiniMP(5200) construit par SERVOMEX. Il s'agit d'un unique analyseur intégrant 2 cellules de mesures qui permettent de déterminer les pourcentages volumiques de ces 2 constituants dans le mélange gazeux. L'analyseur est équipé d'une pompe intégrée permettant d'aspirer un débit nominal de 700 $mL.min^{-1}$. Il est connecté au pilote par le biais d'un picage réalisé dans le tube reliant les deux cyclones en sortie de calcinateur. Le gaz prélevé, avant d'être analysé, traverse successivement un refroidisseur constitué d'un serpentin en acier inoxydable trempé dans un bain de glace, d'un bocal ayant une section suffisamment large pour réduire la vitesse du flux et capturer les poussières éventuellement aspirées depuis le picage, d'un filtre à particules en ligne Swadglock (filtration par élément fritté) et enfin une colonne remplie de cristaux d'adsorbant (silica gel) pour capter les traces d'humidité. Le gaz ainsi traité est analysé par la cellule paramagnétique pour des concentrations en O_2 de 0 % à 100 % et par la cellule infrarouge pour celle de CO_2 de 0 % à 25 %.

1.4. Systèmes de traitement des flux sortants du calcinateur

La sortie du réacteur est connectée à 2 cyclones identiques montés en série dont les dimensions sont présentées sur la Figure 4.4. Leur rôle est de récupérer le cru calciné entraîné dans le courant gazeux. Le dimensionnement a été réalisé par la méthode de Zenz (1976) en fixant le diamètre de coupure à $d_p = 5\ \mu m$.



Partie du cyclone	Dimensions (mm)
D_{cycl}	70
a	35
b	17,5
s	52,5
D_{sortie}	35
h_{cycl}	140
H_{cycl}	280
B	17,5

Figure 4.4 : Dimensions du cyclone obtenues par la méthode de Zenz (diamètre de coupure = 15 µm)

La sortie solide de chaque cyclone est reliée à un tube en acier inoxydable et une vanne qui débouche sur une bouteille en verre vissé hermétiquement. La sortie de gaz du 2ème cyclone est surplombée par un système constitué d'un filtre à manche et un ventilateur. Le gaz ainsi dépoussiéré est dirigé vers l'atmosphère. A noter que la conduite acheminant le gaz vers le filtre à manche est suffisamment longue pour assurer son refroidissement à des températures inférieures à 40 °C.

2. Caractérisation des solides utilisés

2.1. Médias

2.1.1. Caractérisation

Les essais ont été réalisés avec 2 médias solides différents, le clinker et l'olivine. Les particules de clinker, fournies par LafargeHolcim, ont été obtenues par le broyage et tamisage de clinker issu de l'usine de Saint-Pierre La Cour. Les particules d'olivine, fournies par Magnolithe GmbH®, sont issues du broyage et tamisage de roches volcaniques. Le Tableau 4.2 présente les caractéristiques de ces 2 types de média. Ayant de bonnes propriétés d'écoulements (facteur de compressibilité inférieur à 20%), ces 2 médias appartiennent à la classe B de la classification de Geldart (Geldart (1973)). Par ailleurs, dans le Tableau 4.2, ont été consignés leurs valeurs de vitesses minimales de fluidisation ($U_{mf,media}$) et de vitesses terminales de chute libre ($U_{t,media}$) calculées à 850 °C sous air et sous CO_2 en considérant un diamètre moyen des particules égal au diamètre moyen de sauter ($d_{3/2}$) du média concerné. Ces évaluations ont été réalisées à l'aide des corrélations de Thonglimp et al. (1984) pour $U_{mf,media}$ et de Haider et Levenspiel (1989) pour $U_{t,media}$. Elles montrent que la vitesse minimale de fluidisation du clinker est environ 2,5 fois plus grande que celle de l'olivine et qu'en dessous d'une vitesse de gaz de fluidisation d'environ 2 $m.s^{-1}$ pour l'olivine et 4 $m.s^{-1}$ pour le clinker, les particules du média fluidisé ne seront pas transportées hors du lit.

	Olivine	**Clinker**
Fournisseur	Magnolithe GmbH®	LafargeHolcim
Couleur	Brun foncé	Gris foncé
Composition (fournisseur)	MgO : 47,5-50,0 % SiO_2 : 39,0-42,0 % CaO : <0,4 % Fe_2O_3 : 8,0-10,5 %	CaO: 1,5 % C2S : 23,7 % C3S : 57,7 % C3A : 8,7 % C4AF : 8,5 %
Masse volumique apparente ($kg.m^{-3}$)	2965	2400
Masse volumique aérée ($kg.m^{-3}$)	1344	1429
Masse volumique tassée ($kg.m^{-3}$)	1500	1448
Facteur de compressibilité (%)	10	1,3
Type de classification de Geldart (1973)	B	B
d_{10} (µm)	188	340
d_{50} (µm)	300	508
d_{90} (µm)	475	757
$d_{3/2}$ (µm)	282	485
$d_{4/3}$ (µm)	318	531
$U_{mf,media}$ (T = 850 °C sous air) ($m.s^{-1}$)	0,034	0,082
$U_{mf,media}$ (T = 850 °C sous CO_2) ($m.s^{-1}$)	0,029	0,085
$U_{t,media}$ (T = 850 °C sous air) ($m.s^{-1}$)	2,14	4,09
$U_{t,media}$ (T = 850 °C sous CO_2) ($m.s^{-1}$)	2,08	3,82

Tableau 4.2 : Propriétés physiques des 2 médias (olivine et clinker) utilisés pour la calcination du cru en lit fluidisé

2.1.2. Remarques sur l'influence du média

D'une manière générale, pour assurer un bon mélange de solide et un transfert de matière et de chaleur convenable, la vitesse de gaz de fluidisation doit dépasser 2,5 fois celle au minimum de fluidisation ainsi, on remarque que la fluidisation des particules de clinker nécessite des vitesses de gaz plus élevées que celles nécessaires pour l'olivine. Ceci peut affecter la cinétique d'élutriation des fines particules de cru injectées dans le lit de média, autrement dit leur temps de séjour. Par ailleurs, les travaux bibliographiques concernant l'étude du transfert thermique et de matière en lit fluidisé dans Boissière (2015) ont montré que l'intensité du transfert thermique dépend :

- du mouvement des particules lié à l'excès de gaz par rapport au minimum de fluidisation.
- de la surface spécifique des particules solides constituant le lit. Cette surface dépend de l'inverse du diamètre des particules.

Ainsi, pour la même vitesse de gaz, la taille des particules de média peut jouer un rôle très important sur la cinétique de par les phénomènes de transfert et sur le temps de séjour moyen du cru dans le lit fluidisé. Dans cette étude, à cause de la difficulté d'approvisionnement en clinker de plus faible taille, nous avons décidé d'utiliser de l'olivine, disponible au sein du laboratoire et dont les propriétés hydrodynamiques

ont déjà fait l'objet d'études, pour réaliser des essais de calcination du cru dans un média de plus faible granulométrie.

2.2. Cru

2.2.1. Caractérisation

En ce qui concerne les propriétés physiques du cru, les résultats présentés dans le Tableau 4.3 et la Figure 4.5 montrent que cette poudre appartient à la classe C de la classification de Geldart et a de très mauvaises propriétés d'écoulement (facteur de compression égal à 48 %, largement supérieure à 20 %). Par ailleurs, l'observation de la Figure 4.5 montre que la distribution granulométrique de la poudre est bimodale, constituée de 2 populations, les fines et les grosses particules, dont les pourcentages volumiques majoritaires sont centrés respectivement autour de 10 µm et 140 µm. Pour ce type de distribution de taille, l'interprétation des diamètres caractéristiques, habituellement définie pour les distributions monomodales, est délicate. On remarque dans le Tableau 4.3 que le diamètre médian (d_{50}) et le diamètre de Sauter ($d_{3/2}$) dont les valeurs sont respectivement de 14 µm et 5 µm sont représentatives de la fraction volumique majoritaire des fines particules. Le diamètre moyen volumique ($d_{4/3}$) de 50 µm, pour notre distribution, peut être considéré comme la frontière entre les fines et les grosses et enfin le d_{90}, de 156 µm, est caractéristique de la fraction volumique majoritaire des grosses particules.

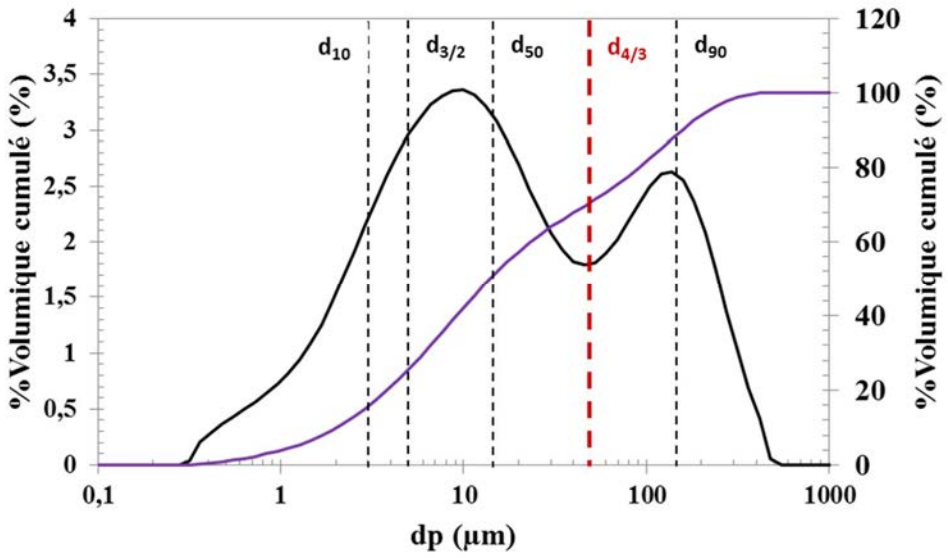


Figure 4.5 : Distribution de taille des particules de cru, cumulé et non cumulé

	Cru
Fournisseur	LafargeHolcim
Couleur	Gris clair
Composition (fournisseur)	CaCO3 : 78,2 % SiO_2 : 9,03 % Muscovite : 6,44 % Kaolinite : 3,48 % Autres < 3%
Masse volumique apparente ($kg.m^{-3}$)	2930
Masse volumique aérée ($kg.m^{-3}$)	686
Masse volumique tassée ($kg.m^{-3}$)	1318
Facteur de compressibilité (%)	48
Type de classification de Geldart (1973)	C à A
d_{10} (µm)	2
d_{50} (µm)	14
d_{90} (µm)	156
$d_{3/2}$ (µm)	5
$d_{4/3}$ (µm)	50
$U_{t,cru}$ (T=850 °C sous air) ($m.s^{-1}$)	0,087
$U_{t,cru}$ (T=850 °C sous CO_2) ($m.s^{-1}$)	0,089

Tableau 4.3 : Propriétés physiques du cru industriel

2.2.2. Remarques sur le comportement du cru dans le lit fluidisé

Sur la Figure 4.6, nous avons porté l'évolution de la vitesse terminale de chute libre du cru, à 850 °C sous air, en fonction du diamètre des particules. Notons que cette vitesse caractéristique est calculée par la relation de Haider et Levenspiel (1989). Par ailleurs, sur la même figure, nous avons présenté par des traits discontinus les différents diamètres caractéristiques du cru. Elle montre que cette vitesse caractéristique augmente de manière exponentielle avec le diamètre des particules. Nous avons défini la vitesse terminale de chute libre du cru ($U_{t,cru}$) comme celle calculée pour son diamètre moyen volumique $d_{4/3}$. Par ailleurs, la Figure 4.6 montre que pour les conditions opératoires du calcinateur ($U_g > 2,5\ U_{mf,media}$) la quasi-totalité des fines particules sont élutriées. Cependant, il faut préciser que dans un lit fluidisé, l'excès de gaz par rapport au minimum de fluidisation traverse le lit sous forme de bulles sans entraîner le solide.

Dans un lit fluidisé, l'entraînement des particules solides dépend de 2 phénomènes :

- le transport des particules solides du fond du lit vers sa surface. Il dépend essentiellement du transport du solide dans le sillage des bulles. Ce dernier représente environ 0,2 à 0,25 fois le volume des bulles. Ainsi, le débit de solide transporté dépend du débit gazeux qui traverse les bulles, de leur diamètre et de leur vitesse lors de leur éruption en surface du lit (Kunii et Levenspiel (1991)). Ces grandeurs sont directement liées au rapport $U_g/U_{mf,media}$. Lors de

l'éruption en surface, environ 50 % des particules entrainées dans le sillage des bulles sont projetées dans la zone de désengagement avec une vitesse initiale identique à celle des bulles,

– le mouvement de ces particules dans la zone de désengagement. Elle correspond à la distance entre la surface du lit fluidisé et l'entrée du cyclone. Dans cette zone, les particules dont la vitesse terminale de chute libre est inférieure à celle du gaz sont élutriées et ce quel que soit la géométrie du réacteur (particules dites « transportées »). Une grande partie des particules dont la vitesse terminale de chute libre est supérieure à celle du gaz (média+grosses particules de cru), retombe dans le lit lorsque leur quantité de mouvement initiale est compensée par les forces de gravité et de trainée. Le reste est élutrié. Ainsi, la hauteur de la zone de désengagement et la vitesse des bulles en surface dépendant du rapport $U_g/U_{mf,media}$ jouent un rôle important dans l'évacuation des grosses particules contenues dans le cru.

Pour une vitesse de gaz de fluidisation donnée, nous avons défini un diamètre critique $\mathbf{d_p^*}$ qui représente la frontière entre les particules transportées dans le courant gazeux et celles pouvant rester dans le lit. Pour ce diamètre, la vitesse terminale de chute libre d'une particule est identique à la vitesse de fluidisation. Ainsi, les particules dont le diamètre est inférieur à $\mathbf{d_p^*}$ sont dites « transportées » alors que les autres peuvent rester dans le lit ou être élutriées.

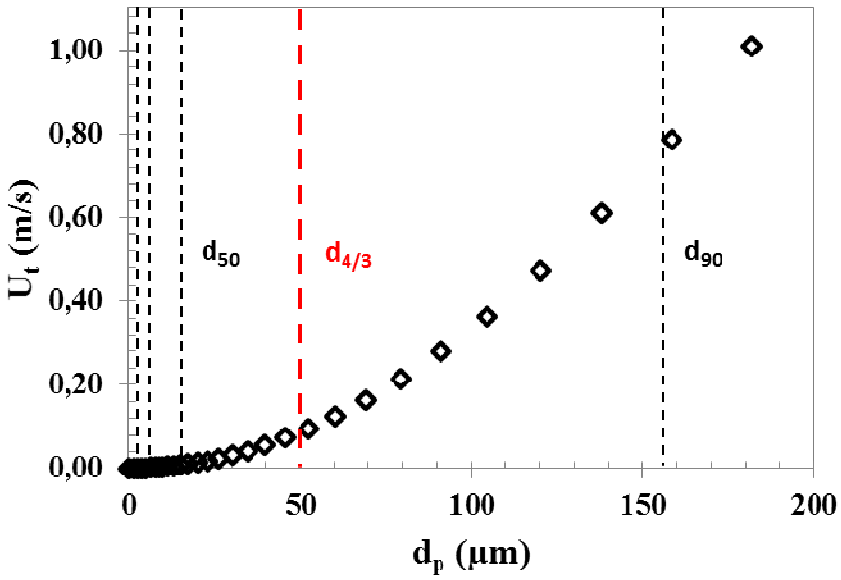


Figure 4.6 : Evolution de la vitesse terminale de chute libre en fonction du diamètre des particules (T = 850 °C, gaz : air, solide : cru de cimenterie)

3. Calcination du cru en discontinu en lit fluidisé : présentation et discussion des résultats

Dans le but de mieux comprendre l'influence des paramètres hydrodynamiques et de la nature du média sur le comportement du système, une série d'essais a été réalisée sous air et à des températures largement supérieures à la température d'équilibre thermodynamique (T > 800 °C). Ainsi, les phénomènes de transferts thermiques et de transferts de matière pilotent la décarbonatation dans ces conditions.

Au contraire, la décarbonatation du cru réalisé dans les conditions opératoires où la transformation est contrôlée essentiellement par la cinétique de décarbonatation (essai sous air à 700 °C et pour des essais sous CO_2 pur à 920 °C et 930 °C) permet de mieux comprendre l'influence du temps de séjour moyen (ou de la distribution de temps de séjour) du cru dans le calcinateur.

3.1. Protocole expérimental

3.1.1. Mise en température

Les essais de calcinations ont été réalisés entre 700 °C < T < 930 °C. La mise en température du pilote a été effectuée par les fours électriques. La montée en température s'est faite avec un débit d'air de fluidisation assurant tout au long de la chauffe une température homogène dans le lit ($U_g > 2,5\ U_{mf,media}$). Quel que soit l'essai, la chauffe a toujours été effectuée sous air. Pour les essais sous atmosphères gazeuses différentes, un changement de gaz a été opéré une fois que le réacteur a atteint la température de consigne.

3.1.2. Injection de solide

Une quantité de cru comprise entre 10 g et 100 g a été pré-pesée avant chaque essai. La bouteille contenant la poudre est connectée à la canne d'injection par un tuyau souple et une vanne d'isolement. Le début d'un essai de calcination est marqué par l'ouverture de la vanne et l'inclinaison de la bouteille ce qui permet au cru de couler jusqu'au cœur du lit fluidisé par la canne d'injection. On procède alors à l'analyse du gaz.

3.2. Influence de la masse de cru injecté

L'augmentation de la masse de cru injecté, M_0, dans le lit peut avoir les effets suivants :

- une diminution de la température du lit,
- une augmentation de la pression partielle de CO_2 dans le lit.

Ces deux grandeurs impactent la cinétique de décarbonatation. Ainsi, la masse injectée peut avoir un effet indirect sur l'évolution du taux de conversion et sa valeur finale.

Deux masses de cru, 20 g et 50 g, ont été testées pour les conditions opératoires reportées dans le Tableau 4.4 :

Vitesse du gaz (U_g)	**$U_g/U_{mf,media}$**	**$U_g/U_{t,cru}$**	**Température (T)**	**Média fluidisé**	**Inventaire de média ($M_{inventaire}$)**
$m.s^{-1}$	-	-	°C	-	kg
0,19	5,6	2,2	850	Olivine	5

Tableau 4.4 : Conditions opératoires : l'influence de la masse de cru injecté

U_g désigne la vitesse du gaz à la température du réacteur. L'influence de la masse initiale de l'échantillon sur les évolutions temporels de la concentration de CO_2, du taux de conversion du cru, et de l'écart entre la température du lit et celle de consigne sont présentés sur les Figure 4.7 et Figure 4.8. Notons que le taux de conversion du cru et sa dérivée par rapport au temps ont été calculés à partir du débit molaire d'air en entrée de réacteur et du pourcentage molaire de CO_2 dans le gaz en sortie. En négligeant le pourcentage molaire de CO_2 contenu dans l'air (0,04% environ), le débit molaire de CO_2 en sortie s'exprime par l'équation (1) :

$$\dot{N}_{CO_2} = \frac{x_{Co_2}}{(100 - x_{Co_2})} \dot{N}_{Air} \quad avec \quad x_{Co_2} = \frac{\dot{N}_{CO_2}}{\dot{N}_{Air} + \dot{N}_{CO_2}} \, 100 \tag{1}$$

Le taux de conversion χ, exprimé en pourcentage, est définit comme le rapport entre le nombre de moles de CO_2 dégagé par la réaction pendant le temps t et celui pouvant être dégagé par la décarbonatation totale du cru injecté. Il s'exprime par les équations (2) et (3) :

$$\chi = \frac{100}{N_{CO_2}^{totale}} \int_0^t \dot{N}_{CO_2} \, dt \quad avec \quad N_{CO_2}^{totale} = \frac{0{,}78 \, M_0}{\omega_{CaCO_3}} \tag{2}$$

$$\frac{d\chi}{dt} = \frac{\dot{N}_{CO_2}}{N_{CO_2}^{totale}} 100 \tag{3}$$

Dans ces équations, M_0, ω_{CaCO_3}, représentent respectivement la masse initiale de cru injecté et la masse molaire du $CaCO_3$.

La Figure 4.7 montre qu'après un retard de 60 s, le pourcentage molaire de CO_2 augmente rapidement pour atteindre une valeur maximale à 160 s quel que soit la masse initiale de cru, puis décroît progressivement pour atteindre des valeurs proches de 0 au bout d'environ 500 s. Le retard observé est probablement dû à la présence dans la zone de désengagement, du premier cyclone, du système de traitement des effluents gazeux, et le système d'analyse. Par ailleurs, l'amplitude du pic de CO_2 augmente avec la masse. Cette même figure indique que la masse initiale du cru a peu d'effet sur l'évolution du taux de conversion en fonction du temps. L'essai à 50 g présente tout de même un léger retard sur la première moitié de sa conversion ce qui peut être induit par le ralentissement de la cinétique liée d'une part à l'augmentation de la concentration de CO_2 et d'autre part à la baisse de la température du calcinateur avec l'augmentation de la masse initiale du cru.

En ce qui concerne l'évolution de la température du lit, la Figure 4.8 montre que l'injection du cru dans le lit conduit à :

- une chute immédiate de la température du lit ce qui signifie que la réaction, endothermique, démarre très rapidement dans les conditions opératoires choisies,
- après 20 s à 40 s, la régulation des fours électrique permet de ramener la température du lit à la valeur de consigne,
- la chute de température du lit est d'autant plus importante que la masse injectée est grande. Elle est d'environ 2 °C pour M_0 = 20 g alors qu'elle est de 8 °C pour M_0 = 50 g.

Cependant, pour les conditions opératoires retenues, la masse de cru injectée a peu d'effet sur la cinétique de décarbonatation. Comme l'augmentation de la masse injectée fait diminuer ΔT au moment

de l'injection et augmente le pourcentage de CO_2 détecté en sortie, de faibles masses, de 10 g à 20 g, sont privilégiées dans la suite de l'étude pour ne pas que la masse de cru influence indirectement la cinétique de décarbonatation.

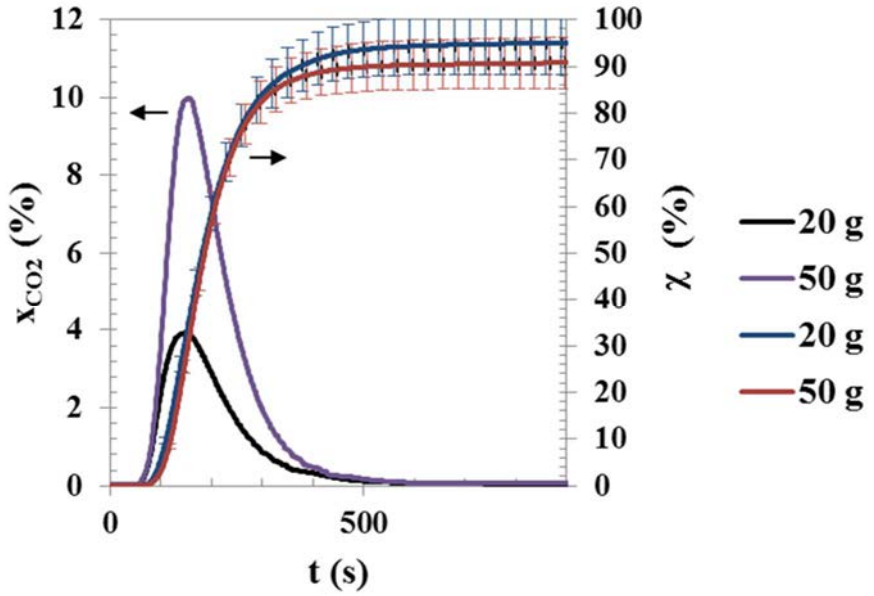


Figure 4.7 : Evolution du pourcentage molaire de CO_2 et du taux de conversion en fonction du temps : effet de la masse injectée (T = 850 °C ; $U_g/U_{t,cru}$ = 2,2 ; Média = olivine ; $M_{inventaire}$ = 5 kg)

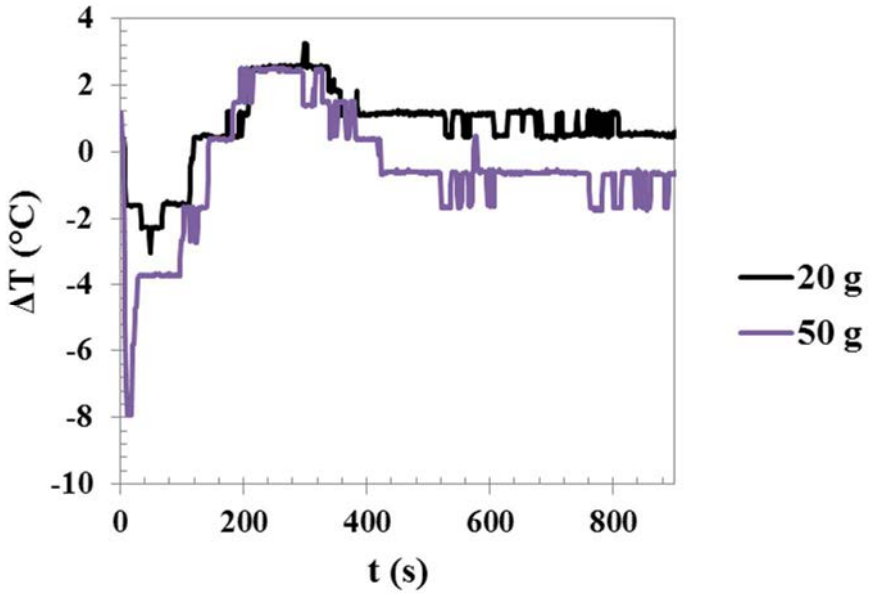


Figure 4.8 : Evolution de l'écart entre la température mesurée dans le lit et la température de consigne (ΔT) en fonction du temps : effet de la masse injectée (T = 850 °C ; $U_g/U_{t,cru}$ = 2,2 ; Média = olivine ; $M_{inventaire}$ = 5 kg)

3.3. Effet de la température

L'effet de la température du lit a été examiné en fixant le rapport $U_g/U_{t,cru}$ constant et égal à 2,2 et en faisant varier la température de consigne à des valeurs respectivement égales à 700 °C, 800 °C, 850 °C, 900 °C et 930 °C. Les autres conditions opératoires sont maintenues constantes et sont reportées dans le Tableau 4.5.

Masse de cru injectée (M_0)	**$U_g/U_{t,cru}$**	**$U_g/U_{mf,media}$**	**Média fluidisé**	**Inventaire de média ($M_{inventaire}$)**
g	-	-	-	kg
20	2,2	5,6	Olivine	5

Tableau 4.5 : Conditions opératoires: l'influence de la température du lit fluidisé

Les Figure 4.9, Figure 4.10 et Figure 4.11 représentent respectivement l'influence de la température sur la cinétique de calcination, sur la vitesse temporelle de la réaction $d\chi/dt$ et le taux de conversion final χ_f. Ce dernier est considéré comme la valeur du taux de conversion sur le palier observé sur la Figure 4.9. Ces résultats montrent que :

- le retard observé sur les courbes χ vs t est indépendant de la température et égale à 60 s. Par ailleurs il est identique à celui pouvant être observé sur la Figure 4.7 (effet de la masse injectée),
- il y a peu d'effet de la température sur la cinétique de décarbonatation pour des températures $T \geq 800$ °C. Dans ces conditions, le taux de conversion final reste inchangé et atteint un palier à 90 % - 95 %. L'écart par rapport à 100 % est attribué à la présence des particules ultra fines dans le cru, inférieures à 5 µm, qui agissent comme des traceurs du point de vue du gaz et sont alors immédiatement élutriées d'une part, et du comportement hydrodynamique du lit fluidisé d'autre part. En effet, un lit fluidisé est le plus souvent considéré comme un mélangeur parfait vis-à-vis du solide, caractérisé par une distribution de temps de séjours en son sein des particules transportées. Par ailleurs, ces résultats montrent que pour les conditions opératoires retenues ($U_g/U_{t,cru} = 2,2$ et $T \geq 800$ °C), le temps de séjour moyen des particules de cru dans le lit est suffisant pour assurer leur conversion totale. Les légères différences observées pour les essais à 800 °C, 850 °C et 900 °C peuvent être expliquées par un retard du démarrage de la décarbonatation induit par le temps nécessaire à l'échauffement des particules de cru introduites dans le lit. La superposition des courbes cinétiques obtenues au-delà de 900 °C indique que la température n'a plus aucune influence sur le déroulement de la réaction de décarbonatation,
- à 700 °C, le taux de conversion final atteint une valeur de palier de 60 %. Dans ce cas, le temps de séjour dans le lit des particules solides transportées n'est pas suffisant pour assurer leur conversion. Autrement dit, ces particules peuvent quitter le réacteur avant d'être totalement converties. Dans le but de mieux élucider ce phénomène, la Figure 4.12 présente la distribution de taille cumulée ainsi que l'évolution de la vitesse terminale de chute libre en fonction du diamètre des particules de cru. Sur cette figure, la vitesse du gaz employée lors de l'essai à 700 °C est représentée par des traits discontinus. A partir de cette figure, nous avons déterminé :
  - le diamètre critique d_p*, représentant la frontière entre les particules de cru transportées et les particules pouvant rester dans le lit,
  - les valeurs du pourcentage massique des particules transportées, y_{trans}, et celui des particules pouvant rester dans le lit y_{LF}. Ils sont respectivement égaux à 67 % et 33 %.

  En supposant que la conversion des particules pouvant rester dans le lit est totale, on peut estimer le taux de conversion des particules transportées χ_{trans} à partir de la relation (4) :

$$\chi_{\text{trans}} = \frac{\chi_f - y_{LF}}{y_{\text{trans}}} 100 \qquad (4)$$

La valeur obtenue est χ_{trans} = 40 %. Elle montre que le temps de séjour moyen des particules élutriables dans le réacteur n'est pas négligeable. Précisons que dans les conditions réelles, une partie des grosses particules présentes dans le cru peuvent quitter le réacteur à cause des phénomènes d'élutriation, ceci va conduire à une élévation de la valeur de χ_{trans}. Si on définit une vitesse de décarbonatation de référence comme la vitesse de réaction pour un taux de conversion de 50 %, à 700 °C et pour une pression partielle de CO_2 égale à sa valeur moyenne mesurée en sortie (de l'ordre de 4 .10^{-3} bars), la loi cinétique présentée dans le chapitre 2 permet de l'estimer. A partir de cette vitesse de référence, le temps de séjour moyen des particules de cru transportées, dans le lit, (τ_{LF}) a été estimé par l'équation (5) :

$$\tau_{LF} = \frac{\chi_{\text{trans}}}{\frac{d\chi}{dt}|_{50\%}} \qquad (5)$$

Dans ces conditions, il vaut τ_{LF} = 128 s.

