

50376  
1991  
152-1

66146

50376  
1991  
152-1

# THESE

1° d'ordre 744

présentée pour obtenir le titre

de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE**

**DES SCIENCES ET TECHNIQUES**

**DE LILLE-FLANDRES-ARTOIS**

par

**Isabelle FLOUR**

Ingénieur ENSIC



**DEVELOPPEMENT D'UN OUTIL EXPERIMENTAL ADAPTE  
A L'ETUDE DE LA CARACTERISATION DE SOLIDES EN  
LIT FLUIDISE :  
APPLICATION A LA COMBUSTION DE CHARBONS**

**Tome I : mémoire**

Soutenue le 28 juin 1991 devant la commission d'examen :

MM J. GRIMBLOT  
G. LECLERCQ  
L. DELFOSSE  
S. PIETRZYCK  
S. BRUNELLO  
E.J. ANTHONY  
P. MAISSA

Président  
Rapporteur  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur  
Examineur

A mes parents

A Eric

## AVANT-PROPOS

Ce travail a été effectué dans le cadre du Laboratoire de Génie Chimique et d'Automatique (LGCA), pour le Centre d'Etudes et Recherches de Charbonnages de France (CERCHAR) sur la Plate-forme d'Essais des Charbons de Mazingarbe.

Je tiens à remercier, tout d'abord, la Région Nord-Pas-de-Calais et le CERCHAR pour le soutien financier dont a bénéficié cette étude.

Je tiens à remercier Monsieur Grimblot, Professeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille (ENSCL), d'avoir accepté de reprendre la direction de cette thèse, après le décès de Monsieur Roger, Professeur à l'Institut Industriel Du Nord (IDN).

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Madame Brunello, Docteur-Ingénieur au CERCHAR. Son assistance et sa constante disponibilité m'ont permis de mener à bien ce travail.

J'exprime ma gratitude aux membres du jury de thèse qui m'ont fait l'honneur d'accepter de juger ce travail:

- Madame Brunello, Ingénieur de Recherche au CERCHAR
- Monsieur Anthony, Chef de groupe au CANMET (Canada)
- Monsieur Maissa, Chef de groupe au CERCHAR

et, en particulier à :

- Madame Leclercq, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille-Flandres-Artois (USTL)
- Monsieur Delfosse, Professeur à l'Université de Haute Alsace
- Monsieur Pietrzyck, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille (ENSCL)

qui ont bien voulu être les rapporteurs de cette thèse.

Je tiens à exprimer ma très sincère reconnaissance à Messieurs Quéva, Witwicki, Luczak et Thuillier pour la qualité de l'installation qu'ils ont réalisée, et pour la précieuse aide technique qu'ils ont su m'apporter.

Je remercie, également , Monsieur Kaniecki, pour son aide en informatique, et pour la grande disponibilité dont il a fait preuve à mon égard.

Je remercie chaleureusement Madame Pronier, pour le soin qu'elle a su donner à la présentation de ce document, avec la gentillesse qui la caractérise.

Je remercie, également, le Laboratoire d'Analyses du CERCHAR, à Mazingarbe, qui a réalisé toutes les analyses de charbons.

Enfin, mes remerciements s'adressent à l'ensemble du personnel de la Plate-Forme, pour l'accueil qui m'a été fait, et la bonne ambiance de travail qu'ils ont su créer.

Je ne saurais terminer sans remercier mes parents et mon mari pour le soutien constant qu'ils m'ont apporté tout au long de ces trois ans.

## RESUME

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'un programme de modélisation des chaudières à lit fluidisé, initié par le CERCHAR.

Il a pour objet la conception d'un outil expérimental permettant de fournir les moyens de caractériser les solides en lit fluidisé. Les caractéristiques de ce système d'études sont décrites.

L'application à l'étude de la combustion de charbons a permis de mettre en évidence les comportements différents de huit charbons et de leurs résidus dévolatilisés selon deux modes opératoires.

Deux modèles simples ont été choisis pour traduire la cinétique de la conversion des charbons dévolatilisés à haute température (950°C).

Un **indice de réactivité** a alors été défini comme la constante de vitesse de combustion à 850°C.

Ce critère permet de retrouver une classification des charbons identique à celle obtenue par des essais en pilote industriel.

Il se corrèle également bien avec le taux oxygène sur carbone fixe, et le pouvoir réflecteur de la vitrinite (PRV) des charbons.

### MOTS CLES :

Réactivité	Cinétique
Charbons	Combustion
Charbons dévolatilisés	Fluidisation

## SUMMARY

This work is a contribution to a research program concerning fluidized bed combustor modelling, carried out by CERCHAR (Centre d'Etudes et Recherches de Charbonnages de France).

The objective of this thesis were the development of experimental equipment allowing to characterize solids in fluidized bed. The characteristics of this system are fully detailed.

The application to the study of coal combustion shows the different behaviour of eight coals and their devolatilized chars which were prepared according to two operating modes.

Two simple models have been chosen to fit the kinetics of char conversion.

A reactivity index has been defined as the combustion rate constant, taken at 850°C.

This index gives the same coal classification as that obtained in an industrial pilot plant.

It also correlates well with the oxygen to fixed carbon ratio, and the vitrinite reflectance of coals.

### KEY WORDS :

Reactivity  
Coals  
Chars

Kinetics  
Combustion  
Fluidization

SOMMAIRE

pages

**INTRODUCTION**

5

**CHAPITRE I - LE CHARBON**

7

I.1 - Origine et rang

8

I.2 - Nature

8

I.3 - Analyses

10

I.4 - Classification

12

I.5 - Conclusion

16

**CHAPITRE II - LA FLUIDISATION GAZ - SOLIDE**

17

II.1 - Généralités

18

II.2 - Vitesse minimale de fluidisation

20

II.3 - La théorie du modèle à deux phases

23

II.3.1 - Présentation

23

II.3.2 - Le modèle de Davidson et Harrison

23

II.3.3 - Le modèle de Kunii et Levenspiel

26

II.3.4 - Application - Conclusion

29

**CHAPITRE III - LA COMBUSTION EN LIT FLUIDISE : ANALYSE**

**BIBLIOGRAPHIQUE**

31

III.1 - Introduction

32

III.2 - La dévolatilisation

33

III.3 - La combustion du charbon ou de son char

37

III.3.1 - Résultats concernant le charbon  
pulvérisé

37

III.3.2 - Etudes expérimentales de la combustion  
en lit fluidisé

42

III.3.3 - La fragmentation

49

III.4 - Influence de la composition pétrographique du  
charbon

54

III.4.1 - Les techniques expérimentales	55
III.4.2 - Les résultats	57
III.5 - Conclusion - Objectifs	62

**CHAPITRE IV - DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET PROTOCOLE** 66

IV. 1 - Description du dispositif expérimental	67
IV.1.1 - Le réacteur	67
IV.1.2 - L'instrumentation	69
IV.1.3 - Le choix du distributeur de gaz	72
IV.1.4 - L'analyse de gaz : caractérisation du signal	76
IV.2 - Caractérisation du réacteur à lit fluidisé	80
IV.2.1 - Domaine d'utilisation	80
IV.2.2 - Etude de l'homogénéité de température	82
IV.2.3 - Détermination de la vitesse minimale de fluidisation	87
IV.3 - Protocoles expérimentaux	96
IV.3.1 - Conditions hydrodynamiques	97
IV.3.1.1. Le choix du sable	97
IV.3.1.2. Le choix des vitesses	97
IV.3.1.3. L'hypothèse hydrodynamique	99
IV.3.1.4. Le domaine de températures	99
IV.3.2 - Les charbons	100
IV.3.2.1. Le choix	100
IV.3.2.2. La préparation granulométrique	100
IV.3.2.3. La préparation du char	101
IV.3.2.4. La masse de l'échantillon	103
IV.3.3. Le déroulement d'un essai	103
IV.3.4. L'exploitation des courbes d'analyse de gaz	104
IV.3.5. Récapitulatif	107

<b>CHAPITRE V - RESULTATS EXPERIMENTAUX :</b>	
<b>PRESENTATION ET INTERPRETATION</b>	108
V.1. La production de CO et CO <sub>2</sub> lors des essais de combustion	109
V.2 Les courbes de conversion	111
V.2.1. Influence de la température	111
V.2.2. Influence de la préparation du charbon	113
V.3. La modélisation	115
V.3.1. Présentation des modèles	116
V.3.2. Influence du transfert externe	117
V.3.3. Température de la particule	121
V.3.4. Comparaison des résultats expérimentaux avec les deux modèles	123
V. 4 Les critères de réactivité	125
V.4.1. Détermination des diagrammes d'Arrhénius	125
V.4.2. Indice de réactivité des charbons pour le lit fluidisé	130
<b>CHAPITRE VI - CONCLUSION - PERSPECTIVES</b>	137
<b>NOMENCLATURE</b>	140
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	145
<b>ANNEXES</b>	155

ANNEXES

<u>Annexe 1</u> :	Analyses des huit charbons	156
<u>Annexe 2</u> :	Présentation de réflectogrammes (PRV)	165
<u>Annexe 3</u> :	Modèles : - coeur rétrécissant	169
	- sphère rétrécissante	
	- volumique uniforme	
	Evolution de la vitesse et du 'burnout time' t <sub>B</sub> avec le diamètre initial	173
<u>Annexe 4</u> :	Caractérisation du signal de gaz CO et CO <sub>2</sub> :	176
	- analyseurs	177
	- ligne complète d'analyse des gaz	180
	- ensemble ligne d'analyse des gaz et lit fluidisé	184
<u>Annexe 5</u> :	Distribution granulométrique des sables	187
<u>Annexe 6</u> :	Influence de la température sur les courbes de conversion	192
	- Charbons bruts	193
	- Charbons dévolatilisés à 950°C (mode I)	197
	- Charbons dévolatilisés in-situ (mode II)	201
<u>Annexe 7</u> :	Comparaison des courbes de conversion expérimentales et des courbes de conversion modélisées	205
	- Charbons bruts	206
	- Charbons dévolatilisés à 950°C (mode I)	218
	- Charbons dévolatilisés in-situ (mode II)	231
<u>Annexe 8</u> :	Diagramme d'Arrhénius pour les charbons dévolatilisés (mode I)	238
<u>Annexe 9</u> :	Définition des normes du chapitre I.3	244
<u>Annexe 10</u> :	Exemples de courbes d'analyses de CO et CO <sub>2</sub> enregistrées au cours d'essais	248

## **INTRODUCTION**

En cette fin de XXème siècle, le pétrole reste la source d'énergie la plus largement utilisée sur la planète. Mais les deux chocs pétroliers de 1973 et 1979 ont été une sérieuse alerte qui a permis de faire prendre conscience aux économies mondiales de l'effet d'un pétrole cher. Les événements de 1991 ont en outre confirmé combien la concentration géopolitique des lieux de production rendait la situation précaire.

L'utilisation accrue de gaz naturel ne peut être pour l'instant qu'un substitut énergétique, mais les problèmes liés à son transport et à sa valorisation chimique ne la rendent pas encore tout à fait concurrentielle.

Par ailleurs, le développement des programmes nucléaires est aujourd'hui sujet à de fortes controverses, à cause notamment de la catastrophe de Tchernobyl. La position de la France est cependant nuancée car la production d'électricité d'origine nucléaire y est largement majoritaire.

Aussi, malgré une baisse sensible de consommation et une mauvaise image de marque, le charbon apparaît comme un formidable capital en raison de ses immenses ressources (plus de 80 % des ressources énergétiques fossiles) et de leur répartition favorable sur l'ensemble du globe. Dans ce contexte, des actions de recherche visant à une utilisation plus performante, notamment en termes énergétiques et en émission limitée de rejets polluants, apparaissent nécessaires.

En regard de ce dernier point, la combustion du charbon en lit fluidisé connaît un attrait important. Ce procédé offre des avantages particulièrement intéressants en raison des propriétés hydrodynamiques et thermiques inhérentes à la fluidisation.

L'utilisation d'absorbant et les températures relativement basses de combustion facilitent la réduction d'émission de polluants : oxyde d'azote et de soufre, et en font un procédé de combustion "propre".

Dans le cadre d'un programme de modélisation des chaudières à lit fluidisé, le Centre d'Etudes et Recherches de Charbonnages de France (CERCHAR) a initié cette thèse qui porte sur la caractérisation de charbons destinés à être brûlés.

En effet, diverses études menées sur la réactivité des charbons montrent que la recherche de paramètres intrinsèques véritablement caractéristiques du charbon utilisé reste très délicate, notamment à cause de la difficulté à atteindre certaines grandeurs (sites actifs, intermédiaires réactionnels, porosité...) qui évoluent dans le temps, et d'autre part à cause de la multiplicité des phénomènes physico-chimiques mis en jeu, qui font intervenir simultanément des transferts de matière et de chaleur, et des effets de cinétique chimique.

Aussi, le but fixé a été de s'inscrire dans un contexte industriel, afin de trouver et mettre au point un outil technique pour caractériser les charbons par rapport à leurs comportements, notamment réactionnel, en lit fluidisé.

La thèse s'articule en trois parties essentielles :

- l'étude bibliographique a permis de faire le point sur les connaissances actuelles, permettant de classer les charbons d'origine diverse, et sur les corrélations éventuelles avec leur réactivité.

- la réalisation d'un réacteur à lit fluidisé de laboratoire ("tube fluidisé"), sa mise au point et ses caractéristiques essentielles.

- une exploitation expérimentale à partir d'une première série d'essais réalisés et de leur interprétation qui permettra de discuter les modèles de combustion de particules de charbon en lit fluidisé.

**CHAPITRE I : LE CHARBON**

## I - LE CHARBON

### I.1 Origine et rang /1/, /2/

Le charbon est un matériau physiquement et chimiquement hétérogène. Il est constitué essentiellement de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et, en quantités moindres, d'azote et de soufre, et de matières minérales.

Cette hétérogénéité a pour origine la diversité des végétaux initiaux (arbres, fougères, algues, champignons), de leurs constituants (tissus ligneux, spores, cire, résines...) et des conditions particulières d'accumulation et de macération (temps, température, pression, acidité, présence ou absence d'oxygène).

Il n'y a donc pas un charbon mais des charbons !

Le processus de transformation, à travers les stades successifs de la tourbe, du lignite, du charbon bitumineux et de l'anhracite, est appelé houillification.

La composition organique du charbon évolue avec le degré de houillification. La représentation de cette évolution (figure I.1) suggère la notion de "rang".

### I.2 Nature /2/, /3/

L'analyse au microscope, en lumière réfléchie, des charbons permet de mettre en évidence trois groupes principaux d'agrégats ou macéraux.

L'exinite a pour origine les spores, le pollen, les résines... Elle est riche en hydrogène et en matières volatiles (chap. I.3).

L'inertinite provient des parties les plus ligneuses de la végétation d'origine. Elle est pauvre en hydrogène et en matières volatiles.

La vitrinite enrobe les autres macéraux. Elle est agglutinante et participe au gonflement d'un coke.

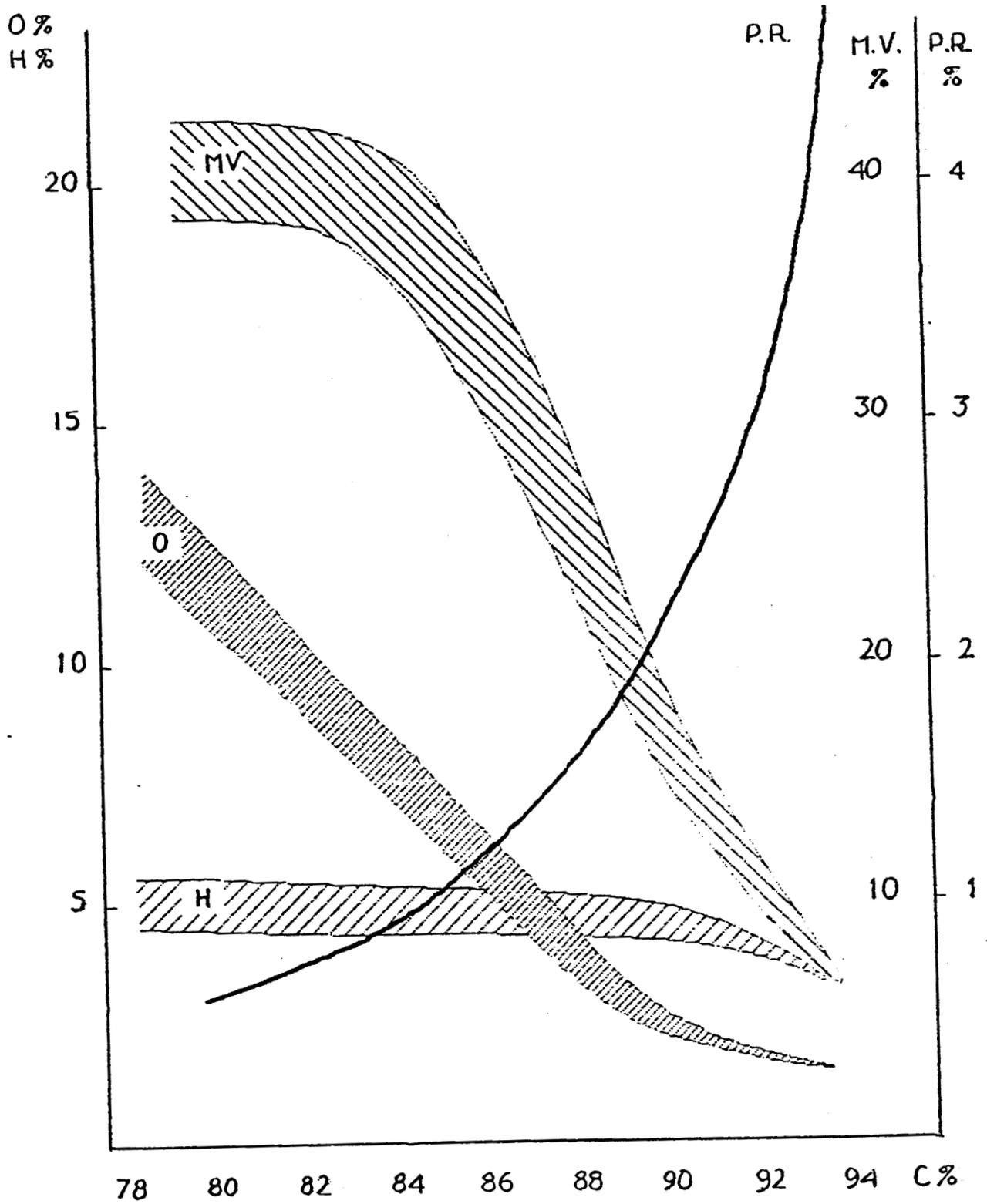


Figure I.1 : Principaux critères de rang

P.R : pouvoir réflecteur moyen, en % de lumière réfléchie  
(valeur propre moyenne sur 200 points de mesure sur une  
surface de 6  $\mu\text{m}$  de diamètre)  
M.V : indice de matières volatiles en % massique  
O, H, C : % massique

Les différences d'aspects entre les macéraux s'atténuent lorsque le degré de houillification augmente : un échantillon d'anhracite apparaît d'un éclat uniforme, /3/.

Il est intéressant de noter que les charbons européens et nord-américains, diffèrent des charbons de l'hémisphère sud (gondwaniens) par leur composition macérale.

La vitrinite est le composant majoritaire des charbons de l'hémisphère nord alors que c'est l'inertinite pour les charbons de l'hémisphère sud.

### I.3 Analyses

Il existe un certain nombre de méthodes de laboratoire mises en place pour caractériser les charbons d'une façon globale. Elles sont principalement de trois sortes :

- analyse immédiate
- analyse élémentaire
- analyse macérale

De façon plus spécifique selon l'utilisation qui en sera faite, d'autres caractéristiques peuvent être également utiles; par exemple le charbon destiné à produire du coke sera référencé par :

- l'indice de gonflement (annexe 9)
- la dilatation (annexe 9)

#### I.3.1 Analyse immédiate

Elle comprend :

- le taux d'humidité
- le taux de cendres
- l'indice de matières volatiles
- le taux de carbone fixe.

Le carbone fixe est le carbone restant dans le "culot" de charbon pyrolysé, ou char, résultant de l'essai normalisé de détermination de l'indice de matières volatiles. Il est calculé par différence à 100% de la somme de l'indice de MV et du taux de cendres.

Ces analyses ne sont significatives et ne peuvent s'interpréter que relativement aux normes suivant lesquelles elles sont effectuées, car leurs résultats dépendent fortement du protocole utilisé.

C'est, en particulier, le cas de l'indice de matières volatiles : le dégagement des matières volatiles est très sensible à la loi de chauffe adoptée et à l'atmosphère utilisée /4/, /5/.

### I.3.2 Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire consiste à doser les éléments suivants : C, H, O, N, S.

On notera qu'il n'existe pas de méthode simple de détermination directe de la teneur en oxygène. Celle-ci est le plus souvent définie comme le complément à 100 % de la somme des autres teneurs et cumule donc toutes les incertitudes de détermination.

### I.3.3 Analyse macérale

Cette analyse réalisée par microscopie en lumière réfléchie, sur une section polie, fournit la composition en pourcentage volumique des trois groupes de macéraux : inertinite, vitrinite, exinite, ainsi que la fraction de matières minérales (essentiellement des alumino silicates).

On détermine également le pouvoir réflecteur de la vitrinite (macéral généralement prépondérant) PRV : à partir de 200 points de mesure sur une surface de 6  $\mu\text{m}$  de diamètre, on trace un histogramme et on définit le pouvoir réflecteur moyen.

Cette méthode permet en outre de savoir si un échantillon provient d'un lot homogène ou au contraire d'un mélange (annexe 2).

#### I.4 Classification

Il existe une classification internationale, datant de 1956 (tableau I.1), qui utilise les critères suivants:

- indice de matière volatile ou pouvoir calorifique
- indice de gonflement
- indice de dilation

Ceci donne une répartition par classes, divisées en groupes et sous-groupes.

Cette classification est très peu utilisée. En fait chaque pays préfère utiliser sa propre classification (tableau I.2, tableau I.3).

Il faut cependant noter que contrairement à la présentation donnée par le tableau I.2, la correspondance entre chaque classification n'est pas directe.

En effet, comme le montre la figure I.1, des charbons d'indice de matières volatiles différents peuvent avoir le même PRV.

On peut citer, par exemple, le Freyming (charbon lorrain) et le Rietspruit (charbon gondwanien).

	M.V. (% sec)	PRV (%)
Freyming	40	0,78
Rietspruit	30	0,80

Une classification universelle fondée sur l'analyse macérale et la réflectance de la vitrinite n'existe pas encore, et l'on continue à utiliser différentes classifications basées



①		②		③		SYSTEMES DE CLASSIFICATION						⑧	
M.V.	P.R.	C	VITRINITE		FRANCE ④	ALLEMAGNE	USA D 388-66	URSS 8180-59 ⑤	INTERNAT 1956 ⑦	⑨		HUMIDITE DE GISEMENT	
					Tourbe	Torf	Peat	δ1 Lignite terreux H <sub>2</sub> O > 45					
			0,30	55	Lignite tendre	Weichbraunkohle	Lignite B < 3500 kcal/kg		3500			75	
			0,40	66	Lignite mat	Mattbraunkohle	Lignite A 3500 - 4600	δ2 Lignite compact mat H <sub>2</sub> O 25-45				35	
				71	Lignite dur	Hartbraunkohle	Subbituminous C 4600 - 5300					25	
			0,50	77	Lignite brillant	Glanzbraunkohle	Subbituminous B 5300 - 5850		5700			10	
			0,50	77			Subbituminous A 5850 - 6400	δ3 Lignite brillant H <sub>2</sub> O 14-25	6100				
			0,50	77			High volatile bituminous C 6400 - 7250		6100				
			0,50	77					7200				
			0,75	80	Flambants secs I.G. < 2	Flammkohle	High volatile bituminous B 7250 - 7800	Δ à longue flamme dilatation < 6	7200				
				83					7750				
			1,00	85	Flambants gras 2 à 4	Gasflammkohle	High volatile bituminous A > 7800	Γ à gaz 6-25 ⑥	8450				
				87		Gaskohle		ΓK Gras à gaz 6-25	33				
			1,25	88	Gras B 4 à 7 Gras A > 7	Fettkohle	Medium volatile bituminous	ΠK Gras 13-21	28				
			1,50	89	Gras à courte flamme > 2,5			K ΠK Gras à coke > 21 K à coke 14-21	4				
			1,75	90		Esskohle	Low volatile bituminous	OC Agglutinant Amaigrissant < 13	20				
			2,00	91	1/2 Gras 1,5-2,5	Magerkohle	Semi-anthracite	T Maigre	14				
			2,00	91	1/4 Gras < 1,5				10				
			2,50	92	Maigre I.G. = 0	Anthracite	Anthracite		10				
			3,00	93				Π Semi-anthracite	1				
			4,00	95	Anthracite	Anthrazit	Anthracite	A Anthracite	3				
			5,00	95					3				
			(11,00)	100	Peranthracite Graphite	Graphit	Graphite		0				

- ① Matières volatiles (960°) sur charbon pur et sec
- ② Pouvoir réflecteur, courbe ALPERN 196S
- ③ Carbone d'après PATTEISKY et TEICHMULLER 1957, KÖTTER 1960
- ④ Norme NF 10001 (houilles) IG en unités arbitraires
- ⑤ Norme du Donetz (houilles)
- ⑥ Norme du Kouznetz (houilles)
- ⑦ D'après la classification de Genève
- ⑧ D'après PATTEISKY et TEICHMÜLLER 19:
- ⑨ D'après ERGUN et al. 1960, FRANCIS 1

Tableau I.2 : Systèmes de classification selon les pays

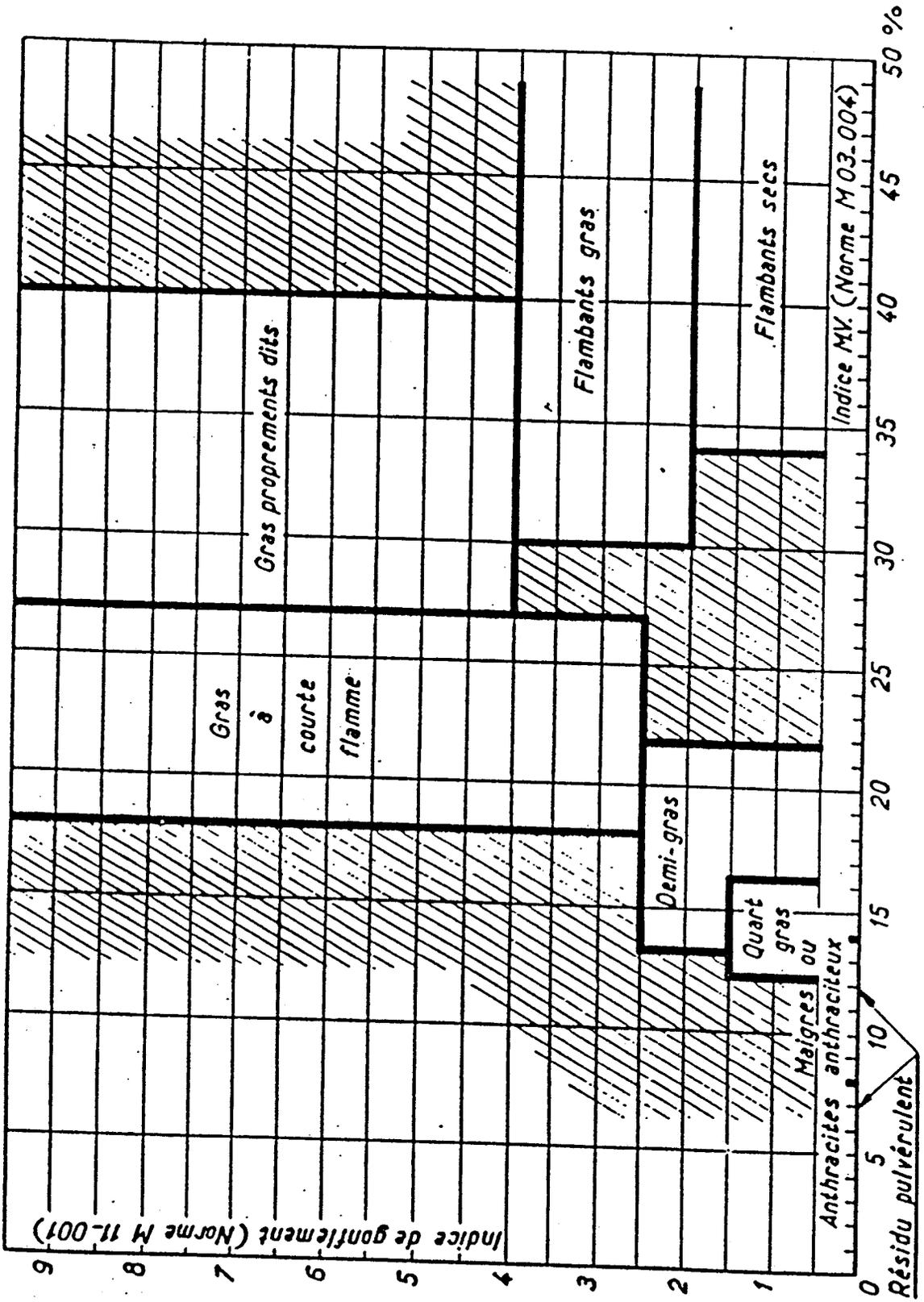


Tableau I.3 : Classification française

sur des critères globaux de rang et sur les propriétés cokéfiantes.

Toutefois il est maintenant recommandé d'utiliser le PRV /1/, comme critère international de comparaison.

### I.5 Conclusion

Bien qu'ils soient étudiés depuis plusieurs décennies, il n'existe toujours pas de classification universelle des charbons /6/.

La multiplicité des classifications reflète en fait la complexité des systèmes, et est plutôt caractéristique de l'origine des charbons étudiés et de leurs applications.

**CHAPITRE II : LA FLUIDISATION GAZ-SOLIDE**

## II LA FLUIDISATION GAZ-SOLIDE

### II.1 Généralités

La fluidisation gaz-solide est le procédé de mise en suspension d'un solide sous forme pulvérulente /7/.

Considérons une couche de particules homogènes supportée par un distributeur poreux. Lorsqu'on fait passer un gaz à travers ce lit, il exerce sur les particules des forces de frottement qui augmentent avec le débit du gaz. On observe une différence de pression entre la partie inférieure et la partie supérieure du lit.

En augmentant progressivement le débit de gaz à partir d'une valeur nulle, on observe les phases suivantes :

- aux faibles débits, les particules sont immobiles et la différence de pression augmente avec la vitesse du gaz. Le lit est fixe (figure II.1.A),

- au delà d'une certaine vitesse, appelée vitesse minimale de fluidisation  $U_{mf}$ , les forces exercées par le fluide compensent le poids des particules par unité d'aire de section droite. Les particules sont alors en suspension et l'ensemble du lit se comporte comme un fluide : le lit est alors fluidisé (figure II.1.B). Le lit subit une expansion uniforme plus ou moins importante jusqu'à formation de bulles.

- la taille des bulles croît avec la vitesse du gaz et la hauteur de la couche (figures II.1.C et II.1.D). Le régime de pistonage est obtenu lorsque la dimension des bulles atteint le diamètre de la colonne (figure II.1.E).

- pour les débits de gaz importants, les particules sont entraînées par le gaz et s'échappent de la colonne : il s'agit du phénomène d'entraînement (figure II.1.F).

La figure II.2 représente l'évolution de la perte de charge subie par le gaz en fonction de la vitesse.

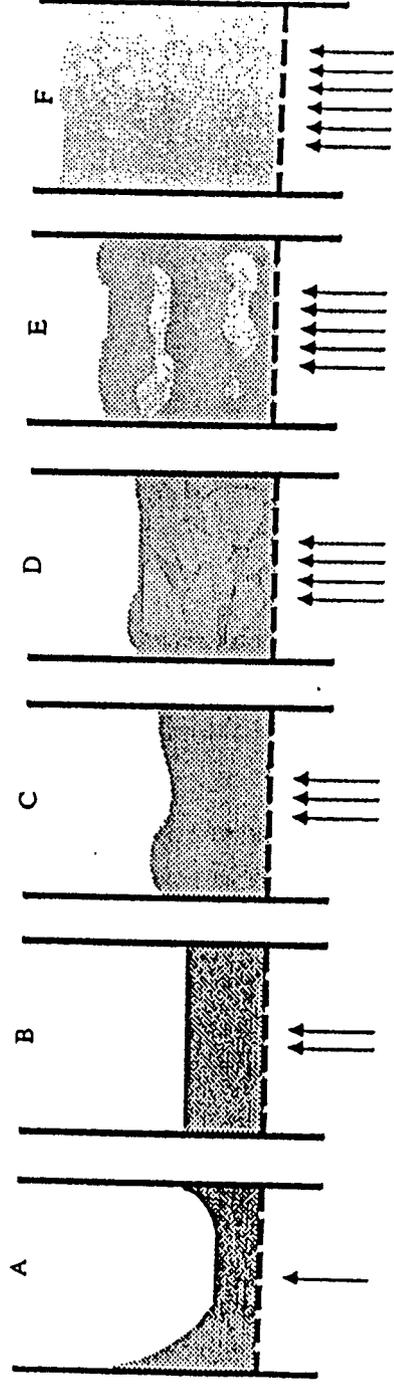


Figure II.1 : Régimes de fluidisation / 7/

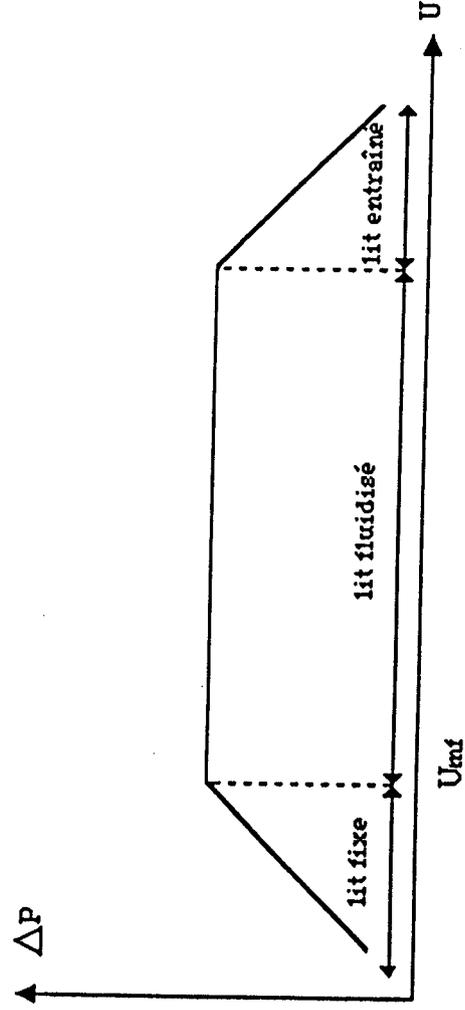


figure II.2 : Evolution de la perte de charge subie par le gaz avec sa vitesse

## II.2 Vitesse minimale de fluidisation

Pour un lit fixe, la perte de charge par unité de longueur subie par le gaz est donnée en fonction de la vitesse par la relation d'Ergun /8/.