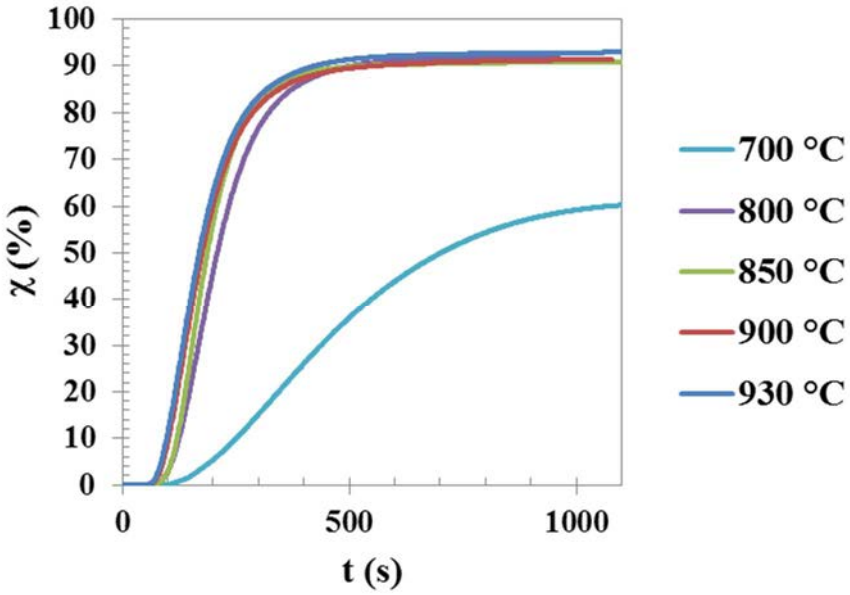


Figure 4.9 : Evolution taux de conversion en fonction du temps : l'influence de la température (M_0 = 20 g ; $U_g/U_{t,cru}$ = 2,2 ; Média = olivine ; $M_{inventaire}$ = 5 kg)

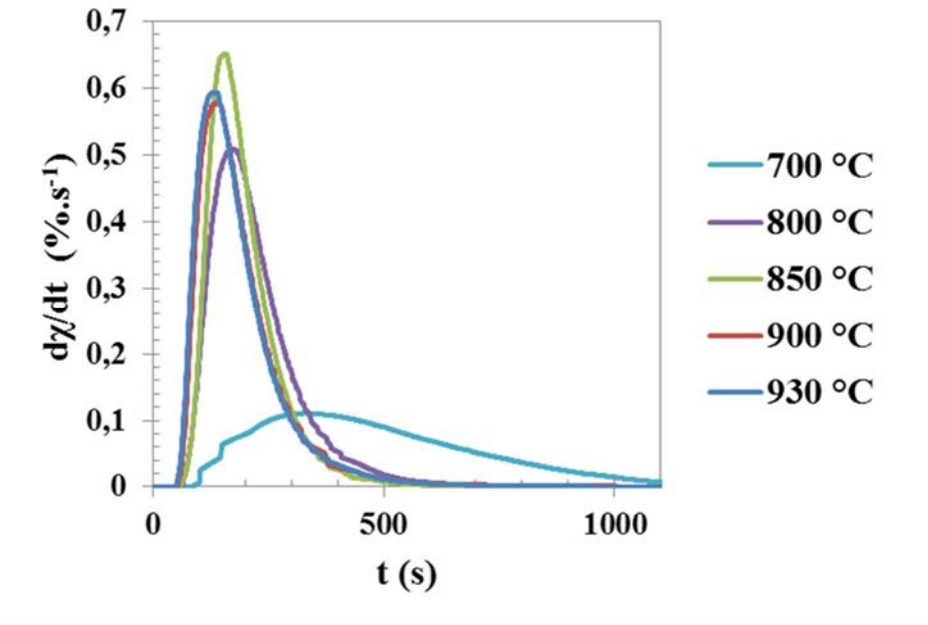


Figure 4.10 : Evolution de la vitesse de réaction en fonction du temps : l'influence de la température (M_0 = 20 g ; $U_g/U_{t,cru}$ = 2,2 ; Média = olivine ; $M_{inventaire}$ = 5 kg)

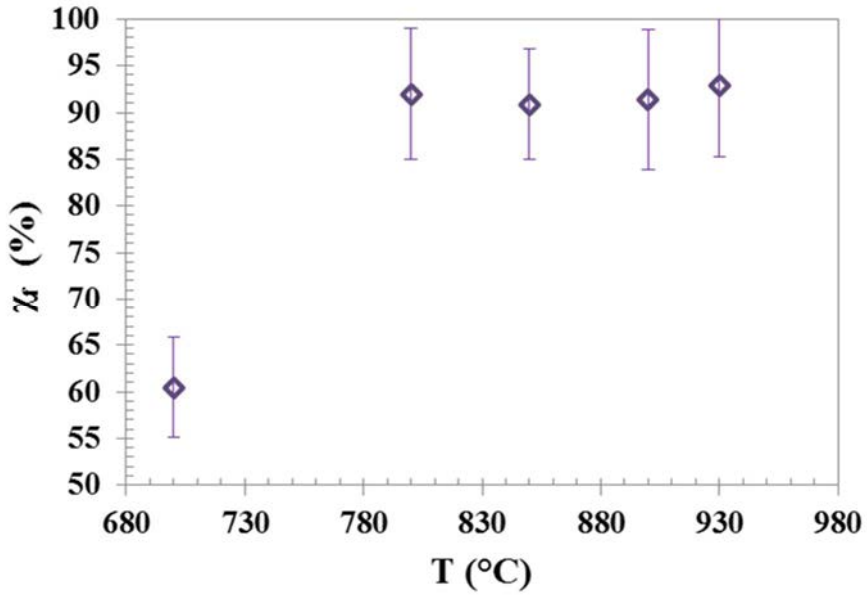


Figure 4.11 : Evolution du taux de conversion final en fonction de la température (M_0 = 20 g ; $U_g/U_{t,cru}$ = 2,2 ; Média = olivine ; $M_{inventaire}$ = 5 kg)

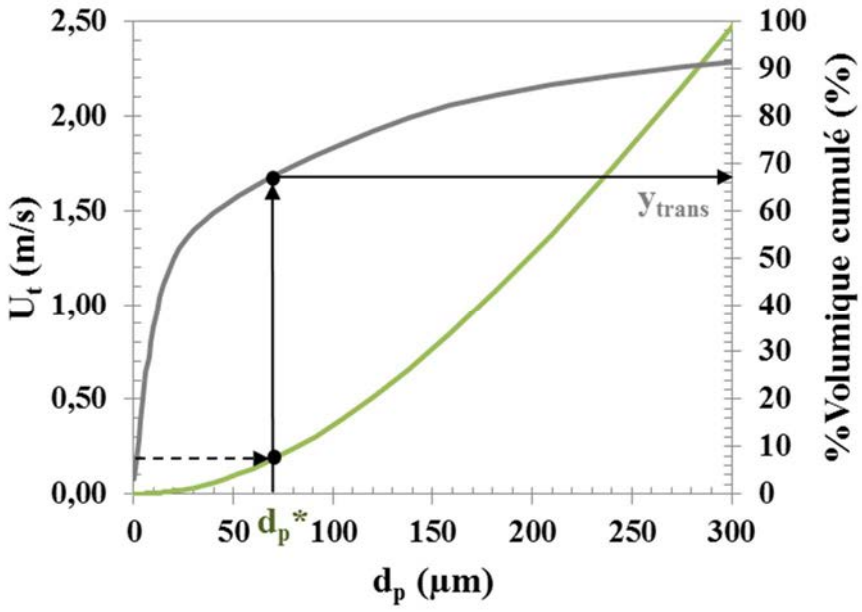


Figure 4.12 : Evolution du pourcentage volumique cumulé et de la vitesse terminale de chute libre des particules de cru en fonction du diamètre (T = 700 °C, gaz: air)

3.4. Remarques sur le temps de retard

Dans le but d'estimer le temps de retard induit par la zone de désengagement, le premier cyclone et le système de traitement et d'analyse du gaz, le réacteur est équipé d'un système permettant d'injecter une quantité bien définie de CO_2 pendant une courte période de temps, dans le réacteur maintenu à 850 °C et 930 °C. Il est constitué d'une chambre cylindrique horizontale en acier inoxydable accueillant un volume bien définit de CO_2 sous pression. Elle est reliée par l'intermédiaire d'une vanne à un tube métallique de 6,35 mm de diamètre dont l'extrémité est située dans le lit fluidisé au même niveau que le bas de la canne d'injection de cru. A partir de la mesure de la concentration de CO_2 en sortie de réacteur, démarrant dès l'injection de CO_2, un modèle représentatif du retard induit par ce système a été proposé. L'ensemble des résultats de traçage de la phase gazeuse ainsi obtenue est présenté en ANNEXE B. Sur les Figure 4.13 et Figure 4.14 est présenté un exemple de résultat obtenu pour les conditions présentées dans le Tableau 4.6.

Température (T)	**Vitesse du gaz (U_g)**	**Média fluidisé**	**Inventaire de média ($M_{inventaire}$)**
°C	$m.s^{-1}$	-	kg
930	0,19	olivine	5

Tableau 4.6 : Conditions opératoires: étude du temps de retard

L'exploitation de ces données a permis de représenter le retard induit par la zone de désengagement, le premier cyclone et le système de traitement et d'analyse du gaz par la mise en série d'un réacteur piston idéal (retard pur de 40 s) et de 2 réacteurs parfaitement agités (RAC) identiques et ayant chacun un temps de séjour moyen de 50 s. L'observation de la Figure 4.13 montre que ce modèle permet de représenter correctement les résultats du traçage de la phase gazeuse. Par ailleurs, certains essais ont été réalisés en injectant le gaz traceur (CO_2) en sortie de réacteur (vers l'entrée du premier cyclone). La comparaison entre ces essais et ceux réalisés par l'injection de gaz dans le lit a montré que les résultats sont très similaires à un retard pur près, de l'ordre de 5 s. L'existence de ce retard est à nuancer compte

tenu de sa faible valeur, comparable aux variations pouvant être observées entre des essais de traçage effectués dans des conditions opératoires identiques (Annexe B). Dans le but de vérifier si ce modèle permet de représenter l'effet de la distribution de temps de séjour du CO_2 produit par la réaction lors de la calcination du cru, les résultats d'un essai de calcination effectué à 930 °C sont comparés avec ceux issus du traçage de la phase gazeuse. Ce choix a été guidé par les résultats expérimentaux présentés dans la section précédente concernant l'effet de la température et qui montre qu'au-delà de 900 °C, sous air, la décarbonatation est extrêmement rapide. Ainsi, l'injection du cru dans le réacteur peut être assimilée à une perturbation du système par un traçage gazeux. Cette comparaison est présentée sur la Figure 4.14. Afin de pouvoir comparer les résultats, l'axe des ordonnées de cette figure est représenté en termes de grandeur normée (le pourcentage molaire cumulé et normé de CO_2 pour le traçage en phase gaz et le taux de conversion du cru pour la décarbonatation). On remarque que les résultats sont similaires. Cependant, on note un décalage équivalent à un retard pur compris entre 20 s à 30 s lors de l'injection de cru. Ceci peut être expliqué par :

- le protocole d'injection du cru (celui-ci met plusieurs secondes à chuter dans la canne d'injection),
- la présence de poussières dans les effluents sortant du premier cyclone. Le dépôt de ces poussières sur le filtre placé avec l'analyseur de gaz augmente la perte de charge sur le circuit et ainsi diminue le débit de gaz aspiré,
- le temps nécessaire à l'échauffement du cru de l'ambiante jusqu'à la température de consigne lors de son injection dans le lit. Les travaux de Morin (2017) ont montré que la vitesse de montée en température de la surface d'une particule de bois en lit fluidisé est de l'ordre de 30 °C.s^{-1}. A partir de cette valeur, nous avons estimé le temps nécessaire pour qu'une particule inerte passe d'une température ambiante à 930 °C. La valeur ainsi obtenue est de l'ordre de 31 s. Par ailleurs, il faut préciser que la réaction peut démarrer à des températures plus faibles, et que l'endothermicité de la réaction peut affecter son évolution dans le temps.

Finalement, en gardant la même fonction de transfert que celle déjà établie par le traçage gazeux et en ajoutant un temps de retard pur (réacteur piston idéal de 30 s), on peut représenter correctement les résultats obtenus (Figure 4.14).

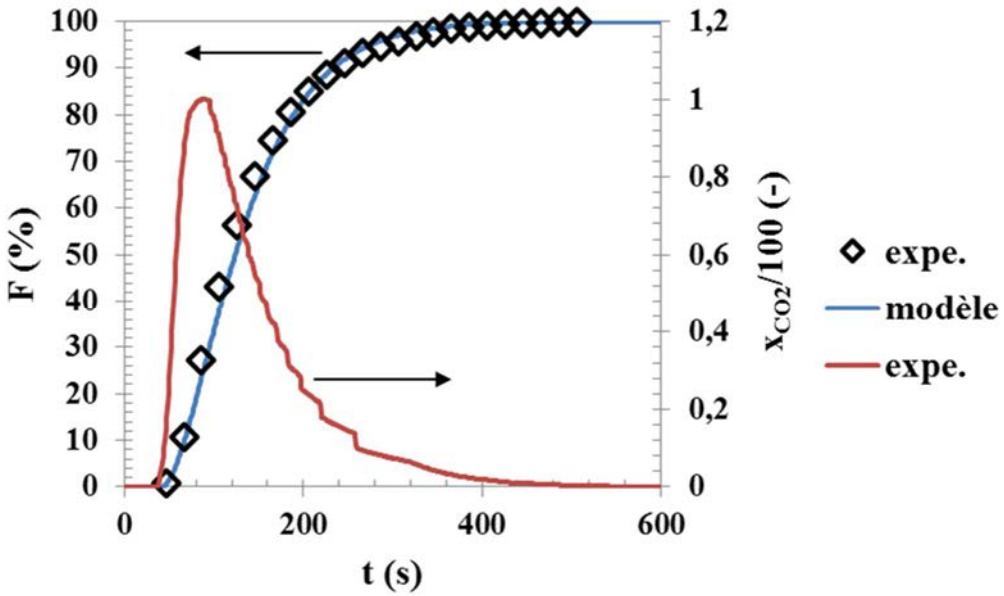


Figure 4.13: Evolution du pourcentage molaire cumulé et de la fraction molaire de CO_2 en fonction du temps : comparaison entre les résultats expérimentaux (expe.) et le modèle (T = 930 °C et $U_g/U_{t,cru}$ = 2,2)

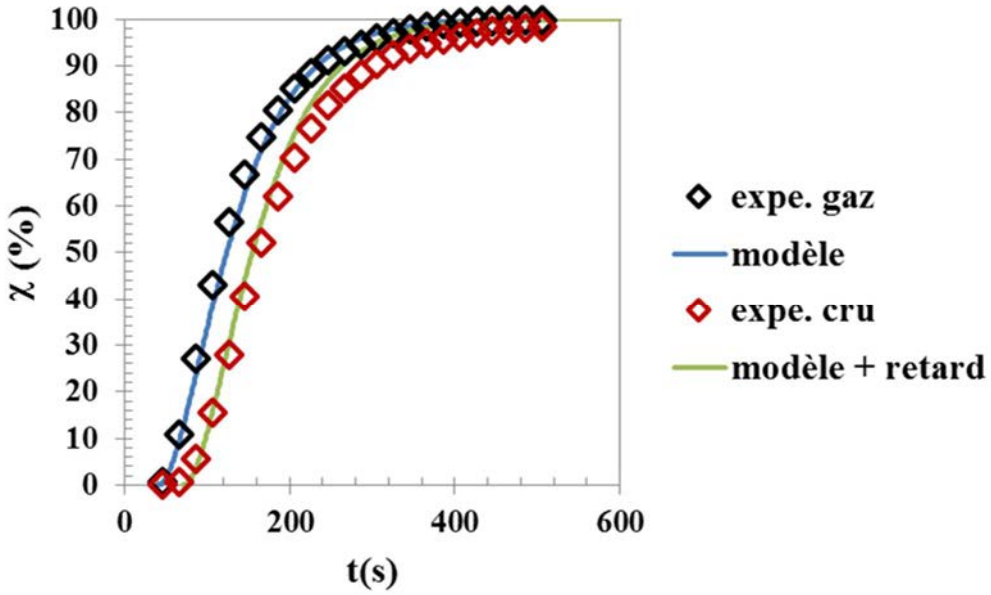


Figure 4.14 : Evolution du pourcentage molaire cumulé de CO_2 et du taux de conversion normé du cru en fonction du temps (T = 930 °C et $U_g/U_{t,cru}$ = 2,2)

3.5. Effet du débit d'air de fluidisation

L'influence de la vitesse d'air de fluidisation a été examinée entre 0,19 $m.s^{-1}$ et 0,7 $m.s^{-1}$ pour une température du lit maintenue à 850 °C. Les conditions opératoires retenues pour cette série d'essais sont représentés dans le Tableau 4.7.

Qv_N ($Nm^3.h^{-1}$)	6,75	3,04	2,53	1,86
U_g ($m.s^{-1}$)	0,70	0,31	0,26	0,19
$U_g/U_{t,cru}$	8,0	3,6	3,0	2,2
$U_g/U_{mf,media}$	20	9,2	7,6	5,6
d_p*	150	90	79	69
y_{LF}	18,0	28,0	30,8	33,0
M_0 = 20 g, T = 850 °C, Média = olivine, $M_{inventaire}$ = 5 kg				

Tableau 4.7 : Conditions opératoires : l'influence de la vitesse de fluidisation

Notons que pour les conditions opératoires retenues, le rapport $U_g/U_{mf,media}$ et $U_g/U_{t,cru}$ varient respectivement entre 5,6 et 20 et entre 2,2 et 8,0. D'une manière générale, l'augmentation de ce paramètre conduit à l'augmentation du pourcentage des particules de cru transportées dans le courant gazeux d'une part, et à une diminution de leur temps de séjour moyen dans le lit d'autre part. Tous ces phénomènes doivent conduire à une réduction du taux de conversion final du cru. L'ensemble des résultats sont présentés sur les Figure 4.15 à Figure 4.16. Il montre que :

- la vitesse de décarbonatation n'est pas affectée par le débit d'air de fluidisation pour des taux de conversion inférieurs à χ=50 % (Figure 4.15 et Figure 4.16). Cela montre que le déroulement de la décarbonatation (l'échauffement et la décarbonatation) n'est pas affecté d'une manière significative au début de la réaction,
- le taux de conversion final diminue avec l'augmentation de la vitesse de fluidisation (Figure 4.15 et Figure 4.17). Il passe de 95,3 % à 71,2 % lorsque $U_g/U_{t,cru}$ augmente de 2,2 à 8,0. Par ailleurs l'observation de la Figure 4.17 montre une évolution linéaire de χ_f en fonction de $U_g/U_{t,cru}$. Ces résultats peuvent être expliqués par l'effet de ce paramètre sur le diamètre critique d_p* qui agit sur le pourcentage des particules du cru pouvant rester dans le lit y_{LF}. Ces 2 grandeurs sont estimées à partir d'une figure analogue à la Figure 4.12 et leurs valeurs sont reportées dans le Tableau 4.7. Il montre que l'augmentation de la vitesse de gaz de 0,19 $m.s^{-1}$ à 0,70 $m.s^{-1}$ conduit à un accroissement de la valeur de d_p* de 75 µm à 150 µm et une diminution de y_{LF} de 33 % à 18 %. Sachant que le pourcentage des particules de cru restant dans le lit y_{LF} est susceptible d'être converti totalement, la différence entre le taux de conversion final χ_f et y_{LF} correspond à la contribution des particules transportées au taux de conversion final ($\chi_{trans} = \chi_f - y_{LF}$). Cette contribution diminue de 62 % à 53 % pour des valeurs de $U_g/U_{t,cru}$ comprises entre 2,2 et 8,0 (Figure 4.18). La même figure montre également que le taux de conversion des particules transportées diminue avec l'augmentation de la vitesse de fluidisation de telle sorte qu'il passe de 93 % à 65 %. Ainsi, à forte fluidisation, la vitesse de conversion n'est ici pas assez rapide devant le temps de séjour moyen dans le lit du cru transporté pour assurer sa conversion totale.

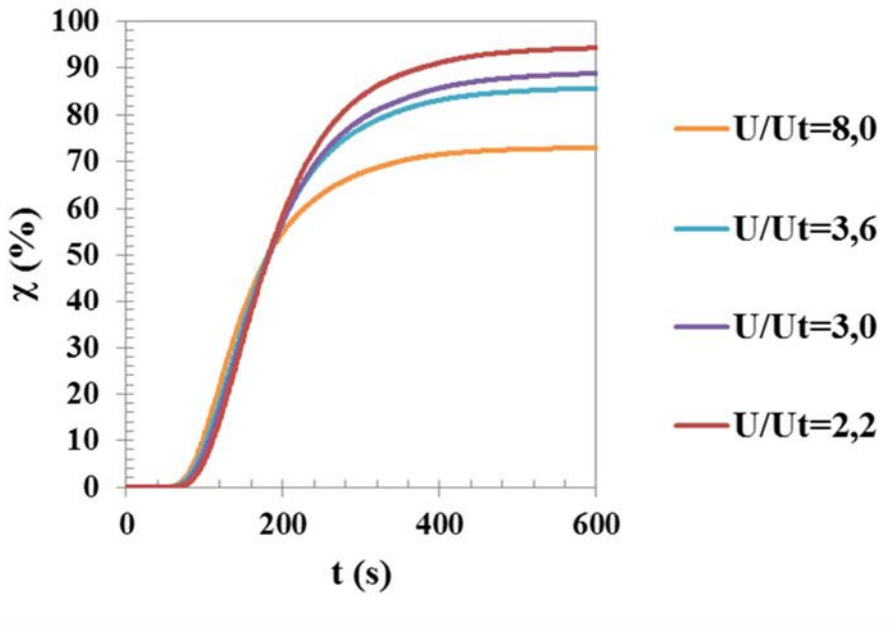


Figure 4.15 : Evolution du taux de conversion en fonction du temps: influence de la vitesse de fluidisation (M_0 = 20 g T = 850 °C ; Média = olivine ; $M_{inventaire}$ = 5 kg)

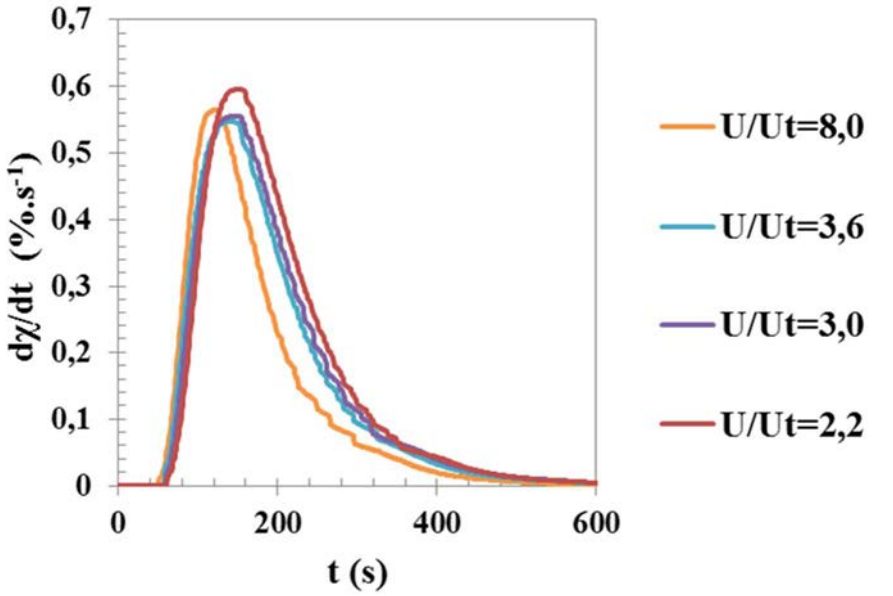


Figure 4.16 : Evolution de la vitesse de réaction en fonction du temps : influence de la vitesse de fluidisation (M_0 = 20 g T = 850 °C ; Média = olivine ; $M_{inventaire}$ = 5 kg)

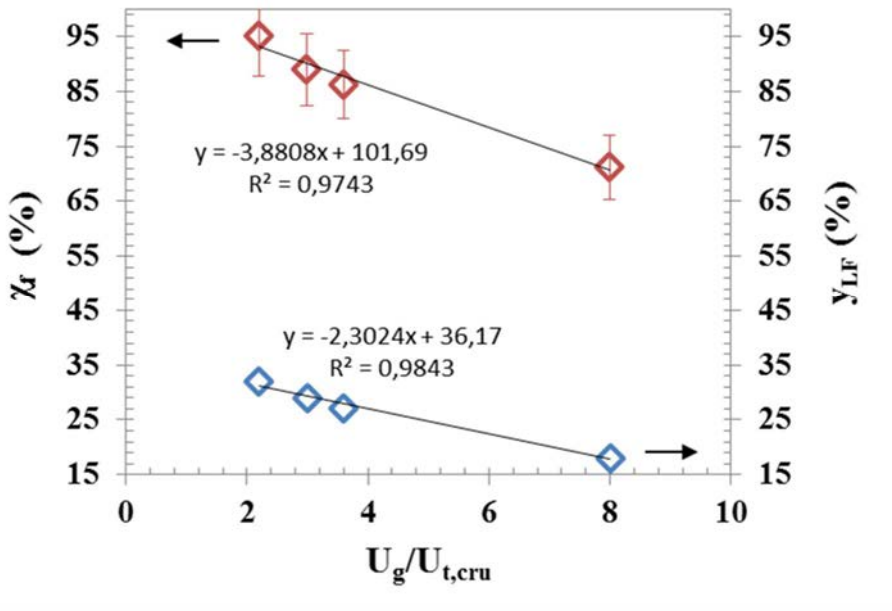


Figure 4.17 : Evolution du taux de conversion final et du pourcentage des particules de cru pouvant rester dans le lit en fonction du rapport $U_g/U_{t,cru}$ (M_0 = 20 g T = 850 °C ; Média = olivine ; $M_{inventaire}$ = 5 kg)

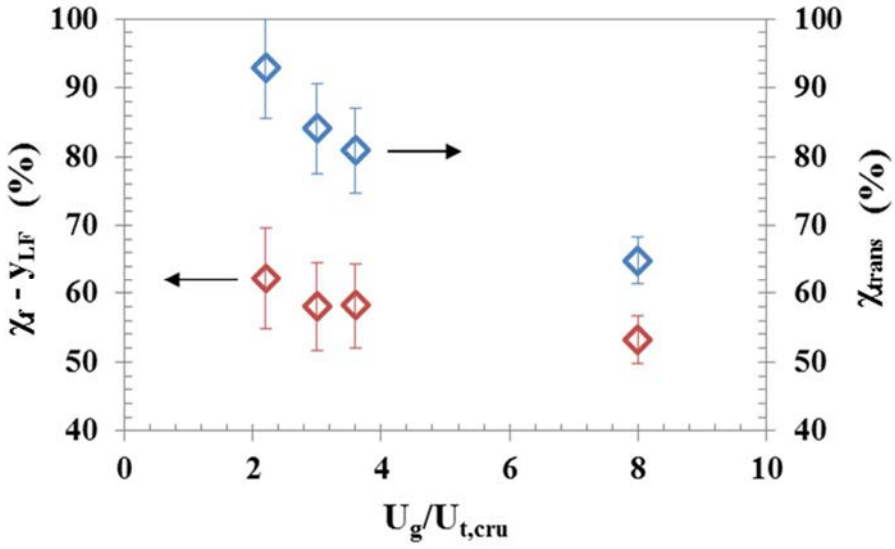


Figure 4.18 : Evolution de la contribution à la conversion finale des particules de cru transportées (χ_f - y_{LF}) et du taux de conversion du cru transporté (χ_{trans}) en fonction du rapport $U_g/U_{t,cru}$ (M_0 = 20 g T = 850 °C ; Média = olivine ; $M_{inventaire}$ = 5 kg)

3.6. Effet de la nature du média fluidisé

Dans le but d'étudier l'influence des propriétés physiques du média fluidisé, 2 séries d'essais ont été réalisées avec les particules de clinker broyées dont les propriétés physiques sont présentées dans la deuxième partie de ce chapitre (Tableau 4.2). L'objectif de ces 2 séries d'expériences est de mieux comprendre l'influence de la vitesse du gaz de fluidisation et de la température du lit sur la performance du système avec le clinker comme média. La comparaison entre ces résultats avec ceux obtenus avec les particules d'olivine permet de mieux comprendre l'effet des propriétés physiques du média, en particulier sa taille moyenne. Les Tableau 4.8 et Tableau 4.9 représentent respectivement les conditions

opératoires concernant l'effet du rapport $U_g/U_{mf,média}$ entre 3,8 et 9,2 pour les 2 types de média retenus et celui de la température entre 700 °C et 930 °C pour le clinker.

N°	Média	U_g ($m.s^{-1}$)	$U_g/U_{t,cru}$	$U_g/U_{mf,média}$	d_p* (µm)	y_{LF} (%)
1	olivine	0,19	2,2	5,6	69	33,0
2	olivine	0,26	3,0	7,6	79	30,8
3	olivine	0,31	3,6	9,2	90	28,0
4	clinker	0,35	4,0	3,8	91	28,4
5	clinker	0,52	6,0	6,4	120	23,2
6	clinker	0,70	8,0	8,5	138	20,5
T = 850 °C ; $M_{inventaire}$ = 5 kg ; M_0 = 10-20 g						

Tableau 4.8 : Conditions opératoires: l'influence de la vitesse de fluidisation pour les 2 médias utilisés (olivine et clinker)

N°	nature	T (°C)	Qv_N ($m^3.h^{-1}$)	$U_g/U_{mf,média}$
1	clinker	800	7,29	8,51
2	clinker	825	7,00	8,48
3	clinker	850	6,75	8,49
4	clinker	875	6,49	8,45
5	clinker	900	6,32	8,53
6	clinker	930	6,07	8,54
7	olivine	850		
$U_g/U_{t,cru}$ = 8,0 ; $M_{inventaire}$ = 5 kg ; M_0 = 10 g				

Tableau 4.9 : Conditions opératoires: l'influence de la température (média: clinker)

L'ensemble des résultats concernant l'influence du rapport $U_g/U_{mf,média}$ sur la cinétique de décarbonatation obtenu avec les 2 médias utilisés est présenté sur les Figure 4.19 et Figure 4.20. Elles montrent que :

- la nature du média n'a pas d'effet sur l'allure de l'évolution de $d\chi/dt$ en fonction du temps. En particulier le retard initial est identique et le temps total de réaction également,
- le rapport $U_g/U_{mf,média}$ n'a pratiquement pas d'effet sur la cinétique pour des taux de conversion inférieurs à 50 % et ce quel que soit le type de média utilisé. Dans ce domaine de conversion, la nature du média a un effet significatif sur la vitesse de réaction. A titre d'exemple, pour un taux de conversion de 40 %, la vitesse de réaction obtenue avec les particules de clinker est de l'ordre de 1,5 fois plus faible que celle obtenue avec les particules d'olivine. Notons que les particules de clinker ont un diamètre moyen 1,7 fois plus élevé que celui de l'olivine. A préciser que la taille moyenne des particules de média joue un rôle très important dans le transfert thermique gaz-particules et celui par convection particulaire (contact particule-particule). Ce dernier est d'autant plus important que la taille des particules est faible. Selon Wen et Chang (1967), lorsque le diamètre des particules de média est inférieur à 1 mm, le transfert thermique par contact particule-particule est prédominant. Les mêmes auteurs ont également mis en évidence l'augmentation de cette contribution lorsque la capacité calorifique du solide (ρ Cp) augmente. Les propriétés physiques du média présentées dans le Figure 4.2 montrent que l'olivine a une capacité calorifique volumique 2 fois plus importante que celle du clinker. Par ailleurs, la réduction de la taille des particules de média permet d'augmenter la surface de contact entre les fines particules de cru et le média. L'ensemble de ces constatations nous permet de conclure

que le transfert thermique entre les particules de cru et le média est plus important dans le cas de l'olivine qu'avec le clinker,

- l'augmentation du rapport $U_g/U_{mf,média}$ conduit à une baisse du taux de conversion final pour les 2 médias utilisés. De plus, la nature du média a un effet sur le taux de conversion final. Il est plus faible lors de l'utilisation du clinker.

La valeur de conversion finale est la conséquence de la juxtaposition de plusieurs phénomènes :

- la vitesse du gaz qui agit sur la fraction massique des particules transportées ainsi que leur distribution de temps de séjour dans le lit. L'évolution de la pression partielle de CO_2 dans le réacteur dépend aussi de ce paramètre,
- le mélange des particules,
- la taille des particules de média qui a un effet direct sur le transfert thermique entre les particules, autrement dit la vitesse de chauffe de cru (l'évolution de la température des particules de cru en fonction du temps).

De la même façon que précédemment, à partir d'une figure analogue à la Figure 4.12, nous avons déterminé pour les différents essais réalisés la valeur du diamètre critique d_p* ainsi que le pourcentage des particules de cru restant dans le lit y_{LF}. Ces résultats sont consignés dans le Tableau 4.8. Par ailleurs, l'évolution de la contribution des particules transportées à la conversion finale $(\alpha_f - y_{LF})$ en fonction de $U_g/U_{mf,media}$ pour les 2 médias est représentée sur la Figure 4.21. Elle montre que pour les conditions opératoires retenues, ce paramètre est quasiment indépendant du rapport $U_g/U_{mf,media}$ pour un média donné. Cependant, il diminue d'environ 60 % à 47 % lorsque l'olivine est remplacée par le clinker. Pour le même rapport $U_g/U_{mf,media}$, l'augmentation de la taille des particules conduit à :

- une augmentation de la vitesse du gaz, conduisant à une diminution du temps de séjour moyen dans le lit des particules transportées et à une augmentation du pourcentage de ces particules,
- une diminution de l'échange thermique par contact inter-particulaire. Autrement dit une réduction de la vitesse de chauffe des particules de cru.

C'est ce dernier phénomène qui semble ici avoir le plus d'effet sur la conversion globale. En effet, la Figure 4.21 montre qu'avec l'augmentation de $U_g/U_{mf,media}$, la conversion des particules de cru transportées χ_{trans} est nettement plus faibles pour le clinker ce qui signifie que l'augmentation du pourcentage des particules transportées ne compense pas l'effet combiné de la diminution du transfert thermique et de la diminution du temps de séjour moyen dans le lit du cru transporté. De plus, $\chi_{élutriées}$ est plus impacté négativement par le rapport $U_g/U_{mf,media}$ dans le cas de l'olivine que dans celui du clinker car la cinétique de conversion est plus lente dans le second cas ainsi, la diminution du temps de séjour des particules élutriées n'agit pas significativement sur la conversion.

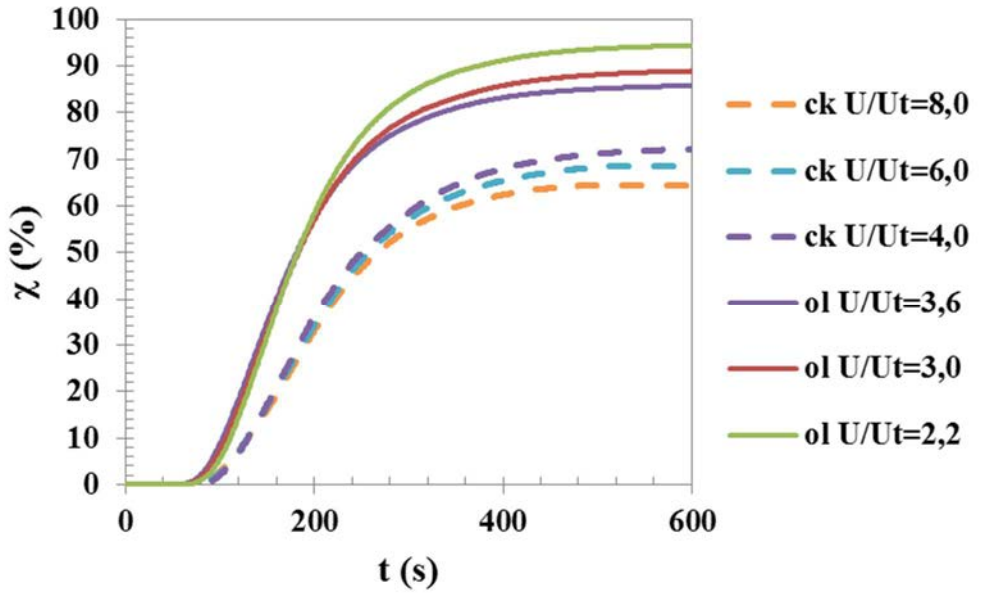


Figure 4.19 : Evolution des taux de conversion en fonction du temps: effet de la nature du média (M_0 = 10-20 g = 850 °C ; $M_{inventaire}$ = 5 kg)

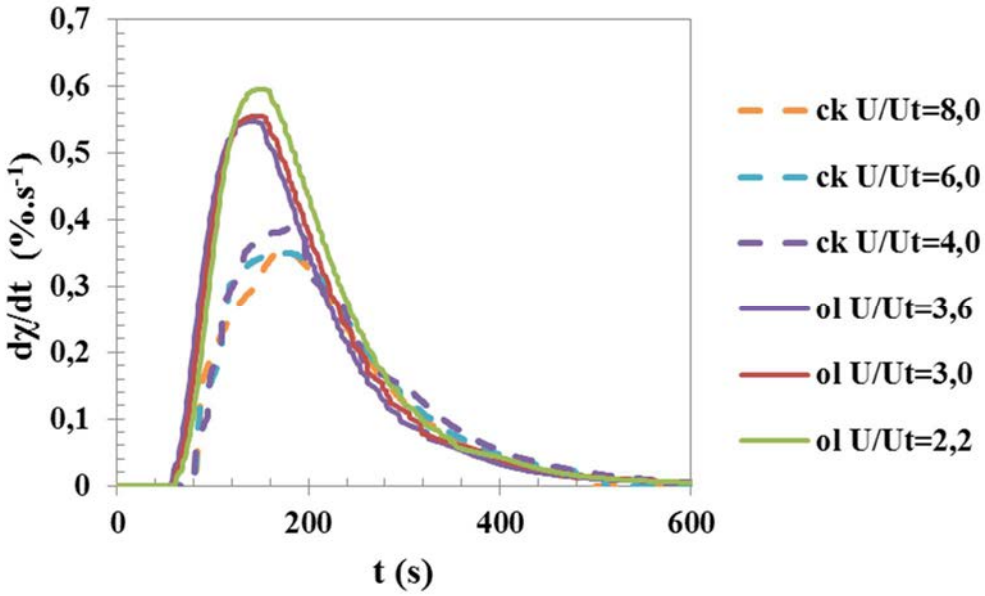


Figure 4.20 : Evolution de la vitesse de réaction en fonction du temps: effet de la nature du média (M_0 = 10-20 g T = 850 °C ; $M_{inventaire}$ = 5 kg)

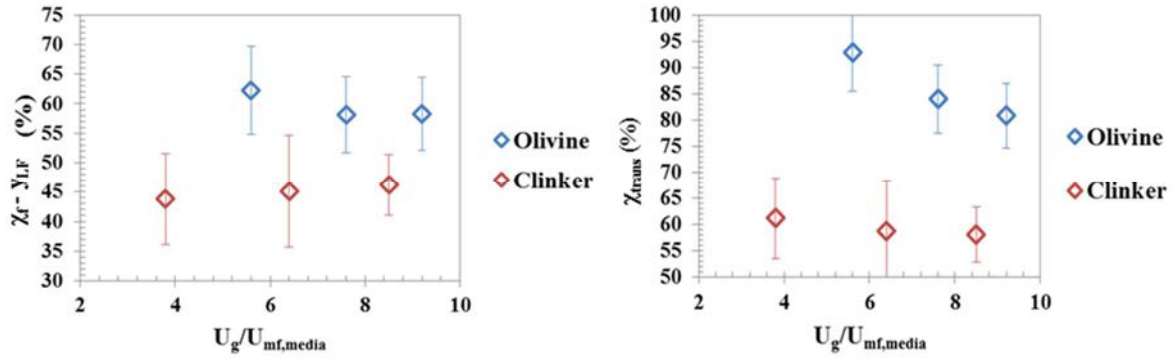


Figure 4.21 : Evolution des contributions des particules transportées aux conversions finales (gauche) et des taux conversions des particules transportées en fonction de la vitesse du gaz (M_0 = 10-20 g ; T = 850 °C ; $M_{inventaire}$ = 5 kg)

L'effet de la température a été étudié avec le clinker comme média et pour un rapport $U_g/U_{t,cru}$ = 8,0, c'est-à-dire pour une vitesse de gaz assurant le transport de la majeur partie des particules de cru (ici 79,5%). Les résultats sont regroupés sur les Figure 4.22, Figure 4.23 et Figure 4.24 qui présentent respectivement l'évolution du taux de conversion en fonction du temps, l'évolution de la dérivée temporelle de χ en fonction du temps pour différentes températures, et les valeurs de χ_f en fonction de la température. Pour ces essais, la valeur de $U_g/U_{mf,media}$ est quasi constante et égale à 8,5 (Tableau 4.9). Dans le but de comparer ces résultats avec ceux obtenus avec l'olivine dans des conditions similaires, les 3 figures présentent également 2 essais effectués avec ce média pour T=850 °C et $U_g/U_{mf,media}$ = 7,6 et 9,2. A titre indicatif, la Figure 4.24 contient également les valeurs de χ_f présentées dans la section sur l'effet de la température et obtenues avec de l'olivine pour un rapport $U_g/U_{mf,media}$ = 5,6. L'ensemble de ces résultats montre que :

- la vitesse de réaction dépend de la température du lit de clinker. Elle est d'autant plus rapide que ce paramètre est grand,
- le taux de conversion final augmente avec la température du lit de clinker. Par ailleurs, elle montre qu'à T = 850 °C et pour des valeurs du rapport $U_g/U_{mf,media}$ quasi identiques, χ_f est largement inférieur à celui obtenu avec l'olivine (il passe de 65 % à 90 % sur la Figure 4.24). Dans le cas de l'utilisation des particules d'olivines, la non dépendance de χ_f vis-à-vis de la température indique que dans les conditions opératoires retenues, le temps de séjour des particules de cru dans le lit et l'échange thermique sont suffisamment élevés pour assurer une conversion quasi-totale du cru.

Sachant que la cinétique de décarbonatation du cru sous air est très rapide pour T ≥ 800 °C, l'écart entre les résultats obtenus avec les 2 types de média peut être expliqué par :

- l'effet de leurs propriétés physiques sur le transfert thermique entre le média et le cru,
- l'amélioration de la qualité du mélange entre le média et le cru avec la diminution de la taille du média pour un même rapport $U_g/U_{mf,media}$,
- l'augmentation du temps de séjour du cru dans le lit provoquée par la réduction de la vitesse du gaz. En effet, pour conserver le même rapport $U_g/U_{mf,media}$, le média de plus faible taille nécessite des vitesses plus faibles. Afin de mettre en évidence ce phénomène, les résultats d'un essai réalisé avec l'olivine et pour une vitesse de gaz identique à celle employée avec le clinker, ce qui engendre un rapport $U_g/U_{mf,media}$ = 20, sont aussi ajoutés à la Figure 4.24. On remarque que la valeur de χ_f ainsi obtenue (71 %) est plus proche de celle du clinker (65 %) que de celle des essais avec olivine pour des vitesses de gaz plus faibles. Ainsi, le temps de séjour du cru dans

le lit est essentiellement conditionné par la vitesse du gaz ou le rapport $U_g/U_{t,cru}$ qui pour ces 2 essais est constant et égal à 8,0. L'écart observé entre ces 2 essais est probablement lié à l'effet des propriétés des médias sur le transfert thermique. Par ailleurs, l'influence de la température sur χ_{trans} est présentée sur la Figure 4.25. Elle montre que cette grandeur augmente de 44 % à 64 % lorsque la température passe de 800 °C à 930 °C avec un lit de clinker. Sur la même figure, le résultat obtenu avec l'olivine pour la même vitesse de gaz (T = 850 °C, $U_g/U_{t,cru}$ = 8,0) a aussi été présentée. On peut constater que pour la même vitesse de gaz de fluidisation, l'utilisation de l'olivine permet d'abaisser la température du calcinateur de l'ordre de 80 °C par rapport à celle nécessaire en utilisant le clinker comme média.

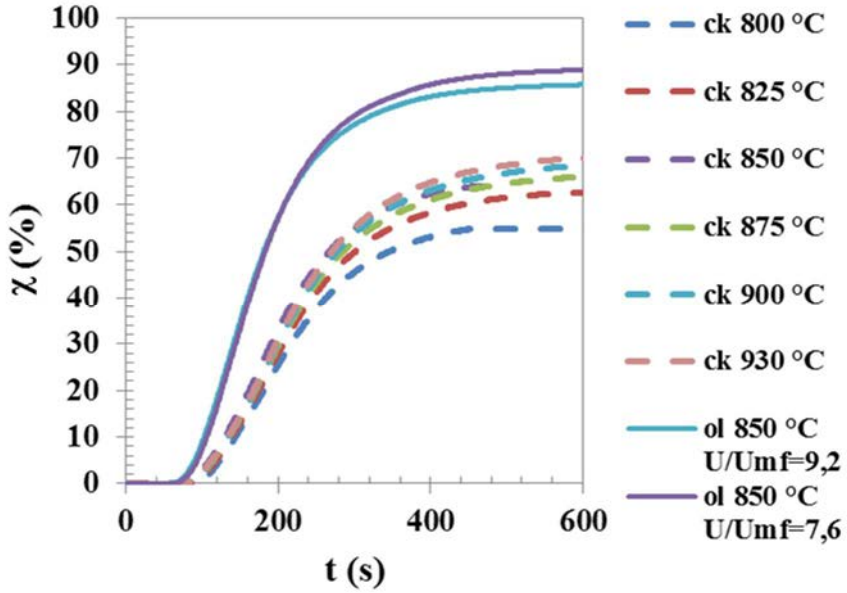


Figure 4.22 : Evolution des taux de conversion en fonction du temps: effet de la nature du média (M_0 = 10-20 g ; $U_g/U_{mf,media}$ = 8,5 ; $M_{inventaire}$ = 5 kg)

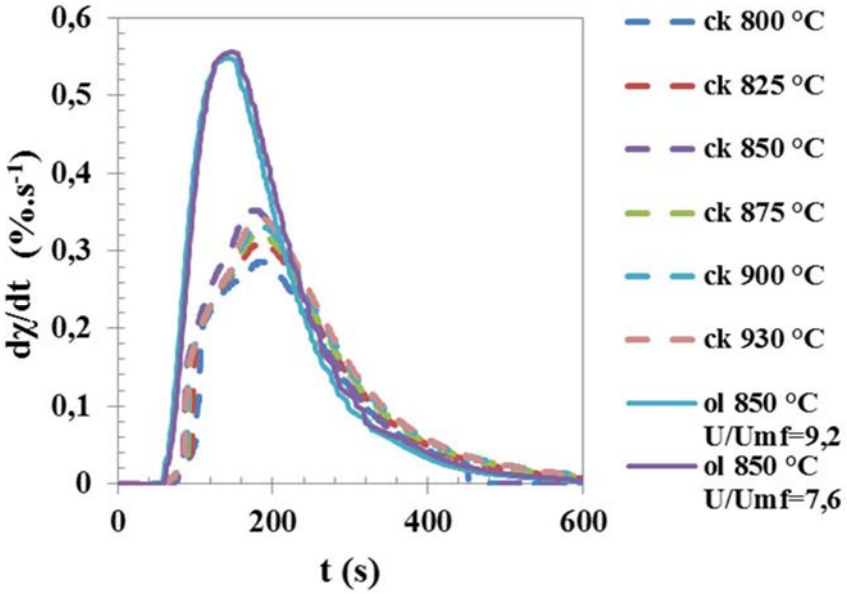


Figure 4.23 : Evolution des vitesses de réactions en fonction du temps: effet de la nature du média (M_0 = 10-20 g ; $U_g/U_{mf,media}$ = 8,5 ; $M_{inventaire}$ = 5 kg)

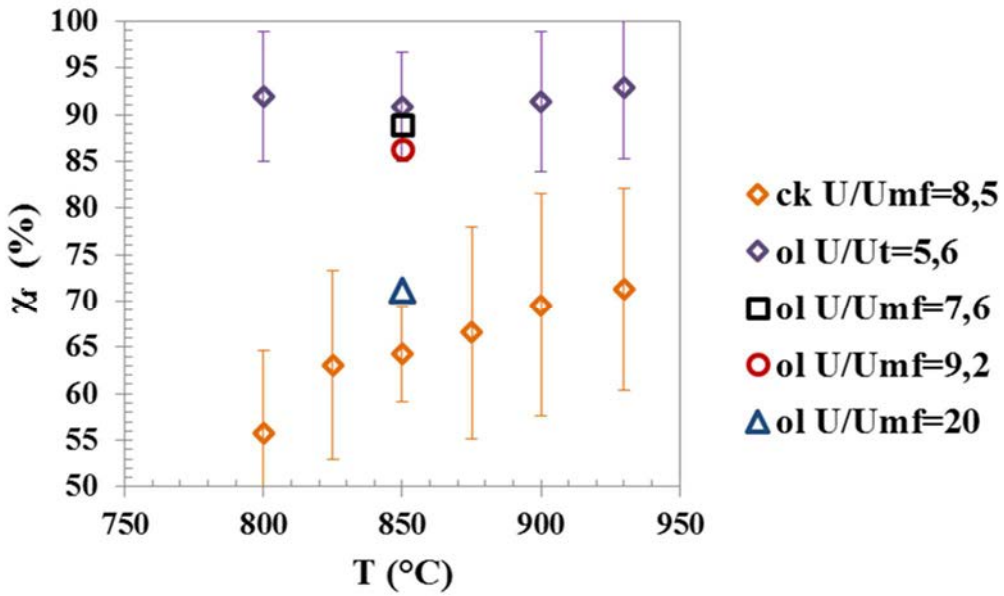


Figure 4.24 : Evolution des taux de conversion finaux en fonction de la température: effet de la nature du média (M_0 = 10-20 g ; $M_{inventaire}$ = 5 kg)

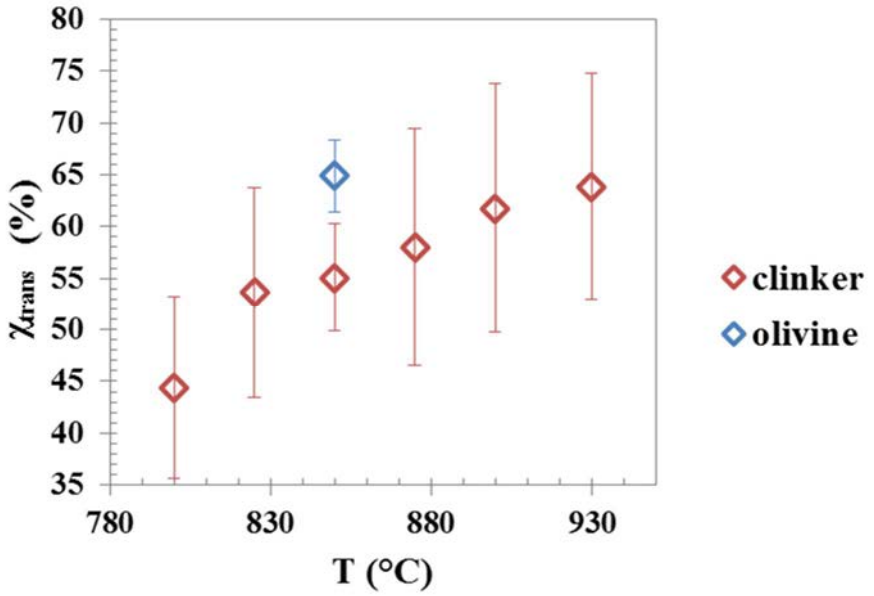


Figure 4.25 : Evolution des taux de conversion des particules de cru transportées en fonction de la température: effet de la nature du média (M_0 = 10-20 g ; $U_g/U_{t,cru}$ = 8,0 ; $M_{inventaire}$ = 5 kg)

3.7. Calcination en lit fluidisé en atmosphère de CO_2 pur

Les essais ont été réalisés avec des particules d'olivine comme média fluidisé. La vitesse du gaz de fluidisation est fixée à 0,2 $m.s^{-1}$ ce qui correspond à un rapport $U_g/U_{t,cru}$ = 2,2 et $U_g/U_{mf,media}$ = 6,9 à T = 850 °C sous CO_2. La température de consigne a été fixée à 890 °C, 920 °C et 930 °C.

3.7.1. Protocol expérimental

Lors de ces essais, nous avons remarqué que le protocole mis en place pour mesurer le débit de CO_2 produit par la décarbonatation (dilution du gaz en sortie par de l'air et analyse de l'O_2) impose une

augmentation notable de la masse initiale de cru injecté. Les essais préliminaires ont montré que les résultats deviennent reproductibles pour une masse de cru dépassant 70 g. Pour la suite, nous avons fixé la valeur de M_0 à 80 g. Cependant, l'introduction d'une masse relativement importante de cru dans le lit provoque une baisse significative de sa température. De plus, pour ces essais, la détermination du débit molaire de CO_2 en sortie nécessite la mesure de concentration d'un traceur gazeux introduit avec un débit molaire bien défini dans le système. Ce traceur, dans notre cas, est de l'air de dilution contenant 21 % molaire d'O_2. Ainsi, la mesure du pourcentage molaire d'O_2 en sortie par l'analyseur paramagnétique permet de calculer le débit de CO_2 dégagé lors de la réaction. La procédure de calcul du débit molaire de CO_2 en sortie de réacteur, nécessaire à la détermination du taux de conversion, est détaillée en ANNEXE C. Le débit volumique de l'air de dilution est de 1,92 $Nm^3.h^{-1}$ pour les essais présentés dans cette section.

3.7.2. Présentation des résultats

Le premier essai réalisé à T = 890 °C présente une évolution du pourcentage d'oxygène extrêmement faible au cours de l'essai qui devenait comparable à la précision de l'analyseur. Pour cette raison, ces résultats ne sont pas présentés ici. Ces résultats confirment ceux obtenus en thermobalance et présentés dans le chapitre 2 qui montrent que la cinétique de conversion du $CaCO_3$ à des températures proches de l'équilibre est extrêmement lente.

La Figure 4.26 montre que lors des essais réalisés à T = 920 °C et T = 930 °C, pendant les 10 à 20 premières secondes après l'injection, la température chute brutalement pour atteindre des valeurs autour de 15 °C en dessous de la température de consigne. La durée de la période de mise en régime thermique peut dépasser 60 s. Ces résultats montrent que les premières secondes de la réaction se déroulent en régime non-isotherme. Ainsi, l'exploitation de ces données nécessite la prise en compte de l'évolution de la température du lit au cours du traitement.

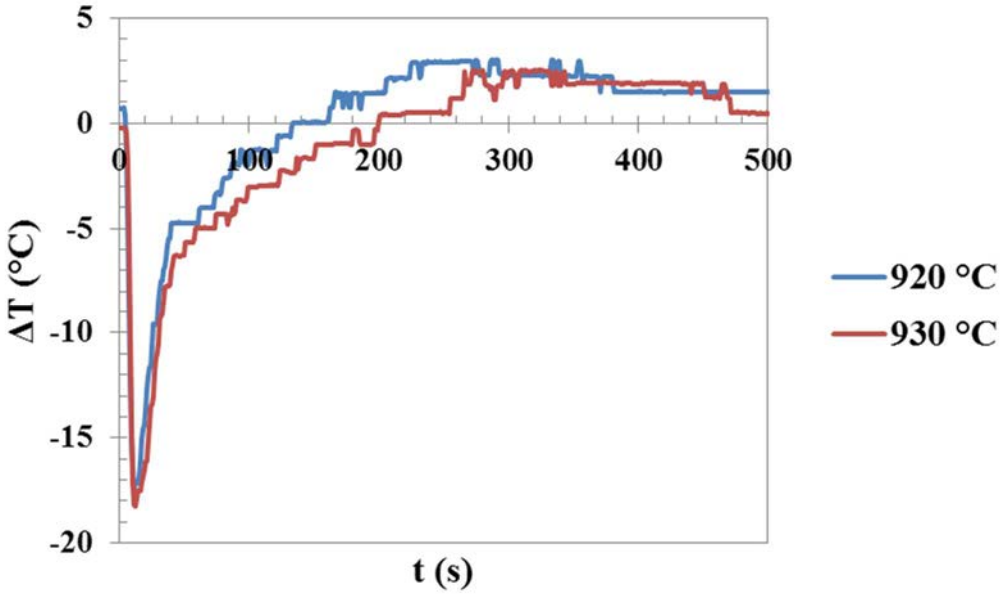


Figure 4.26 : Evolution de la différence entre la température mesurée dans le lit et la température de consigne (ΔT) en fonction du temps (M_0 = 80 g ; $U_g/U_{t,cru}$ = 2,2 ; Média = olivine ; $M_{inventaire}$ = 5 kg)

Pour remédier à ce problème, la température de consigne avant l'injection du cru a été fixée à 940 °C puis, une fois l'injection réalisée, elle a été réduite à 930 °C. Sur les Figure 4.27 et Figure 4.28 ont été représentés la dérivée temporelle du taux de conversion et le taux de conversion en fonction du temps,

respectivement. La comparaison entre les essais à T = 920 °C et T = 930 °C montrent que l'allure des courbes est identique. Elle est cependant différente de celle déjà observée pour de l'air. On remarque qu'après un retard pur de 30 s, la vitesse de réaction augmente très rapidement puis décroît d'une manière exponentielle. La vitesse maximale est fortement dépendante de la température. Une augmentation de la température de consigne de 10 °C permet d'augmenter la vitesse de réaction d'un facteur 1,7. Par ailleurs, la comparaison entre l'essai réalisé à T = 930 °C et celui obtenu par le protocole permettant de réduire la chute de la température du lit lors de l'injection (consigne avant injection à T = 940 °C et consigne après injection à T = 930 °C) montre qu'une variation de quelques degrés Celsius pendant 10 s à 20 s après l'injection du cru modifie d'une manière notable la cinétique. A partir de la valeur du taux de conversion final, déduite de la Figure 4.28 et de l'estimation du pourcentage de cru restant dans le lit y_{LF} à partir d'une figure analogue à la Figure 4.12, les taux de conversion des particules transportées pour les trois essais présentés ont été calculés. Ils sont respectivement égaux à 0 % pour T = 920 °C, 26 % pour T = 930 °C et 49 % pour le protocole T = 940 °C → 930 °C. Ces résultats montrent qu'à T = 920 °C, la conversion finale est fixée par le pourcentage des particules de cru pouvant rester dans le lit y_{LF}. Pendant leur séjour dans le lit, les particules transportées n'ont apparemment subi aucune transformation. Pour mettre en évidence ce phénomène, nous avons calculé l'évolution de la conversion du cru en fonction du temps, pour les trois essais réalisés. Ce calcul repose sur l'utilisation du modèle cinétique établit dans le chapitre 2 et de l'enregistrement de l'évolution de la température du lit au cours de chaque essai. La Figure 4.29 montre qu'à T = 920 °C, la décarbonatation ne démarre qu'au-delà de 100 s. A titre d'exemple, au bout de 160 s, le taux de conversion n'est que de 2,2 %. Ainsi, à partir de l'équation (5), on peut confirmer que pour les conditions opératoires retenues, le temps de séjour moyen dans le lit des particules transportées est au maximum d'une centaine de secondes. De plus, à partir de cette même figure, il peut être observé qu'au bout de :

- 150 s, pour une température de consigne de 930 °C, le taux de conversion des particules transportées atteint 26 %,
- 120 s, pour une température de consigne 940 °C → 930 °C, le taux de conversion des particules transportées atteint 49 %,

La comparaison entre les 2 séries d'essais correspondant à une décarbonatation lente :

- sous air à T = 700 °C et $U_g/U_{t,cru} = 2,2$,
- sous CO_2 pur à une température de consigne entre 920 °C et 930 °C et $U_g/U_{t,cru} = 2,2$.

montre que le temps de séjour des particules transportées dans le lit fluidisé est probablement autour de 100 s à 128 s. Ainsi, pour la même vitesse de gaz, une élévation de la température à des valeurs éloignées de celle d'équilibre (réaction rapide) doit conduire à des taux de conversion proches de 100 %. Ceci a été démontré par les essais concernant l'influence de la température entre 800 °C et 930 °C sous air avec $U_g/U_{t,cru} = 2,2$.

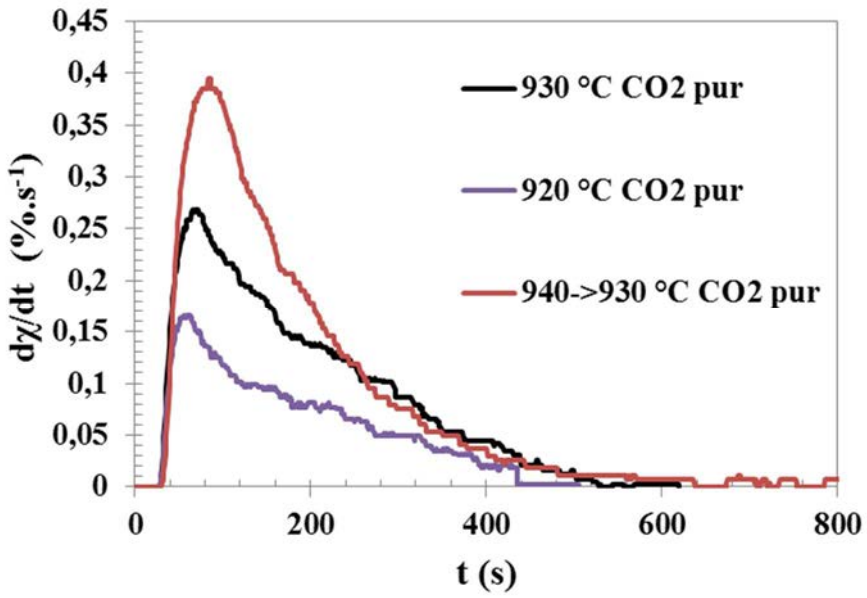


Figure 4.27 : Evolution de la vitesse de réaction en fonction du temps: l'influence de la température (M_0 = 80-150 g ; $U_g/U_{mf,media}$ = 6,9 ; $M_{inventaire}$ = 5 kg)

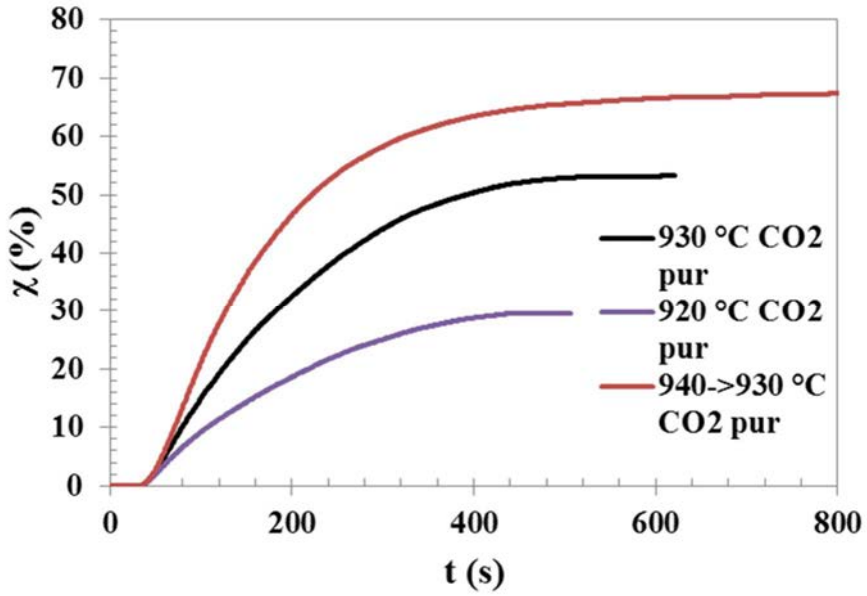


Figure 4.28 : Evolution du taux de conversion en fonction du temps: l'influence de la température (M_0 = 80-150 g ; $U_g/U_{mf,media}$ = 6,9 ; $M_{inventaire}$ = 5 kg)

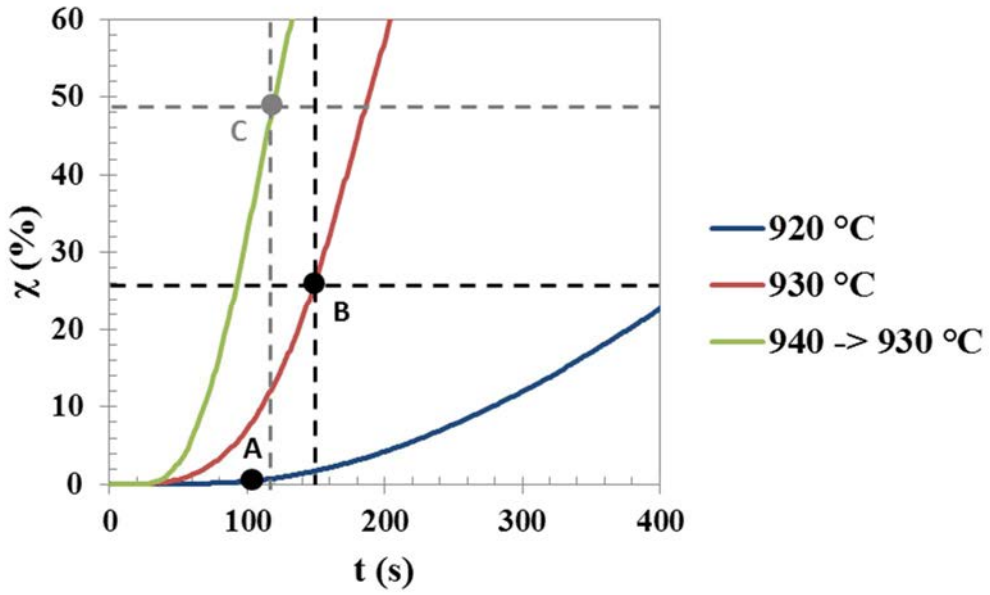


Figure 4.29 : Evolution du taux de conversion en fonction du temps calculé à partir du modèle cinétique et en tenant compte de l'évolution temporelle de le température du lit fluidisé mesurée expérimentalement (A,B et C marquent les taux de conversion des particules transportées pour chaque température de consigne)

Conclusion intermédiaire

A partir de l'ensemble des résultats présentés, on peut tirer les conclusions suivantes :

- Décarbonatation en lit fluidisé d'olivine sous air :
  - la décarbonatation devient extrêmement rapide au-delà de 800 °C. Dans ces conditions, la conversion du cru dans le réacteur est quasi-totale (conversions supérieures à 90 %),
  - le temps de séjour moyen des particules de cru transportées est de l'ordre de 128 s pour de faibles vitesses de fluidisation ($U_g/U_{t,cru} = 2,2$),
  - l'augmentation de la vitesse de gaz de fluidisation conduit à une diminution du temps de séjour moyen dans le lit des particules transportées d'une part, et du pourcentage des particules de cru pouvant rester dans le lit, d'autre part. Ceci conduit à une diminution du taux de conversion final.
- la comparaison entre les résultats obtenus avec les 2 médias, olivine et clinker broyé, a montré que la nature du média joue un rôle important sur la cinétique de décarbonatation en lit fluidisé. Pour le même rapport $U_g/U_{mf,media}$, l'augmentation de la taille du média conduit à un degré conversion final plus faible. Ceci est attribué à l'effet de ce facteur sur les échanges thermiques média-cru, sur le temps de séjour moyen et le pourcentage volumique des particules de cru transportées par le gaz,
- les résultats obtenus en atmosphère de CO_2 pur ont montré que la vitesse de réaction est fortement dépendante de la température du lit. Une augmentation de 10 °C de ce paramètre permet d'augmenter la vitesse de réaction d'un facteur 1,7. Pour une température du lit comprise entre 930 °C et 940 °C, le taux de conversion peut atteindre 65 %. A partir de ces résultats, nous avons pu estimer un temps de séjour moyen dans le lit des particules de cru transportées. Il est de l'ordre d'une centaine de secondes.