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{150 \cdot \mu_g \cdot (1-\epsilon)^2}{(\psi \cdot d)^2 \cdot \epsilon^3} \cdot U_g + \frac{1,75 \cdot \rho_g \cdot (1-\epsilon)}{\psi \cdot d \cdot \epsilon^3} \cdot U_g^2 \quad (\text{II.1})$$

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

$$\Delta P \cdot S_C = S_C \cdot L_f \cdot (1-\epsilon) \cdot (\rho - \rho_g) \cdot g \quad (\text{II.2})$$

d'où

$$\frac{\Delta P}{L_f} = (1 - \epsilon) \cdot (\rho - \rho_g) \cdot g \quad (\text{II.3})$$

Le minimum de fluidisation correspondant à la transition entre l'état fixe et l'état fluidisé (figure II.2), on obtient en égalisant les expressions (II.1) et (II.3), l'équation :

$$(1-\epsilon_{mf}) \cdot (\rho - \rho_g) \cdot g = \frac{150 \cdot \mu_g \cdot (1-\epsilon_{mf})^2}{(\psi \cdot d)^2 \cdot \epsilon_{mf}^3} \cdot U_{mf} + \frac{1,75 \cdot \rho_g \cdot (1-\epsilon_{mf})}{\psi \cdot d \cdot \epsilon_{mf}^3} \cdot U_{mf}^2 \quad (\text{II.4})$$

soit :

$$\frac{1,75}{\psi \cdot \epsilon_{mf}^3} \cdot \left( \frac{d \cdot U_{mf} \cdot \rho_g}{\mu_g} \right)^2 + \frac{150 \cdot (1-\epsilon_{mf})}{\psi^2 \cdot \epsilon_{mf}^3} \cdot \left( \frac{d \cdot U_{mf} \cdot \rho_g}{\mu_g} \right) = \frac{d^3 \cdot \rho_g \cdot (\rho - \rho_g) \cdot g}{\mu_g^2} \quad (\text{II.5})$$

De nombreuses corrélations permettant d'évaluer  $U_{mf}$  ont été proposées.

Certains auteurs utilisent une relation empirique de la forme.

$$U_{mf} = k \cdot d^a \cdot (\rho - \rho_g)^b \cdot \rho_g^c \cdot \mu_g^e \cdot g^f \quad (\text{II.6})$$

D'autres auteurs proposent des équations semblables à l'équation d'Ergun (II.1) que l'on peut écrire sous la forme:

$$A \cdot Re_{mf}^2 + B \cdot Re_{mf} = Ga \quad (II.7)$$

Les valeurs des coefficients A et B sont déduites de l'expérience (tab. II.1).

Kunii et Levenspiel /9/ déduisent deux expressions de l'équation d'Ergun (II.1) suivant la valeur du nombre de Reynolds:

- pour  $Re < 20$ , ils négligent le premier terme (terme d'inertie),
- pour  $Re > 1000$ , ils négligent le second terme (terme visqueux).

Le tableau II.1 recense quelques corrélations. Elles ont été établies pour diverses conditions de fluides, de particules et de températures.

En ce qui concerne la vitesse maximale de fluidisation, elle est très souvent assimilée à la vitesse de chute libre des particules /9/.

Cette vitesse s'exprime par la relation :

$$U_t = \left( \frac{4 \cdot g \cdot d \cdot (\rho - \rho_g)}{3 \rho_g \cdot C_d} \right)^{0,5} \quad (II.8)$$

où  $C_d$  est un coefficient de traînée, déterminé expérimentalement, suivant la valeur du nombre de Reynolds :

$Re < 0,2$	$C_d = 24 Re^{-1}$	
$0,2 < Re < 500$	$C_d = 18,5 Re^{-0,6}$	(II.9)
$Re > 500$	$C_d = 0,44$	

Auteurs	Corrélations	Remarques
Wen et Yu /10/	$Re = \sqrt{33,7^2 + 0,0408.Ga} - 33,7$	eau - billes de verre et d'acier d = 2,2 à 6,4 mm
Thonglimp /7/	$Re = \sqrt{31,6^2 + 0,0425.Ga} - 31,6$	air - verre, acier, alumine d = 0,112 à 2,125 mm
Lucas /11/	$Re = \sqrt{29,5^2 + 0,0357.Ga} - 29,5$	T ambiant
Nakamura /11/	$Re = \sqrt{33,95^2 + 0,046.Ga} - 33,95$	20°C < T < 800°C
Pillai et al. /7/	$U_{mf} = \frac{7,01.10^{-4}.d^2.(p - p_g).g}{\mu}$ Re < 20	air - acier, alumine, sable d = 0,058 à 1,1 mm
Bena /7/	$Re = \frac{1,38.10^{-3}.Ga}{(Ga + 19)^{0,11}}$ Re < 39 Ga < 10 <sup>5</sup>	

Tableau II.1 : Corrélations pour le calcul de la vitesse minimale de fluidisation

## II.3 La théorie du modèle à deux phases

### II.3.1 Présentation

La théorie du modèle à deux phases est classiquement utilisée pour décrire les caractéristiques dynamiques du lit fluidisé.

Proposée pour la première fois en 1952 par Toomey et Johstone /12/, elle postule que le lit est composé de deux phases :

- une phase particulaire (ou émulsion), dans laquelle le gaz s'écoule à la vitesse du minimum de fluidisation. La porosité de cette phase est constante et égale à la valeur au minimum de fluidisation.

- une phase bulle, où s'écoule le flux en excès du gaz de fluidisation, et qui ne contient pas de solides.

Les hypothèses de régime sont les suivantes :

- la phase émulsion est parfaitement mélangée,
- la phase bulle est en écoulement piston.

Cette théorie a servi de base à deux modèles de référence :

- . le modèle de Davidson et Harrison (1963)
- . le modèle de Kunii et Levenspiel (1968).

### II.3.2 Le modèle de Davidson et Harrison /12/

Ce modèle postule que :

- la phase émulsion est un fluide incompressible de densité  $\rho_p(1-\epsilon)$ .

- les bulles sont sphériques et vides de solides,

- le gaz de la phase émulsion est un fluide visqueux incompressible.

La vitesse relative entre gaz et solides suit la loi de Darcy :

$$(U_g - U_s) = -K \frac{dP}{dx} \quad (\text{II.10})$$

La phase bulle est en écoulement piston : la concentration du gaz dans les bulles  $C_B$  ne dépend que de la hauteur  $h$ .

La phase émulsion est parfaitement mélangée; la concentration du gaz  $C_E$  est la même en tout point.

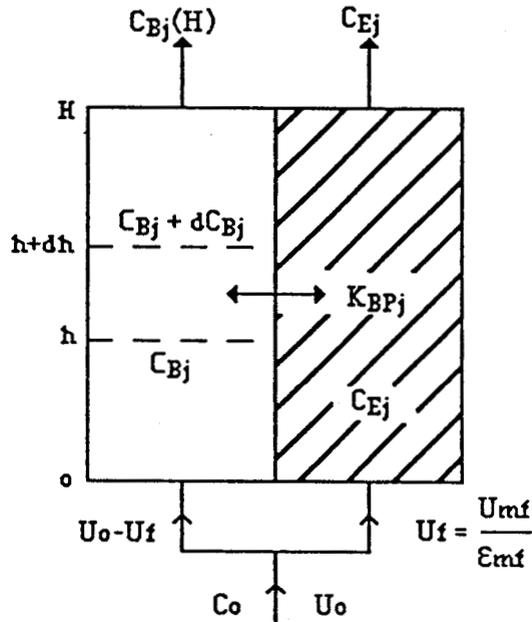


figure II.3 : modèle de Davidson et Harrison

. Bilan des flux molaires de l'espace gazeuse j, en phase bulle:

$$F_j = (F_j + dF_j) + K_{BPj} (C_{Bj} - C_{Ej}) dV$$

$$U_b A \cdot C_{Bj} = U_b \cdot A \cdot (C_{Bj} + dC_{Bj}) + K_{BPj} \cdot (C_{Bj} - C_{Ej}) \cdot A \cdot dh$$

$$d'où \quad \frac{dC_{Bj}}{dh} = \frac{K_{BPj}}{U_b} (C_{Ej} - C_{Bj})$$

$$\text{or à } h = 0 \quad C_{Bj} = C_{oj}$$

$$C_{Bj}(h) = C_{Ej} + (C_{oj} - C_{Ej}) \exp\left(\frac{-K_{BPj} \cdot h}{U_b}\right) \quad (\text{II.11})$$

En sortie de la phase bulle, on a donc :

$$C_{Bj}(H) = C_{Ej} + (C_{oj} - C_{Ej}) \exp(-X) \quad (\text{II.12})$$

$$\text{avec } X = \frac{K_{BPj} \cdot H}{U_b}$$

. Bilan global des flux molaires de l'espèce j:

entrée = sortie phase bulle + sortie phase émulsion  
+ consommation

$$U_o \cdot A \cdot C_{oj} = U_b \cdot A \cdot C_{Bj}(H) + U_f \cdot A \cdot C_{Ej} + r_j$$

On en déduit donc une expression de la vitesse de consommation de l'espèce j :

$$r_j = (C_{oj} - C_{Ej}) \cdot A \cdot [U_o - (U_o - U_f) \exp(-X)] \quad (\text{II.13})$$

### II.3.3 Le modèle de Kunii et Levenspiel /9/

Ce modèle est une extension du précédent. Il prend en compte la formation de nuage et d'une trainée de solides derrière la bulle (figure II.4), et il est établi pour des lits fluidisés tels que  $U_0 > 2 U_{mf}$ .

Les échanges de gaz s'effectuent entre 3 phases : la phase bulle (b), le nuage (c) et la phase émulsion (e) (figure II.5).

Les paramètres sont :

$$\gamma_b = \frac{\text{Volume de solide dans les bulles}}{V_b}$$

$$\gamma_c = \frac{\text{Volume de solide dans les nuages}}{V_b}$$

$$\gamma_e = \frac{\text{Volume de solide dans l'émulsion}}{V_b}$$

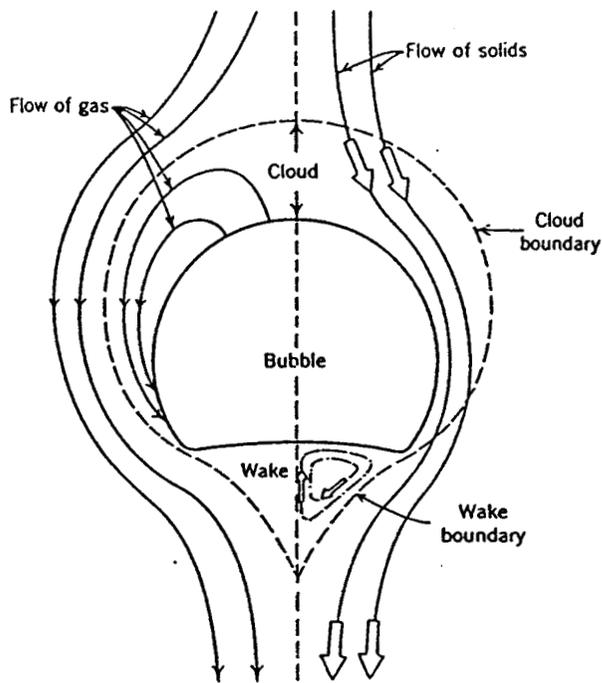
$V_b$  = Volume des bulles

$K_{bc}$  = Coefficient d'échange du gaz entre bulles et nuages

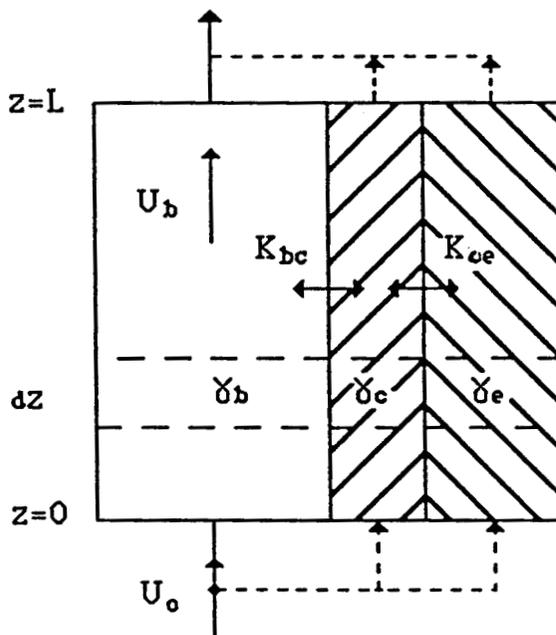
$K_{ce}$  = Coefficient d'échange du gaz entre nuages et émulsion

Pour simplifier, il est supposé que tout le gaz d'alimentation passe initialement dans les bulles, le passage dans les autres phases s'effectuant par transfert.

On établit un bilan pour chaque phase, pour l'espèce j. La réaction chimique est supposée du premier ordre.



**Figure II.4** : Représentation schématique de la bulle selon Kunii et Levenspiel /9/



**figure II.5** : modèle de Kunii et Levenspiel

\* Phase bulle (bilan par unité de surface de la phase bulle, sur une hauteur dz).

$$U_b.C_j = U_b.(C_j + dC_j) + K_{bc}(C_j - C_{jc}).dz + \gamma_b.dz.k_w.\rho_p.C_j \quad (II.13)$$

\* Phase nuage

$$K_{bc}.(C_j - C_{jc}) = \gamma_c.k_w.\rho_p.C_{jc} + K_{ce}.(C_{jc} - C_{je}) \quad (II.14)$$

\* Phase émulsion

$$K_{ce}.(C_{jc} - C_{je}) = \gamma_e . k_w . \rho_p . C_{je} \quad (II.15)$$

avec  $U_b = f_b.U_0$ ,  $f_b$  étant la fraction de volume du lit occupée par les bulles.

L'intégration sur la hauteur L du lit donne la concentration de l'espèce j, en sortie :

$$C_j = C_{j0} \exp\left(-B.\frac{L}{U_b}\right) \quad (II.16)$$

avec

$$B = \gamma_b.k_w.\rho_p + \frac{1}{\frac{1}{K_{bc}} + \frac{1}{\gamma_c.k_w.\rho_p + \frac{1}{\frac{1}{K_{ce}} + \frac{1}{\gamma_e.k_w.\rho_p}}}}$$

#### II.3.4 Application - Conclusion

D'autres modèles ont ensuite été développés, en variant notamment les hypothèses concernant les régimes d'écoulement dans chaque phase (piston et/ou parfaitement mélangé) ou, tenant compte de la croissance des bulles le long du lit (modèle de Mori et Wen /12/).

La taille des bulles est le paramètre critique des différents "modèles de bullage" développés.

Certains modèles utilisent un diamètre constant, pouvant être éventuellement un paramètre ajustable. D'autres préconisent l'utilisation d'un diamètre moyen, choisi à une certaine hauteur du lit ou calculé par moyenne intégrale sur la hauteur du lit.

L'évaluation de ce diamètre de bulle a donné lieu à de nombreuses corrélations /13/, reposant très souvent sur un paramètre expérimental caractéristique (distributeur, débit de gaz, hauteur de lit, ...).

Le choix de ces corrélations est critique car les résultats obtenus varient énormément.

Il faut donc bien noter que ces modèles diphasiques, quelquefois très complexes, imposent généralement de fixer certains paramètres expérimentaux.

D'autres part, les modèles de la théorie à deux phases ont été initialement développés pour décrire des lits de fines particules, et plus particulièrement les réacteurs catalytiques /9/, /12/, /14/, où les vitesses de bulles sont supposées élevées.

Park /14/ affirme que ces modèles ne sont pas appropriés à l'étude de la combustion en lit fluidisé, caractérisée par des grosses particules et des vitesses de gaz importantes. Il utilise un modèle monophasique, en écoulement piston : il n'y a plus de distinction entre phase émulsion et phase bulle.

Schouten /15/ utilise également ce modèle mais avec l'hypothèse d'une phase parfaitement mélangée.

L'équipe de Brem, au Pays-Bas, /16/, a comparé les résultats obtenus avec un modèle diphasique et un modèle monophasique, pour interpréter leurs données expérimentales.

La différence trouvée entre les deux versions est très faible et c'est le modèle monophasique, jugé plus précis, qui a été retenu. Cette décision s'appuie sur le fait que, d'une part, un très fort transfert entre phases a été observé, et d'autre part, la chaudière industrielle à lit fluidisé fonctionnait à des régimes lents de bulle. La vitesse des bulles étant plus faible que celle du gaz, il se produit une forte recirculation de la phase émulsion vers la phase bulle, ce qui égalise les concentrations dans chaque phase.

De même, dans un article de synthèse /17/, La Nauze recommande d'approfondir la validité et les conditions d'application du modèle diphasique.

**CHAPITRE III : LA COMBUSTION EN LIT FLUIDISE :  
ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE**

### III - LA COMBUSTION EN LIT FLUIDISE : ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE

#### III.1 Introduction

Bien que de nombreuses études aient été réalisées depuis une vingtaine d'années, sur la combustion des charbons en lit fluidisé, il y a encore relativement peu de données sur l'expression de la réactivité des charbons.

L'hydrodynamique du réacteur à lit fluidisé, la présence d'un lit de matériau inerte où le charbon ne représente qu'une très faible fraction des solides, l'attrition des particules et l'élutriation des fines, compliquent l'analyse de la combustion du solide et du gaz (matières volatiles).

La complexité liée au comportement physico-chimique et mécanique des particules, associée à la complexité du lit fluidisé s'est traduite par des progrès relativement lents.

Aussi, bien qu'il s'agisse d'une simplification /18/, le processus de combustion du charbon, en lit fluidisé, est généralement présenté en deux étapes qui constituent la base de nombreux modèles proposés /17/, /19/, /20/, /21/ :

- une étape rapide (de l'ordre de la dizaine de secondes) : au cours de laquelle dévolatilisation de la particule et combustion des matières volatiles interviennent,

- une étape lente (de l'ordre du millier de secondes) : qui consiste en la combustion du "char" résiduel. On définit par "char" le résidu carboné du charbon ayant subi une dévolatilisation.

Les caractéristiques de ces deux étapes dépendent évidemment de la taille des particules et de la température.

### III.2 La dévolatilisation

La dévolatilisation du charbon est une décomposition chimique qui apparaît à partir de 350-400°C.

Le charbon est un polymère organique complexe /22/, /23/ et l'élévation de température provoque la décomposition de sa structure : les liaisons les plus faibles se rompant aux températures les plus basses /24/.

La dévolatilisation est un ensemble de phénomènes très complexes dont la modélisation est délicate. De nombreux auteurs choisissent une représentation globale :



La vitesse de réaction est exprimée par des lois cinétiques empiriques, selon deux principales formulations :

#### -a- lère formulation

$$\frac{dV}{dt} = k (V^{\circ} - V)^n \quad (\text{III.1})$$

où

V : est la quantité de matières volatiles émises au temps t

V<sup>°</sup> : est la quantité émise quand t tend vers l'infini (V<sup>°</sup> est à distinguer de l'indice de matières volatiles normalisé)

k : constante de vitesse, souvent représentée par une loi d'Arrhénius  $k = k_0 \exp(-E/RT)$

n : ordre de la réaction

Certains auteurs prennent en considération une loi du 1<sup>er</sup> ordre /24/, /25/.

D'autres estiment que n varie (entre 2 et 8 /64/) suivant les charbons étudiés et les conditions opératoires, ou encore, évolue au cours de la réaction, passant de 2 à 0 /24/.

-b- 2ème formulation /24/

$$\frac{V^{\circ} - V}{V^{\circ}} = A - B \log (t) \quad (\text{III.3})$$

D'autres auteurs utilisent une représentation plus complexe, en représentant la dévolatilisation par un système de réactions successives ou parallèles, compétitives ou non, permettant de rendre compte de la composition des produits dégagés, /24/, /27/, /28/.

Morgan /27/ et Kobayaski /28/ proposent un modèle à deux réactions compétitives, alors que Anthony et al /24/ utilisent un système infini de réactions du 1er ordre, pour corréliser leurs résultats de combustion de charbons à l'état pulvérisé.

Il en va de même pour Merrick /29/, dans une gamme de taille plus étendue ( $d \leq 3$  mm). Chaque réaction se différencie par son énergie d'activation.

Ces énergies d'activation sont réparties, idéalement, suivant une distribution gaussienne /24/. Merrick /29/ suppose que la forme de la fonction de distribution peut varier avec le rang du charbon.

Agarwal et al /30/ utilisent le modèle d'Anthony /24/ en le rapportant au volume de la particule, pour interpréter leur résultat sur des particules de plus gros diamètres.

Ils observent ainsi que la réaction est contrôlée par la cinétique pour les petits diamètres, et par le transfert de chaleur pour les plus gros, avec un régime mixte pour les diamètres intermédiaires. Cette zone dépend du type de charbon et des conditions expérimentales.

Une étude de Fu et al /31/, sur la dévolatilisation des grosses particules dans des conditions opératoires différentes (la particule, fixe, est chauffée par une torche à plasma d'argon) conduit à des résultats différents.

Les paramètres cinétiques de la réaction (loi d'ordre 1)  $E$  et  $k_0$ , sont indépendants du type de charbon et ne dépendent que de la température finale de la particule. Ce modèle a été testé sur cinq charbons chinois.

Plusieurs auteurs ont étudié l'influence du diamètre des particules sur la dévolatilisation, en lit fluidisé, à l'aide d'une loi empirique, décrivant le temps de dévolatilisation totale :  $t_v$ .

Expérimentalement, ce temps correspond au temps d'extinction de la flamme.

Ces lois sont de la forme :

$$t_v = k \cdot d^i \quad (\text{III.4})$$

où  $d$  est le diamètre initial de la particule.

Différentes constantes  $i$  sont proposées suivant les auteurs et les conditions expérimentales.

Pattipati /32/ propose un ordre moyen de 1,6 pour différents charbons bitumineux ( $d \leq 10$  mm).

Zhang et al /33/ proposent des ordres compris entre 1 et 2 pour différents charbons; tout comme Urkan et al /34/, qui observent une diminution de la constante  $k$  avec la température.

Atimtay /4/ a déterminé des ordres inférieurs à 1, pour deux charbons différents réagissant en lit fluidisé. Il a observé que  $t_v$  augmentait avec l'indice de matières volatiles et qu'il diminuait quand la vitesse superficielle de l'air diminuait.

D'autres auteurs /35/ ont pris en compte l'influence de la concentration en oxygène, en proposant une loi de type :

$$t_v = k \cdot d^i \cdot (O_2)^j \quad (\text{III.5})$$

Dans le cas de grosses particules ( $3 \leq d \leq 13$  mm) de charbons bitumineux,  $t_v$  croît quand le diamètre augmente et la concentration en oxygène diminue ( $j = -1,2$  à  $-0,7$ ).

Prins /21/ souligne l'importance de l'atmosphère gazeuse lors de la dévolatilisation. On doit distinguer les conditions inertes des conditions oxydantes. La combustion simultanée des matières volatiles peut affecter leur dégagement de la particule.

Sachant que le temps de dévolatilisation croît avec le diamètre initial, l'étude de Stubington et al /36/ est intéressante puisqu'elle rend compte de l'influence de la fragmentation. Leur étude menée sur trois charbons différents, par méthode gravimétrique, a montré que la fragmentation primaire (on distingue la fragmentation primaire, qui se produit lors de la dévolatilisation, de la fragmentation secondaire, qui concerne la combustion du char) augmentait la vitesse de dévolatilisation ( $t_v$  diminue) des particules fragmentées comparativement à celles des particules intactes

Le degré de fragmentation se corrèle assez bien avec l'indice de gonflement. Les auteurs suggèrent que l'influence de la fragmentation pourrait s'interpréter comme un effet secondaire de la nature du charbon sur le temps de dévolatilisation  $t_v$ .

La température joue également un rôle important lors de la dévolatilisation.

Atimtay /4/ a comparé, pour un même charbon, la combustion en lit fluidisé de particules de charbon, de particules du char correspondant préparé sous atmosphère inerte à 400°C et des particules de coke, préparé sous atmosphère inerte à 900°C. Il observe que le temps total de combustion  $t_b$  (total burnout time) augmente lorsque l'on passe successivement du charbon, à son char puis à son coke.

La dévolatilisation in-situ favoriserait la formation d'une structure résiduelle plus poreuse, donc plus accessible à l'oxygène.

Il est difficile de conclure sur la validité des différents résultats énoncés, étant donné la grande diversité des conditions opératoires, qui tient autant à la technique expérimentale mise en oeuvre qu'aux charbons utilisés.

On se trouve ainsi face à des contradictions, notamment en ce qui concerne l'influence du rang du charbon /4/, /29/, /30/, /36/, /39/.

Cependant, on conçoit aisément que la dévolatilisation est une étape importante dans le processus global de combustion, puisqu'elle conditionne la nature et la réactivité du résidu obtenu.

### III.3 LA COMBUSTION DU CHARBON OU DE SON CHAR

#### III.3.1 Résultats concernant le charbon pulvérisé

De nombreuses études ont été menées sur la combustion du charbon pulvérisé.

Bien que les conditions opératoires et la gamme de taille des particules soient différentes de celles des lits fluidisés (températures plus élevées, diamètres plus petits), il nous paraît intéressant de rappeler certains résultats.

##### \* Régimes de combustion

Il est communément admis que la combustion du charbon pulvérisé est contrôlée par la cinétique chimique à basse température, par la diffusion de l'oxygène dans les pores aux températures intermédiaires et par la diffusion externe à haute température /20/, /38/.

On distingue ainsi trois zones dont les limites dépendent de la nature et de la taille des particules de charbon (figure III.1).

- . Zone 1 : la réaction chimique est suffisamment lente. Il n'y a pas de limitation au transport de l'oxygène dans les pores (figure III.2 a). La particule brûle à diamètre constant.
  
- . Zone 2 : la réaction chimique est suffisamment rapide. La diffusion à travers les pores devient le facteur limitant, la concentration de l'oxygène décroît jusqu'à zéro au centre de la particule (figure III.2b).

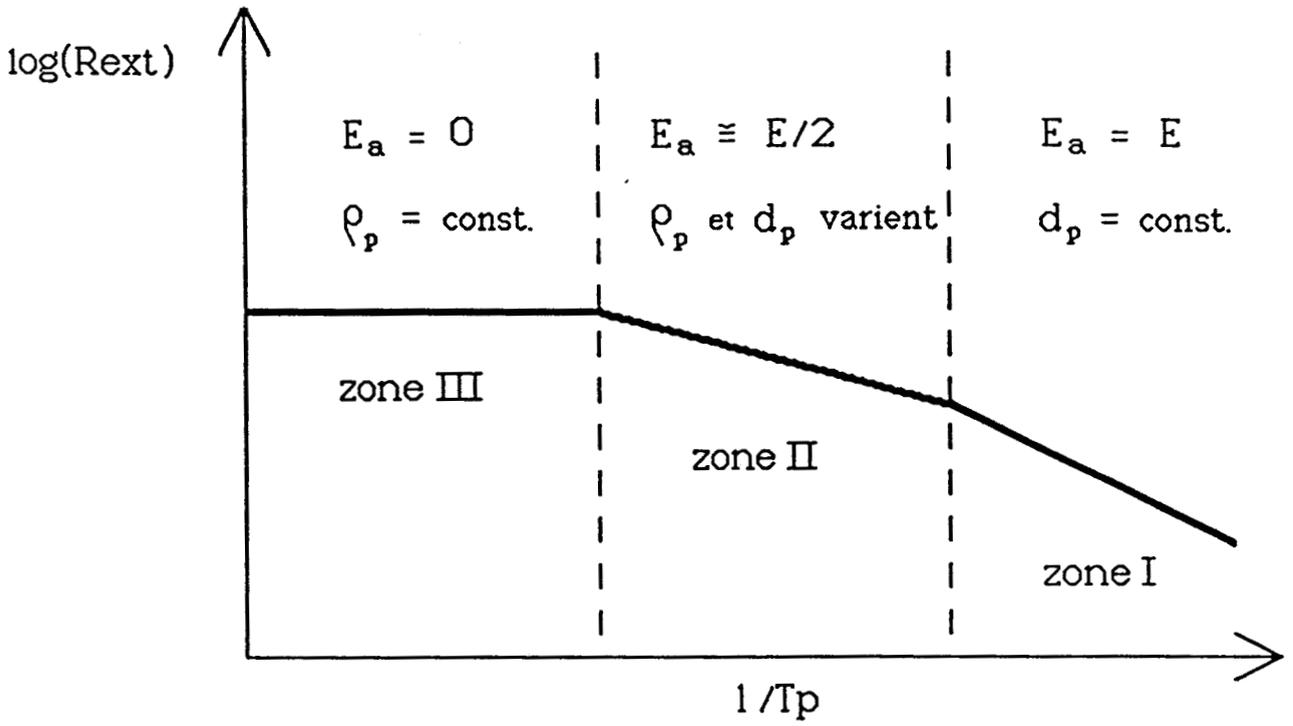


figure III.1 : régimes de combustion

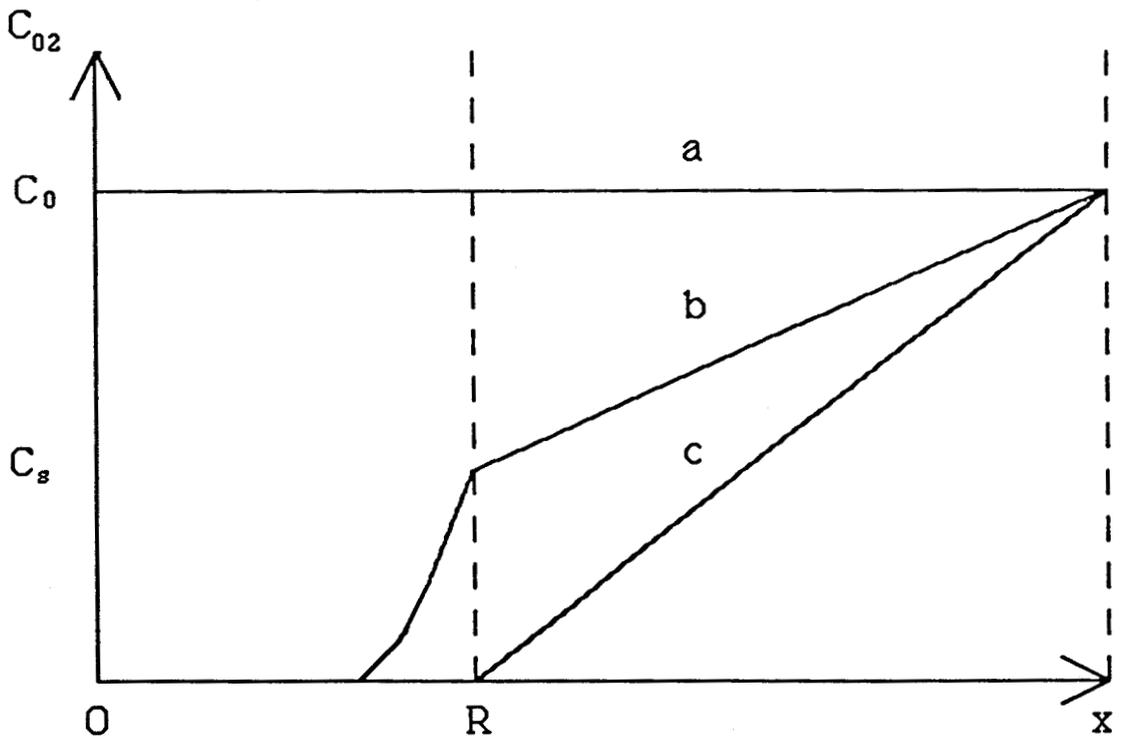


figure III.2 : profils de concentration d'oxygène

. Zone 3 : la réaction chimique est si rapide que l'oxygène est consommé entièrement à la surface de la particule (figure III.2c). La diffusion de l'oxygène dans la couche limite autour du grain contrôle la vitesse de consommation. La particule brûle à densité constante. La réactivité et la porosité n'ont plus aucun effet.

#### \* Résultats

Field /40/ a étudié l'influence du rang sur la combustion de charbons pulvérisés dans un four à écoulement laminaire.

La vitesse de réaction, mesurée expérimentalement par la perte de poids pour un intervalle de temps et une concentration d'oxygène donnés, s'exprime suivant la relation /39/, /40/ :

$$r = k.P_g \quad \text{(III.6)}$$

où  $P_g$  : pression partielle en O<sub>2</sub>

$$k : \left( \frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_s} \right)^{-1}$$

$k_s$  : constante de vitesse de réaction surfacique

$k_d$  : constante de vitesse de réaction diffusionnelle

Field observe que la constante  $k_s$  augmente d'un facteur 8 (à 1600 K) quand on passe de l'anhracite aux charbons de bas rang.

Cependant, cette variation ne suit pas exactement la classification, notamment en ce qui concerne les charbons de bas rang, à haut indice de gonflement.

Les travaux de Smith /20/ et de Young et Smith /41/ ont porté sur la détermination de l'ordre apparent  $n$  par rapport à l'oxygène.