4. Calcination en lit fluidisé: alimentation du cru en continu

4.1. Protocole

De la même manière que pour les essais avec injection de cru en discontinu, la mise en température du pilote pour la série d'essais qui suit a été effectuée par les fours électriques avec un débit d'air de fluidisation assurant une température homogène dans le lit. Une fois à température, le débit et la nature du gaz sont ajustés aux conditions opératoires voulues.

En ce qui concerne l'alimentation de cru, une masse comprise entre 3 kg et 10 kg est chargée dans la trémie avant chaque essai. Le couvercle de cette dernière est ensuite fermé de manière étanche. L'alimentation de cru est assurée par la vibration du tube de convoi placé sous la trémie. Le cru est ainsi acheminé de la trémie vers la canne d'injection dont l'extrémité est située à l'intérieur du lit fluidisé. L'analyse de gaz peut alors démarrer.

L'étalonnage du système d'alimentation a été réalisé au préalable, d'une manière découplée en isolant le tube horizontal de convoi de la canne d'injection. Un débit de solide maîtrisé et proportionnel à l'intensité de vibration, celle-ci étant réglée par un potentiomètre, a été obtenu. Cependant, lorsque le système d'alimentation est couplé avec le lit fluidisé, des fluctuations parfois importantes du débit de solide ont été observées. Par ailleurs, nous avons remarqué que les oscillations induites par le lit fluidisé, dépendant du rapport $U_g/U_{mf,media}$, a un effet significatif sur le débit moyen et ses fluctuations. Ainsi, la courbe d'étalonnage n'a pas pu être utilisée lors des essais. De plus, la variation de pression à la base de la canne d'alimentation conduit le plus souvent à des cycles incluant l'arrêt de l'alimentation de solide pendant une période donnée et une décharge brutale du cru. Nous avons alors déterminé la valeur du débit moyen de cru comme le rapport de la masse de cru introduite dans le lit pendant l'essai et sa durée.

4.2. Méthodes de calcul du taux de conversion

Le taux de conversion χ a été déterminé par 2 méthodes :

- le suivi du pourcentage de CO_2 (ou de O_2) dans le gaz de sortie (méthode par analyse du gaz). Il permet de calculer un débit molaire de CO_2 dégagé par la réaction par le biais de l'équation (1). Ainsi, le taux de conversion χ est défini comme le rapport entre le nombre de moles de CO_2 produit pendant le temps t, déduit de l'intégration du débit molaire de CO_2, et la quantité molaire totale de CO_2 pouvant être produite par la décarbonatation totale du cru introduit pendant le même temps ($N_{CO_2}^{totale}$). Nous avons remarqué qu'en régime établi, la variation de N_{CO2} cumulée en fonction de la masse de cru introduite est linéaire. La valeur moyenne du taux de conversion est obtenue à partir de la pente de cette droite en considérant que le cru contient 78 % de calcite,
- la mesure de la quantité de cru non converti dans un prélèvement réalisé en sortie solide des cyclones (méthode par analyse du solide en sortie). Les prélèvements ont été effectués après une vidange des bouteilles de récupération de solide des cyclones pour ne recueillir qu'un échantillon représentatif. La durée du prélèvement est fixée à 10 min afin d'obtenir des masses représentatives. De ces échantillons, 20 g de solide est prélevé puis calciné au four à moufles à 950 °C pendant 1h pour assurer la conversion totale du $CaCO_3$ restant.

La valeur de la perte en masse obtenue permet de calculer la quantité de $CaCO_3$ non convertie. Connaissant sa quantité initiale dans l'échantillon, le taux de conversion χ_s peut être calculé par les relations (6) à (8) en tenant compte des hypothèses suivantes :

- l'échantillon prélevé au cyclone 1 est représentatif du cru calciné sortant du réacteur,
- il n'y a pas d'accumulation du cru dans le lit fluidisé, c'est-à-dire que toutes les particules de cru finissent par sortir du réacteur,
- le pourcentage massique de $CaCO_3$ dans la partie non convertie de l'échantillon prélevé au cyclone 1 est identique à celui du cru initial.

La masse de l'échantillon prélevé au cyclone 1 est désignée par $M_{cyclone}$. Une fois que cet échantillon est passé au four, la masse de ce dernier est appelée M_{four}. En partant de la définition du taux de conversion donnée par l'équation (1), c'est-à-dire que χ est le rapport entre la quantité molaire de CO_2 dégagée par la décarbonatation et la quantité de CO_2 dégagée dans le cas d'une réaction totale, on cherche pour ce protocole une expression qui traduit l'équation (6) :

$$\chi_s = \frac{\text{"moles de } CO_2 \text{ dégagées dans le lit fluidisé"}}{\text{"moles de } CO_2 \text{ dégagées pour une conversion totale"}} \quad (6)$$

Celle-ci peut s'écrire en fonction de $M_{cyclone}$ qui est connue par simple pesée de l'échantillon prélevé au cyclone et de $M_{cru,0}$ qui est la masse initiale qu'avait cet échantillon avant sa calcination dans le lit.

Pour rappel, il y 78 % en masse de $CaCO_3$ dans le cru. Ainsi, χ s'écrit comme l'équation (7) :

$$\chi_s = \frac{\frac{\left(M_{cru,0} - M_{cyclone}\right)}{\omega_{CO_2}}}{\frac{0{,}78}{\omega_{CaCO_3}} M_{cru,0}} 100 \quad (7)$$

Comme la seconde calcination au four assure une conversion totale du $CaCO_3$ de l'échantillon, $M_{cru,0}$ est simplement liée à M_{four} par l'équation (8) :

$$M_{cru,0} = \frac{M_{four}}{1 - \frac{0{,}78\ \omega_{CO_2}}{\omega_{CaCO_3}}} \quad (8)$$

Précisons que la valeur de χ_s représente le taux de conversion moyen pendant la période d'échantillonnage.

4.3. Présentation et discussion des résultats

4.3.1. Calcination du cru en lit fluidisé sous air

Les essais sous air de fluidisation ont été effectués dans le but de mieux comprendre le comportement l'influence du débit de cru, du débit d'air de fluidisation et de la température sur le comportement hydrodynamique et réactif du pilote en alimentation continue. Notons que ce pilote simule le fonctionnement de la partie basse du calcinateur du nouveau procédé.

4.3.1.1. Conditions opératoires

Tous les essais sous air ont été réalisés avec le clinker comme média fluidisé. Le Tableau 4.10 présente les conditions opératoires des essais réalisés sous air. Dans ce Tableau, sont aussi consignées les valeurs de χ déterminées par l'analyse du gaz et par l'analyse du solide. Cette dernière méthode n'a été utilisée que pour les essais n° 2, 4, 5, 8, 9, 14, 15, 16 et 17. Sur la Figure 4.30 a été comparé les valeurs des taux de conversion obtenues par les 2 méthodes. La méthode par analyse du solide présente un avantage du point de vue de l'incertitude de mesure puisque la balance utilisée (précision de 0,01 g) induit 0,3 %

d'incertitude de mesure pour des échantillons prélevés de 20 g (procédure en Annexe D). Comme les incertitudes sur ces mesures sont faibles, elles ne sont pas représentées sur la Figure 4.30. Cependant, cette méthode présente certains inconvénients comparée à la méthode par analyse du gaz. En effet, cette dernière permet de calculer le taux de conversion moyen sur la totalité de la durée de l'expérience alors que la méthode par analyse de solide ne représente que la valeur moyenne de ce paramètre sur la durée de prélèvement de solide. La Figure 4.30 montre que globalement, les écarts entre les taux de conversion obtenus sont faibles. L'écart maximal observé est de 15 % pour l'essai n° 4. Ces résultats valident la méthode par analyse du gaz.

Ainsi, pour les essais sous air, la performance du système est caractérisée essentiellement par la mesure du taux de conversion moyen calculé par la méthode par analyse du gaz.

L'observation des valeurs mesurées de la perte de charge du lit au début de l'essai ΔP_i (5 min après le début de l'alimentation de cru) et celles enregistrées en fin d'essai ΔP_f montre que cette grandeur est quasi-constante. Ces résultats nous permettent de conclure que pour les conditions opératoires retenues lors des essais sous air, l'accumulation du cru dans le lit fluidisé est négligeable.

N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
U_g (m.s^{-1})	0,44	0,44	0,58	0,58	0,58	0,73	0,73	0,73	0,73	0,79	0,74	0,71	0,70	0,35	0,44	0,72	0,73
$U_g/U_{mf,media}$	5,3	5,3	7,1	7,1	7,1	8,8	8,8	8,8	8,8	8,8	8,8	8,8	8,8	4,2	5,3	9,0	8,8
$U_g/U_{t,cru}$	5,1	5,1	6,7	6,7	6,7	8,4	8,4	8,4	8,4	8,4	8,4	8,4	8,4	4,0	5,1	8,3	8,4
T (°C)	850	850	850	850	850	850	850	850	850	700	800	900	930	850	850	930	850
$\dot{M}_{cru}$ (kg.h^{-1})	1,65	2,38	1,26	2,06	1,04	1,07	1,43	2,12	1,46	1,93	0,75	1,36	0,63	1,46	1,33	1,17	2,32
$M_{cru\ introduite}$ (g)	4000	7000	3000	7000	4000	3000	2700	8500	3000	3000	2500	6000	2500	5500	3300	10000	6000
ΔP_i (mbars)	39	44	34	37	35	31	32	33	33	30	32	45	43	41	45	43	41
ΔP_f (mbars)	40	44	34	37	36	33	33	35	33	30	33	46	44	44	46	43	43
$M_{inventaire}$ (kg)	7	7	5	5	5	5	5	5	5	5	5	7	7	7	7	7	7
χ_g (%)	86	78	79,5	74,5	74	78	73,5	70,5	73,5	22,5	77,0	85,5	89,5	81	68	57,5	59
χ_s (%)	-	71,5	-	59,5	70	-	-	61	67,5	-	-	-	-	80,5	71,5	51	47,5

Tableau 4.10 : Conditions opératoires des essais de calcination sous air en lit fluidisé de clinker

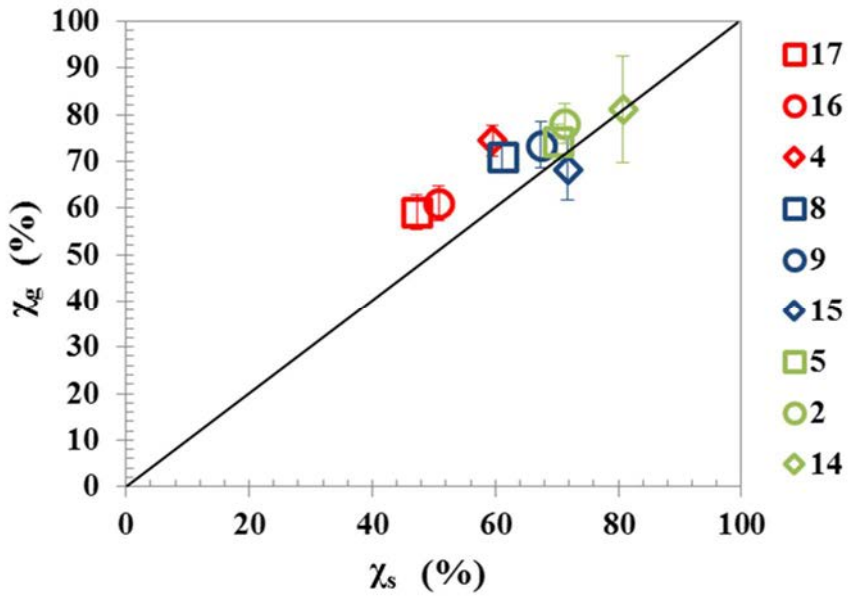


Figure 4.30 : Comparaison entre le taux de conversion obtenu par analyse du gaz et le taux de conversion obtenu par analyse du solide

4.3.1.2. Présentation d'un essai de référence

Dans ce paragraphe, sont présentés les résultats d'un essai type effectué à 850 °C et pour une vitesse de d'air équivalente à 8,3 fois la vitesse terminale de chute libre du cru calculée à cette température (essai n° 9). La vitesse du gaz retenue est semblable à celle pouvant être utilisée dans le procédé réel. Les Figure 4.31, Figure 4.32 et Figure 4.33 représentent respectivement les évolutions de la quantité de matière cumulée de CO_2 détectée dans le gaz sortant du réacteur, la perte de charge du lit fluidisé ainsi que la température du lit et le pourcentage de CO_2 mesuré en sortie en fonction de la masse de cru introduite dans le lit.

L'ensemble des résultats montre que :

- le nombre de mole de CO_2 produites varie linéairement en fonction de la masse de cru (Figure 4.31). A partir de la pente de cette courbe et en considérant que le cru est constitué de 78 % de $CaCO_3$, la valeur de χ a été calculée et est égale à χ_g = 73,5 % (± 7 %). Au cours de cet essai, nous avons mesuré la valeur de χ_s (obtenue par la calcination du solide récupéré dans le 1er cyclone) et le taux de conversion des fines particules par la calcination des fines poussières récupérées dans le filtre à manche. Les résultats ainsi obtenus sont respectivement égaux à χ_s = 67,5 % et χ_{fines} = 64 %. Ces résultats montrent des valeurs quasi-identiques en tenant compte de l'incertitude de mesure de χ_g. De plus, comme cela a été expliqué dans le paragraphe précédent, χ_s représente la conversion sur une faible durée d'essai,
- la perte de charge fluctue entre 28 mbars et 36 mbars autour d'une valeur moyenne constante égale à ΔP = 33 mbars (Figure 4.32). Les fluctuations sont caractéristiques de l'état fluidisé de la suspension gaz-solide soumise à une vitesse de gaz U_g supérieure à 2,5 fois la vitesse minimale de fluidisation du média. La constance de ΔP lors de cet essai durant lequel 3 kg de cru ont été introduits dans le lit traduit le fait qu'il n'y a pas d'accumulation de solide dans le réacteur. En se basant sur les explications formulées dans le paragraphe 2.2.2, on peut conclure que dans les conditions opératoires retenues, la totalité des grosses particules présentes dans le cru ($d_p > d_{4/3}$), après un séjour dans le lit, peuvent être élutriées dans le courant gazeux,

- la température moyenne du lit fluctue entre 835 °C et 853 °C mais garde une valeur moyenne constante de 850 °C. Le maintien de la valeur moyenne confirme que les fours ont une puissance suffisante pour palier à l'endothermicité de la décarbonatation. Les fluctuations sont plus intenses dans le sens des basses températures, ce qui signifie que l'alimentation de cru dans le lit n'est pas régulière et se fait par « paquets ». Lorsqu'un paquet tombe dans le lit, sa décarbonatation génère localement un puit brutale d'énergie thermique qui ne peut pas se dissiper instantanément dans l'ensemble du lit. Ceci peut conduire à des chutes de températures pouvant atteindre localement une vingtaine de degrés Celsius. Par ailleurs, la Figure 4.33 confirme ces constatations où on observe que des chutes ponctuelles de températures sont accompagnées par des augmentations ponctuelles du pourcentage de CO_2 en sortie.

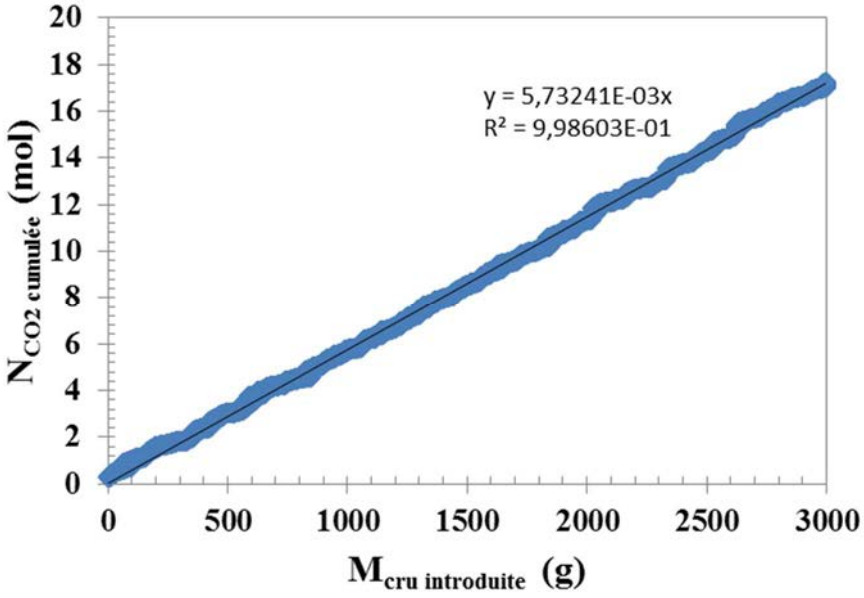


Figure 4.31 : Nombre de moles cumulées de CO_2 produit en fonction de la masse du cru introduit dans le lit (essai n° 9)

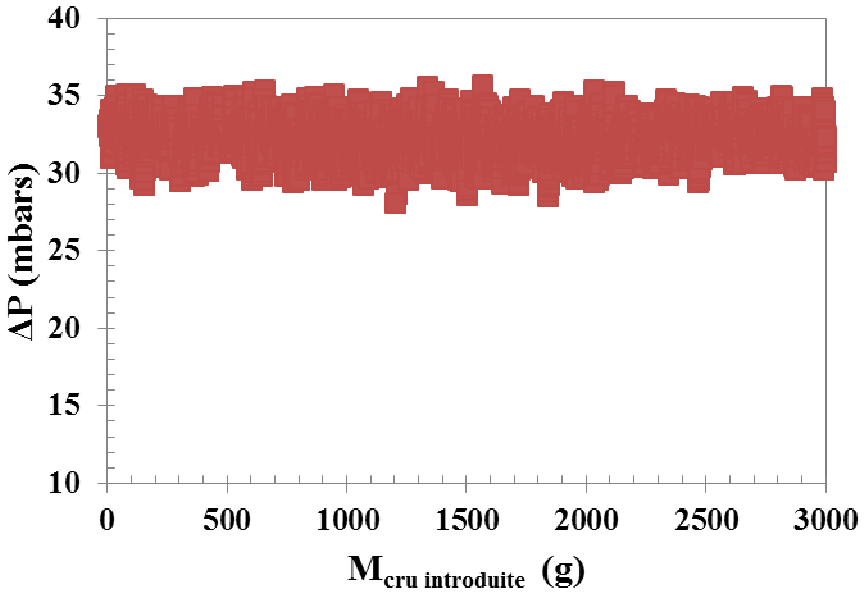


Figure 4.32 : Perte de charge du lit fluidisé en fonction de la masse de cru introduit dans le lit (essai n° 9)

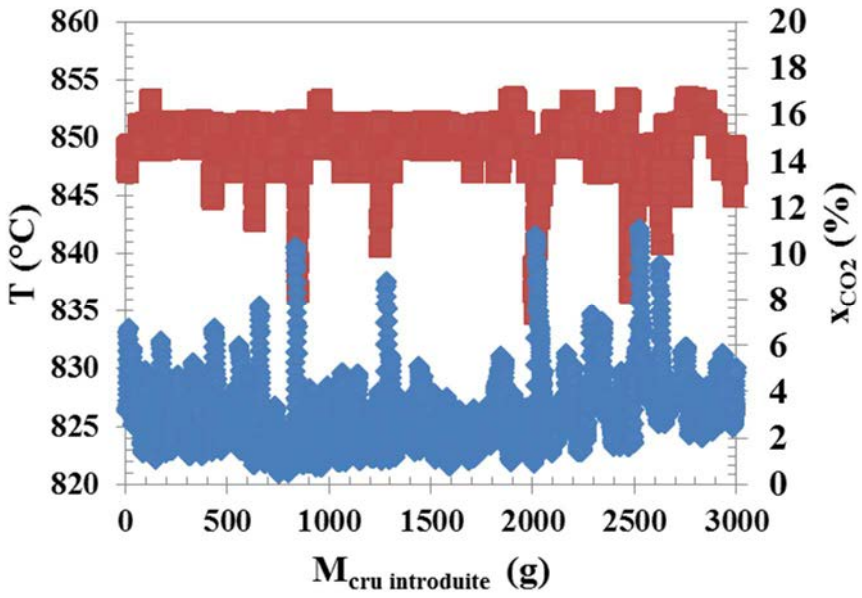


Figure 4.33 : Evolution de la température mesurée dans le lit et du pourcentage de CO_2 dans le gaz en sortie de réacteur en fonction de la masse de cru introduit (essai n° 9)

4.3.1.3. Caractérisation du cru calciné sortant de l'unité (sortie solide du cyclone 1 et filtre à manche)

Au cours de cet essai, les échantillons solides prélevés du cyclone et du filtre ont été analysés par:

- granulométrie laser (Mastersizer 2000 de Malvern Instruments avec un module Scirocco pour analyse en voie sèche) pour connaître la distribution de taille de chaque prélèvement,
- photographie au microscope électronique à balayage (MEB, TM3000 Hitachi) pour étudier l'état de surface des particules.

Les résultats des analyses granulométriques, considérant des indices optiques qui sont ceux du CaO, sont reportés sur la Figure 4.34 qui présente également le pourcentage volumique du cru de cimenterie. Par ailleurs, les tailles caractéristiques des particules analysées sont consignées dans le Tableau 4.11. La figure montre que :

- le prélèvement au filtre à manche révèle une distribution de taille comprise entre 1 µm et 8 µm avec un diamètre médian de 3,5 µm. Cependant, on observe de très faibles fractions granulométriques de particules de 15 µm. Autrement dit, la quasi-totalité des particules de tailles supérieures à 20 µm sont retenues par le cyclone. Ces résultats ont été confirmés par observation au MEB Figure 4.35. Elle montre que les particules prélevées au filtre sont constituées essentiellement de très fines particules individuelles, agglomérées entre elles, ou encore agglomérées sur la surface de plus grosses particules. Par ailleurs, l'observation de certaines particules montre que leur surface est recouverte de nodules caractéristiques de la présence de CaO formée par décarbonatation,
- la distribution de taille des particules récupérée par le cyclone 1 est comprise entre 3,5 µm et 124 µm avec un diamètre médian de 23 µm. La présence de particules de taille largement inférieures au diamètre de coupure du cyclone peut être expliquée par les phénomènes d'agglomération des fines particules d'une part, et l'agglomération des fines sur les grosses particules présentes dans le mélange. Ces constatations ont été confirmées par observation au MEB (Figure 4.36). La présence des nodules à la surface des particules confirme une

décarbonatation partielle de la calcite. Par ailleurs, la comparaison de la distribution de taille obtenue avec celle du cru initial montre une diminution sensible du coefficient de variation de la distribution, défini comme $c_v = \frac{d_{90}-d_{10}}{d_{50}}$. Il passe de 5 à 11. Autrement dit, l'élimination des fines particules présentes dans le mélange par le cyclone conduit à un resserrement notable de la distribution de taille.

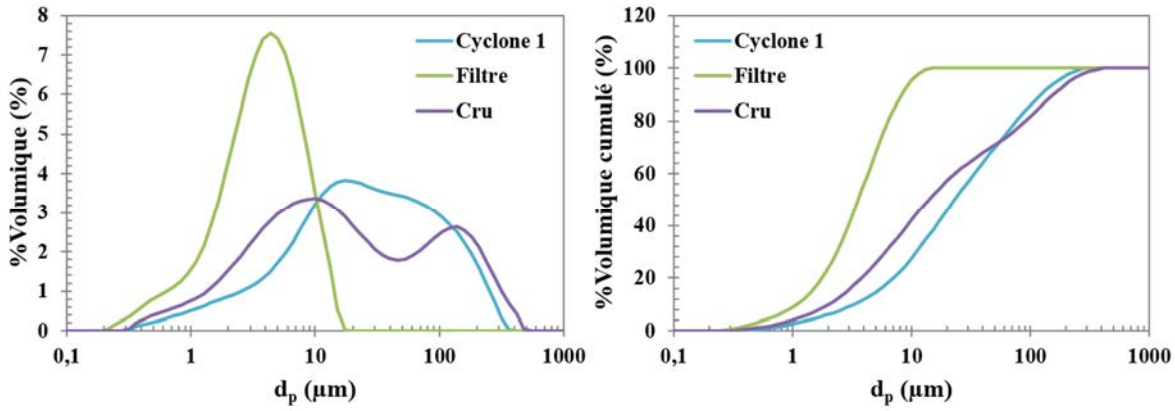


Figure 4.34 : Distribution de taille des particules : polygone de fréquence (gauche) et distribution cumulée (droite)

Diamètres caractéristiques (µm)	d_{10}	d_{50}	d_{90}	$d_{3/2}$	$d_{4/3}$
Cru	2,0	14	156	5	50
Cyclone 1	3,3	23	123,6	7,4	45,6
Filtre à manche	1,1	3,5	8,1	2,2	4,1

Tableau 4.11 : Diamètres caractéristiques des solides (cru, sortie cyclone et filtre à manche)

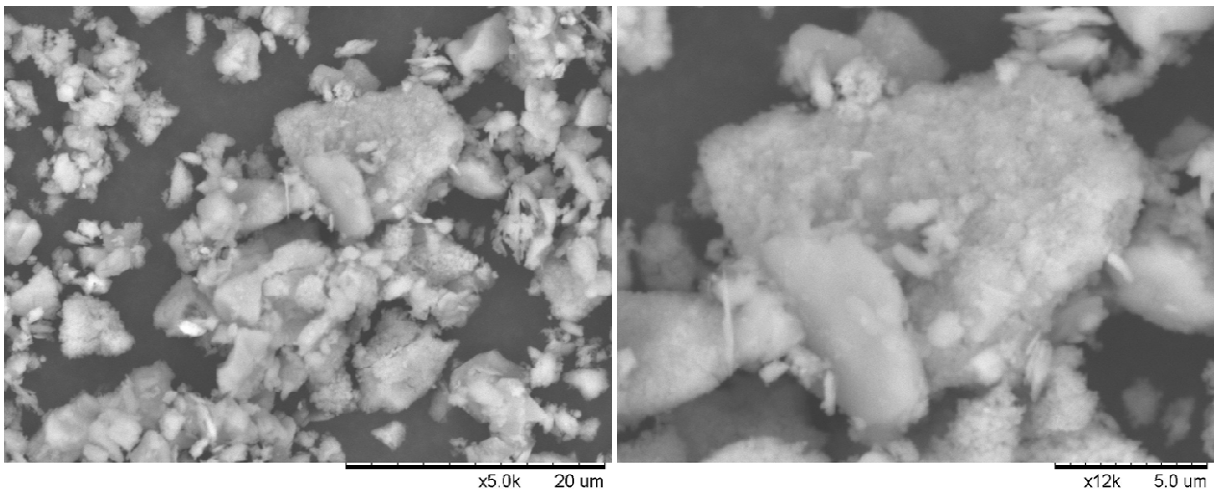


Figure 4.35 : Photographies au MEB du solide récupéré au filtre à manche pour 2 grossissements, x5k et x12k

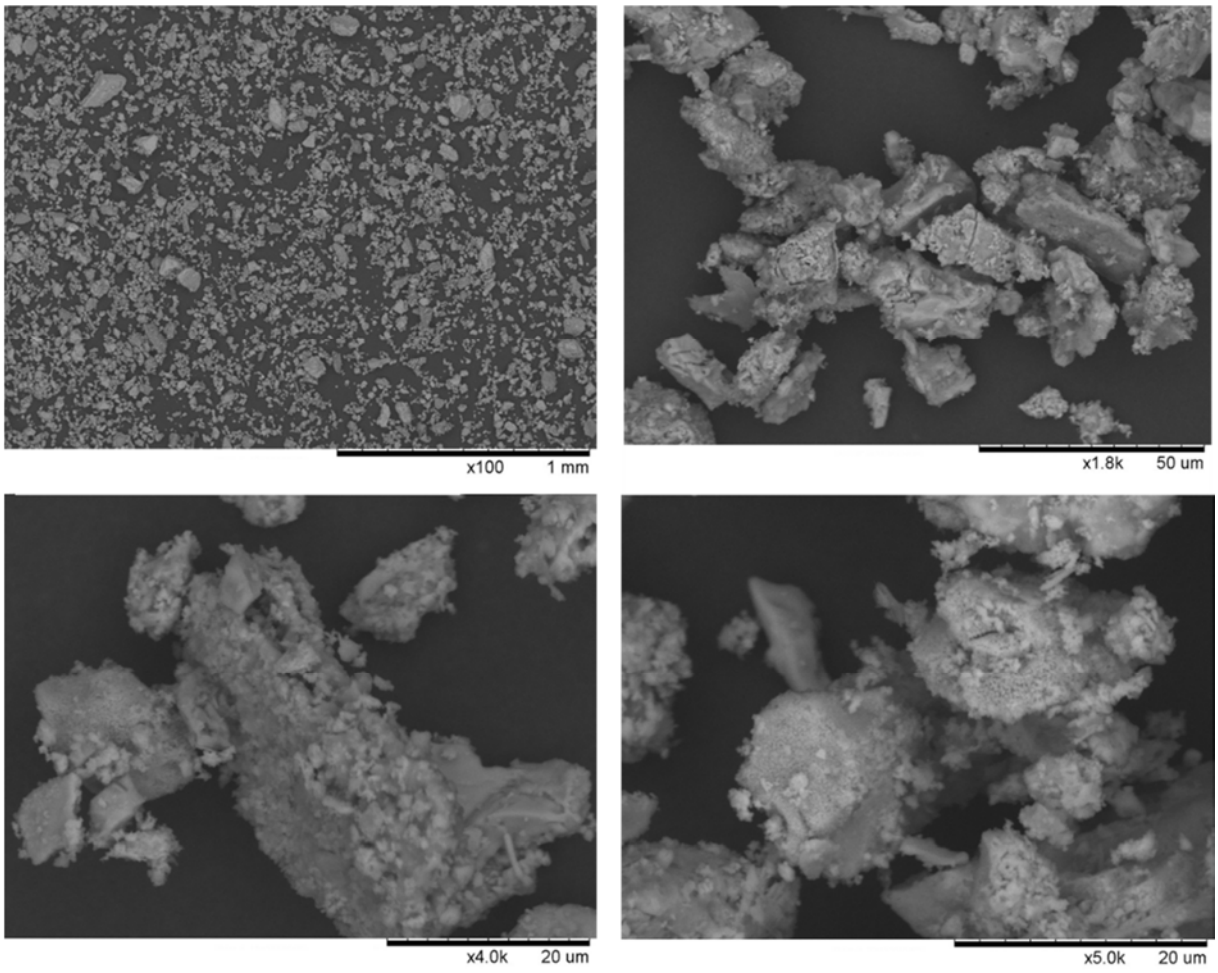


Figure 4.36 : Photographies au MEB du solide récupéré au cyclone 1 pour 4 grossissements, x100, x1,8k, x4k et x5k

4.3.2. Influence des conditions opératoires sur le taux de conversion

4.3.2.1. Effet du débit d'alimentation de cru

L'influence du débit de cru entre 1 $kg.h^{-1}$ et 2,5 $kg.h^{-1}$ a été examiné par la comparaison des résultats des essais 1 et 2 ($U_g/U_{mf,media}$ = 5,3) – les essais 3, 4 et 5 ($U_g/U_{mf,media}$ = 7,1) – et les essais 7, 8 et 9 ($U_g/U_{mf,media}$ = 8,8) du Tableau 4.10. Notons que la modification du débit de cru va engendrer une modification du débit gazeux total qui traverse le réacteur, autrement dit le rapport $U_g/U_{mf,media}$. Dans le but de mieux comprendre l'impact de cette modification, nous avons calculé la vitesse maximale de gaz pouvant être atteinte dans nos conditions opératoires, en considérant une décarbonatation totale du cru. Les résultats obtenus ont montré que l'augmentation du rapport $U_g/U_{mf,media}$ n'excède jamais 5 %. Ainsi, dans la suite nous avons négligé la modification de ce rapport.

La Figure 4.37 montre que :

- le débit de cru sur l'intervalle testé n'a qu'une faible influence sur le taux de conversion pour les rapports $U_g/U_{mf,media}$ = 7,1 et 8,8. Pour un débit de cru qui passe de 1,04 $kg.h^{-1}$ à 2,38 $kg.h^{-1}$, il est constant dans le premier cas ($U_g/U_{mf,media}$ = 7,1) alors qu'il diminue légèrement de 78 % à 71 % dans le deuxième cas ($U_g/U_{mf,media}$ = 8,8),
- le débit de cru pour $U_g/U_{mf,media}$ = 5,7 semble avoir un effet plus prononcé que pour les 2 autres vitesses de fluidisation étudiées. Pour une variation du débit de cru passant de 1,65 $kg.h^{-1}$ à

2,38 $kg.h^{-1}$, le taux de conversion passe de 86 % à 78 %. Ceci peut s'expliquer par son influence sur la pression partielle de CO_2 dans le lit qui affecte la cinétique de décarbonatation d'une part, et la qualité du mélange entre le média et le cru d'autre part. En effet, à faible vitesse de fluidisation, l'augmentation du débit de cru conduit à une augmentation de la pression partielle de CO_2 et une baisse de la qualité du mélange.

La Figure 4.37 intègre la gamme de taux de conversion obtenus pour les essais discontinues effectués avec un lit de clinker, à T = 850 °C et pour un rapport $U_g/U_{mf,media}$ allant de 3,8 à 8,5 (zone grise sur la figure). Cette zone est étendue par l'ajout des incertitudes sur les valeurs limites de χ_f (c'est-à-dire les bornes de la zone grise) par les traits pointillés gris. Les valeurs de χ obtenus en continu sont globalement plus élevées que les valeurs tirées des essais en discontinu. Cependant, l'écart observé est comparable à l'incertitude des mesures expérimentales en discontinu.

Il est probable que ces valeurs plus élevées soient dues au fait qu'en alimentation continue, la température moyenne du lit fluidisé est stable autour de sa valeur de consigne alors qu'en discontinu, une chute initiale de la température au moment de l'injection est observée. La présence de cette période non-isotherme peut expliquer les écarts observés.

En discontinu, l'échange thermique inter-particulaire, dépendant de la surface de contact entre les particules de cru et celles de média, a été désigné comme phénomène cinétiquement limitant. En alimentation continue, le cru tout juste arrivé dans le lit est chauffé non seulement par contact avec le clinker, comme en discontinu, mais également par contact avec les autres particules de cru déjà présentes dans le lit. Ces dernières sont à la même température que le lit et génèrent une surface de contact beaucoup plus élevée qu'avec les grosses particules de clinker. De plus, les particules de cru agissent sur l'intensité du mélange, et donc sur le transfert thermique, à une vitesse de gaz donnée en agissant comme des « roulements à billes » vis-à-vis des grosses particules de clinker.

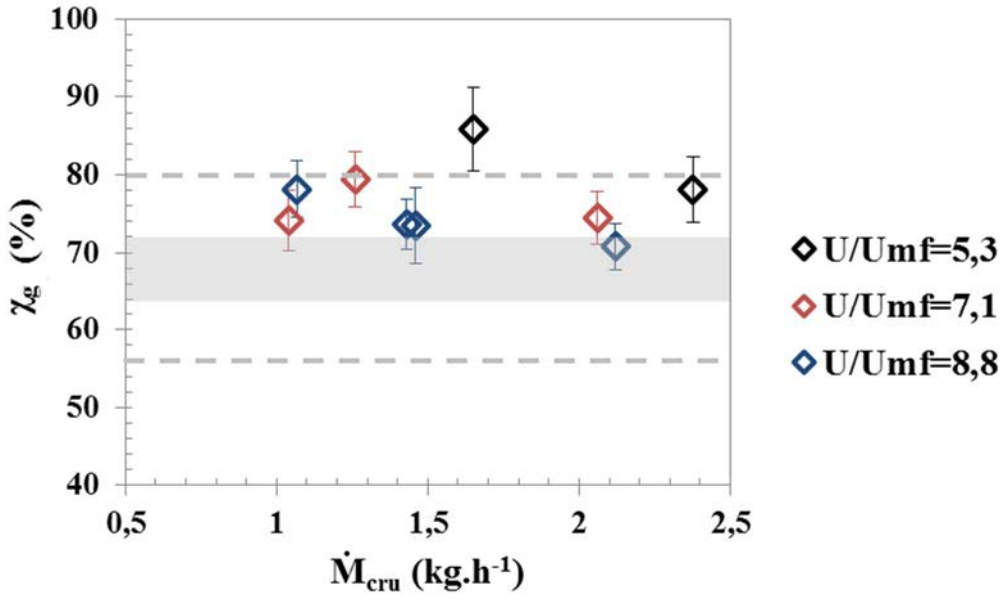


Figure 4.37 : Evolution des taux de conversion du débit moyen d'alimentation de cru (la zone grise et les pointillés représentent respectivement les taux de conversion finaux et leurs incertitudes obtenus en discontinu)

4.3.2.2. Effet du débit d'air de fluidisation

L'impact de débit d'air de fluidisation a été examiné pour des rapports $U_g/U_{mf,media}$=5,3, 7,1 et 8,8 (comparaison entre les essais n°1, 3 et 9 du Tableau 4.10). Notons que pour ces essais, le débit d'alimentation en solide n'a pas pu être gardé constant, il varie de 1,26 $kg.h^{-1}$ à 1,65 $kg.h^{-1}$. Cependant, comme nous l'avons expliqué dans le paragraphe précédent, dans cette plage de variation de débits, son effet est négligeable. La Figure 4.38 montre que le taux de conversion diminue avec l'augmentation du rapport $U_g/U_{mf,media}$. Il passe de 86 % à 73,5 % lorsque ce paramètre augmente de 5,3 à 8,8. Ces résultats confirment la tendance observée des essais en discontinue mais avec une plus grande sensibilité vis-à-vis de ce facteur. En effet, une variation du rapport $U_g/U_{mf,media}$ de 3,5 à 8,5 fait varier χ_f de 64 % à 72 % en discontinue. Cette variation est plus faible que celle observée sur la Figure 4.38.

La diminution du taux de conversion avec l'augmentation de la vitesse est liée à son effet sur le temps de séjour moyen et sur le pourcentage des particules de cru transportées dans le courant gazeux et ce quel que soit le mode d'alimentation de cru. Pour une vitesse de gaz donnée, l'élévation du taux de conversion observé en continue s'explique par l'amélioration globale du transfert thermique entre le média et le cru en alimentation continue. De plus, il ne faut pas oublier l'existence d'une période non-isotherme lors de l'injection du cru. La forte sensibilité du taux de conversion en continue vis-à-vis de la vitesse du gaz est probablement liée à l'effet de ce paramètre sur la rétention des particules de cru dont la vitesse terminale de chute libre est supérieure à celle du gaz. Cette grandeur diminue avec la vitesse du gaz de fluidisation.

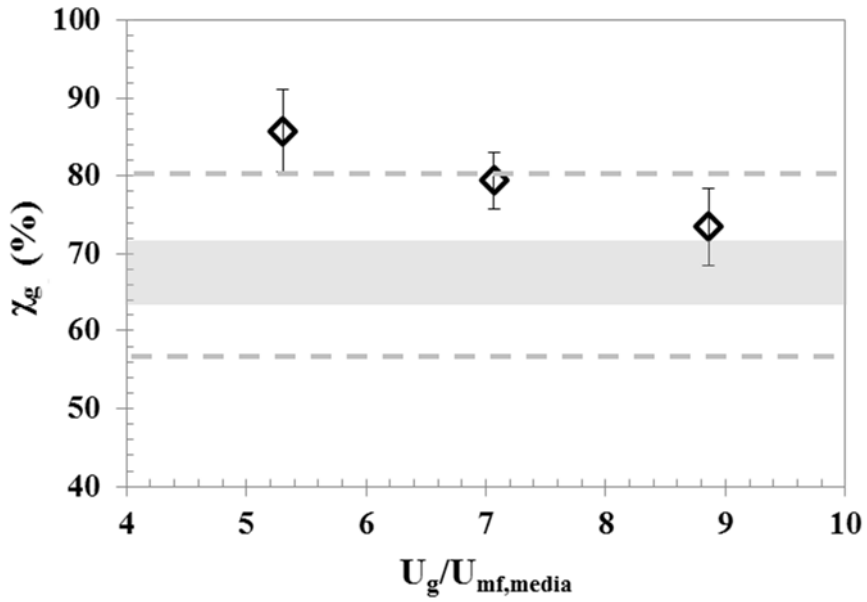


Figure 4.38 : Evolution des taux de conversion en fonction du rapport $U_g/U_{mf,media}$ (la zone grise et les pointillés représentent respectivement les taux de conversion finaux et leurs incertitudes obtenus en discontinu)

4.3.2.3. Effet de la température

Il s'agit ici de la comparaison entre les essais n°9, 10, 11, 12 et 13 du Tableau 4.10. La Figure 4.39 montre que le taux de conversion augmente de 22,5 % à 90 % lorsque la température moyenne du lit augmente de 700 °C et 930 °C. Sur la même figure, ces résultats sont comparés avec ceux obtenus en discontinue entre 800 °C et 930 °C. Par ailleurs, nous avons ajouté les résultats obtenus en discontinue à 850 °C et utilisant l'olivine comme média. On remarque que :

- le taux de conversion χ augmente avec la température et sa valeur est bien plus élevée pour les essais en continue,
- le taux de conversion final obtenu avec l'olivine comme média est très proche des résultats en continue.

Ces résultats confirment de nouveau l'amélioration du transfert thermique inter-particulaire par la présence accrue de fines particules dans le lit fluidisé dans le cas d'une alimentation continue de cru.

Le taux de conversion à 700 °C est faible. Il est comparable au pourcentage des particules de cru dont la vitesse terminale de chute libre est supérieure à celle du gaz (y_{LF} = 20 %). D'après l'équation (5), le taux de conversion moyen des particules transportées est alors de 3,3 %. Ces résultats couplés avec les observations faites sur l'évolution de la perte de charge du lit au cours de l'expérience permettent de conclure que les grosses particules présentes dans le cru restent dans le lit pendant des temps relativement longs avant d'être élutriées. D'une manière générale, ce temps de séjour est supérieur à celui nécessaire pour les convertir totalement. Il peut être estimé par l'équation (9) :

$$\tau_{min} = \frac{y_{\mathrm{LF}}}{\frac{d\chi}{dt}|_{50\%}} \qquad (9)$$

La valeur ainsi obtenues est τ_{min}=64 s.

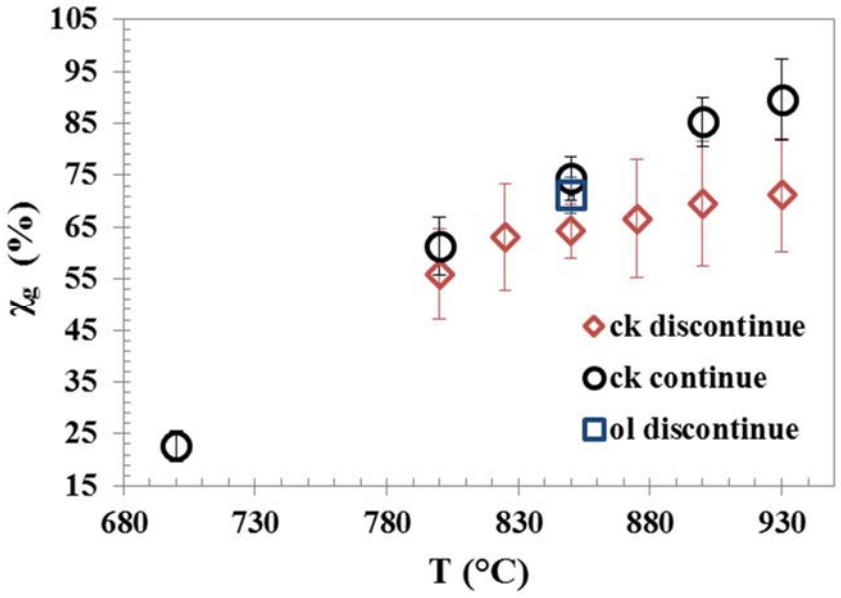


Figure 4.39 : Evolution des taux de conversion en fonction du la température

4.4. Calcination du cru sous CO_2 pur

L'objectif des essais de calcination sous CO_2 pur est de mieux comprendre l'effet des conditions opératoires sur les phénomènes hydrodynamiques et réactifs qui se produisent dans un calcinateur à lit fluidisé d'une manière générale, et plus particulièrement dans la partie basse du nouveau calcinateur. Comme nous l'avons démontré dans la section précédente, dans les conditions opératoires retenues, le débit d'alimentation du cru semble avoir un faible effet sur le taux de conversion. Ainsi, dans cette section, ont été examinés essentiellement l'influence de la vitesse du gaz de fluidisation et celle de la température.

4.4.1. Présentation et discussion des résultats

L'ensemble des conditions opératoires des essais de calcination sous CO_2 pur est présenté dans le Tableau 4.12. Les débits de fluidisation étudiés varient entre 1,62 $Nm^3.h^{-1}$ et 7,00 $Nm^3.h^{-1}$ ce qui correspond à des rapports $U_g/U_{t,cru}$ allant de 2,2 à 9,1. Les températures moyennes mesurées dans le lit sont comprises entre 929 °C et 942 °C et les débits de solides moyens sont compris entre 0,85 $kg.h^{-1}$ et 2,94 $kg.h^{-1}$. Par ailleurs, dans le Tableau 4.12 sont aussi inclus pour chaque essai:

- la masse de cru introduite dans le lit fluidisé,
- la perte de charge du lit fluidisé au début et à la fin de l'essai,
- les taux de conversion obtenus par analyse de la phase gazeuse sortant du réacteur χ_g et par analyse d'échantillons de cru prélevés au premier cyclone χ_s,
- le temps de séjour moyen, le taux de conversion et le pourcentage des particules de cru transportées. La détermination de ces grandeurs passe par l'utilisation des équations (4) et (5) et suit la même méthode que celle présentée en détails dans le paragraphe 3.3. En effet on considère que les particules de cru dont la vitesse terminale de chute libre est inférieure à la vitesse de gaz de fluidisation séjournent dans le lit pour une durée moyenne (τ_{LF}) avant d'être transportées. Cette durée est estimée en fixant une vitesse caractéristique de réaction ($d\chi/dt|_{\chi = 50\%}$) calculée par le modèle cinétique présenté dans le chapitre 2. On détermine le pourcentage volumique de ces particules (y_{trans}) et leur conversion (χ_{trans}) grâce à une courbe similaire à celle de la Figure 4.12.

4.4.1.1. Remarque sur le taux de conversion

Comme nous l'avons expliqué lors des essais réalisés en atmosphère de CO_2 pur en discontinu, la détermination du débit de CO_2 produit par la réaction a nécessité une dilution du gaz sortant du réacteur dans un débit bien connu d'air. Cette méthode impose que les débits de CO_2 de fluidisation et d'air de dilution soient constants et bien définis au cours d'un essai. Bien que l'utilisation d'un débitmètre massique assure des débits plutôt bien maîtrisés, une erreur de 2 % sur ce débit induit une variation de 20 % sur χ_g. En ce qui concerne le taux de conversion χ_s, il est représentatif de l'avancement de la réaction sur une courte période de l'essai (environ 10 min). La Figure 4.40 compare les taux de conversion obtenus par ces 2 méthodes et pour les différents essais réalisés. Précisons que sur la valeur de χ_g, une incertitude de 20 % a été considérée. L'écart maximal observé de 15,5 % est inférieur à l'incertitude considérée pour χ_g.

N°	1	2	3	4	5	6
U_g (m.s^{-1})	0,18	0,44	0,70	0,72	0,70	0,70
$U_g/U_{mf,media}$	6,2	15,0	23,9	25,1	23,9	23,9
$U_g/U_{t,cru}$	2,2	5,4	8,7	9,1	8,7	8,7
$Q_{v,N\ dilution}$ (Nm^3.h^{-1})	1,63	3,86	6,42	7,20	6,42	6,42
T (°C)	929	929	930	929	933	942
$\dot{M}_{cru}$ (kg.h^{-1})	0,85	2,45	1,75	1,30	2,94	2,60
$M_{cru\ introduite}$ (g)	1600	2230	1660	1600	3090	1570
ΔP_i (mbars)	37,7	40,3	40,9	38,6	39,7	41,1
ΔP_f (mbars)	40,0	41,5	39,9	39,8	41,3	40,8
$M_{inventaire}$ (kg)	5	5	5	5	5	5
χ_g (%)	61,5	54,5	49,5	33	56	74,5
χ_s (%)	77	64,5	49,5	43,5	54	66,5
y_{trans} (%)	68	76	81	82	81	81
χ_{trans} (%)	66	53	37,5	31	43,5	58,5
τ_{LF} (s)	109	88	53	52	39	17

Tableau 4.12 : Conditions opératoires des essais de calcination sous CO_2 pur en alimentation continue de cru

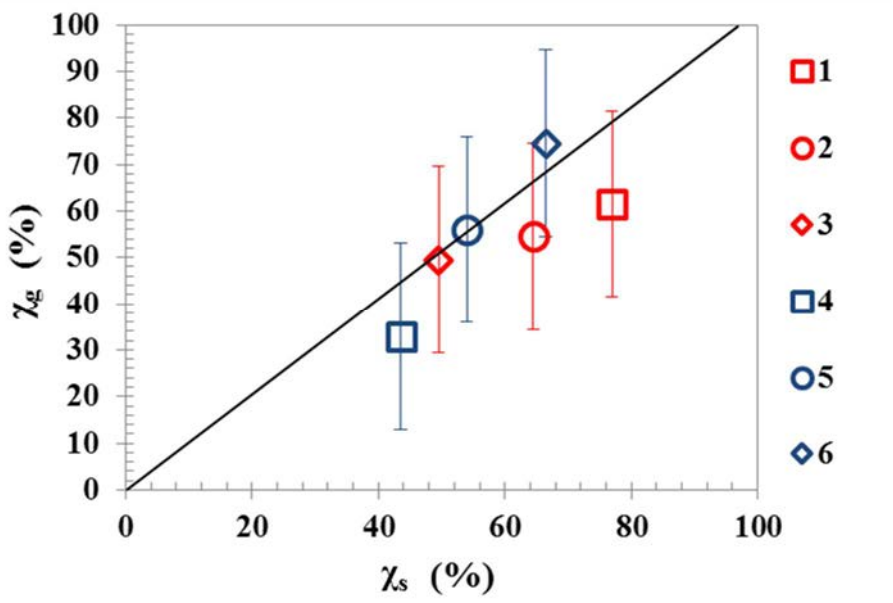


Figure 4.40 : Comparaison entre le taux de conversion obtenu par analyse du gaz et celui obtenu par analyse du solide pour les essais réalisés sous CO_2 pur

– la perte de charge moyenne induite par le lit fluidisé varie de 2 mbars entre les essais, indépendamment des conditions opératoires, ce qui équivaut à environ 225 g de cru. Les valeurs mesurées de perte de charge correspondent à 4,2 kg à 4,5 kg de solide, c'est-à-dire des valeurs inférieures à 5 kg. Ceci s'explique par le fait que la prise de pression n'est pas exactement au niveau du distributeur ainsi, une tranche du lit , entre le distributeur et la prise de pression, n'est pas prise en compte dans le mesure. De plus, le cru s'accumule dans le lit pour la plus faible valeur de vitesse de fluidisation mais pas pour les valeurs plus élevées.

4.4.1.2. Effet de la vitesse du gaz (CO_2) de fluidisation

La variation de la vitesse de fluidisation agit sur la perte de charge induite par le lit fluidisé, sur la distribution de taille des particules de cru calcinées récupérées au cyclone 1 et sur les taux de conversion moyens obtenus par analyse du gaz et du solide.

La perte de charge

Les résultats présentés dans Tableau 4.12 concernant la perte de charge moyenne du lit mesurée au début (ΔP_i) et en fin (ΔP_f) de chaque essai montrent que pour des rapports $U_g/U_{t,cru} > 5,4$, la perte de charge du lit reste constante. Les écarts observés entre ΔP_i et ΔP_f restent faibles et entrent dans la gamme d'incertitude des capteurs de pression différentielle utilisés et qui vaut environ 1 mbar. Cependant, pour le rapport $U_g/U_{t,cru} = 2,2$ (essai n° 1), on remarque une variation quasi-linéaire de ΔP (Figure 4.41). Ce phénomène est lié à une accumulation partielle des grosses particules du cru dans le lit. En considérant que les particules de cru, dont la vitesse terminale de chute libre est supérieure à celle du gaz, peuvent rester dans le lit, on a calculé la masse accumulée de cru calciné pendant la durée de l'essai. A partir de cette valeur est estimée la variation de la perte de charge du lit :

$$\left(\Delta P_f - \Delta P_i\right)_{th} = M_{cru\ introduite}\left(1 - \frac{y_{\text{trans}}}{100}\right)\left(1 - 0,78\frac{\omega_{CO_2}}{\omega_{CaCO_3}}\right)\frac{g}{A_t} \qquad (10)$$

Où g et Ac représentent respectivement l'accélération de la pesanteur et la section du réacteur. La valeur obtenus par l'équation (10) est d'environ 3 mbars qui est comparable à la mesure expérimentale de (ΔP_f - ΔP_i) = 2,3.

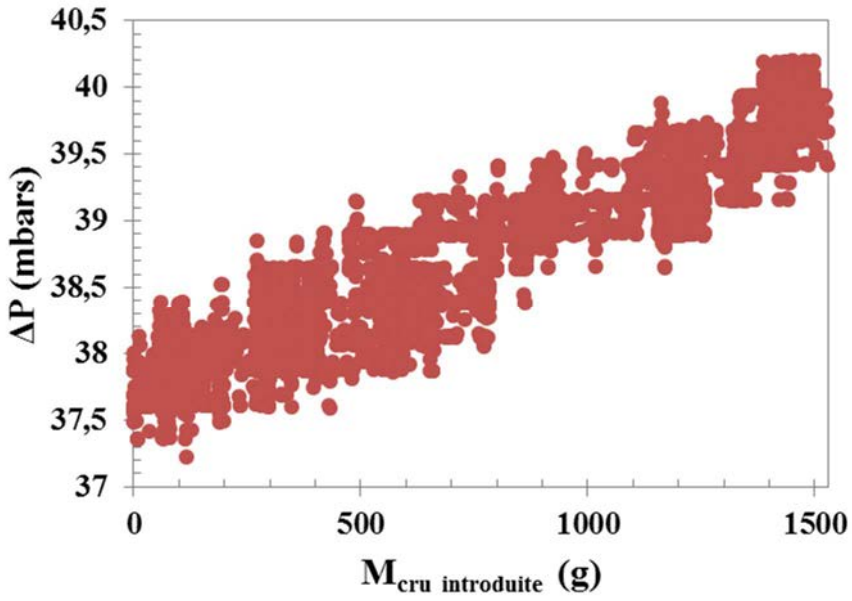


Figure 4.41 : Evolution de la perte de charge du lit fluidisé en fonction de la masse de cru introduite (essai n° 1)

La distribution de taille et l'état de surface des particules de cru

Les Figure 4.42 et Figure 4.43 représentent l'influence du rapport $U_g/U_{t,cru}$ sur l'évolution de la distribution de taille, cumulée et non, ainsi que les diamètres caractéristiques de la distribution (d_{10}, d_{50} et d_{90}) d'échantillons de cru issus des essais sous CO_2 pur (n° 1, 2 et 3 du Tableau 4.12). Par ailleurs, sur la Figure 4.43, sont représentés à titre indicatif, par des lignes discontinues, les diamètres caractéristiques du cru initial. Les résultats montrent que :

- l'augmentation de la vitesse de fluidisation se traduit par un élargissement de la distribution de taille. Le coefficient de variation c_v passe de 2,2 à 6,6 lorsque $U_g/U_{t,cru}$ varie de 2,2 et 5,4. Cela signifie que l'augmentation de la vitesse de fluidisation conduit à une augmentation du pourcentage des particules pouvant être transportées par le gaz. En effet, les résultats présentés dans le Tableau 4.12 montrent que y_{trans} passe de 68 % à 82 %. Pour l'essai à $U_g/U_{t,cru}$=8,7, la Figure 4.42 montre que la forme de la distribution devient analogue à celle du cru initial, c'est-à-dire une distribution bimodale avec un deuxième mode, caractéristique des grosses particules contenues dans le cru, autour de 140 µm. Concernant le diamètre caractéristique d_{90}, il augmente avec la vitesse du gaz pour atteindre une valeur très proche de celle du cru $U_g/U_{t,cru}$ = 8,7 (Figure 4.43),
- l'augmentation de la vitesse de fluidisation n'a pas d'effet sur le pourcentage volumique, cumulé et non, pour des diamètres inférieurs à 20 µm. La Figure 4.43 le montre clairement puisque les d_{10} et d_{50} sont constants malgré l'augmentation de ce paramètre. Cela signifie que le diamètre de coupure du cyclone (fixé à 15 µm) et son efficacité ne sont pas modifiés par ce paramètre, d'une part, et que le cyclone sépare du courant gazeux, en pratique, des particules de tailles inférieures au diamètre de coupure, d'autre part. Comme nous l'avons expliqué dans le paragraphe 4.3.1.3, la présence de particules de taille largement inférieures au diamètre de coupure du cyclone peut être expliquée par les phénomènes d'agglomération des fines particules d'une part, et l'agglomération des fines sur les grosses particules présentes dans le mélange solide.

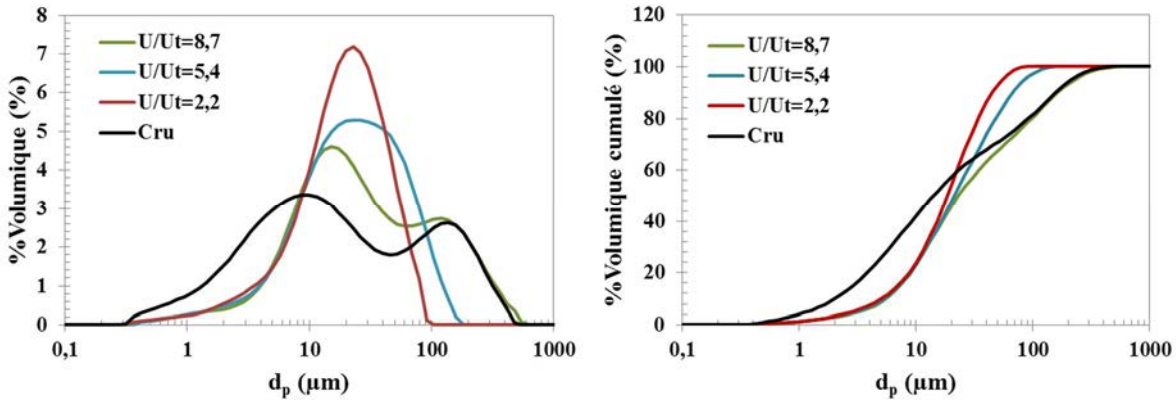


Figure 4.42: Effet de la vitesse du gaz sur les distributions granulométriques des particules solides récupérées par le cyclone : polygone de fréquence (gauche) et distribution cumulée (droite) (essais n° 1, 2 et 3 du Tableau 4.12 et cru comme référence)

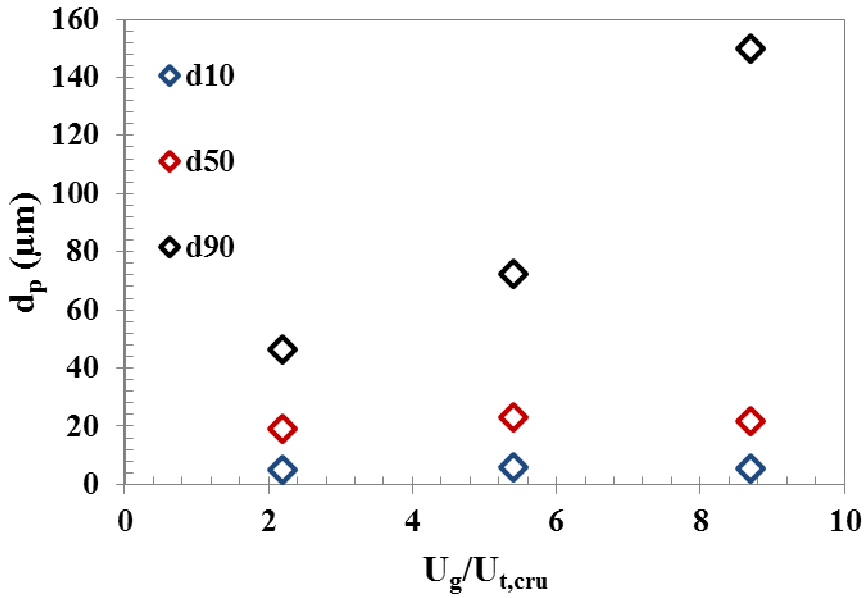


Figure 4.43 : Evolution des diamètres caractéristiques des distributions des particules solides récupérées par le cyclone 1 en fonction de la vitesse de fluidisation (essais n° 1, 2 et 3 du Tableau 4.12).

La Figure 4.44 montre l'état de surface du cru calciné sous CO_2 lors de l'essai n° 4. Ces clichés présentent des similitudes comparés à ceux observés pour l'essai de référence sous air sur la Figure 4.36. En effet, la figure confirme la présence de fines particules agglomérées autour de plus grosses et celle des nodules en surface, caractéristique du CaO formé par décarbonatation. De plus, les grossissements x100 et x800 montrent nettement la présence de grosses particules dont les dimensions sont comparables au d_{90} du cru qui vaut 156 µm.

Certaines fines particules présentent une surface lisse aux bords arrondis, caractéristique du phénomène de frittage. Ce dernier semble moins présent dans le cas de la calcination sous air. Ce phénomène est déjà signalé dans la bibliographie (Borgwardt (1989)).