La vitesse est exprimée par :

$$r = R_c \cdot ((1 - X) \cdot P_g)^n \quad \text{(III.7)}$$

où  $P_g$  : pression partielle en O<sub>2</sub>

- X : rapport de la vitesse réelle sur la vitesse maximale (vitesse limitée uniquement par le transfert massique).
- Rc : constante de vitesse sous contrôle mixte (chimique et diffusional), suivant une loi d'Arrhénius.

Testée dans le cas de la combustion de particules de coke dans un four à chute ( $d_m = 85-88 \mu\text{m}$ ), cette expression a conduit à la détermination d'un ordre apparent de 0,5, pour la gamme de températures 1020-1750 K, et de pressions partielles : 5,1-30,4 kPa.

Dans un article ultérieur /42/, ces mêmes auteurs étendent leur conclusion à des chars de charbons de divers types, dans un large domaine de température (900-2000 K), pour des diamètres inférieurs à 200  $\mu\text{m}$ . Leur analyse des résultats expérimentaux de Field /40/ montre que l'ordre 0,5 convient aussi bien que l'ordre 1 utilisé par l'auteur.

De manière générale, ils observent que les chars de charbons de bas rang ont une réactivité supérieure à celles des chars de charbons de haut rang. Mais cette réactivité ne reflète pas exactement la classification pour les charbons de bas rang : on observe des inversions.

Les auteurs soulignent également l'influence de la préparation des chars. Ainsi des chars préparés sous atmosphère d'hydrogène subissent une perte de poids plus importante que ceux préparés sous atmosphère d'azote. De même la température de pyrolyse joue un rôle important.

A la suite de ces résultats, Young et Smith /43/ envisagent une dépendance probable de l'ordre de la réaction avec le type de charbon.

Smith /20/ a tracé la vitesse de réaction par unité de surface externe ( $R_{ext}$ ) en fonction de la température dans un diagramme d'Arrhénius, pour divers chars et cokes (figure III.3). Il apparaît que les valeurs de  $R_{ext}$  varient énormément en fonction du type de charbons.  $R_{ext}$  recouvrant les effets de la réactivité intrinsèque et l'accessibilité à la surface interne du char, Smith a extrait la vitesse de réaction intrinsèque par unité de surface, pour une cinquantaine de

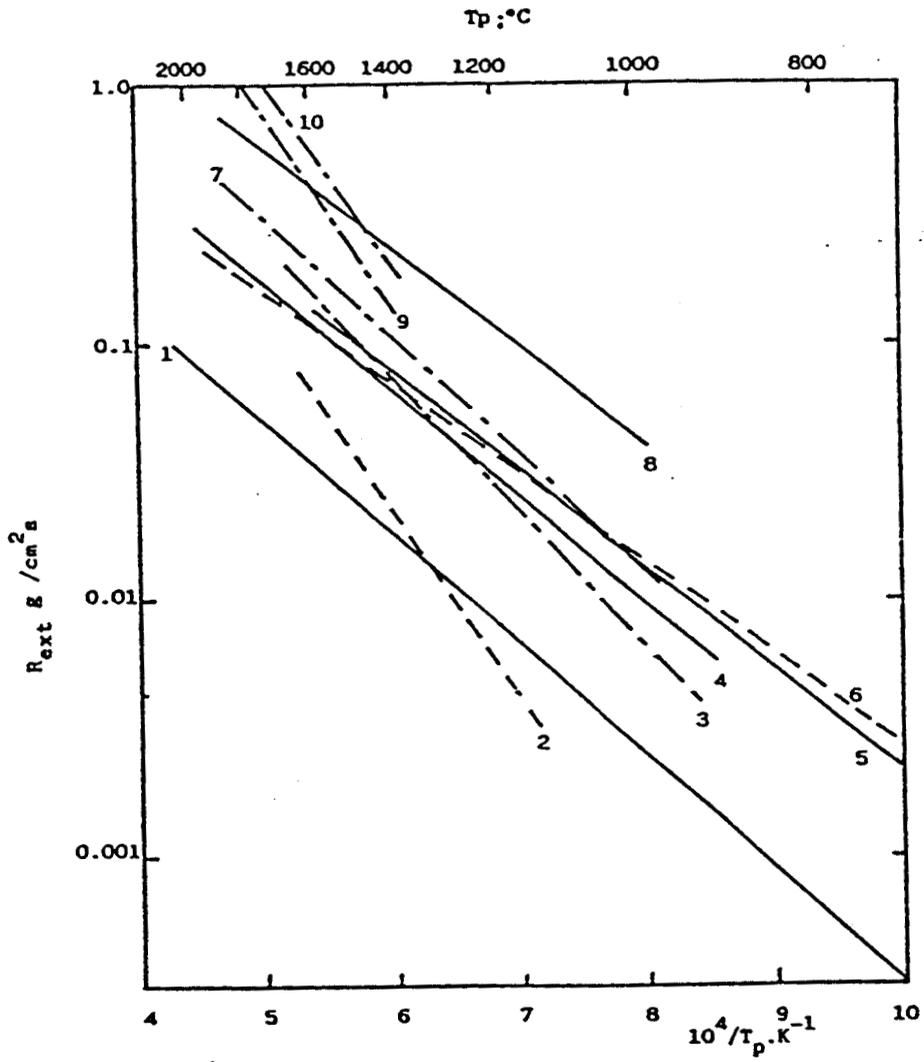


Figure III.3 : Vitesse de combustion de coques et de chars /20/

résultats expérimentaux, à l'aide d'un modèle de Thiele /44/ (figure III.4).

La grande dispersion des résultats, autour de l'énergie d'activation moyenne, a conduit Smith à conclure que, de façon pragmatique, il était nécessaire de déterminer  $R_{ext}$ , dans le cas de préoccupations industrielles, pour chaque char, à température et concentration en oxygène données, et pour une gamme de tailles de particules.

### III.3.2 Etudes expérimentales de la combustion en lit fluidisé

Avedesian et Davidson /45/ ont proposé un modèle qui repose sur la théorie à deux phases pour l'hydrodynamique et sur la théorie du double film pour le système réactionnel.

La théorie du double film suppose l'existence de deux zones de réaction (figure III.5).

- . Zone 1 : formation de CO à la surface de la particule
- . Zone 2 : diffusion de CO et réaction avec O<sub>2</sub> pour former CO<sub>2</sub>

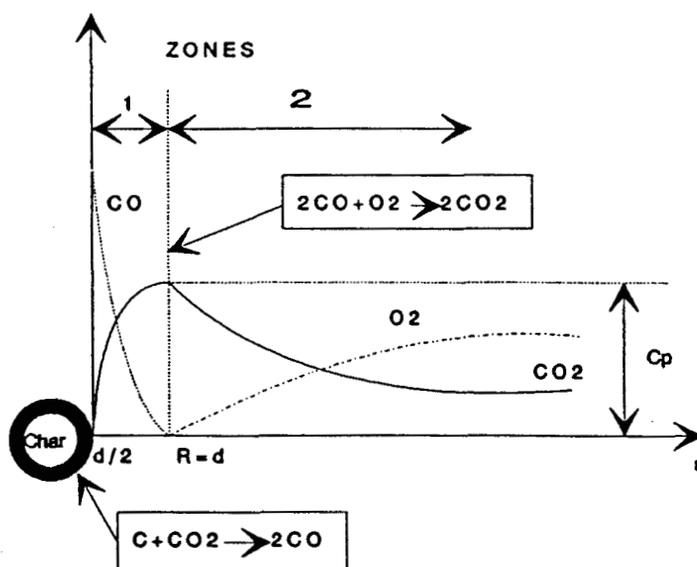


Figure III.5 : Théorie à deux films : profils de concentration autour de la particule

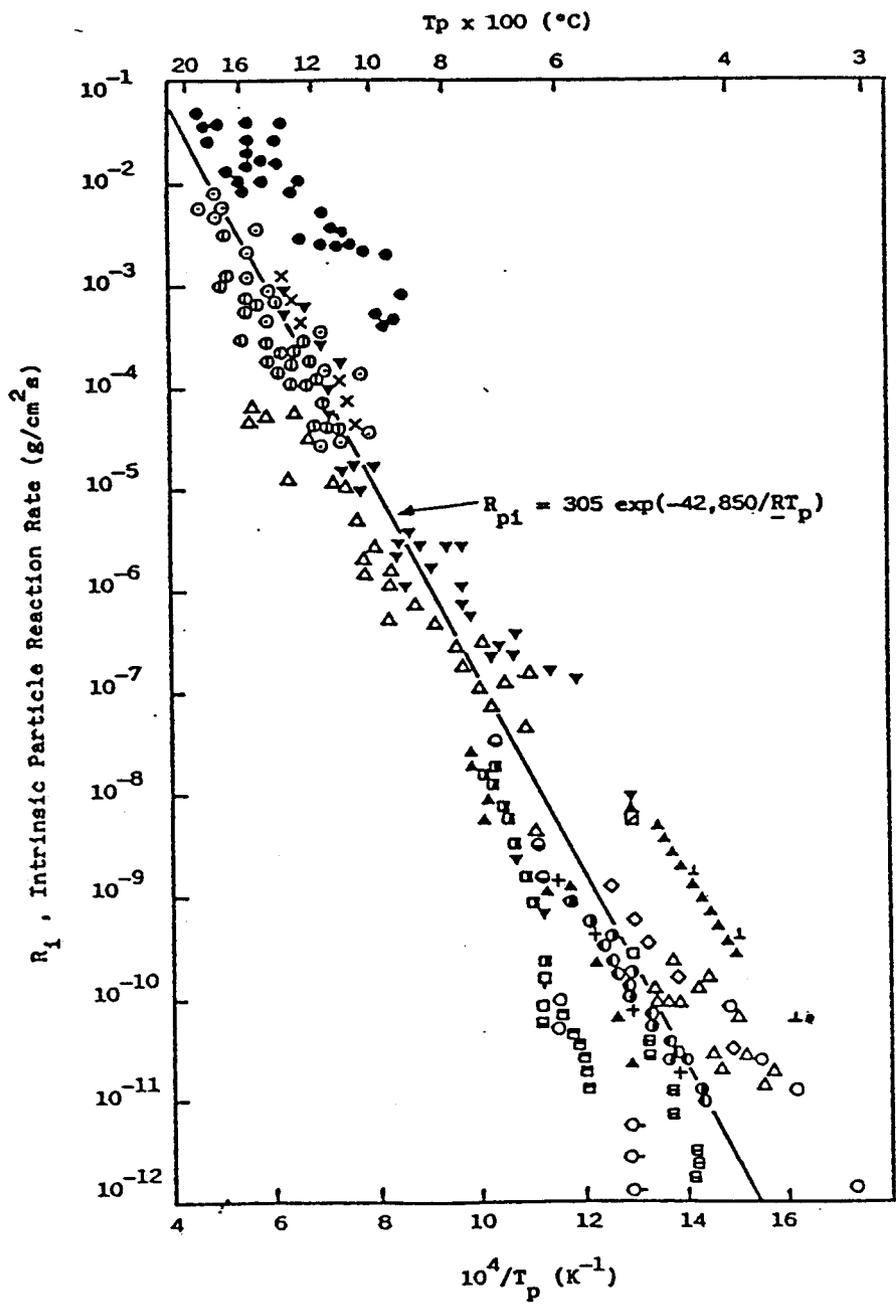


Figure III.4 : Réactivités intrinsèques de divers solides carbonés poreux, à une pression d'oxygène de 1 atm. /20/

La zone 1 est une sphère de rayon  $R = d$   
( $d$  : diamètre de la particule).

Une partie du  $\text{CO}_2$  formé peut diffuser vers la surface où il réagit avec le carbone pour former  $\text{CO}$ .

Les réactions sont supposées rapides, et les particules se comportent comme des sphères rétrécissantes.

La vitesse de réaction est limitée par le transfert externe.

L'expression de la vitesse de combustion pour une particule s'écrit alors :

$$\frac{dm}{dt} = 24.\pi.\text{Sh}.D_G.d.C_e \quad (\text{III.8})$$

Avec ces hypothèses l'intégration donne accès au "burnout time"  $t_B$ :

$$t_B = A. m_0 + B.d_0^2 \quad (\text{III.9})$$

où :  $m_0$  est la masse de l'échantillon

$d_0$  est le diamètre initial

$A = f(U, U_{mf}, X, C_O, A_r)$

$B = f(\rho_p, \text{Sh}, D_G, C_O)$

Cette expression a été utilisée pour confronter le modèle aux résultats d'expériences en réacteur fermé, dans un lit de cendres pour un char et un coke ( $d \leq 3$  mm) (tableau III.1).

Ce modèle a été ensuite modifié par Campell et Davidson /46/, avec l'introduction d'un paramètre  $b$ , caractéristique de la zone 2 du modèle du double film :

$$\frac{dm}{dt} = 12.b.\pi.\text{Sh}.D_G.d.C_e \quad (\text{III.10})$$

Il a été confronté aux résultats d'expériences réalisées avec une alimentation en continu. La confrontation donne de bons résultats dans le cas de particules de coques (préparés à  $900^\circ\text{C}$ ).

L'accord est moins bon dans le cas de charbons et chars (préparés à 400°C) de faible indice de gonflement.

Les auteurs imputent ce résultat à l'éventuelle fragmentation des particules au cours de la réaction.

Donsi et al /47/, qui utilisent le même modèle, ont obtenu un bon accord pour des expériences réalisées en continu avec un charbon de plus large granulométrie.

Chakraborty et Howard /48/ ont observé que la combustion de sphères de carbone ( $3 \leq d \leq 20$  mm) est essentiellement contrôlée par la réaction chimique, en étudiant les variations de  $dm/dt$  avec  $d_0^n$  : n étant plus proche de 2 que de 1 (annexe 3).

Pour tenir compte de ce résultat, Chakraborty et al /49/ proposent le modèle suivant :

$$\frac{dm}{dt} = \pi \cdot d^2 \cdot K \cdot C_e \quad (\text{III.11})$$

avec :  $K = \left( \frac{1}{k_g} + \frac{1}{k_s} \right)^{-1}$

$$k_g = \frac{Sh \cdot D_G}{d}$$

$k_s$  suit la loi d'Arrhénius, les valeurs constantes sont issues de la littérature.

Pour des particules de carbone dans un lit d'alumine /49/, ou de sable /50/, et pour des particules de chars ( $d \geq 3$  mm) /51/, les prédictions sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Par ailleurs, les auteurs /51/ rapportent qu'un réexamen des résultats expérimentaux d'Avedesian et Davidson /45/ montre un aussi bon accord avec une loi de type  $t_B = \infty \cdot d_0$ , qu'avec une loi de type  $t_B = \infty \cdot d_0^2$ .

Il apparaît donc qu'un bon accord des données expérimentales avec l'une ou l'autre des lois ne suffit pas pour conclure sur la nature du contrôle de la réaction.

Les résultats tendent plutôt à montrer que c'est une loi de type :  $t_B = \infty \cdot d_0^n$ , avec  $1 < n < 2$ , qui convient. Ce qui

laisse supposer que la combustion est sous contrôle mixte : cinétique et diffusion. C'est, somme toute, assez concevable dans certaines conditions réactionnelles. Plusieurs auteurs aboutissent à cette conclusion.

Lemcoff /52/ qui utilise le modèle du coeur rétrécissant (annexe 3) avec un modèle hydrodynamique à deux phases, trouve que la combustion opère sous contrôle mixte, pour des particules de chars à haut taux de cendres.

Ross et Davidson /53/ proposent également un modèle rendant compte des différents régimes de contrôle. C'est une extension de celui de Avedesian et Davidson /45/ :

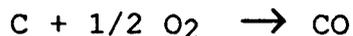
$$t_B = A. m_0 + \alpha. B. d_0^2 + \beta. C. d_0 \quad (\text{III.12})$$

Le terme  $C.d_0$  représente l'influence de la cinétique (annexe 3).  $\alpha$  et  $\beta$  sont des constantes caractérisant les réactions mises en jeu.

Les auteurs constatent que pour différentes particules (char, coke, graphite), la combustion des grosses particules ( $1 \leq d_0 \leq 3 \text{ mm}$ ) est contrôlée par la diffusion, et la réaction prépondérante est :



Alors que pour les petites particules ( $d \leq 1 \text{ mm}$ ) la combustion est principalement contrôlée par la réaction :



Durao et al /54/ utilisent le même modèle pour des anthracites portugais. Ils observent que l'influence de la cinétique chimique augmente quand la température diminue.

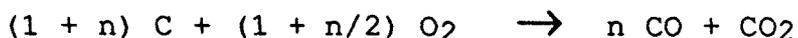
Dinraths /55/ considère aussi que pour des faibles températures ( $< 500^\circ\text{C}$ ), la réaction chimique est lente et contrôle la vitesse. Celle-ci suit alors le modèle de conversion uniforme (annexe 3). Pour les températures plus élevées

(~ 1000°C) c'est la diffusion à travers la couche de cendres, autour de la particule, qui contrôle la combustion.

Dans un article de synthèse, Turnbull et al /18/ concluent que la combustion est limitée par la diffusion dans le cas de grosses particules ( $d \geq 2$  mm), et que l'influence de la cinétique augmente quand le diamètre diminue.

En ce qui concerne la réaction mise en jeu, les hypothèses du double film qui suggèrent que CO est le produit primaire formé à la surface de la particule, ont été révoquées dans des publications ultérieures de l'équipe de Davidson /21/.

Prins propose une réaction mixte /21/ :



Chakraborty et Howard /51/ se sont attachés à l'étude de l'influence des différents paramètres sur la combustion d'un char, en batch. Pour interpréter leurs résultats, ils ont utilisé le "burnout time" ( $t_B$ ) pour évaluer la réactivité.

Ainsi, ils observent que la réactivité, d'un char donné, augmente ( $t_B$  décroît) quand le diamètre de l'inerte, la vitesse de fluidisation ou la température du lit augmentent. Ceci dans des limites de contraintes pratiques, telles que l'élutriation et la fusion des cendres.

Pour des conditions opératoires données,  $t_B$  croît également avec le diamètre moyen initial du char.

Gibbs et Hedley /56/ ont observé que l'élutriation de grosses particules (6-15 mm) était plus faible que celle des fines (< 1,4 mm); mais qu'elle était toutefois plus élevée que prévue, du fait de la fragmentation de ces grosses particules, dans le lit, au cours de la combustion.

Ekinci /57/ a étudié l'influence du type d'inerte, du type de lignites (différents lignites turcs) et de leur granulométrie sur les profils de température dans un réacteur fluidisé.

Lau /58/ s'est plus particulièrement attaché à l'influence du rang du charbon. Pour cela, il a travaillé sur des échantillons de 5 charbons différents et sur différentes tranches granulométriques (jusqu'à 25 mm).

Il utilise un critère expérimental de réactivité, différent du "burnout time"; il définit un "temps moyen de conversion"  $t_c$  :

$$t_c = \int_0^{t_B} \left( 1 - \frac{n}{N} \right) dt \quad (\text{III.13})$$

où  $n$  : est le nombre de mûles de CO et CO<sub>2</sub> produites au temps  $t$

$N$  : est le nombre total de mûles produites au temps  $t_B$

$t_c$  : est obtenu par intégration graphique des profils de concentration de CO et CO<sub>2</sub>, enregistrés.

Là encore, la réactivité diminue ( $t_c$  augmente) quand le diamètre moyen initial augmente.

Globalement, le charbon ayant le plus faible indice de matières volatiles (MV) a le temps de conversion le plus élevé :

- Pour le char, d'un charbon d'indice MV le plus élevé, le temps de conversion (calculé expérimentalement entre  $t_v$ , correspondant au temps de dévolatilisation, et  $t_B$ ) est effectivement le plus bas.

- Pour les charbons bruts, Lau observe des contradictions, selon les plages granulométriques étudiées. Ainsi un charbon ayant un indice de MV bas est plus réactif que les autres. Ce charbon présente un indice de gonflement élevé.

D'après l'auteur, la valeur de cet indice, caractéristique de la porosité, pourrait expliquer les inversions.

De même, la réactivité diminue quand le pourcentage de carbone augmente. Mais le charbon à fort indice de gonflement reste une "anomalie".

L'auteur a également pu observer que la fragmentation des particules semblait se produire plus particulièrement pendant la dévolatilisation.

En conclusion, on s'aperçoit que les différents modèles proposés s'appliquent bien à des domaines particuliers d'utilisation : type de charbon ou de char, granulométrie, conditions opératoires : température, vitesse.

La grande variété de ces conditions opératoires (tableau III.1) ne permet pas de confronter la validité de chacun de ces modèles.

Remarquons également que dans la majorité de ces modèles, le seul paramètre caractéristique du charbon est le diamètre. Dans le calcul des réactivités les valeurs de l'énergie d'activation sont issues de la littérature, indépendamment du type de charbon.

Nous pouvons rappeler, ici, les résultats de Smith (chap. III.3.1) lors de sa tentative de représentation des points expérimentaux par une seule énergie d'activation.

### III 3.3 La fragmentation

La fragmentation a fait l'objet d'un certain nombre d'études.

La technique expérimentale du "panier" (ce panier, plongé dans le lit fluidisé, permet de remonter les particules de charbon suffisamment grosses), associée à une purge sous azote pour bloquer la réaction, est couramment utilisée /59/, /60/, /61/.

Ainsi Pecanha et Gibbs /61/ constatent que la fragmentation est particulièrement appréciable en début de combustion. Ils suggèrent de relier le degré de fragmentation aux propriétés de dévolatilisation et de gonflement de la particule de charbon.

Références	Particules Taille (mm)	Inertes Taille (mm)	Réacteur Dimension (mm)	Température du lit (K)	Vitesse de fluidisation (m/s)	Loi	Remarques
AVEDESIAN-DAVIDSON 1973 /45/	char, coke 0,2 - 2,6	cendres 0,39 - 0,65	D = 76 hs = 82 batch 4g	1173	0,17-0,38	$\frac{\dot{m}}{D_G \cdot d_i \cdot C_{Oe}} = 24 \cdot \pi \cdot Sh$	- mesure de $t_B$ - régime de diffusion
CAMPBELL-DAVIDSON 1975 /46/	charbon, char, coke 0,9 - 3,1	cendres 0,32 - 0,65	D = 76 hs=40 ; 140 alimentation en continu	973 - 1223	0,1 - 0,6	$\frac{\dot{m}}{D_G \cdot d_i \cdot C_{Oe}} = 12b \cdot \pi \cdot Sh$	- mesure de $t_B$ - régime de diffusion
GIBBS-HEDLEY 1978 /56/	charbon 3 - 25	sable 0,5 - 1	300x300 H = 1 000 alimentation en continu	1073-1123	0,9	/	les grosses particules augmentent l'efficacité de combustion
DONSI et al. 1979 /47/	charbon 0,4 - 1 1 - 3	sable 0,2 - 0,4 0,65 - 1	D = 160 H = ?	1073-1123	0,6 - 1,27	$W_c = \frac{\pi}{6} \cdot \rho_c \int_{d_1}^{d_2} P(d) \cdot d^3 \cdot dd$ P(d) fonction de distribution de taille de particules $d_1 \leq d \leq d_2$	- détermination de la charge équivalente en carbone
CHAKRABORTY - HOWARD 1978/1980 /48/ , /50/	- électrode sphérique de C : 2 - 12 - graphite : 1,4 - 2,4	sable 0,33 - 0,55 0,78	D = 71,5 hs = 12,5- 30 hs = 50 batch	1023-1073 1173-1273	0,25 - 0,71	$\frac{\dot{m}}{K \cdot C_{Oe}} = 12 \cdot \pi \cdot d^2$ $\frac{1}{K} = \frac{1}{k_c} + \frac{1}{k_d}$	- mesure de vitesses de combustion expérimentales - régime chimique
CHAKRABORTY - HOWARD 1981 /49/	carbone 3 - 20	alumine 1	D = 71,5 hs = 10 - 15 batch	1073-1173	1,37 - 2,5	idem	- mesure de vitesses de combustion expérimentales - influence de $d_i$ , U, $T_b$
CHAKRABORTY - HOWARD 1981 /51/	un char 1,84 - 4,38	sable 0,33 0,55 0,78	D = 71,5 hs = 30 batch de 0,75 à 3 g	1073-1173	0,25 - 0,71	idem	- mesure de $t_B$ - régime de diffusion pour $d_i < 3$ mm
ROSS - DAVIDSON 1981 /53/	graphite un coke un char $\leq 2$	sable 0,23 - 0,55	D = 102 hmf = 150 batch $\leq 10$ g	1073-1173	0,08 - 0,10	$t_B = a \cdot m + b \cdot d_i^2 + c \cdot d_i$ a : fonction de U et $U_{mf}$ b, c : constantes	- $dp > 1$ mm : régime de diffusion - $dp < 1$ mm : régime chimique
PATTIPATI 1982 /32/	3 charbons 3 - 12	sable 0,24	D = 132 H = 300 batch	973-1173	0,18 sous N2	$t_v = A \cdot d_i^n$ n = 1,6	- détermination expérimentale de $t_v$
	char 2 - 15	idem	idem	idem	0,18 sous air	$t_B = B \cdot d_i^m$ m = 1,16	- détermination expérimentale de $t_B$
LAU 1986 /58/	5 charbons 7,2 - 13	sable 0,5	D = 100 H = 1170 batch de 10 g	928 - 1123	0,6	$t_c = \int_0^{t_B} (1 - \frac{n}{N}) dt$ $t < t_B : n = n_{CO} + n_{CO2}$ $t = t_B : n = N$	- détermination du temps de conversion $t_c$ - influence de $T_b$ , $d_i$ , attrition et fragmentation

Tableau III.1 : Etudes expérimentales de la combustion en lit fluidisé

Références	Particules Taille (mm)	Inertes Taille (mm)	Réacteur Dimension (mm)	Température du lit (K)	Vitesse de fluidisation (m/s)	Loi	Remarques
JUNG 1987 /94/	coke de pétrole 3,08	sable 0,6 - 0,85	D = 102 H = 1000 batch 5 g	973 = 1173	?	/	- mesure de porosité et de densité - évolution de la structure poreuse
DURAO et al. 1987 /54/	2 anthracite 1 bitumineuse ≤ 5	sable 0,64	D = 110 H = 1000 batch 3 à 6 g	973 = 1173	0,52 - 0,89	$t_B = a.m + b.d_i^2 + c.d_i$ observation expérimentale du modèle du "coeur rétrécissant"	- mesure de $t_B$ - $d_i > 1$ : régime de diffusion, mais l'influence de la cinétique quand $T_B$ - influence de $T_B, d_i$
EKINCI et al. 1988 /57/	3 charbons 1 - 5	sable dolomite < 1	D = 110 hs = 100 à 400 alimentation en continu	-	0,9 - 1,4	- étude des profils de T dans le lit fluidisé	- influence de $d_i, d_I, h_s$
ATIMTAY 1987 /4/	2 charbons turcs (a et b) 1,5 - 3	cendres 0,5	D = 76 hs = 83 batch 1 à 7 g	1173	0,38 - 0,58	$t_v = A.d_i^n$ pour a : n = 1,88 pour b : n = 0,49	- observation visuelle de $t_v$ - influence de $d_i, MV, U$
URKAN et al. 1987 /34/	4 lignites turcs 1 - 6	sable 0,5 - 1	D = 150 H = 540 batch 0,5 à 5 g	1048-1193	0,85	$t_v = A.d_i^n$ 1,5 ≤ n ≤ 2	- détermination expérimentale de $t_v$ - influence de $d_i, T_B$
ZHANG et al. 1987 /33/	2 charbons < 12	sable 0,43 = 0,5	D = 76 H = 101 batch	1023-1173	0,21 - 0,34	$t_v = A.d_i^n$ n ≤ 2	- détermination expérimentale de $t_v$ - observation de 3 modes de fragmentation - influence de U
SALAM et al. 1988 /35/	1 charbon bitumineux 9 - 16,3	sable 0,61	D = 81 hs = 120 batch de 3 g	1093	3 U <sub>mf</sub>	$t_v = k.d_i^n.[O_2]^m$ n = 1,19 m = - 0,17	- influence de la concentration en O <sub>2</sub> et de la dispersion latérale de la particule
PECANHA - GIBBS 1984 /61/	1 charbon 14,5 - 28,3	sable 0,6	D = 81 hs = 90 batch	1093	0,31 - 0,62	Chakraborty modifié : $\dot{m} = 12.\pi.\frac{d^2}{\psi}.K.Ce$	- étude de la fragmentation - influence du facteur de sphéricité $\psi$ : $\psi = 1$ pour $d_i < 2$
CHIRONE et al 1982 /60/	charbon - char 1 - 9	sable 0,3 - 0,4	D = 40 H = 650 à 900 batch	1123	0,8	- la fragmentation due à la dévolatilisation donne des fragments de taille > 0,8 mm - la perte de carbone est due à l'attrition	
CHIRONE et al 1987 /59/	2 charbons (ou chars) 3 - 6,35	idem	idem	1173	0,4	- étude de la fragmentation secondaire pendant la combustion du char - influence de l'indice de gonflement	

NB D : diamètre du réacteur  
 $d_i$  : diamètre initial de la particule  
 $d_I$  : diamètre de l'inerte  
H : hauteur du réacteur  
hs : hauteur statique du lit  
hmf: hauteur du lit au minimum de fluidisation  
m : masse du batch  
 $\dot{m}$  : vitesse de consommation (kg/s)  
 $T_B$  : température du lit  
 $t_B$  : temps de combustion totale  
 $t_v$  : temps de dévolatilisation

Tableau III.1 : Suite

Chirone et al /60/ ont étudié la fragmentation secondaire (on distingue la fragmentation primaire qui concerne la dévolatilisation, de la fragmentation secondaire qui concerne la combustion du char) de deux charbons d'indice de gonflement différents. Celle-ci est plus importante dans le cas de charbon d'indice le plus élevé.

La fragmentation primaire produit des particules de taille supérieure à 0,8 mm /59/, pour des particules de diamètre initial compris entre 1,5 et 9 mm. Beer /62/ suggère que la fragmentation en gros morceaux, au cours de la dévolatilisation, pourrait être favorisée par une rotation rapide de la particule, provoquée par les jets de matières volatiles s'échappant des macropores.

Chirone et al /60/ constatent que, quel que soit le diamètre de la particule mère,  $d_b$ , la distribution de tailles des fragments ( $d_F$ ) peut être décrite par une fonction unique  $f$  :

$$f \left( \frac{d_F}{d_b} \right) = a \cdot \left( \frac{d_F}{d_b} \right)^m \cdot \left( 1 - \frac{d_F}{d_b} \right)^n \quad (\text{III.14})$$

$a$ ,  $m$  et  $n$  étant des constantes empiriques.

Pecanha et al /61/ ont pu observer que l'hypothèse de sphéricité des particules, couramment adoptée, n'était valable que pour les diamètres inférieurs à 2 mm. Ils proposent d'utiliser pour la vitesse de combustion, l'expression de Chakraborty et al /51/, modifiée d'un facteur de forme  $\psi$ ;  $\psi$  étant une fonction du diamètre  $d_v$  d'une sphère de même volume que la particule :

$$\psi = b \cdot d_v^{-m} \quad (\text{III.15})$$

Kerstein et al /63/ proposent une modélisation statistique, basée sur la théorie de la percolation.

La macrostructure de la particule est assimilée à un agglomérat de liaisons aléatoires d'un réseau cubique (figure III.6).

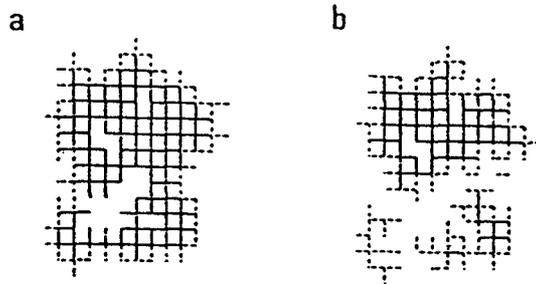


Figure III.6 : Simulation bidimensionnelle de la combustion d'un agglomérat /63/

- a) réseau initial
  - b) configuration après une combustion partielle en quatre fragments
- Les traits pointillés représentent les liaisons ignitées.

Cette théorie prédit que la fragmentation apparaît pour une porosité critique de la particule. Les mesures /64/ montrent que cette porosité est caractéristique de chaque matériau et prend des valeurs voisines de 0,7.

D'autres tests /65/ suggèrent qu'il existe une taille critique de la particule en-dessous de laquelle la fragmentation ne se produit pas.

Dans le modèle de Kerstein, seules les liaisons périphériques peuvent brûler. Srinivasachar et al /66/ étendent ce modèle, en faisant intervenir la surface interne accessible à la réaction, calculée à partir de la porosité initiale et de la contribution de la croissance des pores et de l'ouverture de pores fermés.

La fragmentation semble donc dépendre principalement de la porosité de la particule. En modifiant les dimensions des particules, elle joue un rôle sur leur combustion.

Cette dépendance n'est pas encore clairement interprétée.

En effet, la fragmentation peut accélérer la combustion /36/, /64/, car les petits morceaux brûlent plus vite. Mais, Srinivasachar /66/ considère que la réaction se propage préférentiellement suivant les lignes des macéraux les plus réactifs (vitrinite - chap. III.4); les fragments qui se détachent de la particule sont alors de réactivité plus faible (inertinite).

#### III.4 Influence de la composition pétrographique du charbon

Le charbon est un matériau hétérogène, constitué de substances physiquement et chimiquement différentes :

- les macéraux (fraction organique)
- les minéraux

On distingue trois groupes de macéraux (constituants pétrographiques), caractéristiques des différentes conditions de formation du charbon :

- la vitrinite
- l'inertinite
- l'exinite.

En terme de houillification, la classification donne, suivant le rang décroissant :

anthracite → bitumineux → subbitumineux → lignite

### III.4.1 Les techniques expérimentales

Les études menées sur l'influence de la composition du charbon utilisent différentes techniques expérimentales. On peut citer : la thermobalance, le four à chute, les observations microscopiques, les mesures physiques.

Le principe des analyses thermogravimétriques est de suivre le poids d'un échantillon placé dans un courant d'air et soumis à une augmentation de température.

La courbe de perte de poids donne accès au "profil de combustion", qui est la courbe dérivée. Ce profil est caractérisé principalement par deux températures (figure III.7) :

- . température de pic (PT)
- . température de "burnout" (combustion complète) (BT)

Cette température BT est généralement définie comme la température à laquelle la masse restante ne vaut plus que 1% de la masse initiale.