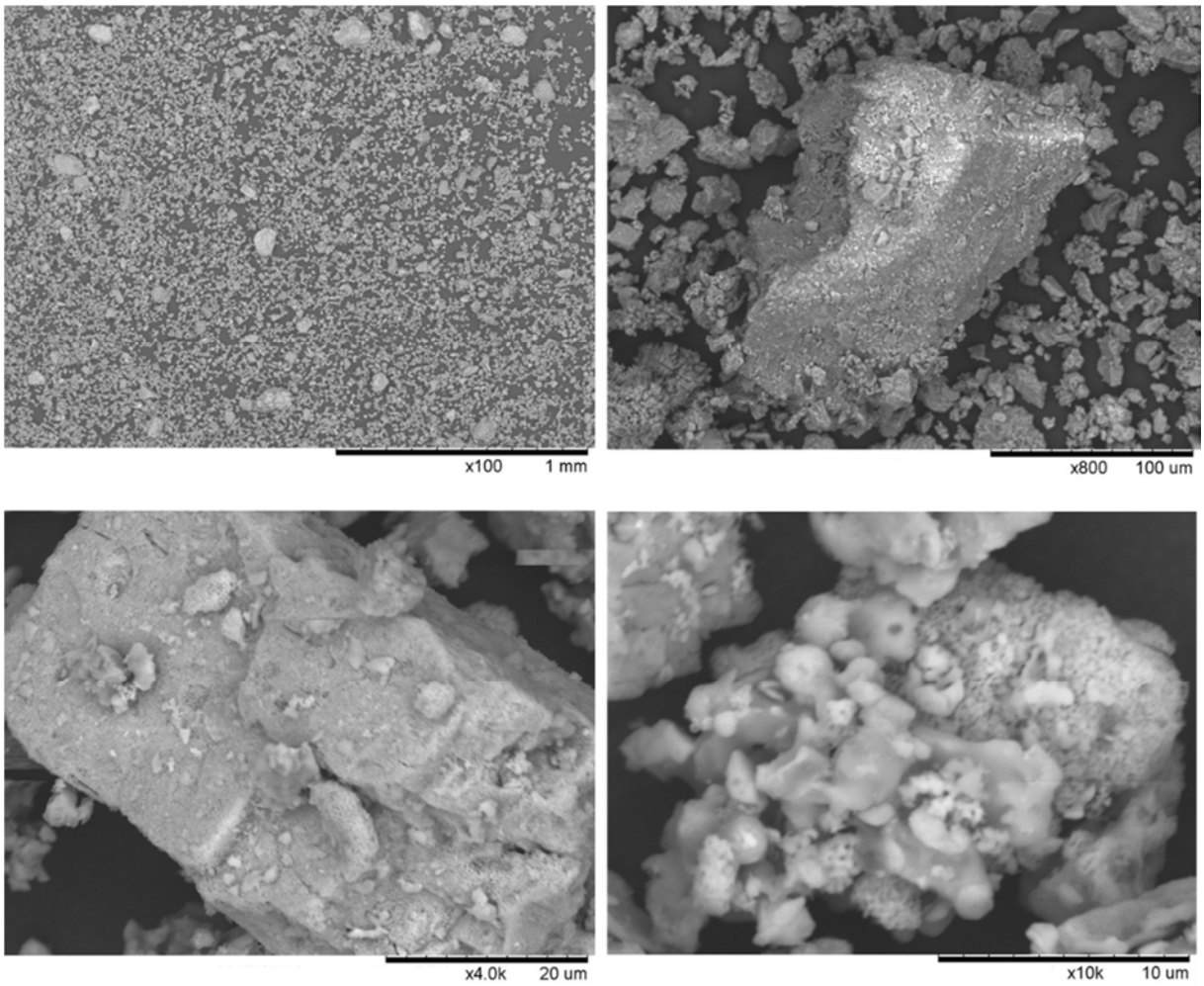


Figure 4.44 : Photographies au MEB pour 4 grossissements, A : x100, B : x800, C : x4k et D : x10k des particules solides récupérées au cyclone 1(essai n° 4)

Les taux de conversion moyens par analyses du gaz et du solide calciné

Concernant l'influence de la vitesse sur le taux de conversion, la Figure 4.45 (essais n° 1, 2, 3 et 4) montre une diminution du taux de conversion face à l'augmentation du rapport $U_g/U_{t,cru}$. Cette tendance est le résultat de la diminution du temps de séjour et la diminution du pourcentage volumique des particules transportées, comme le montre le Tableau 4.12. En effet, la valeur de τ_{LF} diminue de 109 s à 52 s lorsque le rapport $U_g/U_{t,cru}$ passe de 2,2 à 9,1. La valeur de τ_{LF} obtenue pour le rapport $U_g/U_{t,cru}$ = 2,2 est tout à fait cohérente avec ce même temps estimé lors des essais en discontinu (entre 100 s et 128 s). Sur la Figure 4.45 est inclus le taux de conversion final qui avait été obtenu en discontinu (batch) sous CO_2 pur pour un rapport $U_g/U_{t,cru}$ = 2,2 et une température de consigne de 930 °C. La figure montre que la valeur de χ_f est inférieure au taux de conversion moyen obtenu en continu dans les mêmes conditions. Ceci s'explique par la diminution initiale de la température du lit suite à l'injection batch du cru.

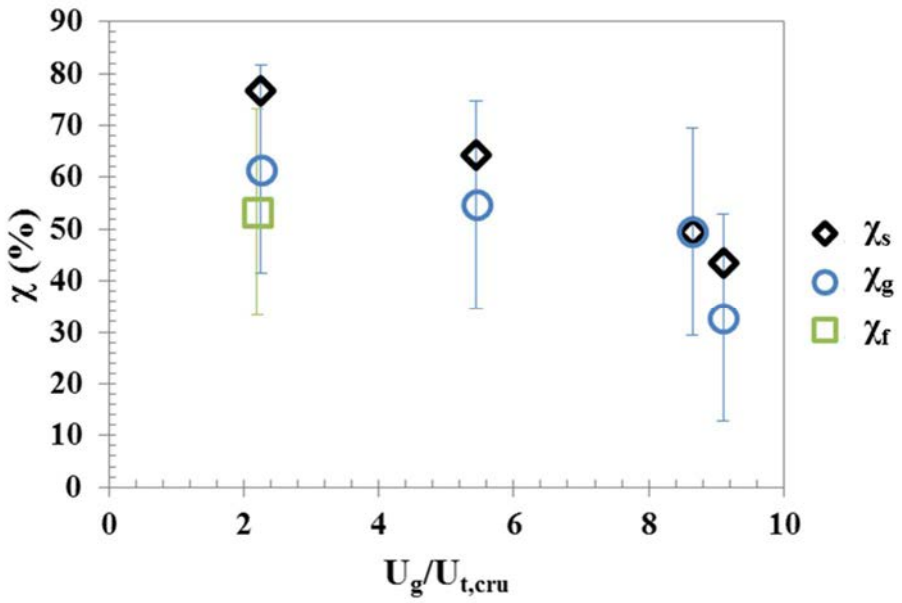


Figure 4.45 : Evolution du taux de conversion en fonction de la vitesse de fluidisation (essais n° 1, 2, 3 et 4)

4.4.1.3. Effet de la température

L'effet de la température a été examiné à travers les essais n° 3, 5 et 6 du Tableau 4.12. La Figure 4.46 présente l'influence de ce paramètre entre 930 °C et 942 °C sur le taux de conversion pour un rapport $U_g/U_{t,cru}$ = 8,7. Elle montre un effet très prononcé de la température moyenne du lit puisqu'une augmentation de seulement 12 °C conduit à une augmentation de χ_s de 17 %. Cette hyper-sensibilité à la température signifie que ce paramètre influence fortement la cinétique de décarbonatation sous CO_2 pur, comme cela a été montré dans le chapitre 2. Par ailleurs, le Tableau 4.12 montre que le temps de séjour moyen dans le lit des particules de cru transportées passe de 53 s à 17 s lorsque la température moyenne du lit passe de 930 °C à 942 °C. La température ne devrait pas avoir d'influence sur ce paramètre qui dépend essentiellement de l'hydrodynamique du système. Il est alors probable qu'une bonne estimation du temps de séjour pour les fortes fluidisations ($U_g/U_{t,cru}$ = 8,7), se situe entre ces 2 valeurs.

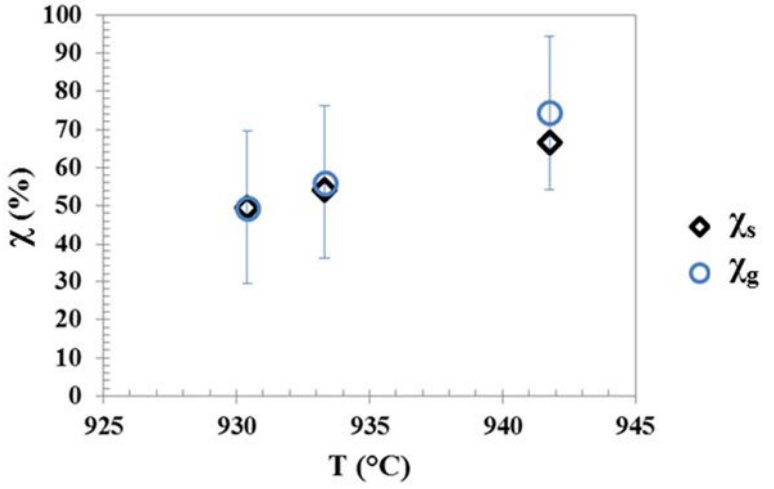


Figure 4.46 : Evolution du taux de conversion en fonction de la température moyenne du lit au cours de l'essai (essais n° 3, 5 et 6)

4.4.2. Caractérisation par DRX du cru calciné récupéré du cyclone

Les résultats de l'analyse DRX d'un échantillon de cru calciné, récupéré dans le cyclone 1 pour l'essai n°4 (Tableau 4.10), sont présentés dans le Tableau 4.13 et sur la Figure 4.47. Le Tableau contient les phases solides principales identifiées sur la figure (les formules chimiques entre parenthèses sont celles des phases idéales). La Figure 4.47 montre que :

- du $CaCO_3$ et du CaO sont identifiés. Ceci confirme la décarbonatation partielle du cru dans le lit fluidisé,
- les phases solides issues des interactions entre le $CaCO_3$ et les minéraux argileux, qui composent le cru à hauteur de 78 % et 22 % en masse respectivement, sont également présentes. En particulier, le spectre obtenu suggère fortement la présence de gehlenite, d'aluminate de calcium et de larnite. Notons que les pics caractéristiques de ces phases sont parfois proches, voir complètement recouverts par les pics de la calcite, de la chaux et du quartz, rendant ainsi leur identification certaine plus difficile,
- l'intensité des pics des phases issues des interactions entre le $CaCO_3$ et les minéraux argileux est globalement plus faible que lors de la calcination d'échantillon de quelques milligrammes de cru dans un creuset placé dans le ciel gazeux du pilote expérimental fonctionnant en atmosphère de CO_2 pur à 930 °C (voir chapitre 3). Cela signifie que les quantités formées de ces solides sont plus faibles en lit fluidisé. Ceci s'explique par les différences de durées de traitements thermiques entre les 2 protocoles. En effet les particules de cru sont restées au plus quelques minutes dans le lit fluidisé alors que le creuset est resté 2 h dans le ciel gazeux. De plus, il est possible que le mélange dans le lit entre les particules de média et celles de cru diminue le nombre de points de contacts entre le $CaCO_3$ et les minéraux argileux.

Phase solide	Symbole
Calcite ($CaCO_3$)	●
Quartz (SiO_2)	◈
Chaux (CaO)	▣
Calcium Aluminate de calcium ($CaAl_2O_4$)	◆
Larnite (Ca_2SiO_4)	⊠
Gehlenite ($Ca_2Al_2SiO_7$)	■

Tableau 4.13 : Phases solides identifiées par DRX sur la Figure 4.47

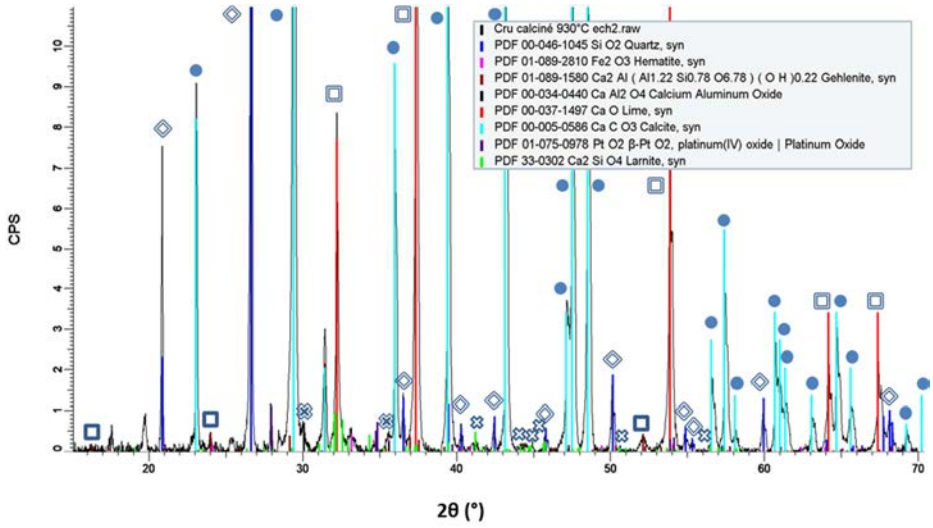


Figure 4.47 : Analyse DRX des particules récupérées au cyclone 1 (essai n° 4)

Conclusion

La calcination du cru alimentant en continu un lit fluidisé a montré que :

- il n'y a pas d'accumulation de cru dans le lit fluidisé pour des rapports $U_g/U_{t,cru}$ supérieurs à 5,4 ;
- la sensibilité du taux de conversion à la température et au débit de gaz de fluidisation est identique pour une alimentation continue et pour une injection discontinue de cru dans le lit, sous air et sous CO_2 pur. En particulier l'augmentation de ces paramètres a des effets respectivement positif et négatif sur la valeur du taux de conversion χ ;
- le débit d'alimentation de cru semble avoir un effet à faible vitesse de gaz de fluidisation. Son augmentation tend à diminuer la valeur de χ. Cet effet est largement atténué voire inexistant pour les fortes vitesses de fluidisations ;
- les taux de conversion sont globalement plus élevés en continu que ceux obtenus en discontinu. Ceci s'explique par l'augmentation de la rétention des particules de cru calciné dans le lit qui améliore le transfert thermique inter-particulaire et la qualité de mélange ;
- le cru reste en moyenne dans le lit fluidisé pendant un temps estimé à 35 s pour un rapport $U_g/U_{t,cru} = 8,7$ et 115 s pour $U_g/U_{t,cru} = 2,2$;
- la caractérisation du cru calciné en lit fluidisé a montré la présence de différentes phases observées lors de l'étude des interactions entre la calcite et les minéraux argileux du cru. Ces phases sont vraisemblablement formées en plus faible quantité lors de la calcination du cru en lit fluidisé ;
- le taux de conversion du cru dans la partie basse du calcinateur du nouveau procédé de concentration de CO_2 (T = 930 °C, $U_g/U_{t,cru} \geq 5,4$) peut atteindre des valeurs élevées comprises entre environ 44 % et 64 %.

Nomenclature

Symbole		Unité		Description
ΔP	…	mbar	…	Perte de charge du lit fluidisé
ΔP_f	…	mbar	…	Perte de charge du lit fluidisé en fin d'un essai en continu
ΔP_i	…	mbar	…	Perte de charge du lit fluidisé au début d'un essai en continu
ΔT	…	°C	…	Différence de température entre la consigne et la mesure
τ_{LF}	…	s	…	Temps de séjour moyen dans le lit fluidisé des particules transportées
χ	…	%	…	Taux de conversion
χ_f	…	%	…	Taux de conversion sur le palier final en discontinu
χ_g	…	%	…	Taux de conversion moyen obtenu par analyse du gaz en sortie de réacteur
χ_{LF}	…	%	…	Taux de conversion moyen des particules de cru pouvant rester dans le lit fluidisé
χ_s	…	%	…	Taux de conversion moyen obtenu par analyse du cru calciné
χ_{trans}	…	%	…	Taux de conversion moyen des particules de cru transportées
ω_i	…	$kg.mol^{-1}$	…	Masse molaire du composé « i »
A_t	…	m^2	…	Surface de la section du réacteur
a	…	mm	…	Longueur de l'entrée du cyclone
a_h	…	m^{-1}	…	Constante qui caractérise la hauteur totale de désengagement
B	…	mm	…	Diamètre de la sortie solide du cyclone
b	…	mm	…	largeur de l'entrée du cyclone
c_v	…	-	…	Coefficient de variation
D_{cycl}	…	mm	…	Diamètre de la partie cylindrique du cyclone
D_{sortie}	…	mm	…	Diamètre de la sortie gaz du cyclone
$d\chi/dt$	…	$\%.s^{-1}$	…	Vitesse de réaction
$d_{3/2}$	…	µm	…	Diamètre de Sauter d'une particule sphérique
$d_{4/3}$	…	µm	…	Diamètre volumique moyen d'une particule sphérique
d_{10}	…	µm	…	Diamètre d'inclusion de 10 % du volume cumulé
d_{50}	…	µm	…	Diamètre d'inclusion de 50 % du volume cumulé
d_{90}	…	µm	…	Diamètre d'inclusion de 90 % du volume cumulé
d_p	…	µm	…	Diamètre d'une particule sphérique
d_p*	…	µm	…	Diamètre critique séparant selon $U_{t,cru}$ les particules transportées de celles qui peuvent rester dans le lit fluidisé
F	…	%	…	Pourcentage molaire cumulé de CO_2
H_{cycl}	…	mm	…	Hauteur totale du cyclone

h_{cycl}	…	mm	…	Hauteur de la partie cylindrique du cyclone
M_0	…	g	…	Masse de cru injectée en discontinu dans le lit fluidisé
$M_{cru,0}$	…	g	…	Masse d'un échantillon de cru avant sa calcination dans le lit fluidisé
$M_{cru,introduite}$	…	g	…	Masse cumulée de cru ayant été introduit dans le lit fluidisé en continu
$M_{cyclone}$	…	g	…	Masse d'un échantillon de cru calciné récupérée au cyclone
M_{four}	…	g	…	Masse d'un échantillon de cru calciné récupérée au cyclone après une seconde calcination au four à moufles
$M_{inventaire}$	…	kg	…	Masse d'inventaire de média composant le lit fluidisé
$\dot{M}_{cru}$	…	$kg.h^{-1}$	…	Débit massique de cru alimentant le lit fluidisé
$N_{CO_2}^{totale}$	…	mol	…	Quantité de CO_2 obtenue dans le cas d'une conversion totale
N_i	…	mol	…	Quantité de matière du composé « i »
$N_{i,cumulée}$	…	mol	…	Quantité de matière cumulée du composé « i » détectée en sortie de réacteur
$\dot{N}_i$	…	$mol.h^{-1}$	…	Débit molaire du composé « i »
$\dot{N}_{i,fluidisation}$	…	$mol.h^{-1}$	…	Débit molaire du compose « i » induit par le débit de gaz de fluidisation
$\dot{N}_{CO2,réaction}$	…	$mol.h^{-1}$	…	Débit molaire du CO_2 induit par la réaction de décarbonatation
P_{CO2}	…	bar	…	Pression partielle de CO_2
Q_v	…	$m^3.h^{-1}$	…	Débit volumique de gaz à T
$Q_{v,N}$	…	$Nm^3.h^{-1}$	…	Débit volumique de gaz à T = 273 °C
$Q_{v,N\ dilution}$	…	$Nm^3.h^{-1}$	…	Débit volumique de l'air de dilution à T = 273 °C
R	…	$J.mol^{-1}.K^{-1}$	…	Constante des gaz parfaits
s	…	mm	…	Profondeur de la sortie gaz du cyclone rentrant dans sa partie cylindrique.
t	…	s	…	Temps
t_R	…	s	…	Temps de retard induit par le réacteur piston idéal
T	…	°C	…	Température
T_{lit}	…	°C	…	Température du lit fluidisé
T_{ciel}	…	°C	…	Température du ciel gazeux au-dessus du lit fluidisé
U_g	…	$m.s^{-1}$	…	Vitesse du gaz de fluidisation
U_{mf}	…	$m.s^{-1}$	…	Vitesse minimale de fluidisation d'une particule sphérique
$U_{mf,media}$	…	$m.s^{-1}$	…	Vitesse minimale de fluidisation du média calculée pour un diamètre moyen
U_t	…	$m.s^{-1}$	…	Vitesse terminale de chute libre d'une particule sphérique
$U_{t,cru}$	…	$m.s^{-1}$	…	Vitesse terminale de chute libre du cru calculée pour un diamètre moyen

$U_{t,media}$	…	$m.s^{-1}$	…	Vitesse terminale de chute libre du média calculée pour un diamètre moyen
x_i	…	%	…	Pourcentage molaire du composé gazeux « i »
$x_{O_2}^{lu}$	…	%	…	Pourcentage molaire d'O_2 lu sur l'analyseur
$Y_{CO2,N}^{n,in}$	…	-	…	Pourcentage molaire normalisé de CO_2 à l'entrée du réacteur parfaitement agité « n »
$Y_{CO2,N}^{n,out}$	…	-	…	Pourcentage molaire normalisé de CO_2 à la sortie du réacteur parfaitement agité « n »
$Y_{CO2,N}$	…	-	…	Pourcentage molaire normalisé de CO_2 issu des mesures de l'analyseur
y_{LF}	…	%	…	Pourcentage molaire des particules de cru restant dans le lit fluidisé
y_{trans}	…	%	…	Pourcentage molaire des particules de cru transportées

Références bibliographiques

Boissière, B. 2015. *Etude hydrodynamique et thermique d'un nouveau concept de récepteur solaire à suspensions denses gaz-particules*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse.

Borgwardt, R. H. 1989. Sintering of nascent calcium oxide. *Chemical Engineering Science*. 44(1) 53-60.

Geldart, D. 1973. Types of gas fluidization. *Powder technology*. 7(5) 285-292.

Geldart, D. 1979. The Effect of Fines of the Entrainment from Gas Fluidized Beds. *Trans IChemE*. 57 270-279.

Haider, A., & Levenspiel, O. 1989. Drag coefficient and terminal velocity of spherical and nonspherical particles. *Powder technology*. 58(1) 63-70.

Kunii, D., & Levenspiel, O. 1991. *Fluidization engineering*. 2nd Edition, Butterworth-Heinemann, Boston, USA.

Lewis, W. K., E. G. Gilliland, & Lang, P. M. 1962. Entrainment from Fluidized Beds. In *CEP Symposium Series* 58(38) 65-78.

Morin, M. 2017. *Gazéification de la biomasse en double lit fluidisé circulant: étude des réactions élémentaires de gazéification et de combustion du char et de reformage des goudrons*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse.

Thonglimp, V., Hiquily, N., & Laguerie, C. 1984. Vitesse minimale de fluidisation et expansion des couches fluidisées par un gaz. *Powder technology*. 38(3) 233-253.

Wen, C., & Chang, T. 1967. Particle to particle heat transfer in air fluidized beds. In *Proceedings of International Symposium on Fluidization*.

Conclusion générale –

Cette étude s'inscrit dans le cadre du développement d'une nouvelle technologie de concentration du CO_2 intégrée à la cimenterie. Le principe de cette technologie repose sur une décarbonatation de la matière crue par contact avec un solide caloporteur dans un procédé innovant qui conduit à un dégagement de CO_2 pur à haute température. L'objectif de l'étude présentée ici est de mieux comprendre le déroulement de la réaction de décarbonatation d'un cru de cimenterie calciné en lit fluidisé dans une atmosphère de CO_2 pur et l'élaboration d'outils pouvant servir aux dimensionnements de la nouvelle unité de calcination. En effet, sa partie basse accueille un lit fluidisé de média caloporteur dans lequel est introduit le cru or, les performances de cette partie conditionnent les dimensions du reste de l'unité. La calcination d'un cru industriel à haute température, sous CO_2 pur et en lit fluidisé associe plusieurs phénomènes physico-chimiques, rendant complexe l'étude *ab nilo* de ce système. Pour cette raison, une partie des phénomènes ont été étudiés de manière séparée. Ainsi, les travaux effectués et les résultats sont présentés en 4 grandes parties :

- la première résume le contexte dans lequel évolue l'industrie cimentière ainsi que le fonctionnement du procédé actuel de production de clinker en voie sèche. Ceci permet d'identifier l'étape de décarbonatation du cru comme la plus émettrice en CO_2. Cette partie regroupe également les différentes méthodes de capture et concentration de ce gaz ainsi que ses voies de valorisation. Les principaux résultats d'une étude sur le fonctionnement global, l'intégration dans la cimenterie et la faisabilité du nouveau procédé sont aussi reportés,
- la deuxième partie est une étude cinétique de la décarbonatation d'échantillons de $CaCO_3$ pur, qui est le composé majoritaire du cru, sous atmosphères de CO_2 et notamment sous CO_2 pur, en thermobalance. Une synthèse bibliographique révèle l'absence d'une loi cinétique générale qui décrit la réaction dans des conditions opératoires diverses. Une telle loi a donc été élaborée à partir d'essais expérimentaux,
- la troisième partie est l'étude cinétique de la décarbonatation du cru de cimenterie sous CO_2 pur. Cette partie inclue l'identification de la composition du solide calciné. Elle montre à la fois que les phases solides issues de la calcination du cru sous CO_2 pur sont identiques à celles qui sont observées dans le procédé actuel, et aussi que la décarbonatation du cru est plus rapide que celle du $CaCO_3$ pur dans ces conditions,
- la dernière partie est l'étude de la décarbonatation du cru en lit fluidisé. Les influences des conditions opératoires sur le temps de séjour moyen des particules, la rétention des particules et le taux de conversion du cru sont étudiées. Cette étude a mis en évidence l'importance du lit fluidisé dense situé à la base de nouveau calcinateur sur la performance du procédé.

Chapitre 1 : Introduction générale

L'étude de la faisabilité du nouveau procédé, effectuée au LGC et validée par LafargeHolcim, durant les années 2009 - 2010, a débouchée sur le dépôt d'un brevet. Les principales conclusions de cette étude sont les suivantes :

- le nouveau calcinateur peut être facilement intégré à la cimenterie,
- l'obtention du courant de CO_2 pur en sortie du nouveau calcinateur impose une augmentation de la température du milieu qui doit passer de 850 °C – 880 °C à une température autour de 930 °C. La consommation d'énergie thermique augmente alors de l'ordre de 30 % à 40 % par rapport au procédé de référence,
- l'autonomie électrique sur site est atteinte par récupération de l'excédent d'énergie thermique sur les fumées et le courant de CO_2 pur par un système d'échangeurs combinés à une turbine,

- plus de 60 % du CO_2 émit par le procédé de référence de fabrication de clinker est récupérable en intégrant le nouveau procédé,
- le coût de capture du CO_2 est inférieur à celui des techniques classiques.

Chapitre 2 : Étude cinétique de la décarbonatation du $CaCO_3$ en thermobalance : influence de la température et de la pression partielle de CO_2

Partie 1 : Synthèse bibliographique

Cette étude débute par une synthèse bibliographique portant sur l'influence des conditions opératoires sur l'équilibre thermodynamique et la cinétique de décarbonatation du carbonate de calcium ($CaCO_3$) pur et rassemblant les lois cinétiques et thermodynamiques disponibles. Cette étude a montré que :

- la décarbonatation est une réaction endothermique, réversible dont la cinétique dépend fortement des écarts entre la température et la pression partielle de CO_2 à la surface réactive du solide et les valeurs de ces paramètres à l'équilibre thermodynamique. La comparaison entre les prédictions des lois d'équilibre a révélée des écarts importants surtout en atmosphère de CO_2 pur. C'est pour cette raison que nous avons proposé une loi d'équilibre tirée des simulations sur HSC Chemistry v5.1 :

$$P_{CO_{2,eq}} = 8.541.10^{7}\ e^{\left(\frac{-174970}{RT}\right)} \quad (bar)$$

- l'augmentation de la température des particules accélère la cinétique de réaction,
- l'augmentation de la pression partielle de CO_2 à la surface réactive des particules ralentie la cinétique de réaction,
- l'augmentation de la surface totale (diminution de la taille des particules, augmentation de la porosité ...) accélère la cinétique de réaction,
- la présence d'impuretés impacte la cinétique de décarbonatation,
- l'augmentation de la densité de défauts ou des lacunes structurelles abaisse la température de début de réaction et accélère la cinétique de réaction,
- l'augmentation de la taille des particules et de la masse d'échantillon ont tendance à augmenter le risque de limitations de la cinétique par les phénomènes de transferts de matière et d'énergie thermique,
- l'augmentation de la vitesse de chauffe accélère la cinétique mais augmente le risque de limitations de la cinétique par les phénomènes de transferts de matière et d'énergie thermique.

Concernant la modélisation de la cinétique de décarbonatation, les modèles cinétiques proposés peuvent être classés en 3 catégories :

- la première regroupe les modèles issus de l'approche « classique » utilisée pour décrire la cinétique des réactions gaz-solide. La décarbonatation est considérée comme cinétiquement limitée par une unique étape élémentaire réversible. Les modèles proposés regroupent trois termes ou fonctions. Le premier représente l'effet de la température par une expression de type d'Arrhenius. Le deuxième représente l'effet de la pression partielle de CO_2 exprimé sous la forme du potentiel thermodynamique ($P_{eq} - P_{CO2}$). Le troisième représente l'évolution de

l'interface $CaCO_3$/CaO au cours de sa transformation. Elle est représentée par une fonction qui ne dépend que du degré de conversion et appartient à une liste de modèles connues,

- la catégorie 2 introduit la possibilité de décrire la réaction par plusieurs étapes élémentaires. En générale, il s'agit de tenir compte des phénomènes d'adsorption/désorption du CO_2 sur des sites actifs sur la surface solide ainsi que de modification de structure d'un solide métastable qui est une phase intermédiaire entre le $CaCO_3$ et le CaO. La réaction est ainsi décrite en 2 étapes telles que :

    1. Réaction chimique instrinsèque

$$CaCO_{3\,(s)} + L \leftrightarrow CaO^{*}_{(s)} + L(CO_2)$$

    2. Adsorption/desorption/modification de structure

$$CaO^{*}_{(s)} + L(CO_2) \leftrightarrow CaO_{(s)} + L + CO_{2\,(g)}$$

    Ce type de modèle permet de représenter l'influence des phénomènes d'adsorption/désorption/modification de structure sur la cinétique. Cette influence devient significative dans des conditions opératoires proches des conditions d'équilibre thermodynamiques, typiquement pour des atmosphères riches en CO_2. Les modèles de cette catégorie intègrent les mêmes fonctions que la catégorie 1 en ce qui concerne la description de l'évolution de l'interface réactive,
- les modèles de la catégorie 3 tiennent compte du fait que l'évolution de l'interface réactive ne peut parfois être correctement décrite qu'en considérant l'influence des propriétés physicochimique du $CaCO_3$ sur son évolution. Ainsi, elle n'est plus fonction du degré de conversion uniquement. Ce phénomène est la conséquence du contrôle de la cinétique de réactions par deux processus : la germination et la croissance. Un simple test expérimental, baptisé « f(α)-test » par ses développeurs, permet par un protocole non-isotherme ou non-isobare de vérifier si une telle approche est nécessaire lors de la modélisation de la cinétique. La littérature révèle que la décarbonatation du $CaCO_3$ en atmosphères de CO_2 fait a priori partie de ces cas. Un modèle de Mampel généralisé peut en décrire la cinétique.

Partie 2 : Étude expérimentale et modélisation de la cinétique de décarbonatation en atmosphères riches en CO_2

Cette partie présente les résultats expérimentaux de calcination d'échantillons de $CaCO_3$ pur en thermobalance. Ces essais ont été réalisés en conditions isothermes sous atmosphère de CO_2 pur entre 915 °C et 930 °C et en conditions non isothermes pour une vitesse de montée en température de 1 °C.min^{-1} pour des pressions partielles de CO_2 telles que P_{CO2} = 0,05 bars, 0,3 bars et 1 bars (CO_2 pur). Les principales conclusions de cette étude sont que :

- la cinétique de décarbonatation dépend fortement de la température en atmosphère de CO_2 pur. En conditions isothermes, le temps de décarbonatation total des échantillons de $CaCO_3$ passe d'environ 68 min à 3 min lorsque la température passe de 915 °C à 930 °C,
- l'augmentation de la pression partielle de CO_2 déplace la température du début de la réaction vers de plus hautes températures,

- l'influence de la température sur la cinétique devient notable lorsque l'écart entre la température du réacteur et celle à l'équilibre thermodynamique devient supérieur à 40 °C et ce quel que soit la pression partielle de CO_2.

La modélisation des essais de décarbonatation a conduit à l'élaboration d'un modèle cinétique de catégorie 2 dans lequel l'évolution de la surface réactive est représentée par le modèle d'Avrami d'ordre 2. Les effets des paramètres intensifs de la réaction, ($T - T_{eq}$) en °C et le potentiel thermodynamique ($P_{CO2,eq} - P_{CO2}$) en bar, sont représentés respectivement par une loi exponentielle et une dépendance linéaire. L'expression finale de la loi cinétique obtenue est la suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = 5.55\, e^{\left(\frac{-337}{T-T_{eq}}\right)} \left(P_{CO_{2,\mathrm{eq}}} - P_{CO_2}\right) 2(1-\alpha)\left(-ln(1-\alpha)\right)^{\frac{1}{2}}$$

Des simulations comparées aux essais sous atmosphères de CO_2 en conditions isothermes et non-isothermes montrent que le modèle est capable de représenter correctement les résultats. De plus, les résultats d'autres essais de calcination effectués en atmosphère d'azote entre 600 °C et 650 °C en conditions isothermes et entre 1 °C.min^{-1} et 5 °C.min^{-1} sont représentés de manière satisfaisante avec ce même modèle à condition de considérer de faibles pressions partielles de CO_2 à la surface des particules. Les valeurs de ces pressions partielles identifiées par le modèle augmentent avec la température et la vitesse de montée en température. Ces valeurs se situent entre 2,0 .10^{-4} bars et 9,3 .10^{-4} bars. Ces résultats suggèrent qu'en atmosphère d'azote, la pression partielle de CO_2 autour des particules est non nulle et la forte sensibilité de la cinétique à ce paramètre, même pour des valeurs aussi faibles, peut expliquer en partie la diversité des valeurs de paramètres cinétiques rapportées dans la littérature.