Ces deux températures servent de critères de réactivité, et plus particulièrement PT. Une température PT basse correspond à une réactivité élevée /67/, /68/, /69/, /70/.

L'hypothèse d'une loi cinétique d'ordre 1 est couramment utilisée :

$$- \frac{dm}{dt} = k m \quad (\text{III.16})$$

avec  $k = k_0 \cdot \exp(-E/RT)$

Le diagramme d'Arrhénius (figure III.8) présente généralement 2, 3 ou 4 sections de droite, de pentes différentes, correspondant à des énergies d'activation différentes /69/, /71/, /72/.

L'énergie moyenne d'activation est utilisée comme critère de réactivité. Une énergie d'activation faible étant interprétée comme une réactivité élevée. /73/.

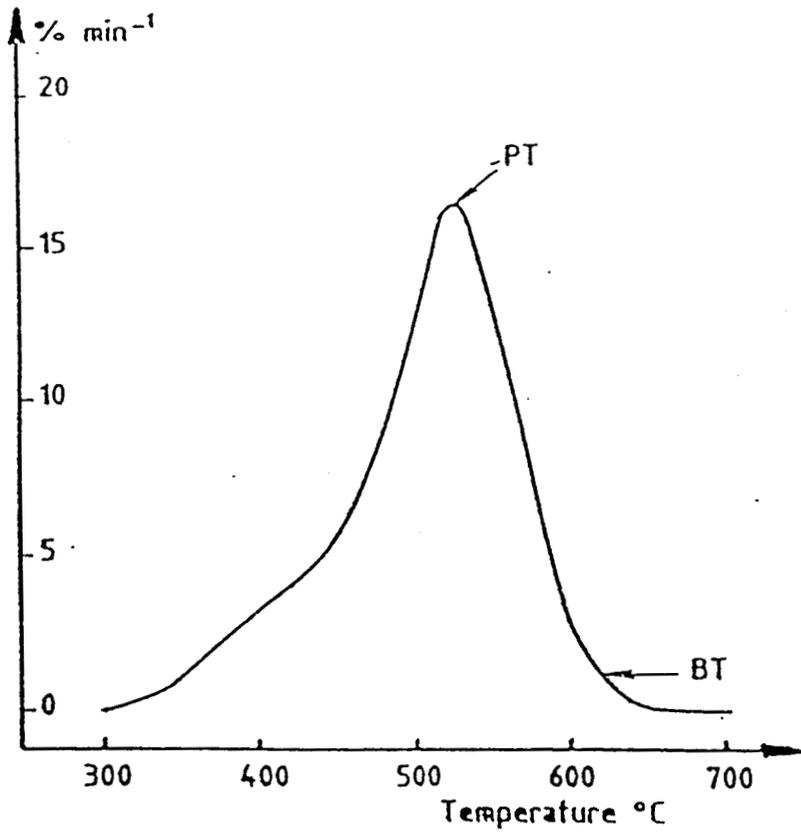


Figure III.7 : Profil de combustion en analyse thermogravimétrique

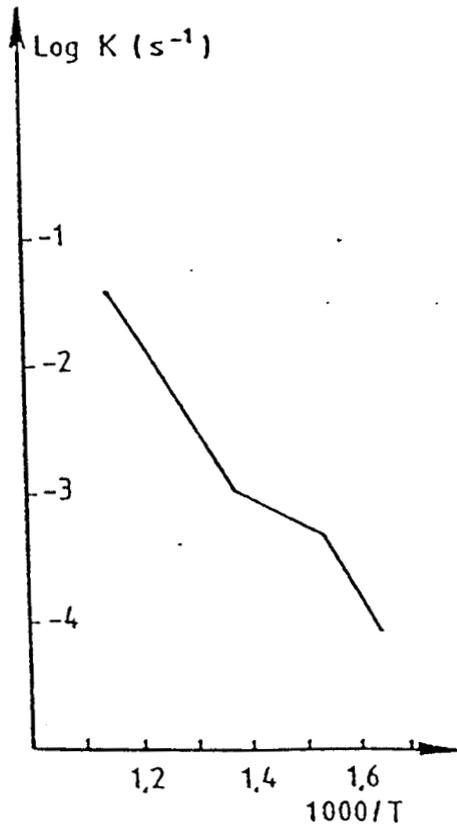


Figure III.8 : Diagramme d'Arrhénius

Le four à chute (réservé aux petites particules) permet de recueillir les particules à différents degrés de combustion, en déplaçant la sonde de collecte, pour varier leur temps de séjour.

Cette technique permet l'observation microscopique de la morphologie de la particule, pour différent temps de combustion (formation de céosphères : la particule se creuse, évolution des pores...) /74/, /75/.

Cette technique est également utilisée pour préparer des chars utilisés pour l'étude thermogravimétrique /69/, /70/.

Les tests de réactivité faits suivant l'une ou l'autre de ces deux techniques (thermobalance, four à chute) sont qualitatifs et non quantitatifs /76/.

Ils dépendent de la loi de chauffe.

Pour la thermobalance, le domaine est de 5-20°C/mm /69/, /72/, /77/, alors que pour les fours à chute, il est de l'ordre de  $10^4 - 10^6$ °C/mn, /69/, /75/.

Pour la thermobalance, le test dépend également de la masse de l'échantillon (à cause des problèmes de diffusion et de transfert de chaleur) /37/, et de la forme du creuset /67/, /76/.

Toutefois, des études ont montré que les classements obtenus pour différentes balances sont comparables /76/.

Il reste cependant important de bien spécifier les conditions opératoires et les caractéristiques de l'appareil pour ce genre de test /67/.

Il apparaît également que l'influence des propriétés des charbons est plus marquée pour les résultats issus de la thermobalance que pour ceux du four à chute /71/.

#### III.4.2 Influence de la composition des charbons : résultats

Les critères de réactivité (PT, BT, E) donnent globalement les mêmes classifications des charbons : la réactivité augmente quand le rang diminue .

Mais les classifications ne concordent pas exactement, et l'on observe des inversions de classement.

Des charbons d'indice de matières volatiles très proches, classés dans un certain ordre avec PT, le sont en sens inverse avec l'énergie d'activation moyenne  $E_m$  /73/.

Morgan et al montrent que la classification obtenue, selon les valeurs de PT, pour différents charbons, ne coïncide pas avec celle obtenue à partir d'essais en pilote à lit fluidisé /77/.

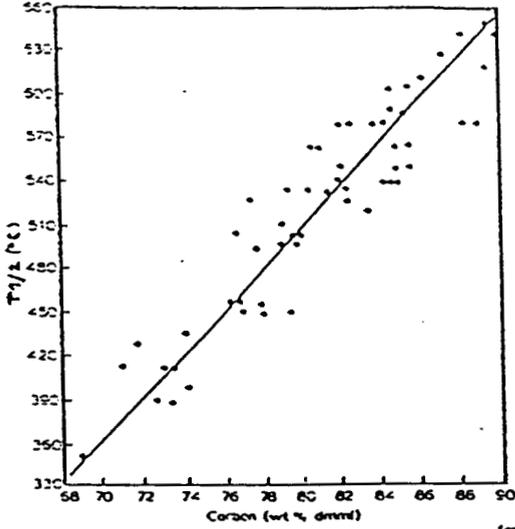
Certains auteurs choisissent encore d'autres critères expérimentaux de réactivité :

- $T_{1/2}$  : température de "demi-vie" de l'échantillon (correspondant à la perte de la moitié de la masse)
- $t_{1/2}$  : temps de "demi-vie"
- $k(T)$  : vitesse spécifique à une température donnée.

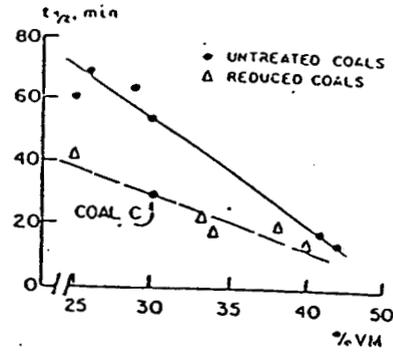
Les différents critères de réactivité, tout comme la diversité des particules utilisées (charbons, chars), rendent la comparaison des diverses corrélations proposées difficile.

On trouve ainsi (figure III.9) :

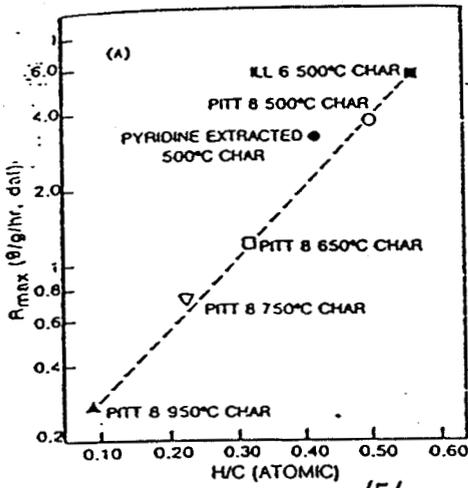
- .  $T_{1/2}$  corrélée avec le pourcentage en carbone ou en oxygène du charbon /72/.
- .  $t_{1/2}$ , réactivité du char, corrélée avec le pourcentage de matières volatiles de la particule de charbon mère /78/.
- .  $k(400^\circ\text{C})$ , corrélée avec le rapport atomique H/C ou la teneur en hydrogène du char /5/.
- . PT, corrélée avec le taux  $\frac{MV}{MV + FC}$  /70/  
(MV : matières volatiles, FC : carbone fixe).
- . PT, corrélée avec le pouvoir réflecteur moyen de la vitrinite ( $R_m$ ) /69/.



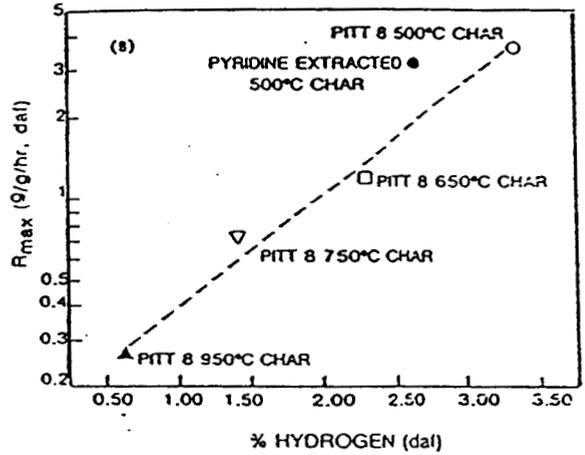
Plot of T% as a function of wt% carbon,  $R^2 = 0.86$  /72/



Plot of char-reactivity parameter  $t_{1/2}$  vs. VM content of the parent coal. /78/

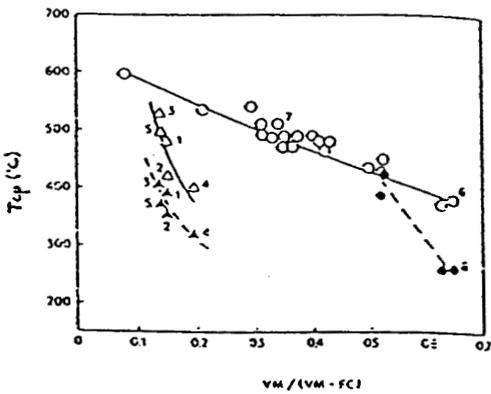


/5/

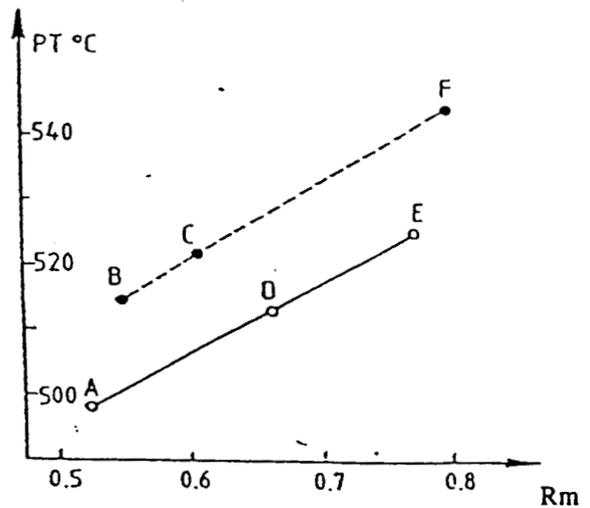


The correlation between char reactivity (in  $O_2$ ) at  $400^\circ C$  (isothermal) with (A) H/C (atomic) or (B) percentage hydrogen (dal) of the chars

/5/



Combustion peak temperatures,  $T_{cp}$  ( $\blacktriangle$ ,  $\bullet$  first peak;  $\triangle$ ,  $\circ$  second peak) versus  $VM/(VM+FC)$  ratio for charcoals 1-5 ( $\blacktriangle$ ,  $\triangle$ ); baseline coals 6 and 7 ( $\bullet$ ,  $\circ$ ), and other coals<sup>2</sup> /70/



Rank and maceral effects on peak temperature (coals :A, B, C, D, E et F) /69/

Figure III.9 : Divers critères de réactivité

La dernière corrélation /69/, montre également l'influence de la composition macérale. A pouvoir réflecteur équivalent, les charbons riches en vitrinite sont plus réactifs que les charbons riches en inertinite.

D'autres études menées sur des concentrés macéraux, obtenus par séparation densimétrique, ont montré que la température de pic (PT) de la vitrinite était plus faible que celle de l'inertinite /77/.

Un résultat analogue a été observé en four à chute /74/: la combustion de l'inertinite est plus lente que celle de la vitrinite pour un même charbon.

On retrouve également que l'influence de la réactivité des macéraux diminue quand le rang croît /74/, /77/.

Ceci se comprend, car les macéraux ont des propriétés très différenciées dans les charbons de bas rang, qui tendent à se confondre au fur et à mesure que celui-ci s'élève : il est alors très difficile de distinguer les macéraux entre eux /3/, /79/.

D'autres auteurs /5/ n'ont pas remarqué de différences sensibles entre les réactivités des charbons riches ou pauvres en inertinite.

L'importance de la composition macérale apparaît également au niveau de la morphologie des chars. Les chars, dévolatilisés sous 1500 K, peuvent être classés selon trois grandes catégories (figure III.10), directement liées à la composition macérale du charbon initial /74/, /75/.

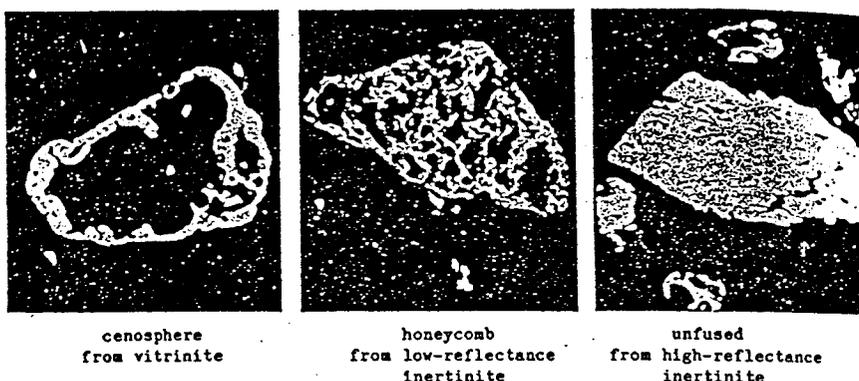


Figure III.10 : Différents types de chars

. structure céosphérique : caractéristique de la vitrinite. La particule est creuse, formée d'une paroi d'épaisseur variable, contenant des pores ronds, assez larges.

. structure en nid d'abeilles : caractéristique de l'inertinite de basse réflectance. La particule de forme allongée, contient un grand nombre de pores étroits, parallèles.

. structure infusible : caractéristique de l'inertinite de haute réflectance. La particule, de forme irrégulière, est très peu poreuse.

La dévolatilisation suit donc des schémas différents suivant la composition macérale du charbon ; ce qui détermine de manière significative la structure des chars obtenus /71/.

A l'influence de la composition macérale et des conditions de températures, s'ajoute celles du diamètre de la particule.

Ainsi en analyse thermogravimétrique, on observe que la température de pic (PT) croît avec le diamètre moyen de la particule de charbon /69/, /77/.

Mais pour les chars (préparés à 400°C), on observe le phénomène inverse : la réactivité croît (PT diminue) avec le diamètre moyen /68/.

Une étude de l'influence des propriétés pétrographiques a été menée en lit fluidisé, en alimentation continue : Vleeskens /80/ propose des corrélations entre l'efficacité de combustion et différentes propriétés du charbon.

Cette efficacité de combustion est définie par :

$$E (\%) = \left( 1 - \frac{\%C \text{ entrée}}{\%C \text{ sortie}} \right) \cdot 100 \quad (\text{III.17})$$

La gamme des 8 charbons étudiés couvre une plage de 5 % à 40 % pour l'indice de matières volatiles (MV), et de 0,73 % à 2,18 % pour le pouvoir réflecteur moyen (Rm).

Les graphes (figure III.11) montrent que la corrélation est meilleure avec Rm ou le pourcentage de carbone, qu'avec l'indice MV.

Le charbon G est nettement en dehors des corrélations.

Il est intéressant de noter que, bien que les charbons G et C aient des caractéristiques voisines en terme de Rm ou %C, ils ont des efficacités de combustion très différentes.

Soulignons également que ces charbons n'ont pas tous été étudiés avec la même granulométrie.

En conclusion, la réactivité du charbon croît globalement quand le PRV décroît et quand l'indice MV croît, quelque soit le critère.

Mais cette tendance ne reflète pas exactement le classement des charbons par l'un ou l'autre de ces critères.

Il apparaît difficile de corréler la réactivité de tous les charbons en fonction d'un seul paramètre caractéristique. Les tentatives menées en ce sens tendent à le prouver /66/, /70/, /78/, /80/.

### III.5 Conclusion - Objectifs

Dans la littérature, il existe actuellement plusieurs modèles qui visent à prédire les performances d'un réacteur à lit fluidisé.

Il s'agit essentiellement de caractériser les envols, le taux de carbone dans le lit, le profil de température, la désulfuration. Ces modèles reposent, pour la plupart, sur le modèle de la théorie à deux phases pour l'hydrodynamique, et sur le modèle de la sphère rétrécissante pour la combustion /81/, /82/, /83/, /84/, /85/, /86/.

Ils sont composés de bilans massiques et énergétiques sur chaque phase, avec des hypothèses plus ou moins complexes sur l'hydrodynamique des bulles (taille, coalescence), les régimes hydrodynamiques de chaque phase, les réactions mises en jeu.

Fig. A E vs. volatile matter, VM  
 B E vs. V-reflectance,  $R_m$   
 C E vs. carbon content, C

Coal	Size, mm	Coal	Size, mm
□ R	5-10	× Z	1-10
● C	1-10	◆ P	1-10
△ B	5-10	∇ G	3-5/5-10
○ Y	1-3/3-5/5-10	△ A	5-10

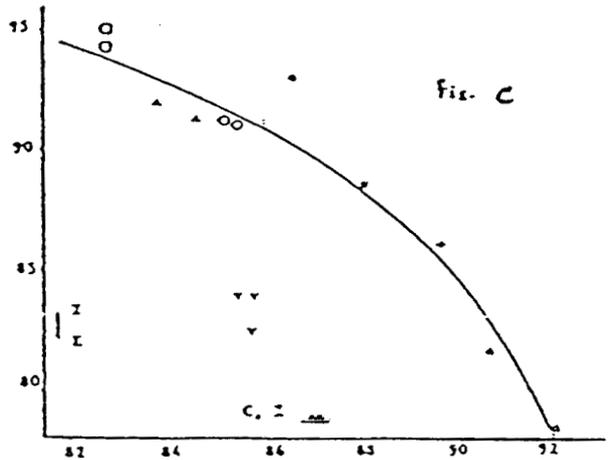
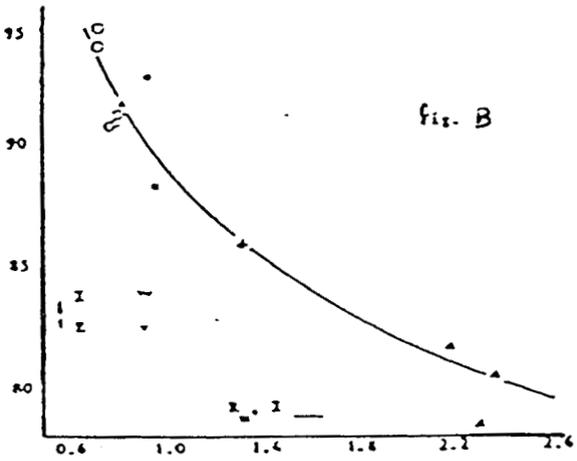
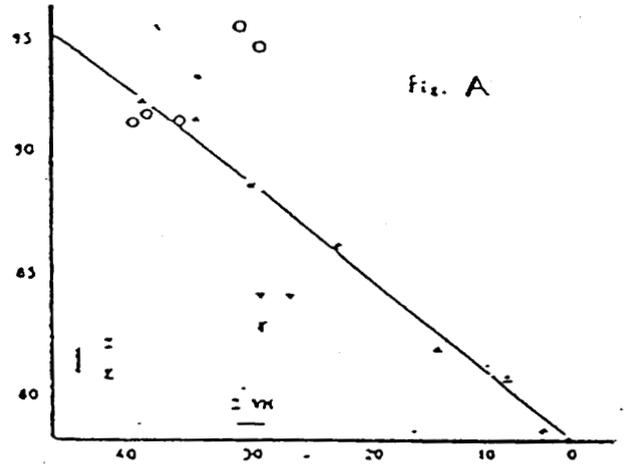


Figure III.11 : Efficacité de combustion en fonction des propriétés des charbons /80/

Le but de ces études est d'étudier l'influence de paramètres de fonctionnement comme la vitesse de fluidisation, l'excès d'air, la taille des bulles, la hauteur dans le réacteur, ou la granulométrie entrante.

L'accent n'est pas mis, en général, sur la nature des charbons.

Certains modèles ne sont testés que sur un seul /83/, /85/, ou reprennent des résultats expérimentaux de la littérature /81/, /82/.

D'autres modèles, en cours de réalisation /65/, /87/, /88/ tentent de proposer des tests de réactivité à petite échelle, qui seraient caractéristiques du comportement en lit fluidisé.

Au terme de cette analyse bibliographique, nous constatons qu'un certain nombre de résultats sont dégagés en ce qui concerne l'influence de paramètres de fonctionnement (vitesse, température).

D'une manière générale, l'intérêt de prendre en compte les caractéristiques du charbon n'apparaît pas encore clairement dans ces études.

Cette analyse bibliographique nous amène également à nous interroger sur les protocoles expérimentaux. Faut-il travailler directement sur le charbon ou sur son char ?

Dans le premier cas, on se place dans les conditions réelles : dévolatilisation in-situ. On se trouve alors face à un phénomène global complexe.

Dans le second cas, on s'affranchit de l'interaction de deux processus : dévolatilisation - combustion du résidu, pour ne s'intéresser qu'à la combustion du char. Mais, on se trouve alors face au problème de la préparation du résidu. On introduit une inconnue supplémentaire : l'influence des conditions de préparation.

Notre travail de thèse s'intéresse à la composante "charbon" dans le processus de la combustion en lit fluidisé.

En regard des différents résultats trouvés suivant la technique expérimentale utilisée, il est apparu indispensable de réaliser un réacteur à lit fluidisé, de laboratoire, qui nous

permette de récréer des conditions opératoires proches des conditions industrielles. Nous abandonons en ce sens avec la conclusion de Smith /20/.

Comme l'a montré cette étude bibliographique, la recherche de la réactivité intrinsèque d'un charbon reste très délicate, de par la difficulté, ou l'impossibilité, à accéder à certaines grandeurs physiques telles que la surface interne, la porosité, qui se développent au cours du processus.

Notre étude s'est donc orientée, avec le souci de répondre à des considérations industrielles, vers la réalisation d'un outil technique capable d'apporter un critère, que nous qualifierons "industriel", de caractérisation des charbons en lit fluidisé.

Pour cela il nous a semblé important de ne pas se restreindre à l'utilisation soit du charbon, soit du char, mais de mener une étude parallèle sur les deux.

**CHAPITRE IV : DISPOSITIF EXPERIMENTAL  
ET PROCOLES**

## IV - DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET PROTOCOLES

Dans ce chapitre nous décrivons le dispositif utilisé pour la réalisation du travail expérimental, nous spécifions les caractéristiques hydrodynamiques du réacteur, et nous décrivons les procédures expérimentales retenues pour l'ensemble de nos essais.

### IV.1 Description du dispositif expérimental

L'appareillage a été conçu pour répondre aux souhaits de réaliser des essais simples, à échelle de laboratoire, sur de petits échantillons.

Le réacteur fonctionne, donc, dans un premier temps, en discontinu pour le solide (batch). Mais il est possible de le transformer en système fermé, à alimentation continue, en installant un cyclone en sortie; le viseur servant alors à l'installation de l'alimentation en solides (figure IV.1).

#### IV.1.1 le réacteur

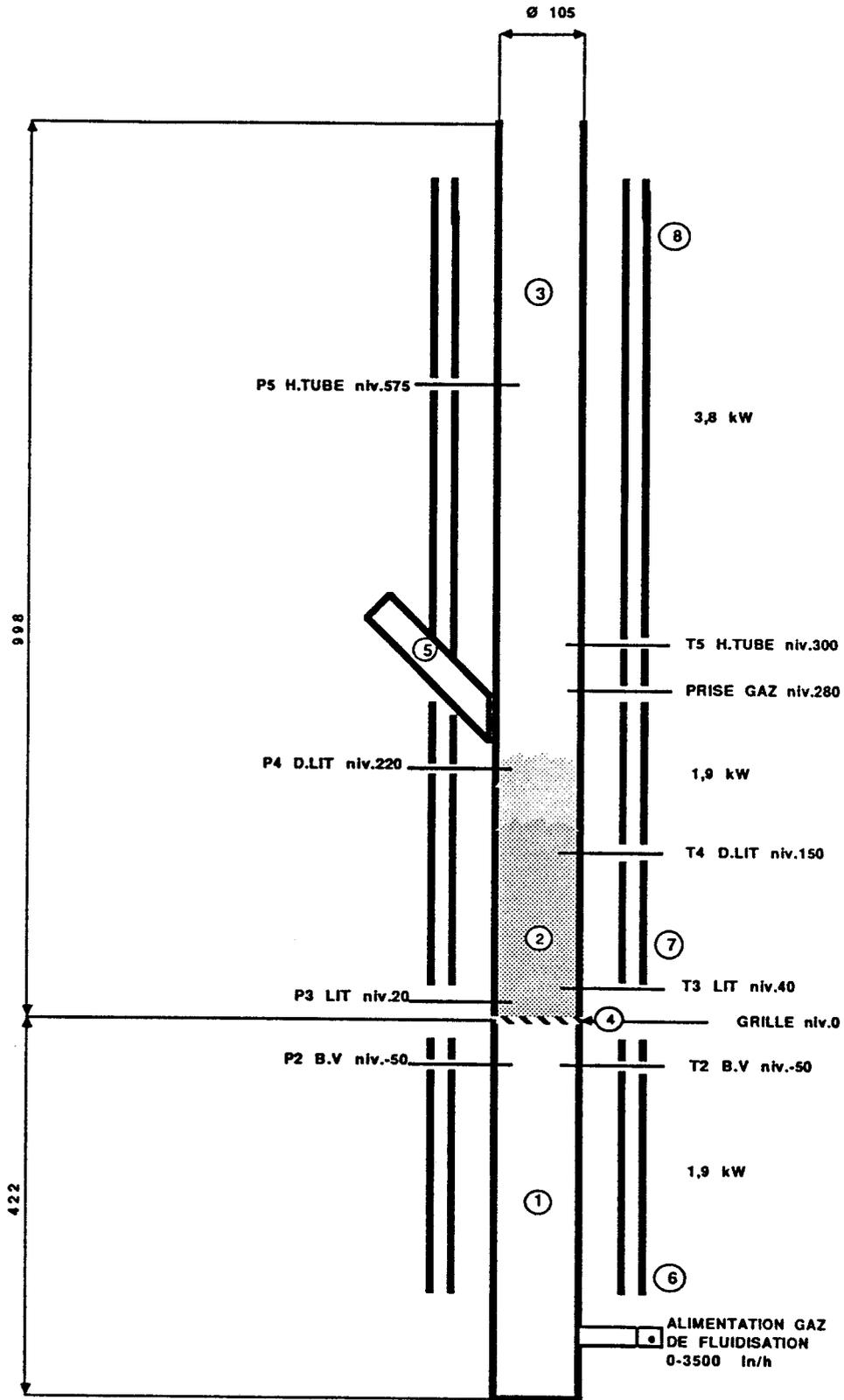
L'installation est représentée schématiquement sur la figure IV.1. Elle se compose d'un tube en acier inoxydable réfractaire (Z 12 CN 25-20) de diamètre intérieur de 105,3 mm, d'épaisseur 4,5 mm et d'une hauteur totale de 1 420 mm.

On distingue trois parties :

- . la zone d'injection des gaz, ou boîte à vent (1)
- . la zone réactionnelle dans le lit fluidisé (2)
- . la zone supérieure vide de solide (3)

Le gaz est injecté, tangentiellement, au bas de la boîte à vent. La distribution du gaz, en sortie de la boîte à vent, est assurée au moyen d'une plaque poreuse en inox (société Poral), de 3 mm d'épaisseur (4).

**SCHEMA D'IMPLANTATION DES PRISES DE MESURES  
DU TUBE FLUIDISE**



- figure IV.1 -

NB : côte en mm

Trois coquilles de chauffage indépendantes, (6) , (7) , (8) permettent de chauffer chacune des trois zones.

Elles sont composées d'une résistance métallique noyée dans de la fibre d'alumine (société A.E.T). Les coquilles (6) et (7) ont une longueur de 250mm et une puissance maximale de 1,9kW. La coquille (8) a une longueur de 500mm et une puissance maximale de 3,8kW. La puissance maximale de chauffe, installée, est donc de 7,6 kW.

Chaque coquille est constituée de deux demi-coquilles montées dans un habillage cylindrique en tôle. Le verrouillage est assurée par des "sauterelles", ce qui permet un démontage aisé.

La régulation de température de chaque zone est assurée par trois régulateurs de type 815 Eurotherm. Chaque thermocouple de régulation, ainsi que chaque thermocouple de sécurité, se situe dans l'espace vide entre les coquilles et le tube, à mi-hauteur de chaque coquille.

Il est également possible de réguler à partir de thermocouples plongés directement dans le réacteur.

Mais c'est la première configuration qui a été retenue. D'une part parce qu'elle limite le nombre d'éléments présents dans le lit fluidisé. D'autre part, parce que cette régulation n'est pas perturbée par la variation de la température de la zone réactionnelle au cours d'un essai. La température du lit peut alors être enregistrée comme caractéristique de l'essai.

En pratique, il suffit de donner une température de consigne supérieure à la température désirée dans chaque zone du réacteur (environ + 15°C pour les zones (2) et (3), et + 40°C pour la zone (1)).

Un viseur (5) permet d'observer le lit fluidisé.

#### IV.1.2 Instrumentation

L'installation est instrumentée de manière à suivre au mieux la réaction se produisant dans le lit fluidisé (figure IV.2).

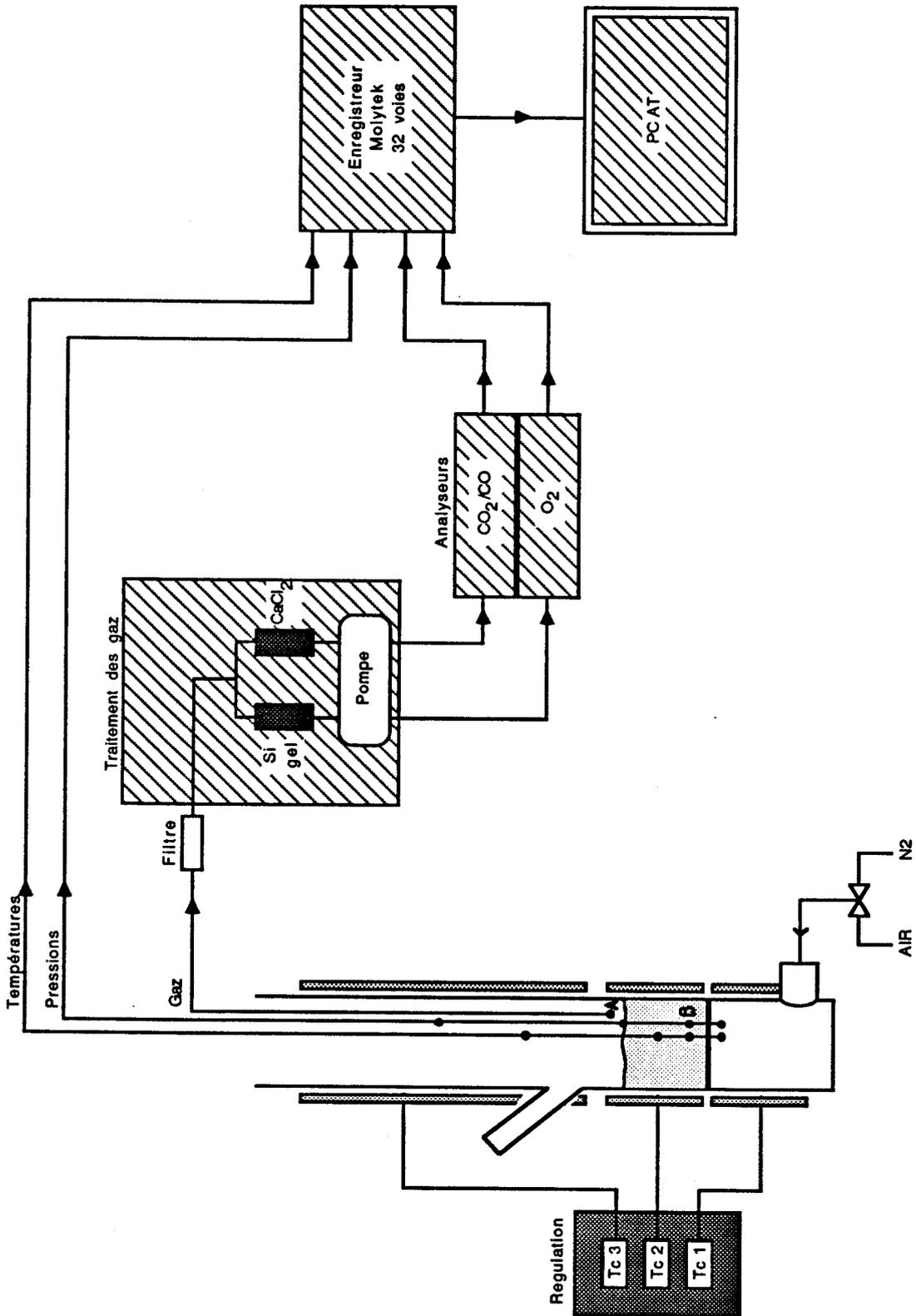


Figure IV.2 : Schéma d'ensemble de l'installation.