Partie 3 : Étude prospective sur la généralisation du modèle cinétique : effets des mécanismes de germination-croissance

Des auteurs de la littérature ont rapporté que la décarbonatation du cru sous atmosphères de CO_2 met en jeu les processus de germination/croissance, c'est-à-dire la formation au cours du temps « d'îlots » de CaO à la surface du $CaCO_3$ qui se développent au détriment de ce dernier, faisant avancer la réaction. L'influence de ces mécanismes sur la cinétique a ainsi été estimée dans cette partie par le biais de tests expérimentaux spécifiques de calcination du $CaCO_3$ pur en conditions non-isothermes sous atmosphère de CO_2 pur. Ces tests ont consisté en la soudaine modification de la valeur de la température au cours des essais. Les valeurs des températures étudiées sont celles de la nouvelle unité de calcination. Le comportement observé de la vitesse de réaction permet de conclure que la température au début de la décarbonatation influence le reste de la conversion du $CaCO_3$. En outre, une augmentation de la température en cours d'essai induit une augmentation de la vitesse de réaction moindre qu'une même augmentation dans les premiers instants de la conversion. Ceci est caractéristique de l'influence combinée de la germination et de la croissance sur la cinétique.

Cet effet a pu être représenté empiriquement par le modèle établit dans la partie 2. L'approche germination/croissance a donc fait prendre conscience de l'existence de comportement atypique de la cinétique de réaction face à une perturbation de température, banale dans une unité industrielle de calcination. Les modèles de type germination/croissance peuvent de plus représenter ces phénomènes de façon physique. La volonté de développement d'un modèle cinétique générale (pour de vastes gammes de conditions opératoires et de propriétés du solide initial) doit alors passer par l'utilisation de telles approches. En particulier, elles sont en mesure de représenter correctement l'effet de la taille des particules sur la cinétique qui dépend de la surface totale du $CaCO_3$. Cet aspect n'a cependant pas été traité ici car l'inconvénient majeur de ces approches est la difficulté de leur mise en œuvre dans un

modèle de procédé. Une unique simulation effectuée sur le logiciel CIN3, développé à l'école des Mines de Saint-Étienne est présentée comme ouverture vers les modèles de catégorie 3.

Chapitre 3 : Décarbonatation d'un cru de cimenterie : cinétique de décarbonatation et identification des phases solides

Cette partie a pour objectifs d'identifier les interactions entre le $CaCO_3$ et les minéraux argileux présents dans le cru. Les travaux réalisés comportent : une synthèse bibliographique sur ces interactions, une étude cinétique de la décarbonatation d'un cru de cimenterie en thermobalance, la caractérisation chimique et morphologique du cru initial et calciné sous air et sous CO_2 pur et enfin l'identification de la composition du cru calciné à l'équilibre thermodynamique pour un mélange solide de même composition que le cru.

Les conclusions de ces travaux sont les suivantes :

- les analyses du cru non calciné par DRX, FRX et analyse élémentaire ont permis de proposer une composition chimique qui respecte les bilans de matières sur chaque élément. Il ressort de cette étude l'ordre suivant, décroissant en terme de pourcentage massique dans le cru : **Calcite** ($CaCO_3$) > **Quartz** (SiO_2) > **Muscovite** ($KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$) > **Kaolinite** ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) > **Hématite** (Fe_2O_3) > **Clinochlore** ($(Mg,Al)_3Mg_3[Si_3AlO_{10}(OH)_2](OH)_6$) > **Gypsum** ($CaSO_4$),
- la synthèse bibliographique montre qu'il existe au moins 2 types d'interactions différentes. La première est la décarbonatation précoce du cru qui peut être due à la déshydroxylation des minéraux argileux en présence de la calcite et/ou à la présence de ces argiles comme impuretés du point de vue de la calcite. La seconde regroupe les réactions solide-solide qui mènent à la formation de nouvelles phases comme la gehlenite ($Ca_2Al_2SiO_7$), la larnite (Ca_2SiO_4) et l'aluminate tricalcique ($Ca_3Al_2O_6$),
- des essais de calcination sous atmosphère de CO_2 pur (DRX environnementale et thermobalance) d'un mélange de $CaCO_3$ pur et de SiO_2 confirment que la présence de fines particules de quartz intimement mélangées avec le $CaCO_3$ induit une décarbonatation précoce et la formation de larnite,
- le cru utilisé est plus réactif que le $CaCO_3$ pur lors de sa calcination sous des atmosphères gazeuses riches en CO_2,
- l'allure des courbes de taux de conversion et de la vitesse de réaction montre que le modèle obtenu dans le chapitre 2 est apte à la modélisation de la décarbonatation du cru sous réserve éventuelle de l'ajout d'un facteur multiplicatif qui traduit sa plus grande réactivité.

Chapitre 4 : Calcination en lit fluidisé d'un cru de cimenterie en atmosphères d'air et de CO_2 pur

L'objectif de ce chapitre est de mieux comprendre le comportement hydrodynamique et réactif du cru lors de son injection dans un lit fluidisé de grosses particules, c'est-à-dire les phénomènes qui se produisent à la base du calcinateur du nouveau procédé de concentration du CO_2.

Les essais de calcination ont été réalisés en injection discontinue et en alimentation continue de cru dans un lit fluidisé de média entre 700 °C et 940 °C. La vitesse du gaz de fluidisation (air ou CO_2 pur) retenue est comprise entre 2 à 9 fois la vitesse terminale de chute libre du cru.

Les principaux résultats sont les suivants :

- l'augmentation de la vitesse du gaz de fluidisation diminue le temps de séjour des particules de cru transportées (les particules dont la vitesse terminale est inférieure à la vitesse du gaz de fluidisation) et augmente leur pourcentage volumique. ces deux paramètres agissent sur le taux de conversion,
- il n'y a pas d'accumulation du cru calciné dans le lit fluidisé pour des vitesses de gaz de fluidisation supérieure à 5 fois la vitesse terminale de chute libre de cru ($U_g/U_{t,cru} > 5$),
- sous air et pour des températures supérieures à 800 °C, la conversion du cru est quasi-totale,
- sous CO_2 pur, le taux de conversion du cru est très sensible à la température moyenne du lit fluidisé. Une augmentation de la température de 10 °C conduit à une forte augmentation du taux de conversion (44 % à 64 %),
- pour un même rapport $U_g/U_{mf,media}$, les propriétés du média fluidisé (taille moyenne, capacité calorifique volumique,…) ont un effet notable sur le taux de conversion du cru. Ceci est attribué à l'effet de la nature du média sur les échanges thermiques média-cru et sur le temps de séjour moyen et la rétention du cru dans le lit,
- les taux de conversion sont plus élevés en alimentation continue qu'en discontinu. Ces résultats sont attribués à une rétention plus importante des particules du cru calciné dans le lit en alimentation continue qui affecte les phénomènes de transferts,
- le taux de conversion du cru dans la partie basse du calcinateur du nouveau procédé de concentration de CO_2 peut atteindre des valeurs élevées (60 % - 70 %),
- la caractérisation du cru calciné en sortie du lit fluidisé a montré la présence de différentes phases observées lors de l'étude des interactions entre la calcite et les minéraux argileux du cru. Ces phases sont classiques vis-à-vis du procédé de fabrication de clinker et leur présence ne pose a priori aucun problème d'intégration du nouveau procédé.

Perspectives

Des perspectives de recherche faisant suite à ce travail sont regroupées en 3 axes.

1. <u>Étude cinétique</u>

Concernant l'étude cinétique de la décarbonatation du cru, il peut être envisagé de :

- compléter l'étude cinétique des interactions entre la calcite et les minéraux argileux. En particulier, une telle étude pourrait être guidée par la volonté de trouver une composition optimale de cru de cimenterie qui le rendrait le plus réactif possible sans transgresser les règles de mélanges établies qui permettent de gérer la composition du clinker en sortie de four (il réalise la calcination du cru décarbonaté entre 1300 °C et 1500 °C en vue d'obtenir du clinker),
- de confronter le modèle cinétique établie dans le chapitre 2 aux résultats expérimentaux présentés dans la littérature. En effet, ce modèle présente la particularité de représenter les dépendances de la cinétiques de décarbonatation à la température et à la pression partielle de CO_2 sous formes de différences par rapport aux valeurs d'équilibre

thermodynamique. Si cette démarche est classique pour la pression partielle de CO_2, elle n'est pas utilisée habituellement pour la température,

- de simuler les essais de décarbonatation réalisés avec un modèle de Mampel généralisé pour identifier les paramètres d'importance en vue de confronter ce modèle à des réactifs solides composés de $CaCO_3$ mais aux propriétés différentes (taille, porosité, densité de défauts ou lacunes de structure …). Une telle étude, associée aux travaux de Bouineau (1998), de ceux présentés ici et des nombreux résultats de la littérature pourrait permettre de développer un modèle général capable de décrire la cinétique de décarbonatation pour de nombreux cas.

2. Étude de la décarbonatation en lit fluidisé

Dans le pilote existant les études suivantes peuvent être envisagées :

- poursuivre les essais de calcination sous CO_2 pur en vue de trouver les conditions opératoires optimales qui maximise la conversion du cru tout en assurant son élutriation,
- déterminer la distribution des temps de séjour (DTS) du cru dans le pilote,
- modéliser le réacteur en se basant sur les lois cinétiques déjà établies et les résultats de l'étude de DTS.

Essais hydrodynamique et réactifs en échangeur/réacteur à contre-courant.

L'objectif de cette étude serait de mieux comprendre les phénomènes hydrodynamiques et réactifs qui se produisent lors de la circulation des particules de clinker dans l'unité de décarbonatation. Cette étude devrait fournir les renseignements concernant la qualité de dispersion du clinker, en mouvement descendant, dans le réacteur qui conditionne l'efficacité thermique de l'opération. Cette étude pourra être réalisée sur des équipements déjà existant au sein de l'équipe (lit fluidisés circulant pouvant fonctionner à basse et à haute température). Ces installations doivent être modifiées pour tenir compte des spécificités liées à la manutention du cru, la circulation du média et les contraintes thermique.

Annexes

Appendix A – Kinetic study of the $CaCO_3$ decarbonation in pure N_2 atmosphere

1. Non-isothermal experiments 211
1.1. Protocol 211
1.2. Results and discussion 212
2. Isothermal experiments 213
2.1. Protocol 213
2.2. Measurements of the gas replacement in the TGA device 214
2.3. Modelling of the gas replacement 215
2.4. Example of a reference isothermal experiment 216
2.5. Results and discussion 217

$CaCO_3$ samples calcination have been performed in pure N_2 atmosphere by TGA with both isothermal and non-isothermal protocols. The objectives of these experiments were the following:

- a better understanding of the influence of the temperature on the decarbonation kinetic rate in a gaseous atmosphere that limits the impact of the reverse reaction, a priori.
- the identification of the kinetic parameter E_{app} (the apparent activation energy) assuming that:
  - the kinetic rate is expressed as equation (A1), a category 1 model,

$$\frac{d\alpha}{dt} = A_0 exp\left(\frac{-E_{app}}{R\,T}\right)\left(1 - \frac{P_{CO_2}}{P_{CO_2,eq}}\right) f(\alpha) \quad \text{(A1)}$$

  - the effect of P_{CO2} on the kinetic rate is negligible in pure N_2 atmosphere, which means that the influence of the reverse reaction is not considered, leading to the approximation (A2),

$$\left(1 - \frac{P_{CO_2}}{P_{CO_2,eq}}\right) = 1 \quad \text{(A2)}$$

The model written as equation (A1) has succeeded at the representation of the experimental data led in pure N_2 atmosphere. However, it failed at considering the effect of P_{CO2} (assuming then that $(1 - P_{CO2}/P_{CO2,eq}) \neq 1$) from the calcination experiments in CO_2-rich atmospheres (presented in Chapter 2, Part 2). From this point, a category 2 model was tested and agreed with all the data. This model is the one presented in Chapter 2, Part 2 (equation (30)).

This appendix presents the results of the experiments led in pure N_2 atmosphere for 2 reasons:

- independently of the true physicochemical meaning of the apparent activation energy E_{app}, its value may be compared with the results of the literature. Table 2.11 in Chapter 2, Part 1, section 3.1.3 gathers values found in the literature for studies considered comparable to the one presented in the following. Values of 166 $kJ.mol^{-1}$ and 168 $kJ.mol^{-1}$ are presented here for non-isothermal and isothermal experiments, respectively. These 2 values are close from each other, despite coming from 2 different protocols, and within the range of values found in the literature (100 $kJ.mol^{-1}$ to 230 $kJ.mol^{-1}$, Galwey (1994)),
- the isothermal protocol used in this study consists in a heating phase occurring in pure CO_2 atmosphere in order to inhibit the decarbonation. Once the set temperature is reached, the gas is switched to pure N_2. The decreasing CO_2 partial pressure in the gas phase at the TGA device outlet after the switch was measured in dedicated experiments to estimate the time needed for a complete gas replacement. These results led to the conclusion that decarbonation begins for non-zero P_{CO2} values in the environing gas. For temperature lower than 700 °C, these P_{CO2} values were small (10^{-4} – 10^{-3} bar). However, the effect of P_{CO2} on the kinetic rate is high and even small P_{CO2} values cannot be neglected.

1. Non-isothermal experiments

1.1. Protocol

5 mg $CaCO_3$ samples, identical to the solid describe in the Chapter 2, Part 2, section 1.1, were heated for constant heating rates β = 1 °$C.min^{-1}$, 2 °$C.min^{-1}$, 3 °$C.min^{-1}$, 4 °$C.min^{-1}$, 5 °$C.min^{-1}$ from ambient to 750 °C in pure N_2 atmosphere. A flow rate of 100 $mL.min^{-1}$ of this gas was set. The gas swept the TGA

kiln for 30 min at ambient temperature before the calcination. Low values of heating rates were chosen to limit the risk of mass and heat transfers becoming rate-limiting.

1.2. Results and discussion

The results of the experiments led with the non-isothermal protocol are already reported in the Chapter 2, Part 2, section 4.3.3 in the Figure 2.29 (b). They show that the higher is β, the higher is the temperature at which the reaction begins. The same observation goes for the temperature at which the reaction ends. Then, the heating rate has an influence on the decarbonation kinetics.

Figure A.1 presents the heating rate evolution (a) and the reverse of the heating rate evolution (b) of the conversion degree for different β in pure N_2 atmosphere. This figure superimposes the data obtained in this study ("LGC") with data taken from the literature ("KUMAR": Kumar et al. (2016), "GEORGIEVA": Georgieva et al. (2013) and "DOLLIMORE": Dollimore et al. (1996)). The results reveal that:

- the effect of the heating rate is similar for all the reported data. The total conversion time value decreases when the heating rate increases. This means that the decarbonation kinetics is slow on this temperature domain and depends on this parameter,
- there is linear relation between the total conversion time ($\Delta t_{0.05-0.9}$) and the reverse of the heating rate (1/β).

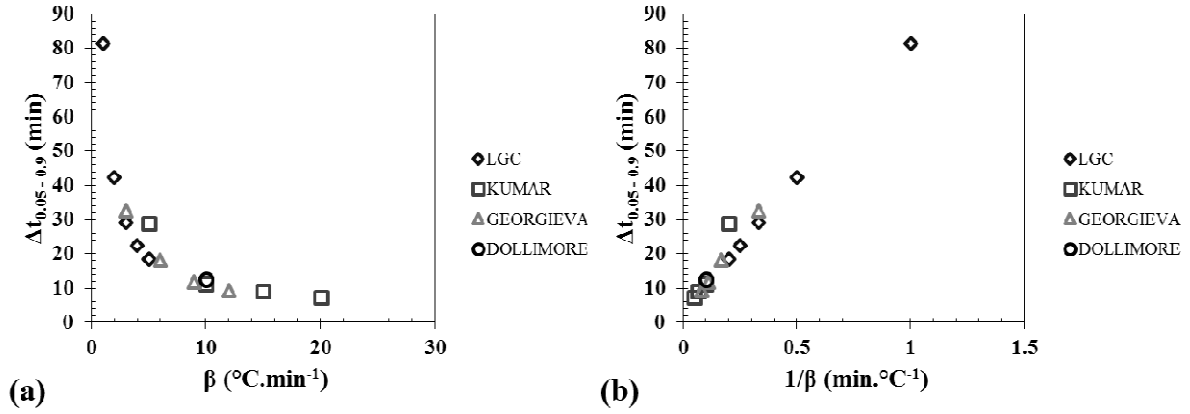


Figure A.1: The heating rate evolution of the total conversion time (a) and the reverse of the heating rate evolution of the total reaction time (b) ("LGC": experimental results, "KUMAR, GEORGIEVA, DOLLIMORE": literature results)

An expression able to estimate the total conversion time is obtained from the slope of a straight line fitting the data in the Figure A.1 (b). The resulting expression is written as equation (A3). The total conversion time $\Delta t_{0.05-0.9}$ is expressed in min and the heating rate β in °C.min^{-1}:

$$\Delta t_{0.05-0.9} = \frac{86.9}{\beta} \quad \text{(A3)}$$

An estimation of the total conversion time in a hot fluidized solid bed necessitates a value for β. Morin (2017) estimate this value at the surface of wood particles injected in a hot fluidized bed and found β = 1800 °C.min^{-1} (this value is also used in the Chapter 4). For this heating rate, the $\Delta t_{0.05-0.9}$ value is smaller than 1 s. This means that in pure N_2 atmosphere, the conversion of the $CaCO_3$ particles would be almost instantaneous in a fluidized bed if no rate-limiting phenomenon interfered.

Figure A.2 presents the reverse of the temperature evolution of the natural logarithm of the kinetic rate. It reveals the exponential dependency of the kinetic rate to the temperature reverse for a given conversion degree $\alpha = 0.5$. The apparent activation energy is then deduced from equation (A1) assuming that the approximation (A2) is true. It is found: $E_{app} = 166$ kJ.mol^{-1}.

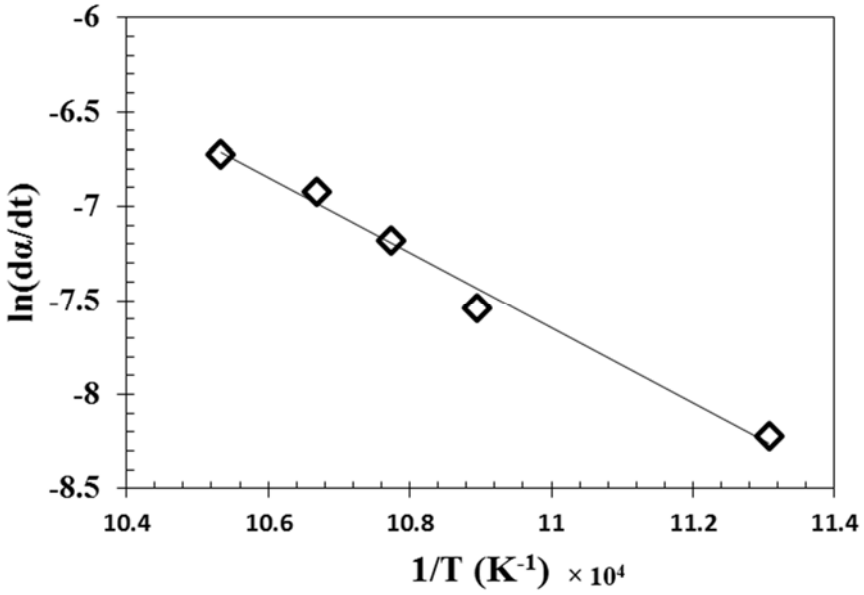


Figure A.2: The reverse of the temperature evolution of the natural logarithm of the kinetic rate (α = 0.5)

2. Isothermal experiments

2.1. Protocol

A preliminary study was first led in order to compare 2 different protocols. Each of them used 5 mg samples, a sweep gas flow rate of 100 mL.min-1 and a preliminary phase of 30 min during which the employed gas swept the TGA kiln atmosphere. The 2 protocols consist in:

- heating the calcium carbonate samples in pure N_2 atmosphere at a constant, rapid heating rate $\beta = 50$ °C.min^{-1} until a set temperature, maintained for the rest of the experiment, once it is reached.
- heating the samples at $\beta = 50$ °C.min^{-1} but in pure CO_2 atmosphere. Once the set temperature is reached, the CO_2 is replaced by pure N_2 as the sweeping gas. This method allows inhibiting the decarbonation during the heating phase. Indeed, for a given CO_2 partial pressures, it exists a thermodynamic equilibrium temperature below which the decarbonation reaction does not occur (see the Chapter 2, Part 1, section 1). The replacement of CO_2 by N_2 decreases the CO_2 partial pressure then, the decarbonation reaction may occur.

The Figure A.3 reports the time evolution of the conversion degree for experiments using the 2 protocols at 610 °C and 650 °C. The results of the first protocol are drawn in discontinuous lines (*610 °C and *650 °C) and the one of the second protocol in continuous line (610 °C and 650 °C). The reference time (t = 0 min) are defined as:

- the moment at which the measured temperature reaches the set temperature, in other terms when isothermal conditions are met, for the experiments using the first protocol.

– the moment of the gas switch, from pure CO_2 to pure N_2, for the experiments using the second protocol.

The results drawn in the Figure A.3 reveal that the conversion degree is not zero when t = 0 for the first protocol experiments. This means that the $CaCO_3$ conversion has already reach α = 0.05 and 0.15, for 610 °C and 650 °C respectively, before isothermal conditions were met. Then, the second protocol is chosen in the following study in order for the decarbonation to start in isothermal conditions. The second protocol imposes however to check the time needed for the pure N_2 to replace the pure CO_2 in the TGA kiln because the measurements should be realized at constant temperature and constant partial pressure of CO_2.

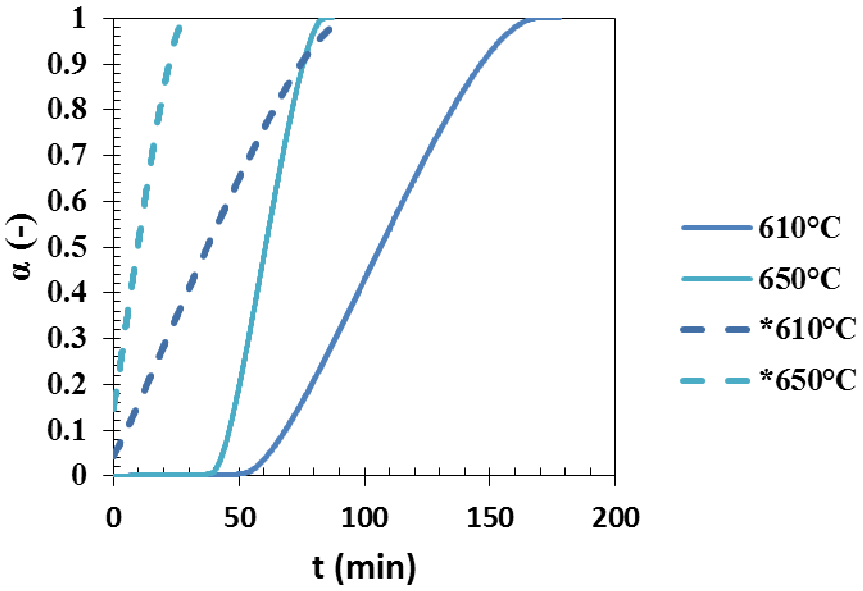


*Figure A.3: The time evolution of the conversion degree: effect of the gas used during the heating phase (N2: "*610 °C" and "*650 °C", CO2: "610 °C" and "650 °C")*

2.2. Measurements of the gas replacement in the TGA device

The time needed for the gas replacement was measured by switching the inlet gas of the TGA device, pure CO_2, with air and by following the evolution of the O_2 concentration in the TGA gas outlet in real time. The acquisition system was composed of a cooling coil connected to an O_2 analyseur Servoflex MiniMP (5200) made by SERVOMEX and equipped with a paramagnetic cell and an integrated pomp (700 mL.min^{-1}). A float flowmeter limited the flow rate of the pomp. The time needed for the air to replace the CO_2 atmosphere was then supposed to be identical to the time N_2 would need to do the same. In order to determine this time, 2 experiments were performed:

– the first was a reference experiment that intended to measure the behaviour of the acquisition system (cooling coil + analyser) disconnected from the TGA outlet. The system was instead connected directly to a three-way valve linked to an air and a pure CO_2 sources. The gases flow rate was 100 mL.min^{-1}, insured by a float flowmeter placed after the analyser. At the beginning of the experiment, pure CO_2 passed through the valve. At a given time t, the valve was switched in order to change the gas source to air. The molar fraction of O_2 in the gas phase was then measured. This protocol allowed determining the response time of the acquisition system alone to a step perturbation,

- for the second experiment, the acquisition system was connected to the TGA device outlet. 100 mL.min^{-1} of pure CO_2 were set as the sweeping gas flow at a temperature T = 650 °C. No solid sample was placed in the crucible. The beginning of the experiment was marked by a switch of gas at the device inlet, from pure CO_2 to air. The analyser then registered the molar fraction of O_2 in the gas phase at the oulet.

The results of these two experiments are reported in the Figure A.4 as the time evolution of the normalized molar fraction of O_2 in the gas phase, $Y_{O2,N}$, defined as equation (A4):

$$Y_{O_{2,N}} = \frac{Y_{O_2}}{Y_{O_{2,air}}} \quad \text{(A4)}$$

$Y_{O2,air}$ is the molar fraction of O_2 in air ($Y_{O2,air}$ = 0.21).The reference time (t = 0 min) correspond to the gas switch for each experiment. The results show that:

- the first experiment ("reference"), which is a step response time, is also a step but delayed of 56 s. Indeed, at t = 0 min the air source replaced the CO_2 source so, $Y_{O2,N}$ passed from 0 to 1 at the acquisition system inlet. The response to this perturbation is the discontinuous line of Figure A.4. This means that the acquisition system alone (disconnected from the TGA), induced a pure delay between the $Y_{O2,N}$ signals at its inlet and the one at its outlet.
- $Y_{O2,N}$ increases gradually with the time for the second experiment ("Measures"). Moreover, the $Y_{O2,N}$ value is non-zero after a longer period of time than for the first experiment.

2.3. Modelling of the gas replacement

The results of Figure A.4 need to be modelled. Indeed, the resulting expression will allow determining the $Y_{O2,N}$ value at any time after the gas switch. The modelling of gas flowing through reactors/devices, are usually performed by using a combination of ideal reactors placed in series. Indeed, the hydrodynamic behaviours of these latter are known and explicitly express. Considering the results analyses in the previous paragraph, the modelling of the TGA device hydrodynamics is here performed by assuming that the evolution of the $Y_{O2,N}$ signal is represented by a combination of a perfectly agitated reactor and a plug flow reactor:

this latter induces a simple delay between the signal at the inlet and the outlet. The delay value induced by the TGA device is the difference between the delay observed in the Figure A.4 for the second experiment and the one of the reference experiment. In other terms, it is the difference between the total delay (second experiment with the TGA device and the acquisition system) and the one linked to the acquisition system alone (first experiment). The value obtained is 49 s.

the perfectly agitated reactor assumes that the gas mix is homogeneous inside the device and that there is a mean residence time of an elementary gas volume in it. Its expression from the normalized O_2 molar fraction point of view is written as equation (A5):

$$\frac{dY_{O_{2,N}}}{dt} = \frac{1}{\tau}\left(Y_{O_{2,N}}^{inlet} - Y_{O_{2,N}}\right) \quad \text{(A5)}$$

$Y_{O2,N}^{inlet}$ is the normalized O_2 molar fraction at the TGA device inlet, $Y_{O2,N}$ the one at its outlet and τ is the mean residence time of the gas is s. Considering the delay (plug flow reactor) and integrating the perfectly agitated reactor expression, equation (A5), leads to the model that has been used to determine the gas replacement time. This model is written as equations (A6) and (A7):

$$Y_{O_{2,N}} = 0 \quad if\ t \leq 49\ s \tag{A6}$$

$$Y_{O_{2,N}} = 1 - e^{\frac{-(t-49)}{\tau}} \quad if\ t > 49\ s \tag{A7}$$

The τ value was found by using it as an adjustable parameter to fit the data of experiment 2. It was found τ = 367 s. This simulation is reported in the Figure A.4 but instead of the real delay of 49 s, the curve presented here was draw with a delay corresponding to the one of experiment 2. This operation was performed to superimpose the 3 curves on the same figure however, the following considers the real delay value of 49 s to calculate the P_{CO2} values. Eventually, the gas replacement time is around 29 min for an arbitrary criteria of $Y_{O_{2,N}} = 0.99$.

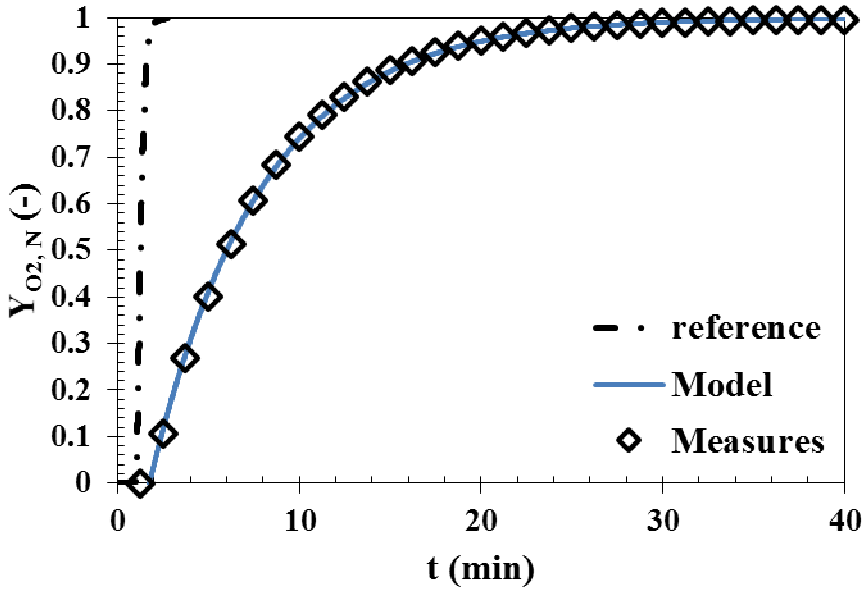


Figure A.4: The time evolution of the normalized O_2 fraction in the gas phase at the TGA device outlet

In order to determine the partial pressure of CO_2 from the O_2 molar fraction Y_{O2}, equations (A8) is used. It comes from equation (A4), the definition of the molar fraction of O_2 in a gas phase expressed with the gases partial pressures, assuming the ideal gas law and considering that air is composed only of N_2 and O_2. (P is the total pressure in bar, here P = 1 bar)

$$P_{CO_2} = \left(1 - Y_{O_{2,N}}\right) P \tag{A8}$$

2.4. Example of a reference isothermal experiment

A reference experiment at T = 610 °C is presented in the Figure A.5 as the time evolution of the CO_2 partial pressure at the TGA device gas outlet and the sample mass. The values of P_{CO2} are resulting from equations (A6), (A7) and (A8). The reference time (t = 0 min) corresponds to the moment of the gas switch. The time at which P_{CO2} is equal to the equilibrium partial pressure pressure at T = 610 °C is indicated with a discontinuous black line and the time corresponding to a mass equivalent to α = 0.01 is reported as a discontinuous green line. These results show that:

- It exists a time period during which the decarbonation does not occur whereas P_{CO2} is below its thermodynamic equilibrium value, which means that decarbonation is thermodynamically favoured in these conditions. This time is sometimes referred as the induction period.
- The decarbonation starts when P_{CO2} has a very low value. It may then be considered that N_2 has already mostly replaced CO_2 in the kiln when the reaction starts. At the time corresponding to $\alpha = 0.01$, $P_{CO2} = 1.2 .10^{-4}$ bar.