Les mesures se font au moyen de cannes plongeant dans le tube et placées près de la paroi. Elles sont répertoriées comme suit, (les côtes étant données par rapport au distributeur (4) pris comme référence) :

\* 4 prises de pression statique situées à :

- 50, +20, +220, + 575 mm

\* 4 thermocouples chromel-alumel situés à :

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

\* 1 canne d'analyse de gaz située à + 285 mm

Les pressions sont mesurées à l'aide de capteurs différentiels, à membrane (Schlumberger).

L'analyse de gaz est effectuée en continu, pendant un essai, à l'aide de trois analyseurs :

- un analyseur O<sub>2</sub> : Oxynos 1 (Leybold Heraeus)  
détection paramagnétique
- un analyseur CO<sub>2</sub> : Unor 6 N (Maihak)  
détection par infra-rouge
- un analyseur CO : Finor F (Maihak)  
détection par infra-rouge

La ligne d'analyse des gaz se compose d'une canne en inox plongeant dans le réacteur, au-dessus du lit. A la sortie du réacteur, cette canne est équipée d'un filtre permettant de retenir les solides. Le filtre est constitué d'une cartouche de bronze fritté. La ligne part ensuite dans l'armoire de traitement des gaz (figure IV.2) où elle est divisée en deux. Une ligne passe à travers une colonne de silica-gel vers l'analyseur O<sub>2</sub>. L'autre ligne passe à travers une colonne de CaCl<sub>2</sub> vers les analyseurs CO et CO<sub>2</sub>.

Une pompe, située juste en amont, permet d'alimenter les analyseurs. Le débit d'aspiration est réglé à 230 Nl/h environ.

Le point d'analyse des gaz, situé dans le réacteur, a été déterminé par des essais préalables de dilution (le réacteur étant ouvert) pour la gamme de débits envisagés.

L'ensemble des mesures est envoyé à un enregistreur Molytek 32 voies, relié à un PC AT (640 k0, 12 MHz, disque dur 20 mo), équipé d'une carte écran EGA.

Le logiciel Molygraphics (société Molytek) permet de faire l'acquisition des données, toutes les deux secondes (avec une vitesse de transmission de 9600 bauds); celles-ci sont stockées sur le disque dur. Elles peuvent ensuite être traitées avec le logiciel Symphony. Lors de l'enregistrement des données au cours d'un essai, le logiciel d'acquisition permet de suivre l'évolution graphique, en couleur, d'une ou plusieurs variables, tout en ayant la possibilité de revenir, à tout instant, à la présentation en tableau de toutes les valeurs enregistrées.

#### IV.1.3 Le choix du distributeur de gaz

Le but de notre travail n'étant pas une étude de l'hydrodynamique du réacteur à lit fluidisé à haute température, nous avons orienté notre choix avec le souci d'obtenir une fluidisation homogène, la plus "idéale" possible.

En effet, la qualité de la fluidisation dépend fortement du type de distributeur utilisé, /7/, /9/.

Ainsi la densité du lit est plus uniforme sur sa hauteur, les bulles sont plus petites et les contacts gaz-solides plus intimes, lorsque l'on utilise des supports poreux denses ou munis de très petits orifices, /9/.

Il faut remarquer qu'à échelle industrielle ce type de distributeur est difficilement utilisable, car il a l'inconvénient de présenter une perte de charge élevée. Ce qui, notamment, augmente le coût de la puissance consommée.

Dans notre cas ce type de distributeur répond à nos exigences. Il s'agit, donc, de plaques poreuses en inox fritté, (Société Poral) de 3 mm d'épaisseur.

Nous avons à notre disposition trois classes de plaques, désignées par le fabricant par classe 20, classe 30 et classe 40. Chacune de ces classes est caractérisée par un seuil d'arrêt absolu des particules :

- classe 20 : 35  $\mu\text{m}$
- classe 30 : 45  $\mu\text{m}$
- classe 40 : 75  $\mu\text{m}$

Un programme expérimental /89/ a permis de déterminer la perte de charge des plaques 30 et 40, en fonction de la température.

Il s'agissait de mesurer la pression de part et d'autre de la plaque, dans le réacteur vide de solides, pour différentes températures et différents débits. Les résultats sont reportés sur les figures IV.3 et IV.4.

La perte de charge est une fonction linéaire de la température dans le domaine de débits étudiés.

La pente de cette droite augmente avec la température. Cela s'explique par le fait que la loi qui relie la perte de charge  $\Delta P$  et le débit  $Q$ , est du même type que la loi d'Ergun pour les lits fixes /8/.

$$\Delta P = A.Q + B.Q^2 \quad (\text{IV.1})$$

La gamme de débits testés ( $< 2 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ) se situe encore dans le domaine où les forces de viscosité ( $A.Q$ ) l'emporte sur les forces d'énergie cinétique ( $B.Q^2$ ).

La comparaison des plaques 30 et 40 montrent que la perte de charge de la classe 30 est toujours supérieure à celle de la classe 40 (figure IV.5).

Au vu de ces résultats, c'est la plaque classe 30 qui a été retenue pour le reste de l'étude. Sa porosité plus fine, que celle de la plaque classe 40, assure une fluidisation plus homogène. Elle présente une perte de charge suffisante à température élevée, et dans la gamme de débits considérés.

La plaque classe 20 n'a pas été étudiée; sa classe indique que sa perte de charge serait trop élevée.

figure IV.3 : influence de la temperature , plaque 30

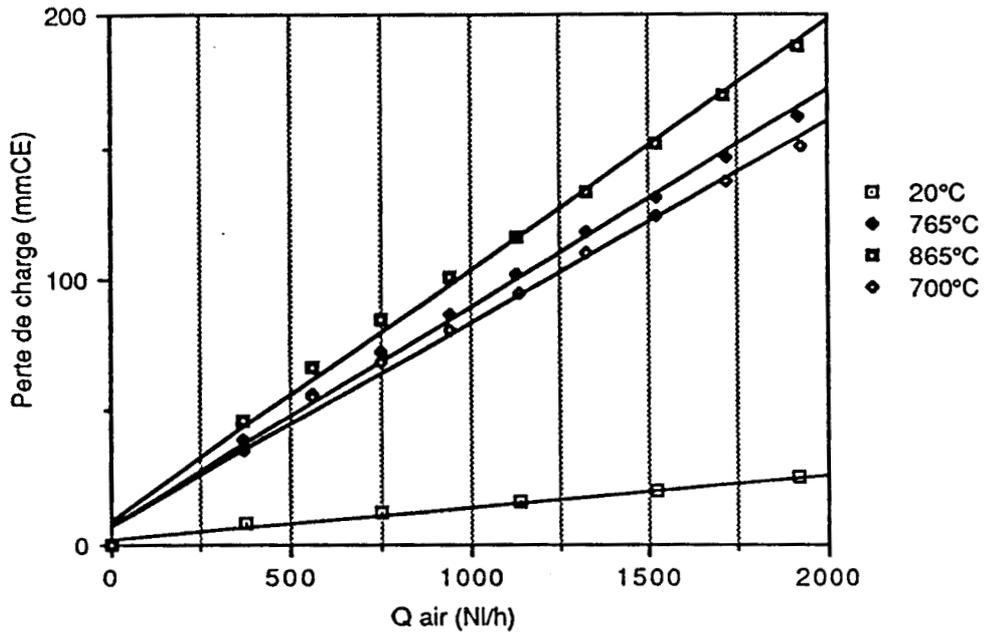


figure IV.4 : influence de la temperature , plaque 40

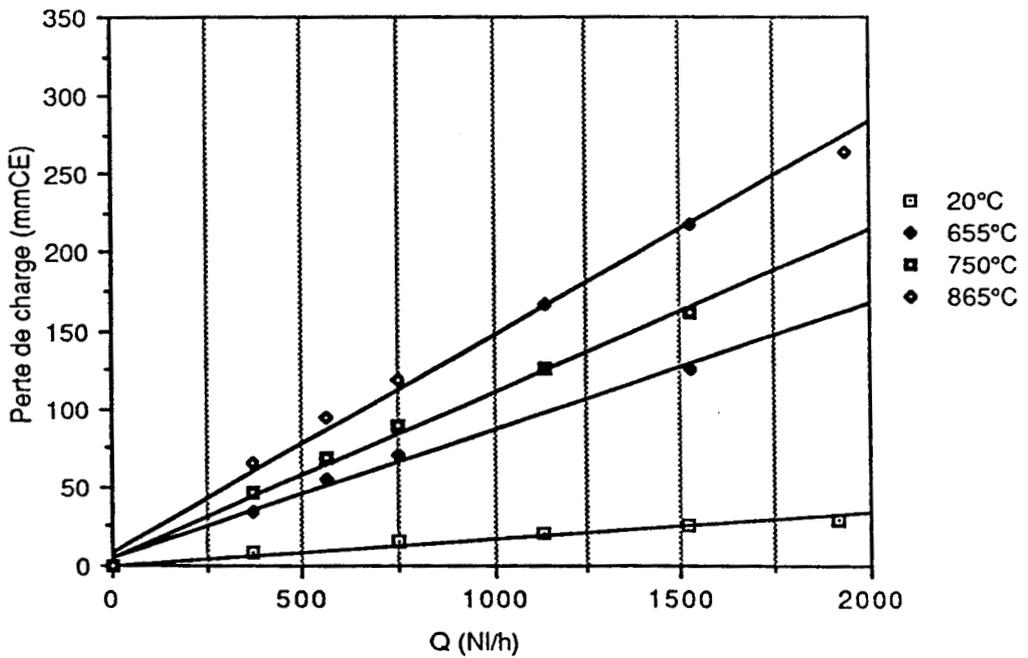
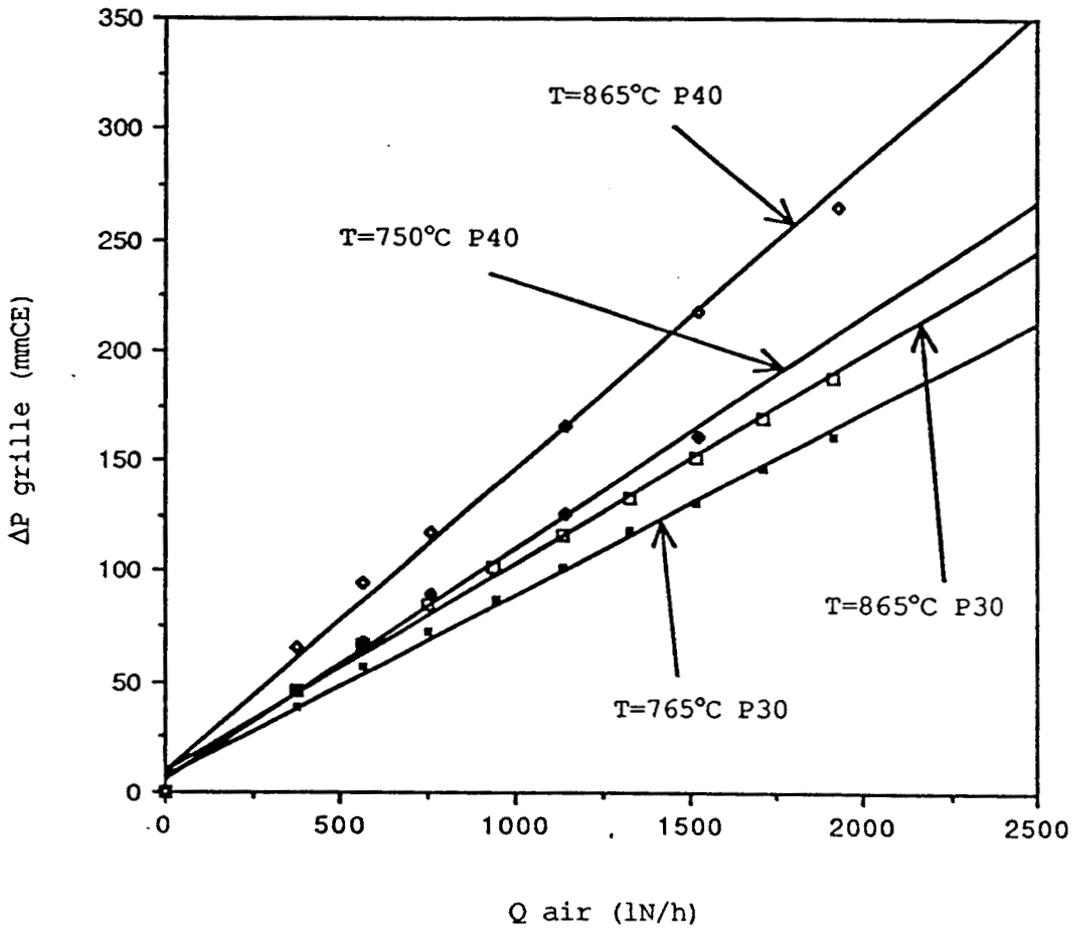


figure IV.5 : Comparaison des plaques 30 et 40



#### IV.1.4 L'analyse des gaz : caractérisation du signal

Les analyseurs utilisés ont été décrits au paragraphe IV.1.2. Les analyseurs de CO et CO<sub>2</sub> sont branchés en série. L'analyseur de O<sub>2</sub> est branché en parallèle du système d'analyse CO/CO<sub>2</sub>.

La caractérisation du signal a été effectuée par l'étude de la réponse à une injection-échelon de traceur.

Trois séries d'expérience sont envisagées :

- caractérisation des analyseurs seuls,
- caractérisation de la ligne complète d'analyse en aval du réacteur,
- caractérisation de l'ensemble : lit fluidisé-ligne d'analyse des gaz.

##### A) outil mathématique

Le système étudié, situé en aval du point d'injection de l'échelon, est assimilé à un système à retard pur (de caractéristique  $t_r$ ) suivi d'un système du premier ordre (de caractéristique  $\tau$ ).

La réponse de ce système à une injection-échelon de concentration est la suivante :

$$x = 0 \quad \text{pour } 0 < t < t_r \quad (IV.2)$$

$$x = a \cdot \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t - t_r}{\tau}\right) \right] \quad \text{pour } t > t_r$$

avec :  $x$  : concentration du gaz exprimée en %

$a$  : concentration du gaz dans l'échelon initial (%).

La connaissance des deux paramètres  $t_r$  et  $\tau$  permet d'accéder au signal réel  $Z$  par déconvolution du signal  $y$  obtenu:

$$Z(t - t_r) = y(t) + \tau \cdot \left( \frac{dy}{dt} \right)_t \quad (IV.3)$$

## B) caractérisation des analyseurs

Il s'agit en fait de caractériser l'ensemble :  
Analyseur + Enregistreur Molytek + Ordinateur PC AT.

Pour cela on branche derrière l'analyseur, le plus près possible, deux bouteilles de gaz reliées par un système de deux vannes 1/4 de tour, permettant de passer de l'azote au gaz étalon, très rapidement.

Pour être fiable, les analyseurs doivent toujours être utilisés dans les mêmes conditions de pression (donc de débit). L'étalonnage des appareils se fait pour  $P = 45$  mb. Cette condition sera toujours respectée pour les différents types de manipulation.

Les détendeurs des deux bouteilles de gaz étant préréglés à 45 mb, au temps  $t = 0$  on démarre l'acquisition du signal, l'azote circulant dans le circuit. A un temps  $t = t_i$ , on réalise l'injection-échelon en basculant brutalement, à l'aide des deux vannes, sur la bouteille de gaz étalon de concentrations connues en  $\text{CO}_2$  et  $\text{CO}$ .

Le traitement des réponses, pour plusieurs essais (annexe 4), donne les caractéristiques suivantes :

$\text{CO}_2$	: $t_r = 8\text{s}$	; $\tau = 2\text{s}$
$\text{CO}$	: $t_r = 13\text{s}$	; $\tau = 7,8\text{s}$

Ces valeurs sont obtenues aussi bien en traitant la partie ascendante que la partie descendante de la réponse à l'échelon. Les temps de retard observés sont dûs à la géométrie du système.

## C) caractérisation de la ligne d'analyse

Compte tenu de la géométrie du tube fluidisé, il faut injecter l'échelon au point A de la canne d'analyse (figure II.2).

La méthode utilisée a été la suivante :

La canne en inox est sortie du réacteur, puis reliée à une baudruche d'analyse préalablement remplie de gaz étalon de concentrations connues en CO et CO<sub>2</sub>. La pompe est mise en marche, les pressions aux analyseurs ayant été correctement réglées (débit de pompage contrôlé à l'aide d'un rotamètre situé juste en amont).

L'acquisition est démarrée au temps  $t=0$ ; à un temps  $t=t_i$  on supprime simplement l'accès à la baudruche, le système est alors mis brutalement à l'atmosphère. On réalise ainsi un échelon-inverse.

Les résultats moyens obtenus pour plusieurs essais (annexe 4) sont :

CO <sub>2</sub>	: tr = 19s	; $\tau = 7,5s$
CO	: tr = 30s	; $\tau = 13s$

Les temps de retard, différents des précédents, sont dus à la longueur du circuit étudié.

Les constantes de temps obtenus sont caractéristiques de la ligne d'analyse, qui comprend de la canalisation de petit diamètre, mais aussi un filtre solide, une colonne de desséchant (CaCl<sub>2</sub>) et une pompe.

D) caractérisation de l'ensemble : réacteur + ligne d'analyse

Cette troisième expérience a pour but d'examiner la perturbation provoquée par le lit fluidisé, lors d'une injection-échelon au bas de ce lit (point B sur la figure IV.2). Pour cela on utilise la prise de pression (B) qui se situe à 2 cm au ras de la plaque poreuse. Celle-ci est branchée à la sortie d'une bouteille de CO<sub>2</sub>. Un rotamètre suivi d'une vanne 1/4 de tour sont installés entre les deux. Le rotamètre permet de prérégler le débit d'alimentation,  $q$ , de CO<sub>2</sub>.

Le réacteur est chauffé à une température de 500°C, pour que l'on puisse se placer dans les conditions de fluidisation

d'un essai de combustion. Le lit est fluidisé par de l'air à un débit  $Q$ .

En prenant soin de régler la pression de détente de la bouteille de  $CO_2$ , de telle sorte que la pression du gaz échelon soit semblable à la pression régnant dans le lit dans la zone d'injection ( $\sim 1,2$  bar absolu pour un lit de 2 kg de sable), on peut évaluer la concentration théorique de l'échelon initial :

$$a = (100.q) / (q + Q) \quad \text{en \%}$$

Au temps  $t=0$ , on démarre l'acquisition, le seul gaz circulant étant l'air. A un temps  $t=t_i$ , on ouvre la vanne, libérant, alors, un échelon de  $CO_2$  dans le lit fluidisé.

Pour s'affranchir des problèmes de mises en régime dûs aux accoups de pression sur le rotamètre réglé à une faible valeur ( $q$  doit resté petit devant  $Q$ ), on traite, en fait, l'échelon-inverse obtenu quand on coupe l'alimentation de  $CO_2$ .

Les résultats ainsi obtenus, pour différents essais (annexe 4) sont :

$$CO_2 : tr = 20s ; \tau = 7,5s$$

On retrouve le même résultat que dans le cas de la ligne d'analyse seule, ce qui mène à penser que le lit fluidisé se comporte comme un réacteur parfaitement agité.

Remarque : les temps de retard présentés aux paragraphes C et D, ont été observés lors des essais de combustion.

#### E) conclusion

Le signal de gaz utilisé dans l'exploitation des essais de combustion sera le signal déconvolué avec les paramètres suivants :

$$CO_2 : tr = 20s ; \tau = 7,5s$$

$$CO : tr = 30s ; \tau = 13s.$$

Il faut noter que cette correction n'aura de réelle influence que pour les essais réalisés à haute température, où le temps de réaction est faible (100s / 200s).

#### IV.2 Caractérisation du réacteur à lit fluidisé

Les conditions d'utilisation du tube fluidisé consistent à se fixer l'inerte composant le lit, une température de lit et un débit de gaz.

##### IV.2.1 Domaine d'utilisation

###### a) Température :

La température maximale pouvant être atteinte dans le lit est de 950°C environ. Cette température est conditionnée par la température limite des coquilles de chauffage (1050°C).

###### b) Débit :

La vitesse maximale théorique prévue est de 1 m/s. Mais, il est envisagé de travailler dans une gamme inférieure à 30 cm/s. Rappelons que la hauteur du réacteur, au-dessus du distributeur, est de 1 m; donc plus la vitesse est basse, plus on s'affranchit des problèmes d'envol de particules. D'autre part, plus la vitesse est élevée, plus la consigne de température est difficile à atteindre.

###### c) Choix de l'inerte :

Quatre sables sont disponibles sur la Plate-forme de Mazingarbe. Leurs caractéristiques sont données dans le tableau suivant :

Sable	fin	Seine	Rhin	Gravier de Seine
dp ( $\mu\text{m}$ )	131	255	490,7	1423
$\rho$ ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	2650	2640	2630	2495

Tableau IV.1 : caractéristiques des sables utilisés comme inertes.

Leur distribution granulométrique est donnée en annexe 5.

Les travaux de Geldart /90/ sur le comportement des poudres en lit fluidisé, ont abouti à une classification en quatre classes :

\* classe A : poudres caractérisées par une forte expansion du lit fluidisé, avant l'apparition des premières bulles.

\* classe B : poudres caractérisées par une faible expansion du lit fluidisé; les bulles apparaissent dès le minimum de fluidisation.

\* classe C : poudres très difficiles à fluidiser; présentant des forces de cohésion importantes.

\* classe D : poudres caractérisées par un diamètre et/ou une densité élevés.

Selon cette classification, les quatre sables présentés se répartissent comme suit :

- classe B : sable fin, sable de Seine, sable du Rhin.
- classe D : gravier de Seine.

L'utilisation de cette classification nous permet de situer nos sables par rapport à l'ensemble de la littérature.

Mais une étude, menée sur la caractérisation des particules /89/, a montré que l'utilisation à hautes températures de ces classifications était délicate. On observe notamment des déplacements des frontières des classes, avec une augmentation de température.

Le sable de Seine sera principalement employé au cours de notre étude. Sa granulométrie serrée (annexe 5) en fait un sable bien homogène. Ses caractéristiques de densité et diamètre moyen, lui donne une vitesse minimale de fluidisation peu élevée (chap. IV.2.3), ce qui nous permet de travailler dans une gamme de débits pas trop élevés.

Le lit est constitué de 2 kg de sable, ce qui correspond à une hauteur d'environ 250 mm, en expansion, lorsqu'il est fluidisé.

#### IV.2.2 Etude de l'homogénéité de température

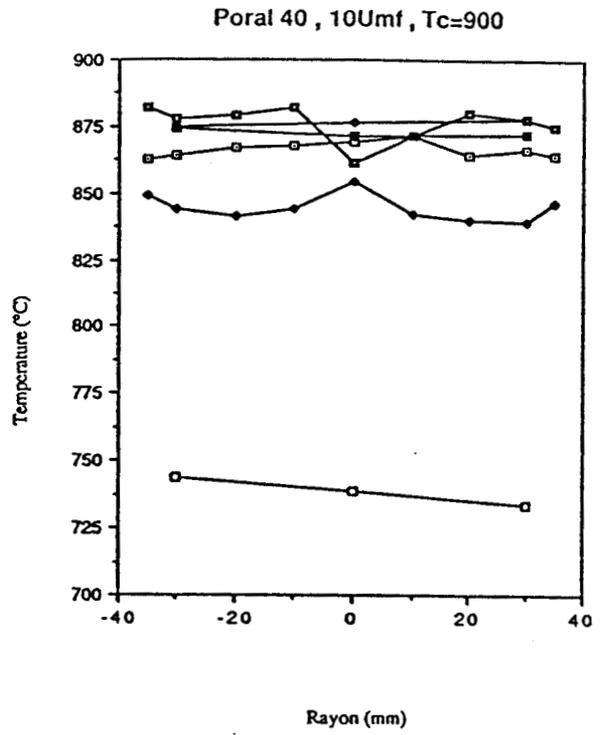
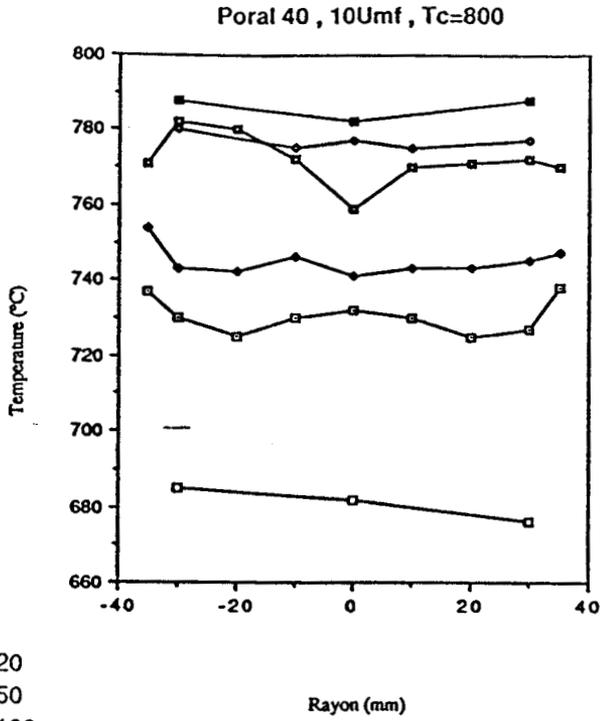
Le principe est simple : il s'agit de mesurer la température dans le lit en variant le point de mesure, axialement et radialement. Cette procédure permet d'assurer que les prises fixes de températures (figure IV.1) sont représentatives de la température dans tout le lit. Un système de guides, pouvant être fixé sur la section haute du réacteur, et un thermocouple mobile, permettent d'effectuer les mesures.

Une première campagne de mesures /89/ a été menée sur le sable de Seine, pour les plaques classe 30 et 40, dans les conditions opératoires suivantes :

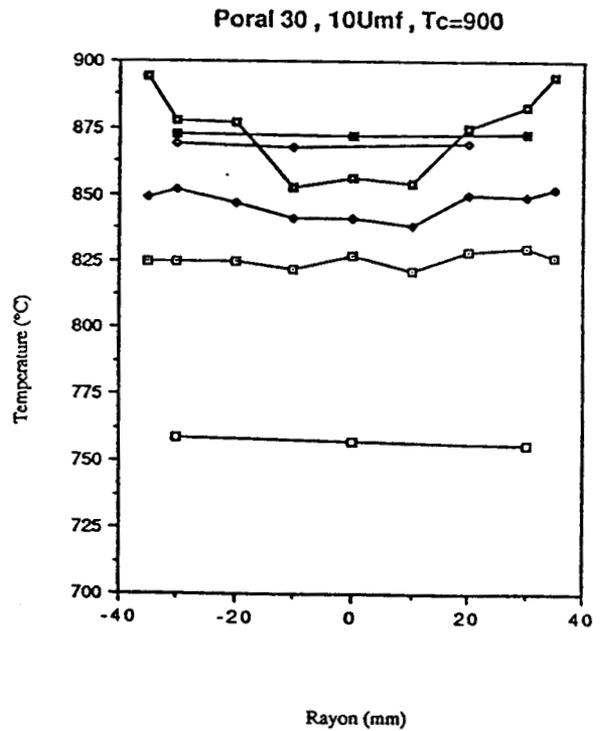
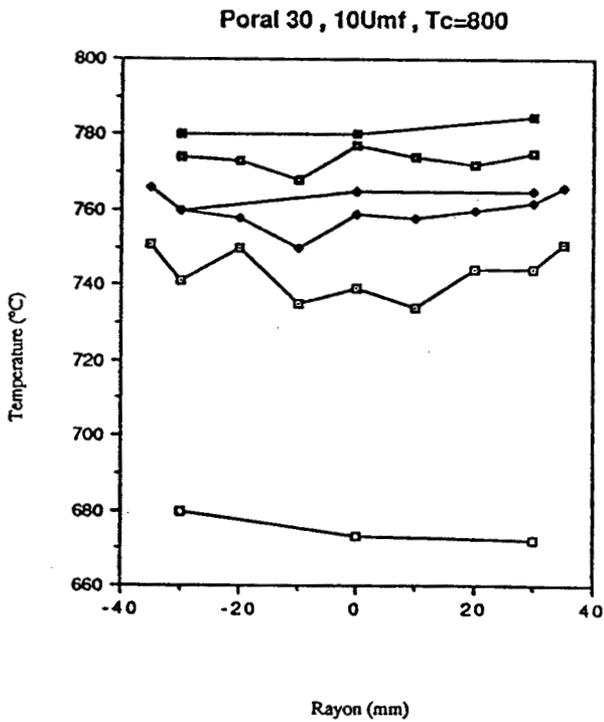
- 2 températures de consigne :  $T_c = 800$  et  $900^\circ\text{C}$
- 2 vitesses de fluidisation\* : 5 et 10  $U_{mf}$

Les résultats ont montré une mauvaise homogénéité; le cas le plus défavorable étant celui où la vitesse est la plus élevée, et ceci pour les deux plaques (figure IV.6).

\*  $U_{mf}$  est alors calculée par la formule de Wen et Yu (cf. chap II.2).



- H20
- H50
- H100
- H150
- H300
- H750



**Figure IV.6 : Profils de températures dans le lit fluidisé, à 10 Umf**

On observe alors une augmentation de la température avec la hauteur (~ 30°C sur la hauteur du lit), à l'exception de la température mesurée en haut du tube, qui subit l'influence de l'air ambiant.

Dans le cas de la vitesse la plus faible (figure IV.7) les profils de température sont plus resserrés, en particulier lors de l'utilisation de la plaque classe 30.

Toutefois l'ensemble des résultats n'est pas satisfaisant. En fait, tout se passe comme si l'air se réchauffait tout le long du tube; phénomène d'autant plus accentué que la vitesse est élevée.

Bien que l'air soit alimenté tangentiellement dans la boîte à vent, il n'est pas préchauffé de façon suffisamment homogène. D'autre part, au passage du distributeur, le gaz subit une détente qui le refroidit.

Afin d'améliorer le préchauffage de l'air, il a donc été décidé d'ajouter un garnissage dans la boîte à vent.

Le garnissage est constitué de petits cylindres d'acier. Un calcul de résistance des matériaux a permis de s'assurer que, malgré cette surcharge de poids, nous étions encore largement dans le domaine de tolérance vis-à-vis de la déformation du tube à haute température.

Une seconde série d'essais, menée dans ces nouvelles conditions, a montré une très nette amélioration des résultats (figure IV.8). Dans le cas le plus défavorable (10 Umf, 900°C), la dispersion axiale des résultats est au plus de 6°C.

Pour les autres cas, la dispersion des températures ne dépasse pas 3°C. Radialement, la température est très homogène.

Nous avons pu remarquer également, que la présence du garnissage permet de gagner en temps et en puissance d'utilisation des coquilles.

Nous pouvons désormais parler d'une **température de lit**.

La lecture de T3 (figure IV.1) ne sera pas représentative que de l'état en un point, mais de l'état de tout le lit. Ce que nous pourrons toujours vérifier, en comparant T3 et T4, qui devront être très proches.

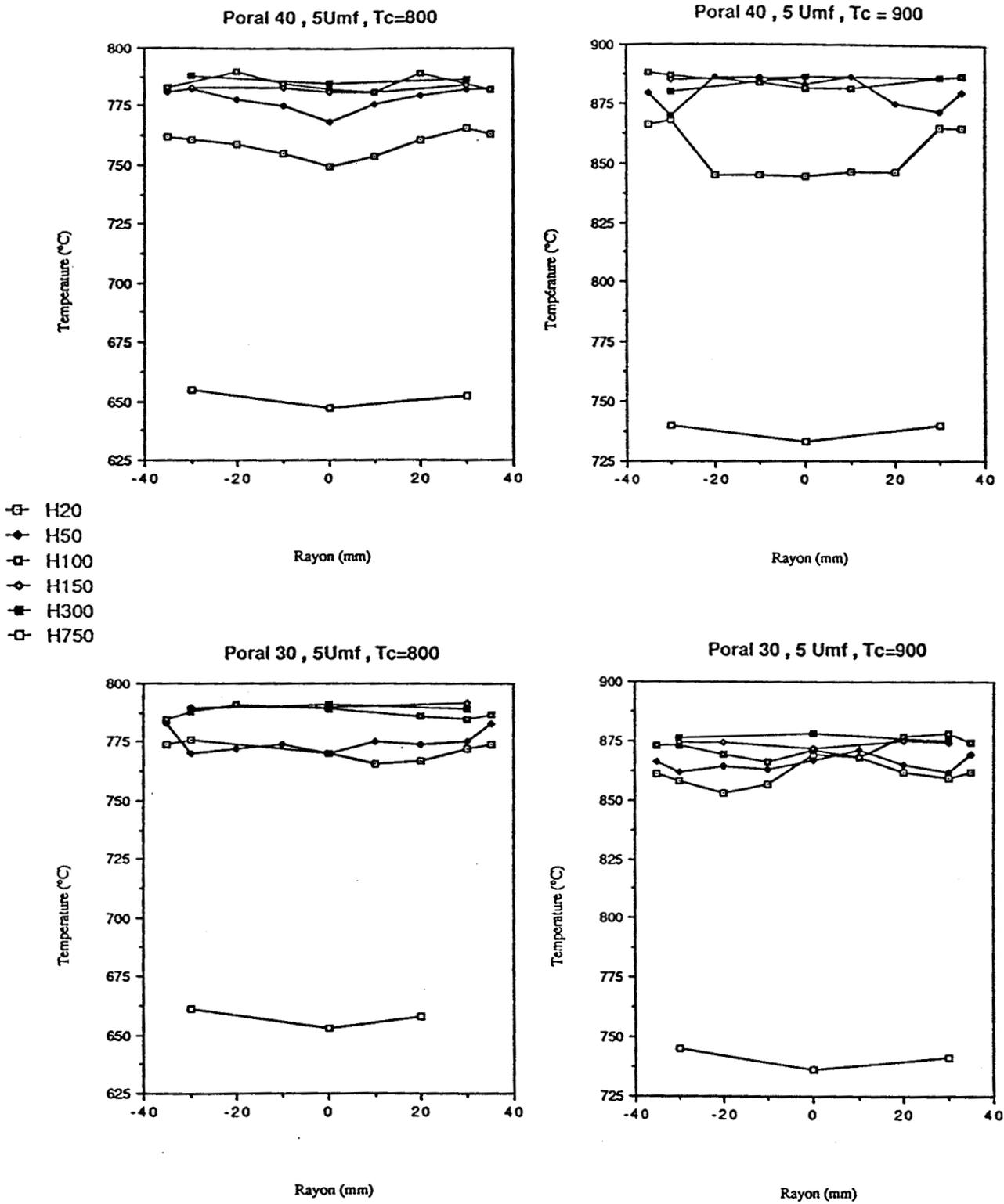
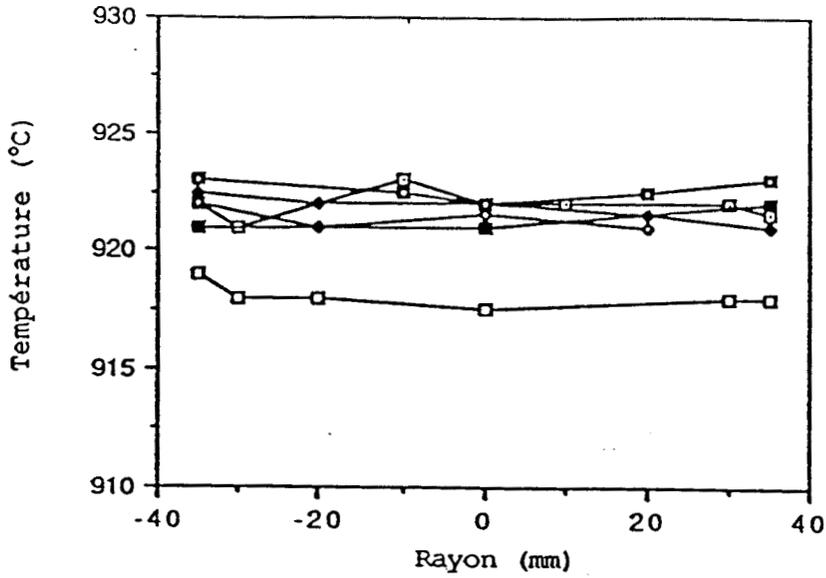
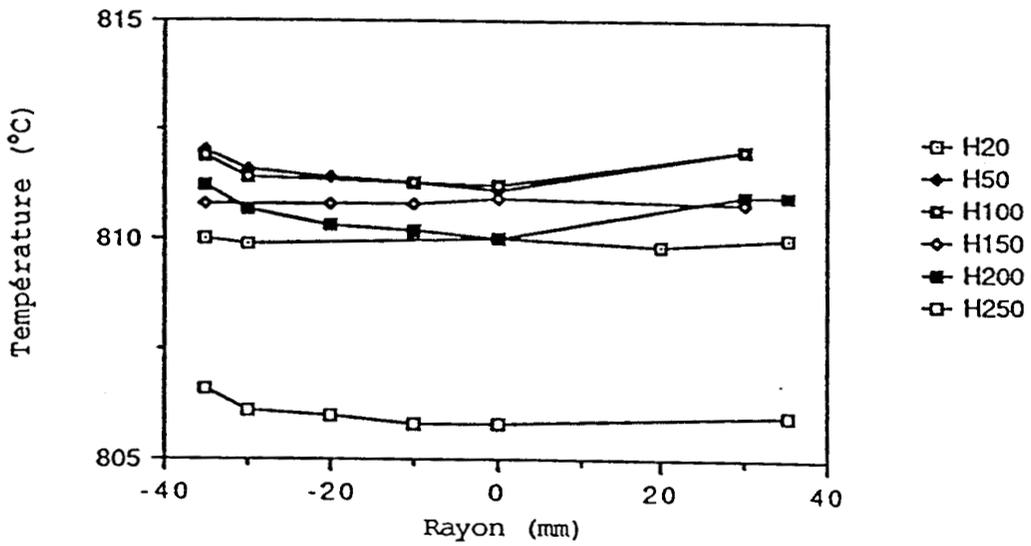


Figure IV.7 : Profils de températures dans le lit fluidisé, à 5 Umf

Poral 30 , 10Umf , Tc=930



Poral30 , 10Umf , Tc=820



Poral 30 , 5Umf , Tc=830

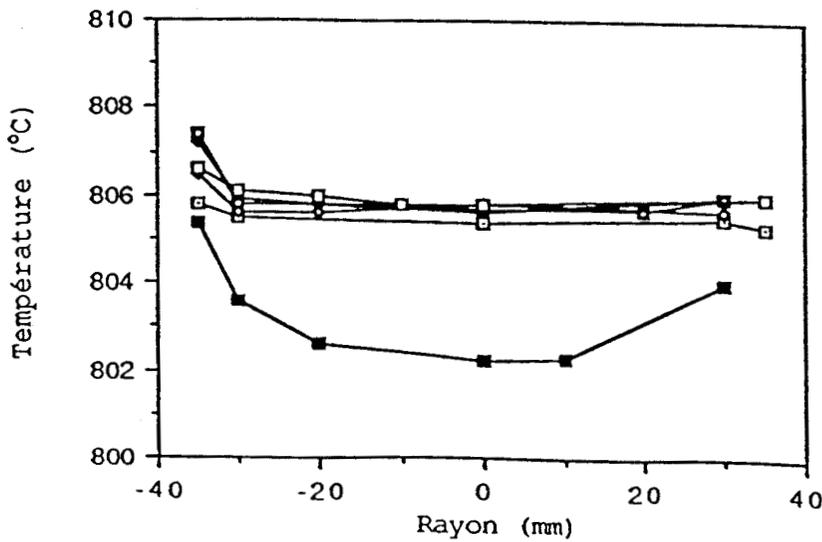


Figure IV.8 : Profils de températures dans le lit fluidisé, avec la boîte à vent garnie

#### IV.2.3 Détermination de la vitesse minimale de fluidisation

Nous avons rappelé au chapitre II.2, comment s'établissait l'équation au minimum de fluidisation (équation II.5).

L'estimation de  $\psi_g$  et de  $U_{mf}$  étant difficile, Wen-Yu /10/ ont proposé une équation approchée, à partir de la compilation d'un grand nombre de valeurs de la littérature (tableau II.1). Cette relation est très couramment utilisée.

Or, il faut remarquer que l'équation d'Ergun et les travaux de Wen et Yu sont fondés sur des mesures effectuées à température ambiante, pour des fluides supposés isothermes et incompressibles.

Nous avons donc été amené à nous interroger sur la détermination de  $U_{mf}$  à haute température, et à examiner les travaux existants dans ce domaine.

##### A) détermination expérimentale

Un premier programme d'essais a conduit à des résultats relativement mauvais : valeurs et sens de variation incohérents /89/.

D'une part la boîte à vent n'était pas encore garnie, et d'autre part, l'attention n'avait pas été suffisamment portée sur la température de la boîte à vent, qui était beaucoup plus basse que celle du lit. Or, l'hétérogénéité de température provoquée par ces conditions, fausse les résultats expérimentaux.

En effet, il y a alors existence de couches de lit de températures différentes. Chacune a alors sa propre vitesse /11/, et une mesure globale n'a plus aucun sens.

Il est donc important d'effectuer les mesures en s'assurant de l'homogénéité des températures.

Une seconde campagne d'essais a été menée, où ces deux points ont été corrigés. C'est celle-ci qui est présentée maintenant.

Pour déterminer, expérimentalement, la vitesse minimale de fluidisation, nous avons utilisé la méthode de Richardson. Elle consiste à procéder par défluidisation progressive afin d'éviter la zone d'instabilité BC, qui existe lorsque l'on travaille par fluidisation directe (figure IV.9), /7/.

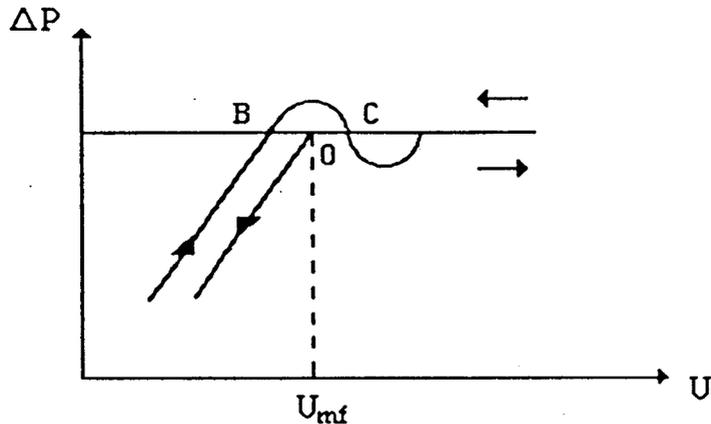


figure IV.9 : fluidisation et défluidisation progressives

Cette méthode possède toutefois un inconvénient, lorsqu'elle est utilisée à haute température, dans notre dispositif expérimental.

En effet, quand le débit diminue, la température croît, du fait de l'inertie du métal vis-à-vis des modifications des températures de consignes. Nous avons néanmoins adapté cette méthode à notre dispositif.

La solution retenue consiste à chauffer le lit à la température choisie, pour un débit pas trop élevé  $q$ . Lorsque la température est stable, on augmente brusquement le débit à une valeur élevée  $Q_1$ , représentant le premier point de mesure de la technique de défluidisation. Après quelques minutes de stabilisation, on peut lire les valeurs des pressions, avant que la température ne chute.

On revient alors au débit  $q$ , pour maintenir le lit fluidisé à la bonne température.

Pour le second point de mesure, à un débit  $Q_2$  ( $Q_2 < Q_1$ ), on augmente, à nouveau, brusquement le débit jusqu'à la valeur

Q1, pour redescendre rapidement à la valeur Q2, et lire les valeurs correspondant à ce nouveau point.

Le fait de repasser, avant chaque mesure, par une valeur élevée de débit (Q1) permet de se replacer dans le protocole de défluidisation. De cette façon tous les points ( $\Delta P, U$ ) sont obtenus en défluidisation et à température fixée.

Les résultats des expériences effectuées avec le sable du Rhin, le sable de Seine et le sable fin sont présentés figures IV.10 à IV.12. Ils ont été établis pour des lits de 2 kg.

Pour le gravier de Seine, la détermination expérimentale n'a pu être effectuée. Ce sable de diamètre moyen de 1,4 mm présente des vitesses de fluidisation élevées, incompatibles avec la gamme de rotamètres dont nous disposons.

Dans un premier temps, nous examinons la perte de charge du lit fluidisé.

Dans le cas idéal où la couche est totalement fluidisée, la perte de charge est égale au poids du lit par unité de surface. Pour un lit de 2 kg, et une section de  $87,09 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$ , cette perte de charge vaut :

$$\Delta P = 229,7 \text{ mmCE}$$

Pour les trois sables, les valeurs moyennes relevées, sont :

. sable du Rhin	$\Delta P_m = 213,3 \text{ mmCE}$
. sable de Seine	$\Delta P_m = 233,9 \text{ mmCE}$
. sable fin	$\Delta P_m = 232 \text{ mmCE}$

Pour le sable de Seine et le sable fin, les valeurs obtenues sont en très bon accord avec la valeur théorique, à l'erreur expérimentale près.

Pour le sable du Rhin, la valeur expérimentale est légèrement inférieure à la valeur théorique. Cela peut être imputable à une fluidisation moins homogène du fait de la granulométrie dispersée de ce sable (annexe 5).

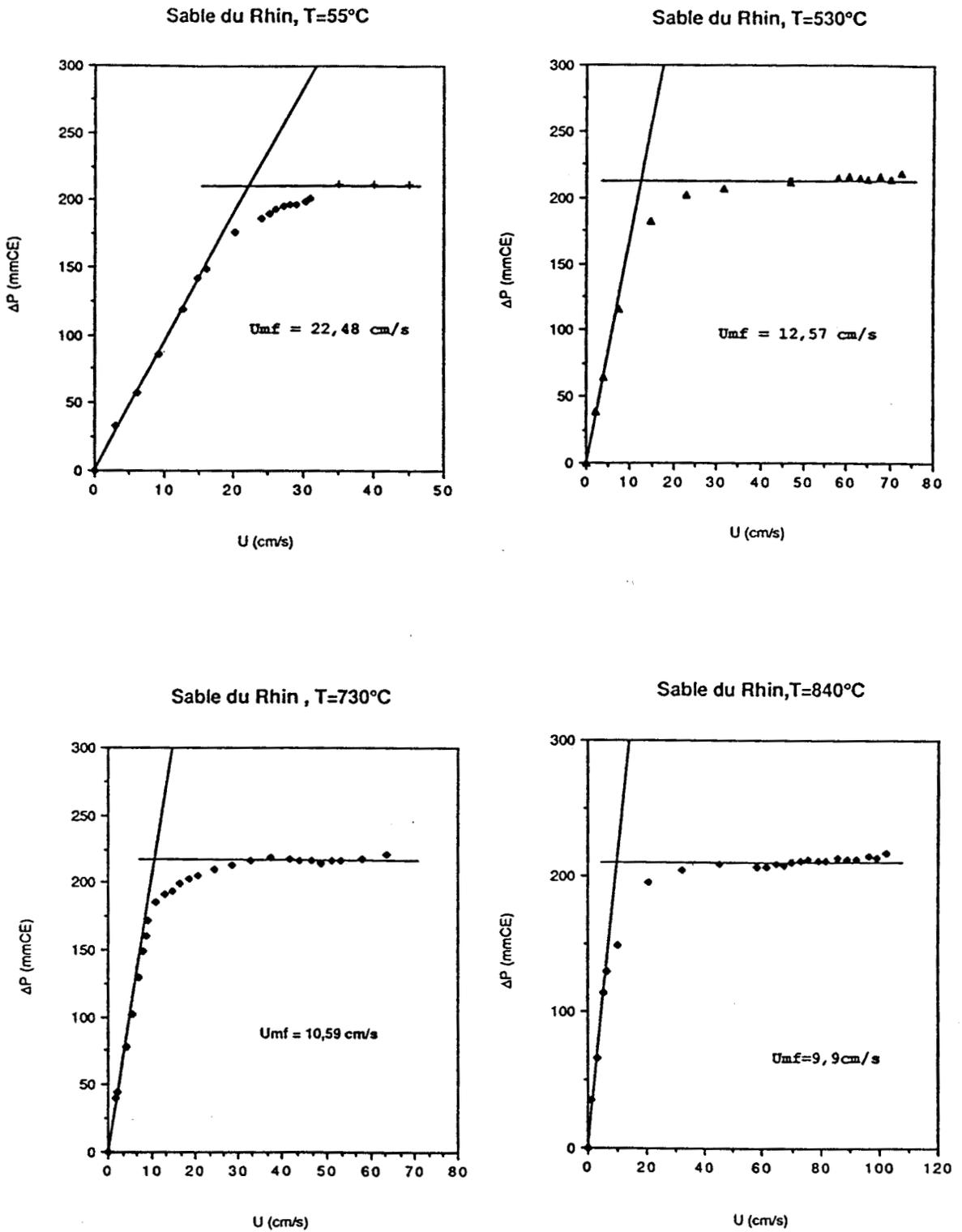


Figure IV.10 : Détermination expérimentale de  $U_{mf}$  pour le sable de Rhin

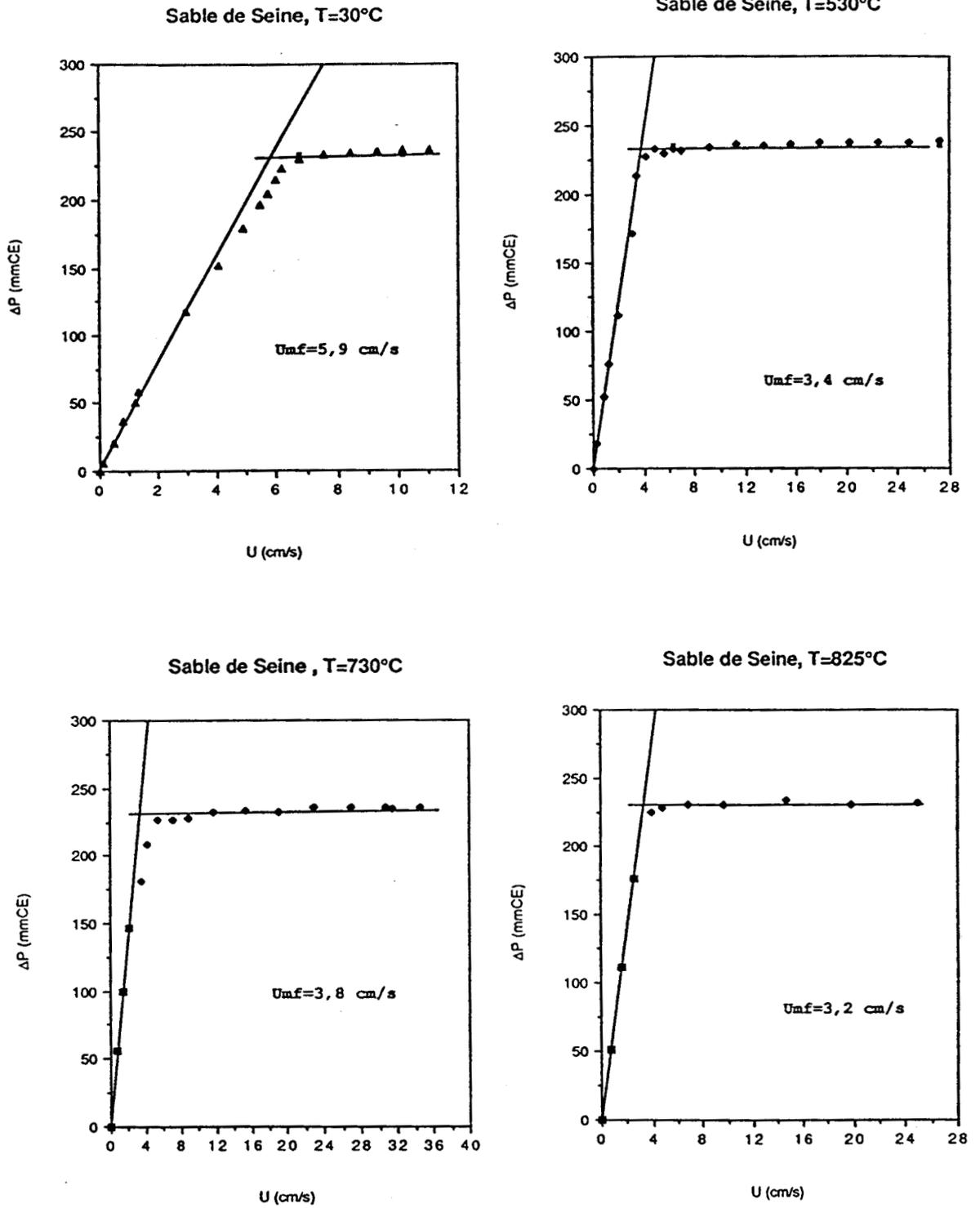
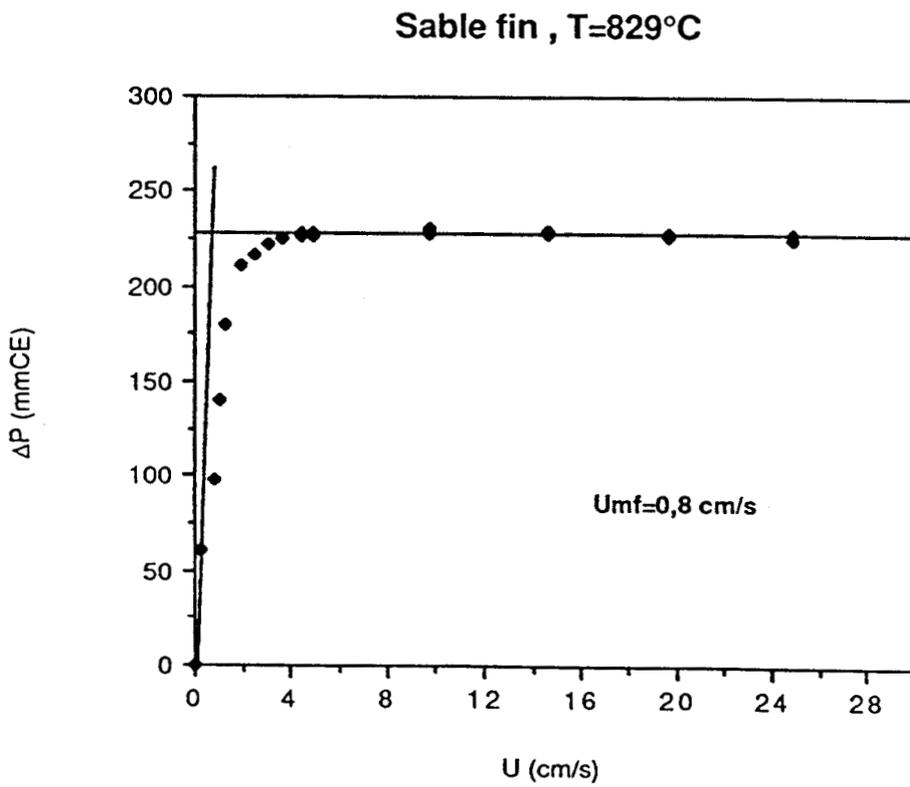
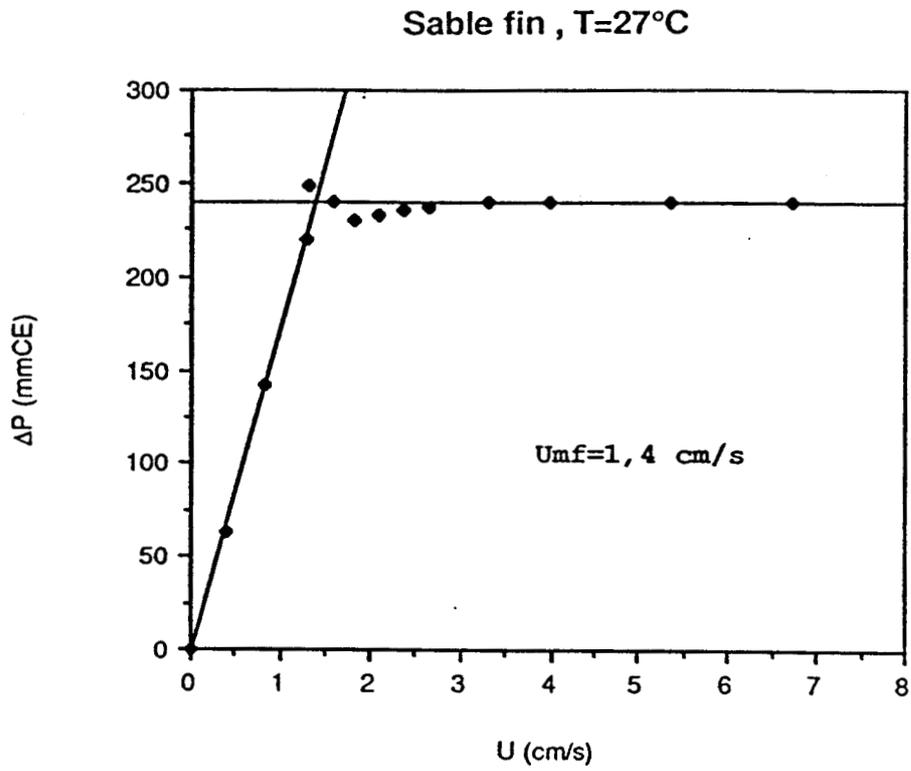


Figure IV.11 : Détermination expérimentale de  $U_{mf}$  pour le sable de Seine



**Figure IV.12 : Détermination expérimentale de  $U_{mf}$  pour le sable fin**

D'autre part, les courbes (figures IV.10 à IV.12) nous permettent d'accéder à  $U_{mf}$ .

La vitesse minimale de fluidisation correspond à l'intersection de la droite horizontale, relative à l'état fluidisé, avec la droite relative au lit fixe, sans tenir compte des points intermédiaires (ces points ont contribué à un résultat médiocre lors de l'interprétation de la première campagne d'essais).

Nous constatons que pour chaque sable,  $U_{mf}$  décroît quand la température augmente.

Plusieurs corrélations étant disponibles dans la littérature, nous avons tenté de comparer les valeurs calculées aux valeurs expérimentales obtenues.

#### B) comparaison avec les corrélations

Ces corrélations ont été établies pour diverses conditions de fluides, de particules et de températures.

Le tableau II.1 recense plusieurs corrélations qui ont retenu notre attention. Leurs expressions sont de trois formes :

$$* \text{ Remf} = \sqrt{A^2 + B.Ga} - A. \quad (A, B \text{ constantes})$$

$$* \text{ Remf} = \infty . Ga \quad (\infty \text{ constante})$$

$$* \text{ Remf} = \text{fraction rationnelle de } Ga$$

Les comparaisons entre les résultats expérimentaux et les diverses corrélations, sont reportées figures IV.13 à IV.15).

Pour les trois sables, les corrélations donnent une même tendance de l'évolution de  $U_{mf}$  avec la température.

L'ensemble des résultats montrent des écarts sensibles entre les différentes corrélations, notamment pour le sable le plus fin.

Nous pouvons noter que nos valeurs expérimentales sont relativement écartées des valeurs données par la relation de Wen et Yu, et ceci même à température ambiante.

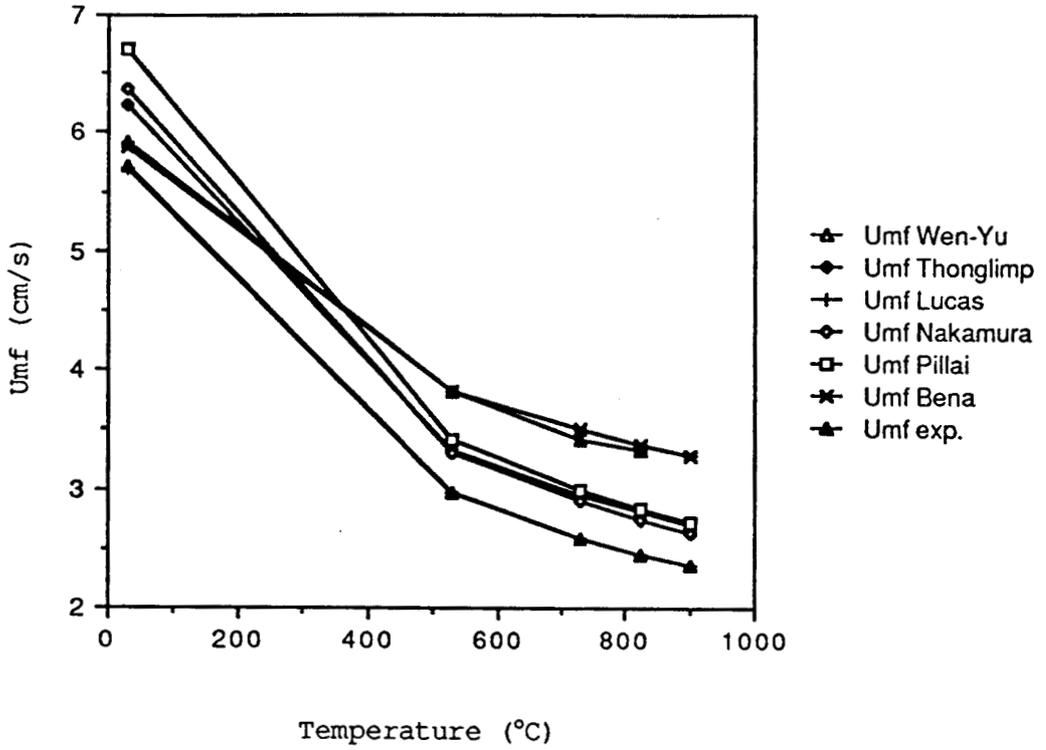


Figure IV.14 : comparaison pour le sable de Seine

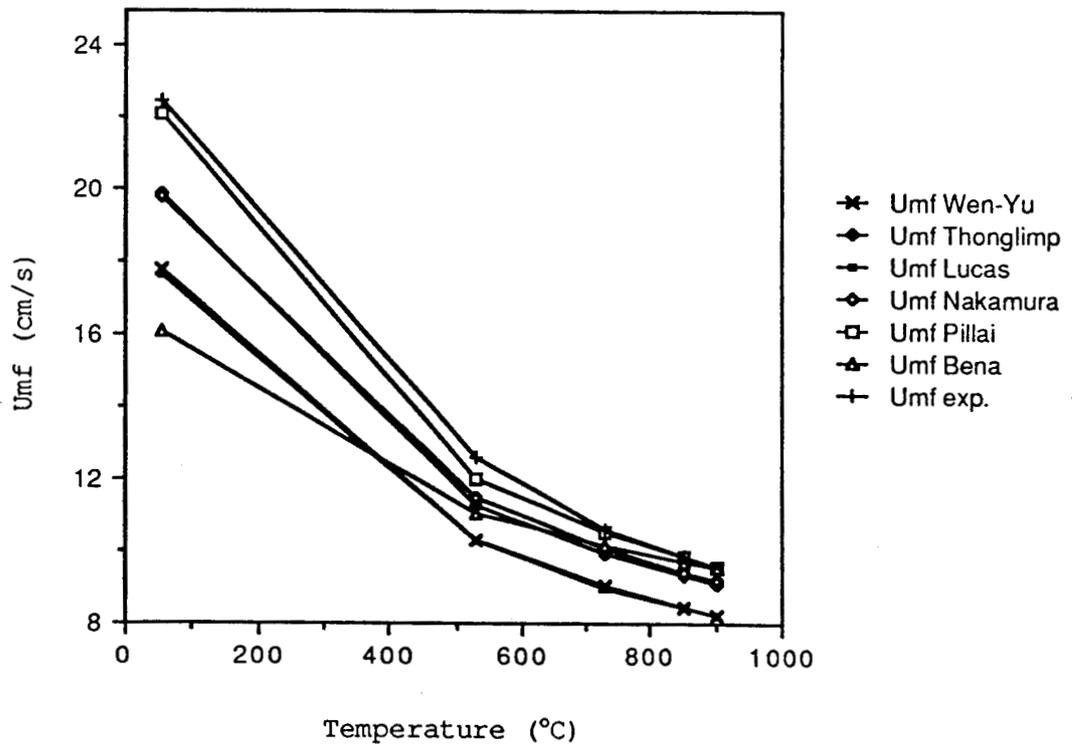


Figure IV.13 : comparaison pour le sable du Rhin

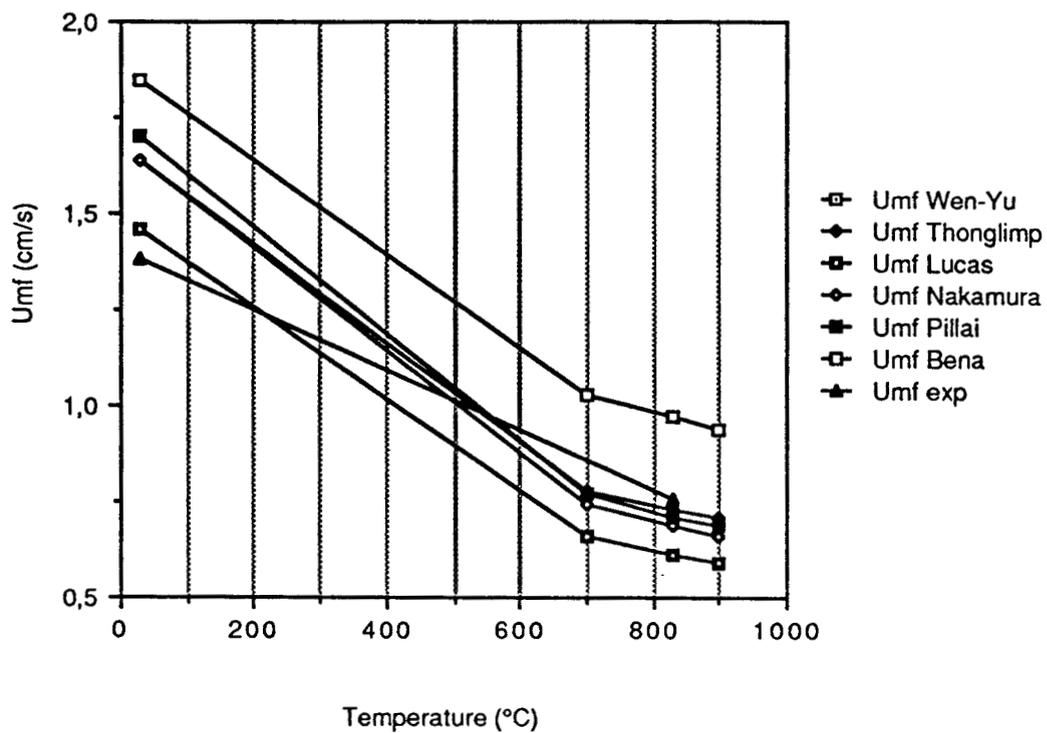


Figure IV.15 : comparaison pour le sable fin

Il est d'ailleurs difficile de dégager une corrélation qui représente toutes les valeurs expérimentales.

Toutefois, pour le sable du Rhin, les valeurs calculées ont tendance à se resserrer à hautes températures, alors que pour le sable de Seine, cette tendance s'inverse. Pour les hautes températures, dans ce cas, c'est la corrélation de Béna qui donne la meilleure concordance.