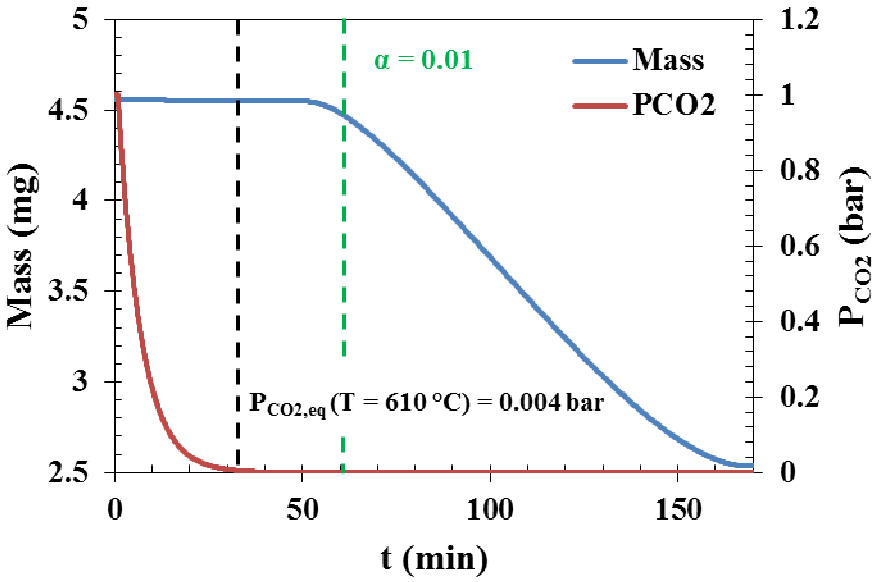


Figure A.5: The time evolution of the CO_2 partial pressure at the TGA device gas outlet (simulation) and the sample mass

2.5. Results and discussion

Experiments between 600 °C and 850 °C have been performed using the protocol including a heating phase in pure CO_2 atmosphere then a gas switch to pure N_2 atmosphere once isothermal conditions are reached. The results are presented in the Figure A.6 as the time evolution of the conversion degree. The reference time (t = 0 min) corresponds to the moment of the gas switch. The results reveal that:

- increasing the temperature increases the kinetic rate. This is in agreement with the literature presented in the Chapter 2, Part 1, section 2.4,
- the time period between the gas switch and the beginning of the conversion decreases as the temperature increases. This phenomenon is the consequence of 2 effects:
  - the induction period ($t_{induction}$) decreases when the temperature increases. It is defined here as the time period between the moment at which $P_{CO2} = P_{CO2,eq}$ and the moment corresponding to $\alpha = 0.01$ (equation (A9) with $t_{0.01}$ the time between the gas switch and the one at $\alpha = 0.01$ and $t_{PCO2,eq}$ the time between the gas switch and the one such as $P_{CO2} = P_{CO2,eq}$. The induction periods of the isothermal experiments presented here are reported in Figure A.7,

$$t_{induction} = t_{0.01} - t_{PCO2,eq} \quad \text{(A9)}$$

  - the $P_{CO2,eq}$ values increase with the temperature then, the equilibrium partial pressure is reached sooner after the gas switch for experiments at high temperatures.

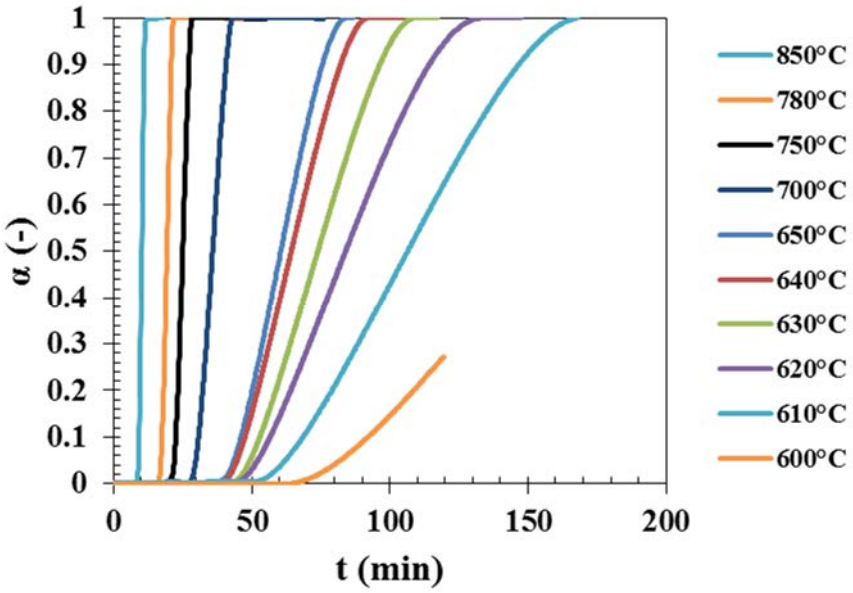


Figure A.6: The time evolution of the conversion degree: effect of the temperature

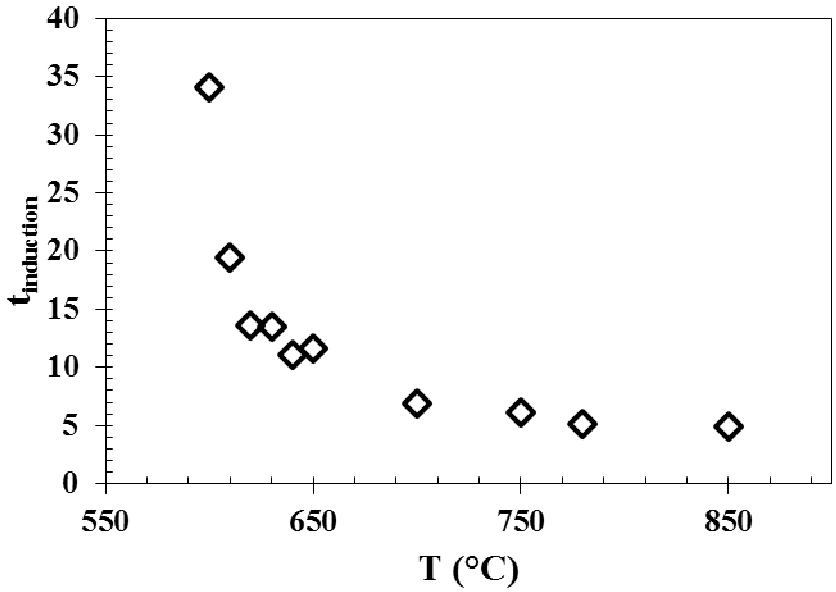


Figure A.7:The temperature evolution of the induction period

Then, modifying the temperature between the experiments has an indirect impact on the CO_2 partial pressure value at which the decarbonation occurs. The Table A.1 reports the P_{CO2} values at $\alpha = 0.01$ for each experiments. These latter are increasing with the temperature and may reached high values.

T	°C	600	610	620	630	640	650	700	750	780	850
$\mathbf{t_{\alpha = 0.01}}$	min	70.6	54.3	46.9	45.2	41.2	40.2	28.3	21.1	16.5	8.6
$\mathbf{P_{CO2}}$	bar	$8.5 .10^{-6}$	$1.2 .10^{-4}$	$4.1 .10^{-4}$	$5.4 .10^{-4}$	$1.0 .10^{-3}$	$1.2 .10^{-3}$	$8.6 .10^{-3}$	$2.8 .10^{-2}$	$5.9 .10^{-2}$	$2.1 .10^{-1}$

Table A.1: Time between the gas switch and $\alpha = 0.01$ ($t_{\alpha = 0.01}$) and P_{CO2} at $\alpha = 0.01$: effect of the temperature

The previous observations about the P_{CO2} values indirectly modified by the temperature bring the question of the choice of the experimental runs that should be kept to study the decarbonation kinetics.

The Figure A.8 presents the reverse of the temperature evolution of the natural logarithm of the kinetic rate at $\alpha = 0.5$ for the isothermal experiments of this section between 610 °C and 850 °C. The results show that:

- a straight line is obtained for low temperatures up to 700 °C. The apparent activation energy value found on this temperature domain is $E_{app} = 168$ kJ.mol-1. This value is close from $E_{app} = 166$ kJ.mol-1 found for non-isothermal experiments in section 1.2.This means that the influence of the temperature for these 2 protocols and on the considered operating conditions domains is similar. It is then probable that the same phenomenon is limiting the kinetic rate for all these experiments,
- for temperatures higher than 700°C ($\frac{1}{T} < 1.0\,.\,10^{-3}$ K-1), ln(dα/dt) does not follow the same linear tendency anymore. This observation implies that the rate-limiting phenomenon may be different before and after T = 700 °C. It may be linked to the increasing P_{CO2} values found at $\alpha = 0.01$ when the experimental temperature increases (Table A.1) and to the common effect of the temperature that accelerate the kinetic rate until transfer limitations become non-negligible. Then, the experiments for T > 700 °C should not be used to determine kinetic parameters.

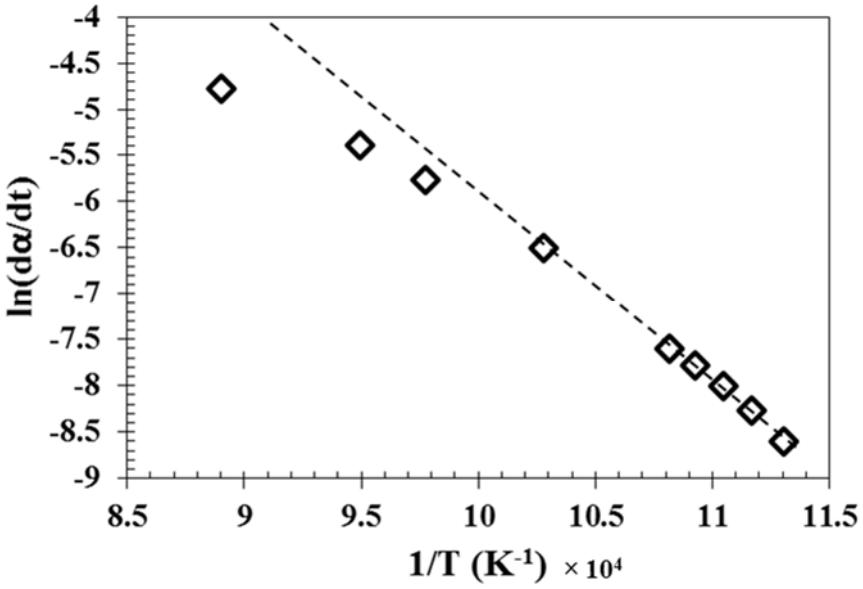


Figure A.8: The reverse of the temperature evolution of the natural logarithm of the kinetic rate (α = 0.5)

Figure A.9 presents the temperature evolution of the total conversion time. Only the data for 610 °C < T < 700 °C are employed here. Higher temperature experiments are discriminated because they are not rate-limited by the same phenomenon. Then, an extrapolation of the data using an exponential expression leads to the estimation of a total conversion time at higher temperatures than 700 °C. For example, at T = 850 °C, $\Delta t_{0.05-0.9} = 23$ s.

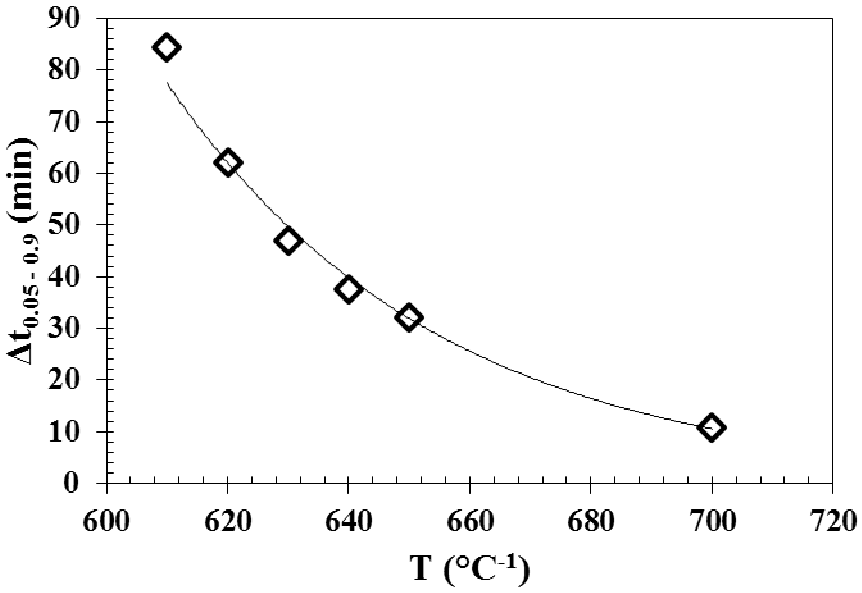


Figure A.9: The temperature evolution of the total conversion time

Annexe B – Essais expérimentaux de traçage de la phase gazeuse du pilote expérimental

Les essais expérimentaux de traçage de la phase gazeuse suivant le protocole décrit dans le Chapitre 4, section 3.4 sont présentés dans cette annexe. Ces essais ont servis à identifier, en fonction de la température, du débit d'air de fluidisation et de la présence ou non d'un débit d'air de dilution, le temps de retard induit par la zone de désengagement, le premier cyclone et le système de traitement et d'analyse du gaz. Les résultats sont reportés sur la Figure B.1 et les conditions opératoires des essais sont présentées dans le Tableau B.1. Notons que les graphiques (a), (b), (c) et (d) comportent pour chaque essai dans des conditions données, une mesure par suivit du pourcentage molaire de CO_2 et une par suivit de celui d'O_2. Si le pourcentage molaire de CO_2 a simplement été normé, celui d'O_2 a été également ramené vers les valeurs positives pour être comparé au premier. « x_{O2} » est donc en réalité l'opposé de la valeur normé du pourcentage d'O_2. L'intérêt de cette comparaison est de vérifier que les 2 cellules de l'analyseur ont la même réponse à une perturbation.

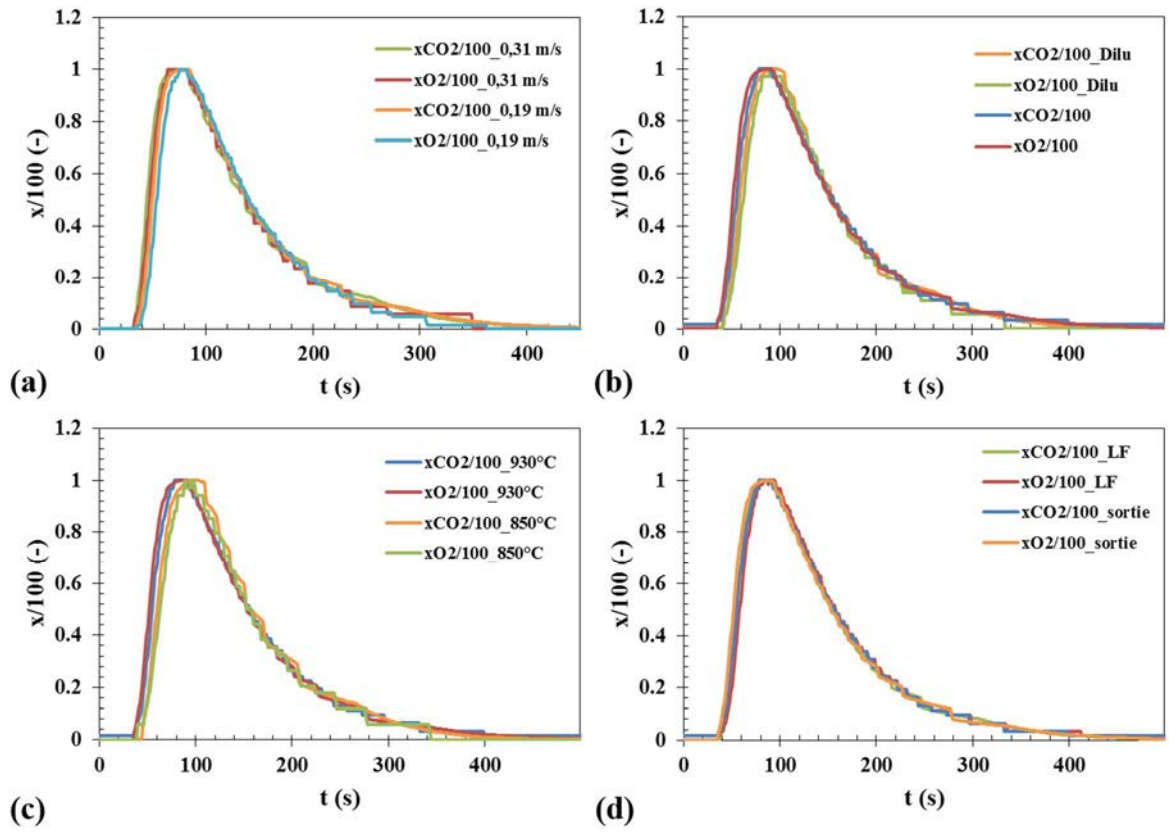


Figure B.1:Evolution de la fraction molaire normée de CO_2 et de l'opposé de la fraction molaire normée d'O_2 en fonction du temps et pour 4 configurations reportées dans le Tableau B.1

Figure	Vitesse d'air de fluidisation	Température du lit fluidisé	Débit volumique d'air de dilution	Point d'injection
-	u_g en m.s-^{1}	T en °C	$Q_{VN,dilu}$ en $Nm^3.h^{-1}$	Lit fluidisé / sortie
(a)	0,19 et 0,31	850	0	Lit fluidisé
(b)	0,19	930	0 et 1,92	Lit fluidisé
(c)	0,19	850 et 930	0	Lit fluidisé
(d)	0,19	930	0	Lit fluidisé et sortie
Média : olivine, gaz de fluidisation : air				

Tableau B.1: Conditions opératoires des 4 séries d'essais reportés sur la Figure B.1

La Figure B.1 montre qu'il n'y a pas de modifications majeures de la réponse du système à une injection de CO_2 pour les paramètres étudiés. En effet la modification de la vitesse de fluidisation, de la température et la présence ou non d'un débit d'air en sortie d'unité (servant à la dilution du flux gazeux de sortie pour les essais effectués sous atmosphère de CO_2 pur) n'affectent ni les courbes obtenues par le suivi du pourcentage de CO_2 ni celles tirées de la mesure du pourcentage de O_2 (Figure B.1 (a), (b) et (c) respectivement). De plus, ces courbes sont identiques entre elles ce qui signifie que les 2 cellules de l'analyseur ont répondues de la même manière à la perturbation. La Figure B.1 (d) montre qu'il n'y a pas de modification de la réponse enregistrée entre un essai où l'injection du CO_2 se fait dans le lit fluidisé et un essai ou celui-ci est injecté en sortie de réacteur. Ce résultat suggère que le réacteur a un comportement proche d'un réacteur piston idéal. En effet, ce dernier induit un retard pur entre son entrée et sa sortie, sans modifier l'allure du signal d'entrée.

Pour tenter d'estimer ce retard, un zoom sur le début des courbes de la Figure B.1 (d) est effectué et présenté sur la Figure B.2. Si cette dernière révèle une tendance attendue, à savoir que les essais d'injection de CO_2 en sortie sont détectés avant ceux où l'injection a été faite dans le lit, l'écart observé de l'ordre de 1 s à 5 s est totalement dans la gamme de variations observées entre les essais effectués dans les mêmes conditions opératoires. Il est donc difficile de conclure assurément que cet effet est bien induit par un retard pur et non par les incertitudes de mesures.

La modélisation de ces essais a été effectuée en considérant que le système est équivalent, du point de vue du gaz, à la mise en série de 2 réacteurs parfaitement agités et d'un réacteur piston. Ce dernier représente le retard pur observé sur la Figure B.1 (d) entre 0 s < t < 40 s. Le modèle du réacteur parfaitement agité a été présenté dans l'Annexe A (équation (A5)). Finalement, le modèle représentant le système s'exprime du point de vue du CO_2 comme le système formé par les équations (B1) à (B3):

$$\frac{dY_{CO_{2,N}}^{1,out}}{dt} = \frac{1}{\tau}\left(Y_{CO_{2,N}}^{1,in} - Y_{CO_{2,N}}^{1,out}\right) \quad \text{(B1)}$$

$$\frac{dY_{CO_{2,N}}^{2,out}}{dt} = \frac{1}{\tau}\left(Y_{CO_{2,N}}^{1,out} - Y_{CO_{2,N}}^{2,out}\right) \quad \text{(B2)}$$

$$Y_{CO_{2,N}}(t) = Y_{CO_{2,N}}^{2,out}(t - t_R)\ pour\ t \geq\ t_R$$
$$Y_{CO_{2,N}}(t) = 0\ pour\ t <\ t_R \quad \text{(B3)}$$

$Y_{CO2,N}^{1,in}$ et $Y_{CO2,N}^{1,out}$ sont les fractions molaires normalisées du CO_2 respectivement en entrée et en sortie du premier réacteur parfaitement agité. Les mêmes grandeurs affichant l'exposant « 2 » concernent le second réacteur parfaitement agité. De plus, $Y_{CO2,N}^{1,out} = Y_{CO2,N}^{2,in}$ car le modèle considère les réacteurs comme placés en série. t_R est le retard pur en s, induit par le réacteur piston qui ne fait que retarder le signal sans en modifier l'allure. Le retard pur t_R vaut 40 s et le temps de séjour moyen du gaz dans chaque réacteur parfaitement agité (τ) est de 50 s. Ces résultats ont été obtenus par identification de ces 2 paramètres en se basant sur l'essai de la Figure B.1 (d) pour une injection de CO_2 dans le lit fluidisé. Le résultat de cette simulation est présenté dans le Chapitre 4, section section 3.4, Figure 4.48, en se basant sur le pourcetage molaire cumulé F en %. La relation entre $Y_{CO2,N}$, la fraction molaire normalisée de CO_2 issue des mesures par l'analyseur et F est représentée par l'équation (B4) :

$$F(t) = \frac{\int_0^t Y_{CO_{2,N}}(t)dt}{\int_0^\infty Y_{CO_{2,N}}(t)dt}100 \quad \text{(B4)}$$

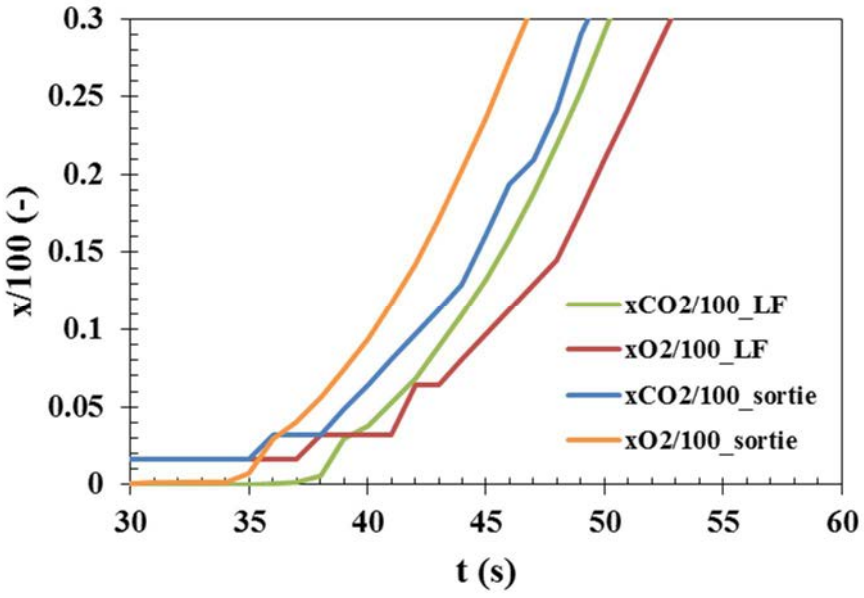


Figure B.2: Evolution de la fraction molaire normée de CO_2 et de l'opposé de la fraction molaire normée d'O_2 en fonction du temps pour la série d'essais présentées sur la Figure B.1 (d) : zoom entre 30 s < t < 60 s

Annexe C – Calcul du débit molaire de CO_2 induit par la décarbonatation du cru en lit fluidisé sous CO_2 pur

Le calcul du débit molaire de CO_2 dégagé par la décarbonatation lorsque le réacteur à lit fluidisé fonctionne sous CO_2 pur fait l'objet d'une procédure différente de celle utilisée pour le calcul de cette même grandeur sous air. L'utilisation du CO_2 pur comme gaz de fluidisation nécessite une dilution du gaz de sortie par un débit bien connu d'air, réglé à l'aide d'un débitmètre massique.

La mesure d'O_2 par paramagnétisme est sensible aux pourcentages molaires des autres espèces gazeuses présentent dans le gaz de sortie et qui possèdent des propriétés magnétiques. C'est le cas du CO_2 qui est diamagnétique. Selon le constructeur, dans le cas de la présence de CO_2 dans le mélange gazeux, une correction de +0,0026 x_{CO2} doit être appliquée à la valeur de la fraction molaire d'O_2 lue sur l'analyseur. L'équation (C1) doit ainsi être utilisée pour corriger les données mesurées.

$$x_{0_2} = x_{O_2}^{lu} + 0{,}0026\, x_{C0_2} \tag{C1}$$

Le pourcentage molaire d'O_2 est exprimé en fonction des débits molaires d'air et de CO_2 en $mol.s^{-1}$ (equation (C2)). Le débit molaire de CO_2, exprimé par l'équations (C3), est quant à lui divisé en 2 termes (équations (C4)): le débit utilisé pour le fonctionnement du réacteur, notamment la fluidisation du média ($\dot{N}_{CO2,fluidisation}$), et le débit issu de la réaction de décarbonatation ($\dot{N}_{CO2,réaction}$).

$$x_{0_2} = \frac{21\,\dot{N}_{air}}{\dot{N}_{air} + \dot{N}_{CO_2}} \tag{C2}$$

$$\dot{N}_{CO_2} = \frac{x_{C0_2}}{(100 - x_{C0_2})}\dot{N}_{Air} \tag{C3}$$

$$\dot{N}_{CO_2} = \dot{N}_{CO_2,fluidisation} + \dot{N}_{CO_2,réaction} \tag{C4}$$

En combinant les équations (C1) à (C4), on obtient l'équation (C5) qui permet de calculer le débit molaire instantané de CO_2 produit par la réaction.

$$\dot{N}_{CO_2,réaction} = \frac{\dot{N}_{air}\left(21 - x_{O_2}^{lu}\right)}{x_{O_2}^{lu} + 0{,}26} - \dot{N}_{CO_2,fluidisation} \tag{C5}$$

Annexe D – Calcul des incertitudes expérimentales

Pour une grandeur Y considérée comme le résultat d'une mesure expérimentale, sa valeur peut s'écrire comme l'équation (D1) :

$$Y = y \pm U \tag{D1}$$

y est la meilleure estimation de Y, par exemple la moyenne de plusieurs essais de répétabilité, et U est l'incertitude élargie. L'incertitude élargie est ici calculée de la manière suivante (équation (D2)) :

$$U = k\,s \tag{D2}$$

k est un facteur d'élargissement et s l'incertitude-type composée. Plus la valeur de k est élevée et plus grande est la fraction de la distribution de valeurs de Y qui se situe entre y – U et y + U. k agit alors comme un niveau de confiance. L'incertitude-type composée est calculée via 2 termes, $s_{type\ A}$ et $s_{type\ B}$, tels que présentés dans l'équation (D3) :

$$s = \sqrt{s_{type\ A}^2 + S_{type\ B}^2} \tag{D3}$$

Ces 2 termes traduisent les 2 façons d'estimer l'incertitude-type d'une mesure. $s_{type\ A}$ est l'écart-type d'une série d'expériences répétées. Ce terme est calculé selon l'équation (D4) :

$$s_{type\ A} = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)}\sum_{i=1}^{n}(\bar{y} - y_i)^2} \quad pour\ n > 1 \tag{D4}$$

Avec n le nombre d'essais, $\bar{y}$ la valeur moyenne de la grandeur mesurée et yi la valeur de cette grandeur pour chaque essai. L'incertitude-type B est estimée en fonction de la méthode ou du type d'appareil utilisé. C'est également ce type d'incertitude qui est utilisé lorsque le constructeur d'un appareil donne des valeurs de précisions ou de résolution. Le Tableau D.1 reprend les expressions des incertitudes-type B correspondantes aux appareils utilisés dans ce travail. Seules ces incertitude-type ont été utilisées.

Appareil concerné	Thermobalance	Balance	Rotamètre à flotteur	Analyseur de gaz: %CO_2	Analyseur de gaz: %O_2
Information constructeur	Précision	Précision	Lecture graduations	Résolution	Résolution
Résolution	0,1 µg	0,01 g	2 %	0,025 %	0,01 %
Incertitude-type B ($s_{type\ B}$)	$\frac{0,1}{\sqrt{3}}$ µg	$\frac{0,1}{\sqrt{3}}$ g	$\frac{2}{\sqrt{12}}$ %	$\frac{0,025}{\sqrt{12}}$ %	$\frac{0,01}{\sqrt{12}}$ %

Tableau D.1: Expressions des incertitudes-type B à partir des informations constructeur de l'appareil de mesure considéré

Pour une grandeur calculée X (non directement mesurées), la loi de propagation de l'erreur est utilisée pour determiner son incertitude ΔX. Elle s'exprime comme l'équation (D5) avec y_i des grandeurs mesurées indépendantes et leurs incertitudes Δy_i.

$$\Delta X = \sum_i \left|\frac{\partial X}{\partial y_i}\right| \Delta y_i \tag{D5}$$

Résumé : Cette étude s'inscrit dans le cadre du développement d'une nouvelle technologie de concentration du CO_2 intégrée à la cimenterie. Le principe de cette technologie repose sur une décarbonatation de la matière crue par contact avec un solide caloporteur dans un procédé innovant qui conduit à un dégagement de CO_2 pur à haute température. Ce CO_2 pourra ensuite être stocké dans le sous-sol ou valorisé chimiquement. L'objectif de ce travail est d'étudier la décarbonation du cru dans les conditions opératoires qui simulent le plus fidèlement possible la nouvelle unité industrielle.

D'abord, la cinétique de décarbonation est étudiée en thermobalance sur des échantillons de poudre de $CaCO_3$ pur qui est le composé majoritaire du cru. Les résultats conduisent à une meilleure compréhension des phénomènes qui pilotent la réaction ainsi qu'à l'élaboration des lois cinétiques permettant de prédire l'effet de la température entre 600 °C et 930 °C, et de la pression partielle de CO_2 entre 0 atm et 1 atm sur l'avancement de la réaction. Ensuite, les interactions pouvant se produire entre le $CaCO_3$ et les autres solides qui composent un cru industriel, lors de sa calcination sous atmosphère de CO_2 pur, sont étudiées sur le plan cinétique (thermobalance), thermodynamique (simulations) et morphologique (DRX et DRX in situ). Enfin, dans le but de simuler la décarbonatation du cru et son élutriation dans le procédé réel, et en particulier dans la partie basse du nouveau calcinateur, un pilote fonctionnant à chaud a été réalisé au cours de ce travail. Il permet d'effectuer la décarbonatation du cru alimenté en discontinu et en continu dans un lit de média fluidisé (clinker ou olivine). Ont été examinées les influences de la température, de la vitesse de gaz, du débit de solide et de la nature du gaz de fluidisation (CO_2 pur ou mélange air/CO_2) sur les phénomènes hydrodynamiques (élutriation, accumulation, temps de séjour …), les interactions cru-média et le degré d'avancement de la réaction de décarbonatation.

Mots clefs : nouveau procédé, décarbonatation, concentration de CO_2, cinétique, modélisation, lit fluidisé.

Abstract: This study concerns a new CO_2 concentration technology integrated into the cement plant. This technology consists in the raw mix decarbonation, induced by its contact with a solid medium in charge of the heat transfer, in an innovative process leading to the emission of pure CO_2 at high temperature. This pure gas may be stored underground or used as chemical reactant. This work consists in the study of the decarbonation reaction of the raw mix in operating conditions that are similar to the ones of the new industrial unit.

First, the decarbonation kinetics is studied by thermogravimetric analysis on pure $CaCO_3$ powder samples. $CaCO_3$ is the main component of the raw mix. The results led to a better comprehension of the phenomena driving the reaction kinetics and to the determination of kinetic laws in good agreement with the data obtained between 600 °C and 930 °C, and for a partial pressure of CO_2 between 0 atm and 1 atm. Then, the interactions between the $CaCO_3$ and the other solids in an industrial raw mix, occurring during its calcination in pure CO_2 atmosphere, are studied kinetically (TGA), thermodynamically (simulations) and morphologically (XRD and in situ XRD). Eventually, an experimental device working at high temperatures was built for this study in order to simulate the decarbonation reaction of the raw mix and its elutriation in the real process. This device allows calcining the raw mix in a fluidized bed of media (clinker or olivine). The influences of the fluidized bed temperature, the fluidizing gas velocity, the solid feed rate and the fluidizing gas composition (pure CO_2 or air/CO_2 mixes) on the hydrodynamic phenomena (elutriation, accumulation, residence time …) , the raw mix-media interactions and the conversion rate are studied.

Keywords: new process, decarbonation, CO_2 concentration, kinetics, modelling, fluidized bed.