Comme c'est essentiellement le sable de Seine, que nous utiliserons, nous avons donc retenu la corrélation de Béna, pour calculer la vitesse au minimum de fluidisation, dans le domaine des hautes températures (500-900°C).

Le tableau ci-dessous récapitule, les valeurs expérimentales et les valeurs calculées par la formule de Béna.

T (°C)	d = 255 µm		d = 491 µm	
	Béna	Exp	Béna	Exp
530	3,66	3,82	11,02	12,57
730	3,35	3,43	10,15	10,59
825/850*	3,23	3,32	9,74*	9,87*

Tableau IV.2 : récapitulatif des vitesses minimales de fluidisation, expérimentales et calculées pour le sable de Seine

### IV.3 Protocoles expérimentaux

Nous présentons dans ce chapitre les conditions opératoires de nos différentes séries d'essais.

Notre démarche a été de simplifier au maximum la composante hydrodynamique du problème, afin de ne pas masquer les caractéristiques liées à la réaction. Cela nous a conduit à définir le sable constituant le lit d'inertes, ainsi que les vitesses de fluidisation.

A la suite des conclusions tirées de notre analyse bibliographique nous avons décidé de mener trois séries d'essais :

- une série sur le charbon brut. Nous définissons par charbon brut, le charbon tel qu'il est reçu du fournisseur, et qu'il ne faut pas confondre avec un charbon extrait de la mine, qui subit notamment une opération de lavage.

- une série sur le "char" correspondant. Le problème de la préparation de charbon dévolatilisé étant toujours posé, nous nous sommes tenus à un protocole expérimental précis.

- une série sur le charbon dévolatilisé in-situ dans le réacteur, avant la combustion.

Ces deux dernières séries permettront de comparer l'influence de deux modes de dévolatilisation des particules.

#### IV.3.1 Conditions hydrodynamiques

##### IV.3.1.1 Le choix du sable

Tous les essais ont été réalisés avec un lit de sable de Seine de 2 kg.

Ce sable a été choisi d'une part pour sa distribution granulométrique suffisamment étroite (annexe 5), et d'autre part pour son diamètre moyen. Ce diamètre (255  $\mu\text{m}$ ) nous permet de travailler avec des vitesses de fluidisation relativement peu élevées comparativement au sable du Rhin ou au gravier de Seine qui présentent des vitesses minimales de fluidisation plus forte (tableau IV.3).

Cette caractéristique est importante car elle diminue les problèmes d'envols de particules.

##### IV.3.1.2 Le choix des vitesses

La vitesse minimale de fluidisation évoluant avec la température, nous avons décidé de conserver la valeur du débit, d'un essai à l'autre.

Sable	T°C	Re Wen Yu	Umf Wen Yu	Re Bena	Umf Bena	Qmf NI/h
	950	3,43E-02	2,18	4,87E-02	3,09	216
Sable de Seine	900	3,76E-02	2,23	5,29E-02	3,14	229
	850	4,13E-02	2,29	5,77E-02	3,20	244
Rho = 2640 kg/m3	800	4,56E-02	2,35	6,31E-02	3,26	260
ø = 255 µm	750	5,07E-02	2,42	6,95E-02	3,32	278
	700	5,66E-02	2,50	7,68E-02	3,39	298
	650	6,36E-02	2,58	8,54E-02	3,46	321
	600	7,19E-02	2,67	9,55E-02	3,54	347
	550	8,20E-02	2,76	1,08E-01	3,62	377
	500	9,44E-02	2,87	1,22E-01	3,72	411
	20	9,43E-01	5,55	9,68E-01	5,70	1666

**Tableau IV.3 : Calcul de Umf (cm/s) pour la corrélation de Bena pour le sable de Seine. Comparaison avec la valeur calculée par Wen et Yu.**

Ce débit a été fixé à une valeur :  $Q \cong 800 \text{ NL/h}$ .

Cette valeur a été retenue car elle permet de se situer dans un domaine de 2 à 4 Umf entre 500°C et 900°C (tableau IV.3).

On se trouve ainsi dans un domaine de fluidisation bien établie (pas trop près de Umf) et bien homogène. la taille des bulles reste petite (environ  $< 2 \text{ cm}$ ).

#### IV.3.1.3 Hypothèse hydrodynamique

Ces précautions étant prises, et en regard des conclusions du chapitre II, nous avons fait l'hypothèse que notre réacteur était parfaitement agité.

Cette hypothèse est supportée par les résultats que nous avons trouvés lors du traitement du signal d'analyse des gaz.

D'autre part Szekely et al /92/ fournissent un critère supplémentaire :

$$\frac{H}{D} < 3$$

où H est la hauteur du lit en expansion et D le diamètre du réacteur.

Dans notre cas cette hauteur peut être estimée à  $H \sim 25 \text{ cm}$ , pour un lit de 2 kg. Le diamètre du réacteur étant de 10,5 cm, le critère est respecté.

#### IV.3.1.4 Le domaine de température

De manière à caractériser le comportement de nos charbons, nous avons choisi 5 températures d'essais : 550°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C.

Ce nombre a été limité par les contraintes matérielles dûes aux nombres d'essais. Comme la combustion devient très lente aux basses températures, la valeur minimale de 550°C a été fixée par la faisabilité de l'essai. Elle s'avère adaptée quelque soit le charbon testé.

Pour une température plus basse (500°C), l'essai devient très long et, de plus, le signal de gaz émis est alors très faible et sort du domaine d'échelle de l'analyseur.

Pour quelques charbons, des températures intermédiaires ont été utilisées lors d'essais préliminaires.

### IV.3.2 Les charbons

#### IV.3.2.1 Le choix

Notre principale préoccupation a été de choisir des charbons couvrant une gamme de caractéristiques la plus large possible (analyse immédiate, analyse élémentaire, PRV).

Dans la pratique, il est impossible de combiner les gammes de ces différents critères. Toutefois, les stocks de charbons disponibles sur la Plateforme d'Essais du CERCHAR nous ont permis d'établir une liste suffisamment étendue.

Huit charbons ont été sélectionnés :

- le lignite de Teruel (espagnol)
- le Flambant de Provence
- l'Ulan (australien)
- l'Anker-Kohlen (australien)
- le Rietspruit (sud-africain)
- le Freyming (lorrain)
- le 1/4 Gras du Gard
- l'anhracite La Mure

D'autres charbons choisis, ont été abandonnés, car leur analyse pétrographique a montré qu'ils étaient en fait constitués d'un mélange de charbons différents.

Le laboratoire d'analyses du CERCHAR nous a également fourni des échantillons de graphite donné à 100 % de carbone par le fournisseur (Carbone-Lorraine).

#### IV.3.2.2 La préparation granulométrique

Cette préparation granulométrique a été effectuée par tamisage, au laboratoire d'analyses du CERCHAR. Plusieurs tranches ont été réalisées :

- \* 0 - 0,315 mm
- \* 0,315 - 0,5 mm
- \* 0,5 - 1 mm et plus.

Les échantillons de la tranche 0-0,315 mm comprenaient une grande proportion de fines et présentaient donc des problèmes d'envol de particules. Nous avons donc choisi de travailler avec des échantillons de la tranche 0,315-0,5 mm, qui nous assure un diamètre initial suffisamment petit et limite les envols.

N'ayant raisonnablement pas pu effectuer de répartition granulométrique à l'intérieur de cette tranche, le diamètre moyen a été calculé par :

$$dm = \frac{0,315 + 0,5}{2} = 0,4075 \text{ mm}$$

Pour l'exploitation des résultats, l'échantillon a été assimilé à une masse de particules sphériques de diamètres identiques.

Nous pouvons faire ici une remarque concernant le stockage des 8 charbons.

Afin de permettre la poursuite de l'étude dans des conditions de combustibles semblables, les charbons ont été échantillonnés sur parc, de manière suffisante et stockés dans des fûts sous eau.

Rappelons en effet, que les charbons stockés sur parc, à l'air libre, subissent des altérations non négligeables de certaines de leur caractéristiques, notamment l'indice de gonflement, et ceci très rapidement (de l'ordre de l'année).

D'autre part, cette méthode de stockage a nécessité le séchage à l'étuve des échantillons avant leur préparation granulométrique.

Nos essais ont donc été réalisés sur des échantillons considérés comme secs.

#### IV.3.2.3 La préparation du char

Comme nous l'avons annoncé au début de cette partie, nous avons réalisé une série d'essais sur charbon dévolatilisé (char).

Comme nous l'avons exposé dans le chapitre III, l'influence de la préparation du char est importante. Cependant la prise en compte de ce facteur n'est pas résolue et le problème reste entier.

Nous avons donc décidé de nous en maintenir à deux modes de préparation déterminés, et respectés pour chaque charbon.

MODE I :

Cette préparation s'est faite au laboratoire d'analyse du CERCHAR, sur un autoanalyseur (MV, cendres) LECO type MAC400, sous atmosphère d'azote, avec une rampe de 10°C/mm, jusqu'à 950°C et stabilisation du poids. Les échantillons à préparer sont répartis en masse d'au plus 3 grammes, dans des creusets.

MODE II :

La dévolatilisation in-situ faite dans les conditions de l'essai de combustion en lit fluidisé. Le réacteur étant chauffé à une température donnée, un système de double vannes permet de basculer de l'air sur l'azote (figure IV.2). L'échantillon est alors introduit dans le réacteur et se trouve brutalement plongé dans un milieu à la température T de l'essai.

Le problème posé est de connaître la fin de la période de dévolatilisation, pour basculer le système sous air et démarrer la combustion du résidu.

Lors d'une première tentative nous avons pu remarquer :

- d'une part : un dégagement de fumées noires, la dévolatilisation s'effectuant en atmosphère inerte.

- d'autre part : la production d'un faible pic de CO.

La disparition de ces deux critères nous a permis de situer la fin de l'étape dévolatilisation dans les conditions données. Nous avons pris à chaque fois une "marge de sécurité" de cinq minutes après la fin du pic de CO, avant de repasser sous air.

Ces deux techniques de préparation sont très différentes; l'une s'effectue sous une rampe de température et l'autre à température constante.

Cela va nous permettre de comparer des chars préparés dans des conditions douces (basses températures) à des chars soumis à une préparation plus sévères (hautes températures).

#### IV.3.2.4 La masse de l'échantillon

Des essais préliminaires nous ont permis de déterminer la masse de l'échantillon nécessaire pour travailler en réacteur isotherme et en concentration d'oxygène peu perturbée.

En fait, c'est le rapport carbone sur oxygène qui compte. Comme le débit d'air est fixé par les contraintes liées à la fluidisation (chapitre IV.3.1), nous avons fait varier la masse de l'échantillon, en étudiant l'influence sur la température du lit et la concentration en oxygène.

Cette masse a été évaluée à :  $m \cong 0,2 \text{ g}$

La chaleur libérée alors par la combustion n'affecte quasiment pas la température initiale du lit fluidisé. Les pics de  $\text{CO}_2$  observés se situent dans le domaine 0-5 %, et les pics de CO dépassent rarement 1 %. Nous avons donc considéré que la concentration en oxygène pouvait être considérée constante pendant un essai.

#### V.3.3 Le déroulement d'un essai

Les analyseurs de l'installation sont étalonnés régulièrement.

Pour chaque essai, le réacteur est mis en chauffe. Les températures de consignes sont réglées à une valeur légèrement supérieure à la température de lit souhaitée, du fait de la configuration de la régulation (chapitre IV.1).

Au temps  $t=0$ , on démarre simultanément le chronomètre et l'acquisition, afin d'avoir les conditions initiales de l'essai avant réaction. Les trois analyses de gaz, les différentes températures, la perte de charge du lit et le débit sont enregistrés.

L'échantillon, pesé de manière précise, est introduit par le haut du réacteur, à l'aide d'une petite louche, en notant le temps  $t_0$  au chronomètre.

L'acquisition est maintenue jusqu'à la fin de l'essai, quand les analyses de gaz retrouvent leur valeur initiale.

Pendant tout l'essai, on peut observer le déroulement de la réaction par le viseur (figure IV.1) ou par le haut du réacteur.

Le logiciel d'acquisition permet de visualiser graphiquement à l'écran, l'évolution des analyses de gaz. Les données relatives à l'essai sont stockées sur le disque dur et peuvent être traitées par le logiciel Symphony.

Afin d'éviter les fichiers de données excessivement longs, la fréquence d'acquisition est modifiée selon l'essai. Les essais à basse température étant très longs (une heure et plus, selon le charbon), la fréquence choisie sera plus grande ( $\Delta t = 5$  ou  $10s$ ). La fréquence minimale est :  $\Delta t = 2s$ .

#### IV.3.4 L'exploitation des courbes d'analyse de gaz

L'intégration des courbes de CO et CO<sub>2</sub> nous donne le nombre de moles de carbone consommée, au cours de la réaction.

Soient :

- Q : le débit d'air de l'essai en Nl/s
- Z : le signal de gaz (%) reçu de l'enregistreur, et lissé
- y : le signal de gaz (%) corrigé du temps de retard
- x : le signal de gaz (%) corrigé (chapitre IV.1.4)
- $n_c$ : le nombre de moles de carbone consommées
- $n_{CO}$ ,  $n_{CO_2}$  : les débits de moles de CO et CO<sub>2</sub> produites
- $i = 1$  ou  $2$  : l'indice respectivement du CO et du CO<sub>2</sub>

$$n_c(t) = \int_0^t (n_{CO}(t) + n_{CO_2}(t)) dt$$

L'intégration est effectuée sur le tableur Symphony selon le schéma suivant :

$$n_c(t_0) = 0$$

$$n_c(t) = n_c(t-\Delta t) + \int_{t-\Delta t}^t (n_{co}(t) + n_{co2}(t)) dt$$

Le protocole suivant est respecté :

- a) les signaux de gaz, CO et CO<sub>2</sub>, sont lissés par moyenne sur 3 points.
- b) Le signal lissé est rapporté à la ligne de base, donnée par la valeur moyenne du signal gaz avant réaction ( $t < t_0$ ) :  $Z_i(t)$ .
- c) on réalise l'intégration du nombre de mûles  $n_c$  :

$$Y_i(t) = Z_i(t + t_{ri})$$

$$X_i(t) = Y_i(t) + \tau_i \cdot \frac{dY_i}{dt} \cdot t \quad (\text{chapitre IV.1.4})$$

$$n_i(t) = \frac{X_i(t)}{100} * \frac{Q}{22,4} = \frac{Q}{2240} * (Y_i(t) + \tau_i \cdot \left(\frac{dY_i}{dt}\right)_t)$$

$$n_c(t) = n_c(t - \Delta t) + \int_{t-\Delta t}^t (\sum_i n_i(t)) dt$$

$$n_c(t) = n_c(t - \Delta t) + \frac{Q}{2240} (\sum_i \tau_i Y_i(t) + \int_{t-\Delta t}^t \sum_i Y_i(t) dt)$$

L'intégration est effectuée par la méthode des trapèzes

$$\begin{aligned} n_c(t) &= n_c(t-\Delta t) \\ &+ \frac{Q}{2240} \cdot (\sum_i \tau_i Y_i(t)) \\ &+ \frac{Q}{2240} \cdot (\sum_i (Y_i(t-\Delta t) * \Delta t + \frac{1}{2} * (Y_i(t) - Y_i(t-\Delta t)) * \Delta t)) \end{aligned}$$

soit :

$$n_C(t) = n_C(t-\Delta t) + \frac{Q}{2240} \sum_i (\tau_i Y_i(t) + \frac{1}{2} (Y_i(t-\Delta t) + Y_i(t))) \cdot \Delta t$$

d) La vitesse de consommation du carbone,  $\frac{dn_C}{dt}$ , est ensuite

calculée :

$$\frac{dn_C}{dt}(t) = \frac{n_C(t+\Delta t) - n_C(t-\Delta t)}{2\Delta t}$$

Quand la valeur de  $n_C(t)$  n'évolue plus, on a atteint le nombre total de moles de carbone consommées :  $n_{cf}$ .

Il est possible de comparer cette valeur au nombre initial de moles de carbone introduite dans le réacteur,  $n_{ci}$ .

Soit :  $m$  la masse de l'échantillon (g)

$txC$  son taux de carbone (%/sec)

$$n_{ci} = \frac{txC \cdot m}{12}$$

Le bilan  $\frac{(n_{ci} - n_{cf})}{n_{ci}} \cdot 100$  caractérise cette comparaison.

La courbe  $n_C(t)$  peut être traduite en terme de conversion  $X(t)$ , définie par :

$$X(t) = \frac{n_C(t)}{n_{cf}} \cdot 100$$

#### IV.3.5 Récapitulatif

Ce tableau récapitule les éléments essentiels du protocole expérimental.

Types d'essais	sur charbon brut
	sur chars (mode I)
	sur chars (mode II)
Inerte	Sable de Seine (2 kg)
Débit	$Q \cong 800 \text{ Nl/h}$
Températures	550°C, 600°C, 650°C, 700°C, 800°C, 900°C
Masse échantillon	0,2 g
diamètre initial	0,4075 mm (tranche 0,315-0,5 mm)

**CHAPITRE V : RESULTATS EXPERIMENTAUX :**  
**PRESENTATION ET INTERPRETATION**

## V - RESULTATS EXPERIMENTAUX : PRESENTATION ET INTERPRETATION

Nous présentons dans ce chapitre l'ensemble de nos résultats expérimentaux.

Une première analyse est faite sur les grandeurs directement accessibles par l'expérience. Nous étudions d'une part l'influence de la nature du charbon, et d'autre part l'influence de sa préparation.

Deux modèles cinétiques sont ensuite utilisés pour interpréter nos résultats. Nous examinons leur validité et les critères de réactivité qu'ils fournissent.

Un indice de réactivité est défini; il nous permet d'effectuer une comparaison avec des résultats de pilote industriel, et d'étudier l'influence de certains paramètres caractéristiques des charbons.

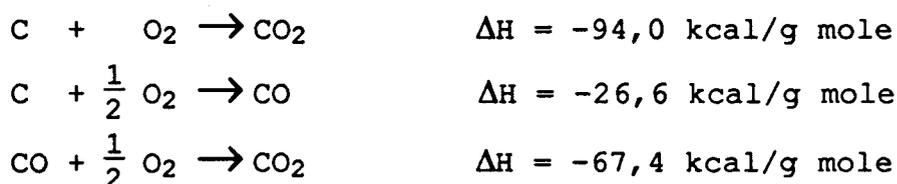
### V.1 Production de CO et de CO<sub>2</sub> lors des essais de combustion

Au cours de chaque essai, les courbes d'analyse de CO et CO<sub>2</sub> sont enregistrées en continu.

Pour chacune des trois séries d'expériences, nous avons observé qu'à partir de 800°C, le signal de CO était nul pour la majorité des essais, ou très faible.

Aux températures inférieures, le rapport du maximum de production de CO sur le maximum de production de CO<sub>2</sub> croit quand la température décroît (courbes types en annexe 10: figures V.1 à V.4).

Au cours de la combustion, trois réactions peuvent être envisagées :



où  $\Delta H$  est l'enthalpie de la réaction à 25°C.

Si on étudie l'évolution de la constante d'équilibre  $K_p$  avec la température, à partir de la relation  $\Delta G^\circ = -R.T.\text{Log}(K_p)$ , il est clair /93/ que la conversion du carbone en CO et CO<sub>2</sub> est complète. Mais l'évaluation du rapport CO/CO<sub>2</sub>, produits de la réaction du carbone avec l'oxygène, pose problème. La difficulté provient du fait que l'équilibre initial entre CO et CO<sub>2</sub> est altéré par l'oxydation en phase gazeuse du CO en CO<sub>2</sub>.

Arthur /93/ a proposé une expression du ratio CO/CO<sub>2</sub> produit par la réaction solide-gaz :

$$\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2} = 10^{3,4} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{R.T}\right) \quad \text{avec } \Delta E = 12,4 \text{ kcal/mole}$$

Cette relation prédit que CO devient le produit primaire aux hautes températures (>1000°C).

Nos observations aux plus hautes températures (T>800°C) ne sont pas en désaccord avec interprétation. La disparition du pic de CO peut se justifier par l'hypothèse que CO est le produit primaire totalement converti en CO<sub>2</sub> lors de la combustion homogène.

Pour le domaine des basses températures, nos résultats semblent confirmer que la réaction hétérogène produit à la fois du CO et du CO<sub>2</sub>, /21/, puisque l'on observe la présence simultanée des deux courbes d'analyse des gaz.

D'autre part, nous avons remarqué que le rapport des maxima CO/CO<sub>2</sub> est toujours plus fort pour les essais réalisés avec le charbon brut que pour ceux réalisés avec les charbons dévolatilisés selon le mode I.

Le Flambant de Provence et le Ulan montrent que ce rapport est supérieur pour les essais réalisés sur les charbons dévolatilisés selon le mode II. Or, lors de la combustion des charbons bruts, la quantité de matières volatiles qui se dégage est plus importante. Le phénomène est brutal et une partie des volatiles s'échappe sans combustion. Leur signal d'analyse n'est donc pas correctement enregistré.

Pour les charbons dévolatilisés (mode II), le prétraitement thermique, in situ, sous azote, diminue la quantité des matières volatiles et provoque un "inertage" des

particules. Le dégagement est alors moins violent, et leur combustion est correctement enregistrée.

En ce qui concerne l'influence de la nature du charbon, nous avons pu observer des rapports CO/CO<sub>2</sub> différents selon les charbons. Toutefois des charbons très différents, tels que le lignite de Teruel et l'anhracite La Mure, ont donné des résultats semblables à 550°C. L'influence de la nature du charbon, sur les mécanismes réactionnels, n'apparaît donc pas clairement.

## V.2 Les courbes de conversion

La conversion a été définie (chap. IV.3) comme le rapport du nombre de moles de carbone convertie au temps t, sur le nombre total de moles ayant réagi :

$$X = \frac{n_c(t)}{n_{cf}} \cdot 100$$

### V.2.1 Influence de la température

Pour les trois séries d'essais, nous observons de manière prévisible que plus la température est basse, plus la conversion est lente.

D'un point de vue pratique, il est difficile d'effectuer une étude suivant le critère de conversion iso-temps (X(t) pour t fixé), car les temps caractéristiques des essais varient fortement avec la température et le charbon. Mais, pour illustrer nous pouvons prendre l'exemple du Flambant de Provence brut : la conversion au temps t = 20 s passe de 35% pour 550°C, à 85% pour 900°C. Pour le char (mode II) cette évolution devient 1% pour 550°C et 88% pour 900°C.

L'étude de l'influence de la température sur les courbes de conversion, des charbons dévolatilisés selon le mode I, nous a permis de classer les charbons en trois familles :

- Une famille (I) pour laquelle les courbes de conversion à 800°C et 900°C sont confondues, et qui regroupe des

charbons avec un indice MV élevé et un taux de carbone relativement faible (lignite de Teruel, Flambant de Provence).

- Une famille (II) pour laquelle les courbes à 800°C et 900°C sont légèrement distinctes et qui regroupe les charbons d'indices MV intermédiaires (Ulan, Anker-Kohlen, Rietspruit, Freyming).

- Une famille (III) pour laquelle la distinction entre les courbes à 800°C et 900°C est nette, et qui regroupe les charbons de faible indice MV (1/4 Gras du Gard, anthracite La Mure, graphite).

Nous avons reporté en annexe 6, un graphe type de chaque famille, pour chaque série d'essais.

Cette distinction en trois familles est très nette pour la série d'essais sur les chars mode I. Elle devient d'autant moins sensible quand on passe de la série d'essais sur les chars mode II à la série d'essais sur les charbons bruts.

Pour la série d'essais réalisés sur les charbons bruts, nous pouvons considérer que l'influence de la température disparaît à partir de 800°C, sauf pour les charbons de la troisième famille.

Il est probable que cette température marque le début du transfert externe. Mais des essais à des températures supérieures sont nécessaires pour le confirmer. D'autre part, comme le montrent les comportements différents observés pour le 1/4 Gras du Gard, l'anthracite La Mure et le graphite, cette température frontière semble dépendre de la nature du charbon. En première observation, il ressort que moins le charbon a de matières volatiles, plus la température frontière du régime externe est élevée. L'absence d'essais dans le domaine des températures supérieures à 900°C ne permet pas de tracer, ici, une corrélation éventuelle.

Par ailleurs, les charbons de la famille I présentent une rupture de pente de la courbe de conversion, à 550°C et à 600°C, qui disparaît aux températures supérieures. Ce phénomène est beaucoup moins sensible pour les charbons de la famille II

et se situe dans une zone de conversion entre 80% et 90%. Il disparaît pour les charbons de la famille III.

Tout se passe comme si les matières volatiles accélèrent la vitesse de la combustion au début (effet d'exothermicité).

Mais l'interprétation des courbes de conversion des charbons bruts est assez délicate, car elles représentent à la fois la combustion homogène des matières volatiles et la combustion hétérogène du résidu.

La rupture de pente observée à 500°C et à 600°C, dans le cas des charbons bruts, existe encore sur les courbes de conversion des chars mode II, mais de manière moins marquée. Elle disparaît pour les chars mode I.

#### V.2.2 Influence de la préparation du charbon

La comparaison des courbes de conversion pour le charbon brut et son char préparé suivant le mode I (chap. IV.2.3) montre, qu'à température égale, la conversion du char est toujours plus lente que celle du charbon. Pour la température la plus élevée (900°C), ces courbes tendent à se confondre.

De manière à quantifier ces observations, nous avons également reporté les temps de conversion à 90%, des trois séries, dans le tableau V.1. Nous avons choisi cette grandeur caractéristique afin d'éviter les zones de début ou de fin de conversion où les erreurs expérimentales sont les plus fortes.

Nous constatons que les écarts obtenus entre le charbon et son char sont les moins élevés pour les charbons de la famille I ( $t_1/t_2$  élevé).

D'autre part, nous avons pu remarquer que le rapport  $t_1/t_2$  passait par un minimum entre 550°C et 900°C. Trois familles se détachent à nouveau, légèrement différentes de celles que nous avons établies précédemment :

- \*  $t_1/t_2$  minimum à  $T = 800^\circ\text{C}$  : La Mure.
- \*  $t_1/t_2$  minimum à  $T = 700^\circ\text{C}$  : Flambant de Provence, Ulan, AnkerKohlen, Rietspruit, Freyming.
- \*  $t_1/t_2$  minimum à  $T = 600^\circ\text{C}$  : lignite de Teruel.

CHARBON		550°C	600°C	700°C	800°C	900°C
LA MURE	1/	2813	1334	289	102	48
	2/	4568	2570	822	310	110
	t1/t2	0.62	0.52	0.35	0.33	0.44
1/4 GRAS DU GARD	1/	528	215	45	29	23
	2/		2898	409	98	42
	t1/t2		0.07	0.11	0.30	0.55
	3/	520	197		57	45
	t3/t2		0.07		0.58	1.07
FREYMING	1/	852	190	32	22	21
	2/	1532	576	159	64	32
	t1/t2	0.56	0.33	0.20	0.34	0.66
RIETSPRUIT	1/	507	181	32	23	19
	2/	1878	783	186	67	34
	t1/t2	0.27	0.23	0.17	0.34	0.56
ANKER- KHOLEN	1/	483	137	29	20	19
	2/	1422	619	158	65	33
	t1/t2	0.34	0.22	0.18	0.31	0.58
ULAN	1/	537	239	29	22	19
	2/	1216	412	105	45	33
	t1/t2	0.44	0.58	0.28	0.49	0.58
	3/	229	107		37	34
	t3/t2	0.19	0.26		0.82	1.03
FLAMBANT DE PROVENCE	1/	719	128	37	19	15
	2/	823	219	61	29	21
	t1/t2	0.87	0.58	0.61	0.66	0.71
	3/	172	69		26	25
	t3/t2	0.21	0.32		0.90	1.19
LIGNITE DE TERUEL	1/	540	103	31	21	17
	2/	732	196	49	24	22
	t1/t2	0.74	0.53	0.63	0.88	0.77

1/ : brut    2/ : mode I    3/ : mode II

Tableau V.1 : Comparaison des temps à 90% de conversion :  $t_{90\%}$  (s),  
pour différentes températures

Le 1/4 Gras du Gard a un comportement particulier :  $t_1/t_2$  décroît avec la température. La température minimum serait donc inférieure à 550°C.

Nous pouvons constater que cette température, caractéristique de  $t_1/t_2$  minimum, décroît globalement avec le rang du charbon (anthracite  $\rightarrow$  lignite). Bien évidemment, la détermination de cette température dépend des températures choisies pour nos essais. Des températures intermédiaires permettraient d'affiner ce résultat.

Les charbons dévolatilisés selon le mode II ont un comportement différent des chars préparés selon le mode I.

Aux basses températures, la conversion des chars mode II est plus rapide que celle des chars mode I ( $t_3 < t_2$ ). Cet écart diminue quand la température augmente, et on observe qu'à 900°C, les temps à 90% de conversion sont quasiment identiques. Ce qui s'explique par le fait que les chars sont alors préparés dans des conditions très proches de température.

Il apparaît donc que la température est le paramètre prépondérant dans la préparation des chars. Nous retrouvons un résultat déjà énoncé (chap. II.2) : les chars préparés dans des conditions douces (températures basses) sont plus réactifs que ceux préparés dans des conditions sévères (températures élevées).

Il est intéressant de noter qu'à 550°C et 600°C, la dévolatilisation sous azote, in-situ, augmente la réactivité du charbon au cours de la combustion ( $t_1 < t_3$ ). Cette observation a été faite sur deux charbons (Flambant de Provence, lignite de Teruel) et n'est pas vérifiée sur le 1/4 Gras du Gard.

Il serait nécessaire de réaliser des essais avec d'autres charbons et à des températures intermédiaires pour apporter une conclusion généralisable.

### V.3 Modélisation

Nous présentons, ici, les deux modèles cinétiques choisis pour représenter nos résultats.

### V.3.1 Présentation des modèles

Comme nous l'avons souligné dans un chapitre précédent (chap. II), la recherche de la réactivité intrinsèque du charbon est très délicate. Compte tenu de l'impossibilité à accéder à certaines grandeurs (sites actifs, porosité, ...) du fait de leur évolution dans le temps, ou de l'incertitude liée aux techniques expérimentales utilisées, nous proposons d'interpréter nos résultats à l'aide de deux modèles simples.

Nous avons considéré deux modèles macroscopiques, qui représentent deux cas extrêmes :

- Le modèle A de conversion volumique uniforme (modèle exponentiel), caractéristique de particules poreuses, où la réaction se fait dans tout le volume de la particule.

- Le modèle B de la sphère rétrécissante, caractéristique de particules non poreuses, où la réaction se fait à la surface de la particule.

Nous concevons bien que le charbon ne correspond pas à l'un ou l'autre de ces cas idéaux. Le modèle convenable se situerait entre les deux modèles évoqués. La comparaison des courbes de conversion expérimentales avec celles obtenues par les modèles nous permettra de constater si nous nous éloignons beaucoup de l'une ou l'autre de ces frontières.

Les modèles sont présentés en annexe 3.

Pour le modèle de conversion volumique uniforme : modèle A, la conversion s'écrit :

$$X = 1 - \exp(-k_v \cdot P_{O_2}^n \cdot t) \quad (V.1)$$

Pour le modèle de sphère rétrécissante : modèle B, la conversion s'écrit :

$$X = 1 - \left(1 - \frac{k_s}{R_0} \cdot P_{O_2}^n \cdot t\right)^3 \quad (V.2)$$

où  $k_v$  et  $k_s$  suivent la loi d'Arrhénius :

$$k = k_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}} \quad (V.3)$$

Afin de déterminer les paramètres de ces deux modèles, pour chaque essai, nous avons tracé, à partir de nos valeurs expérimentales, les courbes :

$\ln(1-X)$  en fonction du temps (modèle A)  
 $(1-X)^{1/3}$  en fonction du temps (modèle B)

S'il y a accord entre le modèle et les valeurs expérimentales, ces deux courbes sont des droites. De manière à éviter les zones de conversion les plus sensibles aux erreurs expérimentales (début et fin de courbe), nous avons exploité les valeurs situées entre 10% et 90% de conversion.

Les caractéristiques des droites ont été obtenues par régression linéaire des moindres carrés.

Dans le cas du modèle A, nous obtenons des droites d'équation :

$$\ln(1-X) = a.t + b \quad (V.4)$$

avec :  $a = -k_v.P_{O_2}^n = -K_v$

et  $b$  : écart expérimental à la valeur zéro.

Dans le cas du modèle B, l'équation des droites est :

$$(1-X)^{1/3} = a.t + b \quad (V.5)$$

avec :  $a = \frac{-k_s.P_{O_2}^n}{R_o} = -K_s$

et  $b$  : valeur expérimentale proche de 1

### V.3.2 Influence du transfert externe

Nous avons étudié l'influence du transfert externe, dans le domaine de températures et de diamètres que nous avons utilisés.

Pour cela nous devons faire une hypothèse sur la réaction hétérogène mise en jeu.

Comme nous l'avons souligné dans les chapitres précédents, l'hypothèse de formation du CO comme produit primaire de la combustion, est désormais remise en question au profit de celle de la formation simultanée de CO et de CO<sub>2</sub>. Cependant il reste difficile de prévoir en quelle proportion.

Nous avons donc choisi la réaction globale :  $C + O_2 \rightarrow CO_2$  afin de comparer la résistance diffusionnelle et la résistance chimique.

La vitesse de réaction directement accessible à l'expérience peut s'écrire :

$$R_{ext} = K \cdot C_o \quad (V.6)$$

Si la réaction se situe dans la zone I (fig. III.1) du régime chimique, la cinétique est lente et contrôle la vitesse. On a alors :

$$R_{ext} = K \cdot C_o = K_s \cdot C_s \quad (V.7)$$

Si la réaction se situe en zone III (fig. III.1) du régime de transfert externe, la vitesse s'écrit :

$$R_{ext} = K \cdot C_o = \Omega \cdot k_g \cdot C_o \quad (V.8)$$

Pour la zone II (fig. III.1) intermédiaire, les deux résistances, chimique et diffusionnelle, sont en compétition :

$$R_{ext} = \frac{C_o}{\frac{1}{K_s} + \frac{1}{\Omega \cdot k_g}} \quad (V.9)$$

Pour chaque modèle, nous avons donc évolué les rapports des résistances  $\Omega_{kg}/K_{SA}$  et  $\Omega_{kg}/K_{SB}$ .

Dans le cas du modèle A (annexe 3) :

$$\frac{dX}{dt} = k_v \cdot (1-X) \cdot C_s^n \quad \text{avec } X = 1 - \frac{m}{m_o}$$

$$\text{d'où } K_{SA} = \frac{R}{3} \cdot \rho \cdot k_v = \frac{R}{3} \cdot \rho \cdot \frac{K_v}{C_s} \quad \text{pour } n=1 \quad (\text{V.10})$$

Dans le cas du modèle B (annexe3) :

$$- \frac{dR}{dt} = k_s \cdot C_s \quad \text{avec } \left( \frac{R}{R_0} \right)^3 = \frac{m}{m_0}$$

$$\text{d'où } K_{SB} = \rho \cdot k_s = \rho \cdot \frac{R_0 \cdot K_s}{C_s} \quad \text{pour } n = 1 \quad (\text{V.11})$$

Le coefficient de transfert,  $k_g$ , est estimé à partir du nombre de Sherwood :

$$\text{Sh} = \frac{k_g \cdot d}{D_G}$$

Pour exprimer le nombre de Sherwood, la corrélation de Ranz-Marshall est couramment utilisée :

$$\text{Sh} = 2 + 0,6 \cdot \text{Re}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{Sc}^{\frac{1}{3}} \quad (\text{V.12})$$

En première approximation, nous avons choisi  $\text{Sh}=2$ , qui représente le cas le plus favorable à l'influence de  $k_g$ .

Le diffusivité moléculaire  $D_G$  de l'oxygène dans l'air est estimé à partir de la relation de Chapman-Enskog, et des coefficients de Lennard-Jones :

$$D_G = 2,628 \cdot 10^{-7} \cdot \sqrt{T^3/M} / r_0^2 / \Omega_{11} \quad (\text{V.13})$$

où  $\Omega_{11}$  est l'intégrale de collision  
 $r_0$  est le diamètre de collision (Å)  
 $M$  est la masse molaire (g)

Nos calculs ont été effectués pour les charbons donnant les valeurs de  $k_v$  et  $k_s$  les plus élevées, afin de se placer dans le cas le plus défavorable vis à vis de la résistance chimique (tableau V.2).

Nous avons dû faire une hypothèse sur la valeur de la concentration  $C_s$  en oxygène, afin d'extraire  $k_v$  et  $k_s$  de nos résultats expérimentaux. Nous avons tout d'abord supposé que :  $C_s \approx C_0$  (exprimée en  $\text{kg/m}^3$ ), ce qu'il nous faudra vérifier à

Flambant de Provence brut						
T °C	DG(m <sup>2</sup> /s)	kg (m/s)	K <sub>SA</sub> (m/s)	K <sub>SB</sub> (m/s)	K <sub>SA</sub> /Ω.kg (%)	K <sub>SB</sub> /Ω.kg (%)
555	1.188E-04	0.583	0.006	0.005	2.9	2.4
605	1.310E-04	0.643	0.016	0.014	6.5	5.6
705	1.569E-04	0.770	0.030	0.022	10.2	7.8
805	1.864E-04	0.915	0.053	0.035	15.6	10.1
900	2.153E-04	1.057	0.062	0.038	15.6	9.7

Flambant de Provence dévolatilisé à 950 °C						
T °C	DG(m <sup>2</sup> /s)	kg (m/s)	K <sub>SA</sub> (m/s)	K <sub>SB</sub> (m/s)	K <sub>SA</sub> /Ω.kg (%)	K <sub>SB</sub> /Ω.kg (%)
555	1.188E-04	0.583	0.001	0.001	0.5	0.4
605	1.310E-04	0.643	0.004	0.003	1.6	1.1
705	1.569E-04	0.770	0.015	0.012	5.1	4.0
800	1.850E-04	0.908	0.033	0.024	9.8	7.1
900	2.153E-04	1.057	0.049	0.035	12.3	8.9

Lignite de Teruel brut						
T °C	DG(m <sup>2</sup> /s)	kg (m/s)	K <sub>SA</sub> (m/s)	K <sub>SB</sub> (m/s)	K <sub>SA</sub> /Ω.kg (%)	K <sub>SB</sub> /Ω.kg (%)
555	1.188E-04	0.583	0.011	0.010	5.1	4.6
605	1.310E-04	0.643	0.019	0.017	7.9	7.0
705	1.569E-04	0.770	0.029	0.022	10.2	7.6
805	1.864E-04	0.915	0.038	0.027	11.2	8.0
900	2.153E-04	1.057	0.045	0.033	11.2	8.3

Lignite de Teruel dévolatilisé à 950 °C						
T °C	DG(m <sup>2</sup> /s)	kg (m/s)	K <sub>SA</sub> (m/s)	K <sub>SB</sub> (m/s)	K <sub>SA</sub> /Ω.kg (%)	K <sub>SB</sub> /Ω.kg (%)
555	1.188E-04	0.583	0.001	0.001	0.6	0.5
600	1.298E-04	0.637	0.005	0.004	1.9	1.5
705	1.569E-04	0.770	0.023	0.017	7.8	6.0
800	1.850E-04	0.908	0.039	0.030	11.4	8.8
900	2.153E-04	1.057	0.044	0.030	11.1	7.6

Tableau V.2 : Comparaison de la résistance du transfert externe et de la résistance chimique

posteriori par la comparaison de l'influence de  $k_g$  par rapport à  $K_S$ .

Avec l'ensemble de ces hypothèses, nous avons pu observer que jusqu'à 700°C le rapport  $K_S / \Omega.k_g$  n'excédait pas 7% pour les deux modèles. La valeur la plus élevée étant obtenue, de manière tout à fait logique, à la plus haute température. A 900°C, ce rapport est de 15% (pour le modèle A).

Il nous a paru tout à fait acceptable de négliger l'influence du transfert externe dans nos calculs, au vu de ces résultats obtenus pour les hypothèses les plus défavorables à la résistance chimique.

### V.3.3 Température de la particule

Dans les deux modèles présentés précédemment, les constantes caractéristiques suivent une loi d'Arrhénius. Celle-ci fait intervenir la température de la particule  $T_p$ .

Cette température dépend de la vitesse de combustion, de la localisation de l'oxydation du CO et du transfert thermique.

Plusieurs études expérimentales ont été menées afin d'évaluer l'augmentation de température de la particule par rapport au lit fluidisé /17/. Les températures sont mesurées par photographie des particules à la surface du lit ou directement à l'aide d'un thermocouple inséré dans la particule.

L'inconvénient de la première méthode réside dans le fait que seules les particules à la surface du lit peuvent être étudiées; les caractéristiques des transferts thermiques sont alors différentes de ceux à l'intérieur du lit.

Pour la seconde méthode, l'inconvénient principal vient du fait que les particules, reliées à un thermocouple, sont le plus souvent fixes dans le lit fluidisé. D'autre part cela implique un diamètre de particule suffisamment grand.

Ces études ont montré que la différence de température entre les particules de charbon et le lit fluidisé pouvait être importante.

Ainsi, La Nauze /17/ a observé un écart de 120 à 185 K pour des particules de coke de 6 et 11 mm de diamètre, brûlant

dans un lit de sable à 1073 K.

L'étude théorique de l'évolution de la température présente de nombreuses difficultés :

- l'évaluation de la quantité de chaleur dépend de l'hypothèse de la réaction mise en jeu (formation de CO ou de CO<sub>2</sub>), et de l'influence de la combustion du CO, selon qu'elle se produit près ou loin de la particule.

- les expressions empiriques du coefficient de transfert de chaleur (nombre de Nusselt) sont sujettes à de grandes incertitudes, notamment à cause de l'influence des particules d'inertes.

- il en est de même pour la contribution de la radiation.

Il est toutefois reconnu que l'augmentation de la température de la particule par rapport à celle du lit fluidisé croît quand le diamètre diminue, la concentration en oxygène augmente et le diamètre des inertes augmente.

L'évolution de cette courbe en fonction du diamètre de la particule, passe en fait par un maximum /18/, /21/.

Turnbull et Davidson /18/ présentent les conclusions suivantes :

- pour les cokes peu réactifs, la température de la particule est proche de celle du lit fluidisé quand son diamètre est inférieur à 0,8 mm.

- pour les cokes plus réactifs, ce résultat est valable pour un diamètre inférieur à 0,4 mm.

Prins /21/ considère que les petites particules ( $d \ll 1\text{mm}$ ) brûlent à une température proche de celle du lit fluidisé.

Compte tenu des conditions opératoires de nos différents essais (taille des particules et masse de l'échantillon), nous avons estimé que la température des particules était assimilable à celle du lit fluidisé. C'est cette température que nous utilisons dans l'exploitation des modèles.

#### V.3.4 Comparaison des résultats expérimentaux avec les deux modèles

Trois charbons ont été choisis pour étudier l'influence de la préparation (lors de la dévolatilisation) au cours de de leur combustion :

- Flambant de Provence
- Ulan
- 1/4 Gras du Gard

Ils couvrent la gamme des indices de matières volatiles des trois familles définies précédemment (respectivement 40%, 30% et 15%).

Leurs graphes de comparaison des courbes de conversion expérimentales et des courbes de conversion modélisées, sont reportées, pour toutes les températures et les trois séries d'essais, en annexe 7.

A partir de 700°C, les modèles montrent un bon accord avec les courbes expérimentales, quelque soit le mode de préparation du charbon.

Aux températures inférieures, cet accord reste bon pour les charbons dévolatilisés selon le mode I, mais il se dégrade pour les charbons dévolatilisés selon le mode II, et de manière encore plus sensible pour les charbons bruts.

Ceci s'explique par l'influence des matières volatiles. Aux hautes températures (800°C, 900°C), les trois modes de préparation des charbons se rejoignent. En effet, à ces températures, les deux modes de dévolatilisation s'effectuent dans des conditions équivalentes.

D'autre part, lors de la combustion du charbon brut, la dévolatilisation est alors très rapide et c'est finalement la combustion d'un char qui est enregistrée.

Il faut toutefois noter que le prétraitement thermique modifie la réactivité des charbons, comme l'indique les durées de combustion totale :  $t_B \text{ brut} < t_B \text{ char}$

Aux températures inférieures, l'effet des matières volatiles devient très sensible. Comme nous l'avons observé dans le paragraphe précédent :

les courbes de conversion expérimentales présentent alors des allures différentes selon le mode de préparation et la famille du charbon.

Par ailleurs, ces différences s'atténuent quand l'indice de matières volatiles diminue. Ainsi, pour le 1/4 Gras du Gard, on observe un bon accord entre les courbes expérimentales et les modèles quelque soit la température, pour les trois modes de préparation.

Ces observations ont été confirmées pour tous les autres charbons, lors de la comparaison des deux modes de préparation : brut et dévolatilisation selon le mode I.

Compte tenu des observations précédentes, nous avons remarqué que le moins bon accord entre les modèles et les résultats expérimentaux, était obtenu dans le cas des charbons bruts, aux basses températures.

Aussi afin de pouvoir étudier la cinétique de la combustion hétérogène, nous avons décidé de mener l'étude sur les essais réalisés avec les chars préparés selon le mode I.

Pour cette série d'essais, nous avons observé qu'il existe un très bon accord entre les modèles et les résultats expérimentaux, dans le domaine de conversion de 10 à 90%.

Aux basses températures ( $T < 700^{\circ}\text{C}$ ), le modèle exponentiel donne le meilleur accord avec les courbes expérimentales. Aux températures plus élevées ( $800^{\circ}\text{C}$ ,  $900^{\circ}\text{C}$ ), il y a peu de différences entre les deux modèles.

En effet, aux basses températures, la réaction est supposée sous régime chimique. Le modèle exponentiel représente bien, alors, le fait que la particule est entièrement accessible à l'oxygène.

Pour les hautes températures, nous constatons que les deux modèles conviennent aussi bien. Ce qui s'interprète par le fait que, dans ce domaine de températures, il y a compétition entre les deux phénomènes : chimique et diffusionnel.

Trois charbons ont présenté un comportement plus particulier : le 1/4 Gras du Gard, l'anhracite La Mure et le graphite.

Les courbes de conversion des essais réalisés sur charbons bruts (annexe 7) n'ont pu être représentées que par le modèle de sphère rétrécissante. Ce résultat est en accord avec le fait que ces combustibles présentent peu de matières volatiles et une faible porosité.

D'autre part, à 550°C, les courbes de conversion des chars (mode I) du 1/4 Gras du Gard et de l'anhracite La Mure présentent un assez mauvais accord avec les modèles. Aux basses températures, le meilleur accord est toutefois obtenu avec le mode exponentiel. C'est d'ailleurs le seul qui convienne, à toutes les températures, pour le char de l'anhracite. Nous constatons donc que la dévolatilisation (mode I) a modifié la structure des charbons bruts.

#### V.4 Critères de réactivité

Comme nous l'avons expliqué précédemment, l'étude cinétique est menée sur les essais réalisés avec les charbons dévolatilisés selon le mode I.

##### V.4.1 Détermination des diagrammes d'Arrhénius

Pour chacun des modèles nous avons tracé les diagrammes d'Arrhénius (annexe 8).

Ces diagrammes sont obtenus en portant le logarithme de la constante K, caractéristique du modèle, en fonction de l'inverse de la température. Ils nous fournissent les valeurs des énergies d'activation apparentes et des facteurs préexponentiels.

Pour le modèle A :

$$\ln(K_v) = \ln(k_{vo} \cdot P_{O_2}^n) - \frac{E_a}{R.T} = \ln(K_{vo}) - \frac{E_a}{R.T} \quad (V.14)$$

Pour le modèle B :

$$\ln(K_s) = \ln\left(\frac{k_{so} \cdot P_{O_2}^n}{R_o}\right) - \frac{E_a}{R.T} = \ln(K_{so}) - \frac{E_a}{R.T} \quad (V.15)$$

où  $K_{v0}$  et  $K_{s0}$  sont des constantes.

Les valeurs des énergies d'activation ( $E_a$ ) sont obtenues directement par la pente des droites. Pour obtenir les valeurs des facteurs préexponentiels  $k_{v0}$  et  $k_{s0}$ , nous devons faire une hypothèse supplémentaire sur l'ordre  $n$  en oxygène.

Pour cela nous avons effectué des essais complémentaires avec deux chars (Flambant de Provence et Ulan) à différentes pressions partielles en oxygène : 0.21, 0.10 et 0.05 atm. Ces essais étant réalisés à la même température (600°C), l'évolution de la constante  $K$ , caractéristique du modèle, avec la pression partielle  $P_{O_2}$ , nous permet d'obtenir l'ordre  $n$  (figures V.5 et V.6).

Pour le modèle A :

$$\ln(K_v) = (\ln(k_{v0}) - \frac{E_a}{R.T}) + n.\ln(P_{O_2}) \quad (V.16)$$

Pour le modèle B :

$$\ln(K_s) = (\ln(\frac{k_{s0}}{R_o} - \frac{E_a}{R.T}) + n.\ln(P_{O_2}) \quad (V.17)$$

Pour les deux charbons utilisés, les deux modèles donnent des résultats très semblables. Ces valeurs sont proches de 1 :

$n \approx 0.95$  pour le Flambant de Provence

$n \approx 0.85$  pour le Ulan

Pour l'interprétation des deux modèles, nous avons donc choisi de prendre la valeur  $n=1$ , pour tous les charbons.

Les diagrammes d'Arrhénius (annexe 8) font apparaître des droites de pentes différentes ( $E_a$ ). Si nous nous référons au chapitre III.3, trois zones sont caractéristiques (figure III.1) :

- une zone de régime chimique ( $E_{a1}$ )
- une zone de régime de diffusion interne ( $E_{a2} \approx E_{a1}/2$ )
- une zone de transfert externe ( $E_{a3} \approx 0$ )

Nos diagrammes ne présentent généralement que deux zones. Tout se passe comme si la limite de la troisième zone

Flambant de Provence (mode I) , T = 600°C

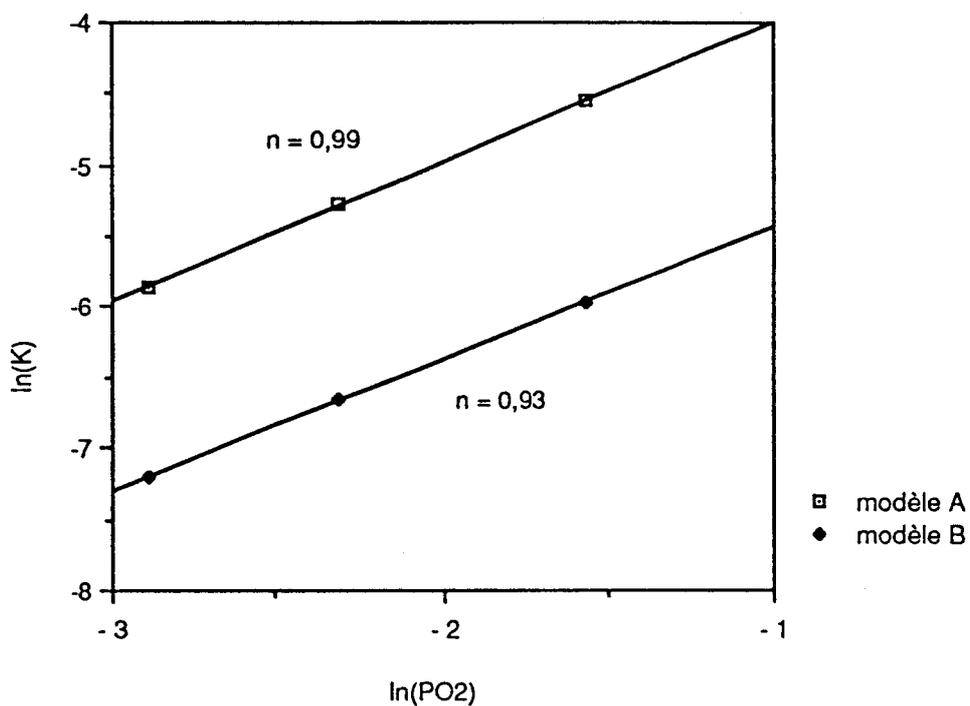


figure V.5 : Détermination de l'ordre n en oxygène pour le Flambant de Provence (char mode I) à 600°C.

Ulan (mode I) ; T = 600°C

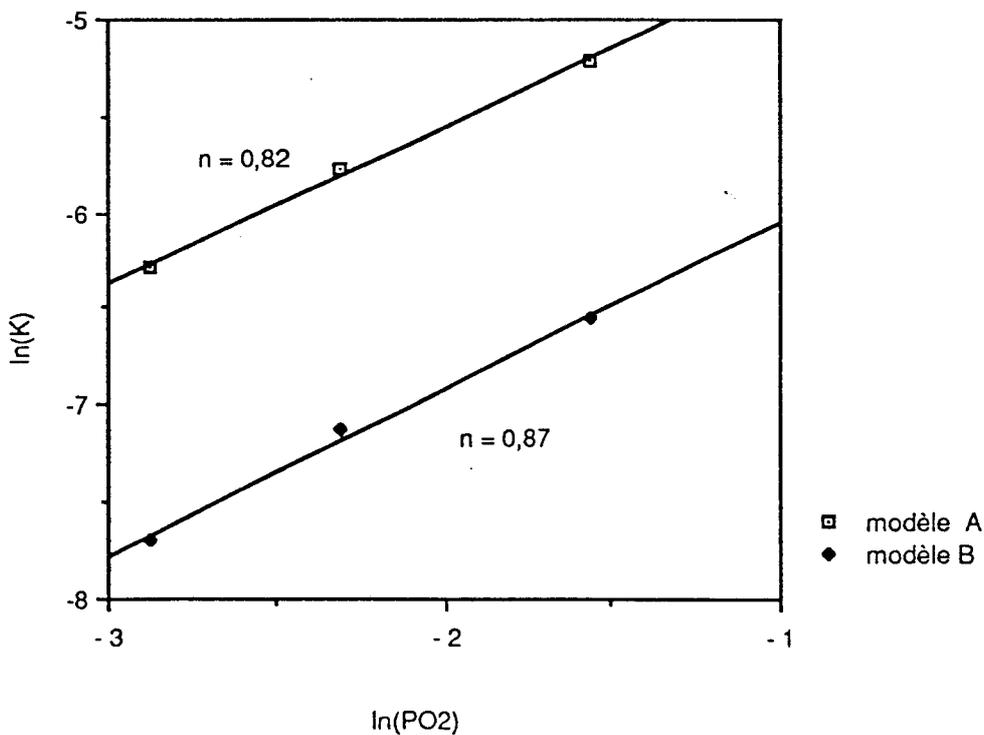


figure V.6 : Détermination de l'ordre n en oxygène pour le Ulan (char mode I) à 600°C.

(transfert externe) était décalée vers les températures supérieures à 900°C.

Pour le Rietspruit et l'Anker-Kohlen, les zones I et II sont en fait très peu distinctes. Une seule droite pourrait recouvrir tout le domaine de températures.

C'est d'ailleurs la cas pour l'anhracite La Mure et le graphite. Cette représentation indique que le domaine de températures couvertes se situe dans la même zone. Les frontières des autres régimes sont décalées.

Nous avons reporté, dans le tableau V.3, les valeurs des paramètres cinétiques caractéristiques de chaque zones ( $E_a$  et  $k_0$ ) ainsi que les valeurs de la température frontière de la zone I et II.

L'examen des valeurs des énergies d'activation apparentes montrent que les deux modèles donnent des résultats très semblables pour l'allure des diagrammes.

D'autre part, nous retrouvons de manière correcte pour la majorité des essais, que la valeur  $E_{a2}$  est voisine de la valeur  $E_{a1}/2$ . Cette observation n'est pas valable pour le Rietspruit et l'Anker-Kohlen, comme nous l'avons déjà remarqué. Des essais aux températures intermédiaires (entre 600 et 700°C) sont nécessaires pour définir de manière plus précise la zone II.

Pour tous les charbons, les températures frontières, entre la zone I et la zone II, se situent entre 600°C et 700°C. Des essais à des températures intermédiaires sont nécessaires pour les déterminer de manière plus précise, afin d'étudier les corrélations éventuelles avec la nature des charbons. Pour le lignite de Teruel et le 1/4 Gras du Gard, la température frontière de la zone II et III semble intervenir dès 800°C.

Si nous utilisons l'énergie d'activation apparente, comme critère de réactivité des charbons, comme cela est couramment utilisé dans la littérature, nous obtenons des résultats peu cohérents avec la nature des charbons.

Ainsi, l'anhracite La Mure apparait comme l'un des charbons les plus réactifs, et ce, même aux basses températures. Or ce résultat est loin d'avoir été confirmé par des essais

Modèle A

CHARBONS	E <sub>a1</sub>	E <sub>a2</sub>	k <sub>o1</sub>	k <sub>o2</sub>	T <sub>1-2</sub>
Lignite de Teruel	123,7	50,6	11,76	0,0014	700
Flambant de Provence	156	76,8	892,98	0,024	630
Ulan	154,9	78,3	445,22	0,016	630
Anker-Kohlen	115,5	82,4	1,42	0,018	640
Rietspruit	121,6	89,1	2,49	0,033	630
Freyming	136,6	77,7	27,79	0,010	625
1/4 Gras du Gard	238,4	132,5	6,14.10 <sup>6</sup>	3,35	610
Anthracite La Mure	86,4	-	0,0058	-	-
graphite	203,2	-	881,44	-	-

Modèle B

CHARBONS	E <sub>a1</sub>	E <sub>a2</sub>	k' <sub>o1</sub>	k' <sub>o2</sub>	T <sub>1-2</sub>
Lignite de Teruel	121,4	50,5	2,28	3,65.10 <sup>-4</sup>	700
Flambant de Provence	153,7	69,4	157,05	0,0025	645
Ulan	159,8	77,2	225,78	0,0037	630
Anker-Kohlen	119,1	73,3	0,61	0,0016	650
Rietspruit	114,6	88	0,24	0,0072	640
Freyming	135,1	69,2	5,69	0,0010	650
1/4 Gras du Gard	264,6	132,3	5,96.10 <sup>7</sup>	0,784	605
Anthracite La Mure	-	-	-	-	-
graphite	202,5	-	208,0	-	-

Tableau V.3 : Paramètres caractéristiques du diagramme d'Arrhénius

- E<sub>a1</sub>, E<sub>a2</sub> en kJ/mol
- k<sub>o</sub> en 1/(s.Pa)
- k'<sub>o</sub> = k<sub>o</sub>/R<sub>o</sub> en 1/(s.Pa)
- T<sub>1-2</sub> en °C

réalisés en pilote industriel! L'anhracite a besoin de températures suffisamment élevées pour brûler correctement.

L'énergie d'activation est une indication de l'influence de la température sur l'évolution de la réactivité. Mais, elle ne constitue pas un critère de réactivité: il faut tenir compte de la valeur du facteur préexponentiel  $k_0$  (celle -ci peut varier d'un facteur  $10^6$  (tab. V.3)).

#### Conclusion :

La corrélation  $\ln(K)$  en fonction de  $1/T$  a montré la même tendance d'évolution, pour les deux modèles.

Ces diagrammes d'Arrhénius nous ont permis de mettre en évidence différentes zones réactionnelles, caractérisées par une énergie d'activation.

Il apparait clairement que l'énergie d'activation seule ne peut être utilisée comme critère de réactivité. Il faut tenir compte de l'influence du facteur préexponentiel.

#### V.4.2 Indice de réactivité des charbons en lit fluidisé

Pour caractériser la combustion du charbon en lit fluidisé, nous définissons, pour chaque modèle (A et B), un indice de réactivité. Il s'agit de la constante de vitesse de réaction, des chars (mode I), prise à  $850^\circ\text{C}$ .

Cette température est choisie car elle correspond à une température de fonctionnement classique des lits fluidisés. Les valeurs des constantes  $K_A$  et  $K_B$  sont reportées dans le tableau V.4.

Les expressions mathématiques des deux modèles étant différentes, les valeurs absolues de ces constantes sont différentes. Afin de pouvoir effectuer une comparaison plus aisée, nous avons défini un indice de réactivité relatif ( $IR_A$  et  $IR_B$ ) en rapportant les valeurs des constantes à une valeur de référence. Le charbon référence a été choisi de telle sorte que

CHARBONS	K <sub>A</sub> (850°C)	K <sub>B</sub> (850°C)	IR <sub>A</sub>	IR <sub>B</sub>
Lignite de Teruel	0,135	0,035	2,50	2,69
Flambant de Provence	0,136	0,031	2,52	2,38
Ulan	0,079	0,020	1,46	1,54
Anker-Kohlen	0,057	0,013	1,06	1
Rietspruit	0,051	0,012	0,94	0,92
Freyning	0,054	0,013	1,0	1,0
1/4 Gras du Gard	0,049	0,011	0,91	0,85
Anthracite La Mure	0,012		0,22	
graphite	0,007	0,0017	0,13	0,13

Figure V.4 : Indices de réactivité

ses constantes  $K_A$  et  $K_B$  soient des valeurs moyennes pour l'ensemble des constantes obtenues : il s'agit du Freymining.

L'examen des indices de réactivité montre que les deux modèles fournissent une classification analogue des charbons.

Pour le modèle A, la classification par ordre décroissant d'indice donne :

Teruel, Provence > Ulan > AnkerKohlen > Freymining > Rietspruit > 1/4 Gras > LaMure > graphit

Pour le modèle B, on obtient :

Teruel > Provence > Ulan > Freymining, AnkerKohlen > Rietspruit > 1/4 Gras > graphite

Cette classification peut être divisée en trois familles, qui regroupent les charbons d'indices de réactivité proches. Nous retrouvons d'ailleurs les trois familles définies précédemment dans ce chapitre :

- une famille (I) de charbons d'indices élevés (lignite de Teruel, Flambant de Provence).

- une famille (II) regroupant les charbons d'indices intermédiaires, proches de 1 (Ulan, Anker-Kohlen, Freymining, Rietspruit).

- une famille (III) de charbons d'indices faibles (1/4 Gras du Gard, La Mure, graphite). Nous avons classé le 1/4 Gras du Gard dans cette famille malgré un indice de réactivité un peu élevé, par analogie avec les classements précédents.

Nous avons étudié l'évolution de ces indices avec différents paramètres caractéristiques des charbons.

L'influence des matières volatiles (figure V.7) est globalement respectée : la réactivité croît avec l'indice MV. Cependant, il existe une dispersion assez forte des valeurs autour de la courbe représentant la tendance. Notamment, nous constatons que, pour les charbons de la famille II, ce critère n'est pas discriminant puisque des charbons ayant des indices MV différents (20% à 35 %) ont une réactivité semblable. Nous rejoignons un résultat couramment énoncé dans la littérature.

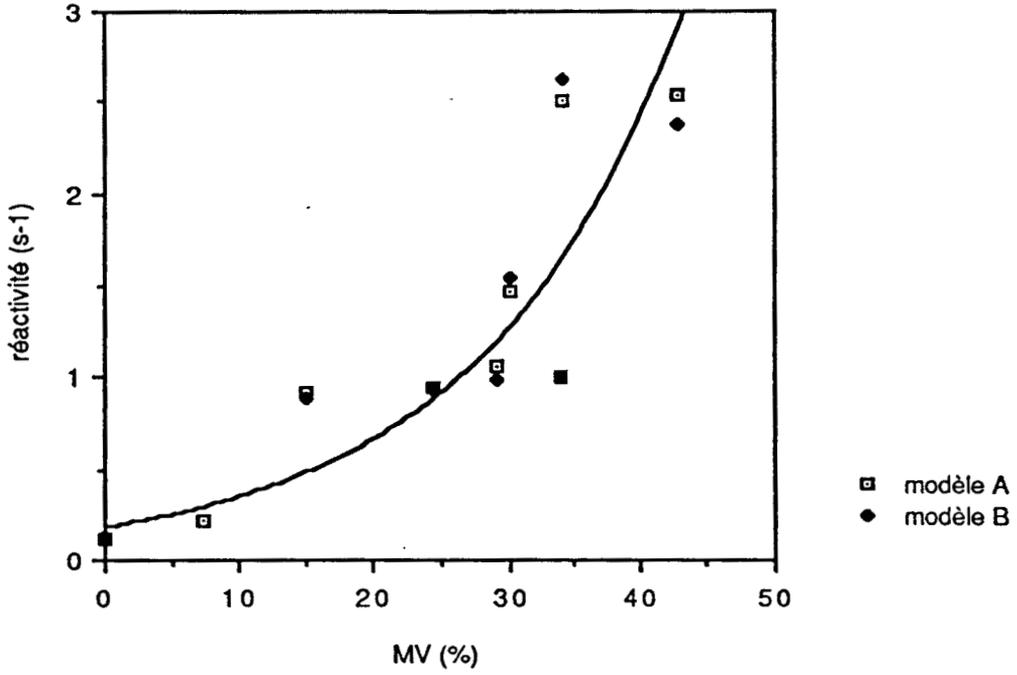


Figure V.7 : influence des matières volatiles

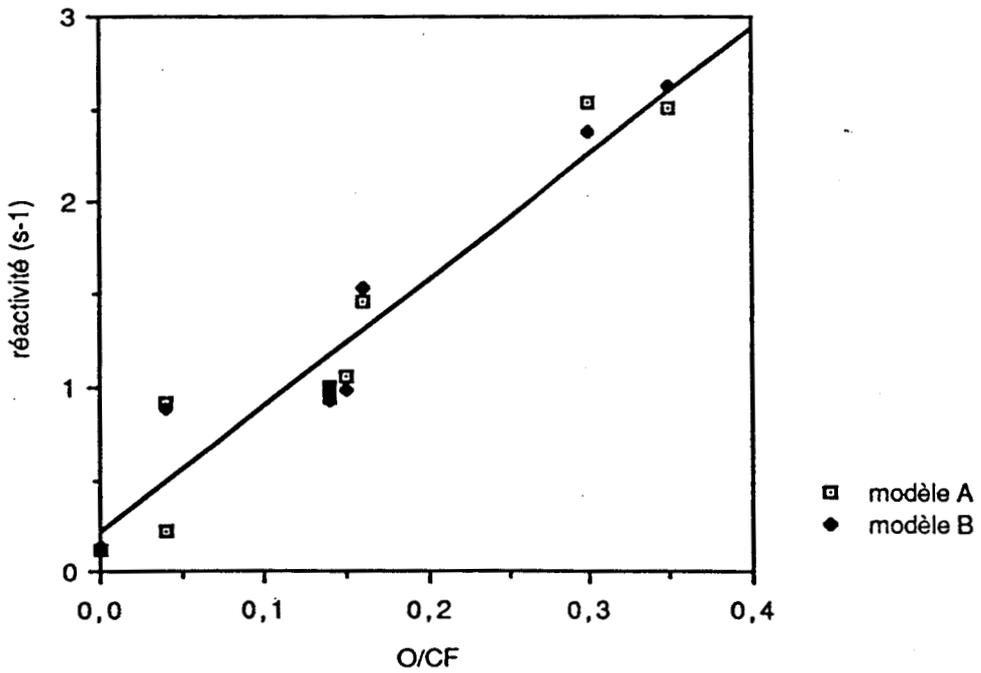


Figure V. 8 : influence du rapport Oxygène/Carbone fixe

La figure V.8 montre qu'il existe une bonne corrélation entre l'indice de réactivité et le rapport oxygène/carbone fixe. La réactivité croît avec ce rapport selon une droite d'équation :

$$IR = 6,92 * \frac{O}{CF} + 0,189 \quad (V.18)$$

Relativement à cette évolution, le 1/4 Gras du Gard présente une réactivité un peu forte.

Cette corrélation a été étudiée sur des charbons américains /95/ différents des charbons que nous avons utilisés, avec les mêmes conclusions. L'évolution suit une droite d'équation :

$$IR = 4,48 * \frac{O}{CF} \quad (V.19)$$

Toutefois, il nous paraît contestable d'imposer une valeur nulle de la réactivité pour une teneur en oxygène nulle (ou très faible). Nos résultats sur le graphite prouvent le contraire. Mais afin d'améliorer notre interprétation, il est nécessaire d'effectuer des essais complémentaires avec une gamme de charbons de faible taux O/CF.

Si nous comparons nos résultats avec la corrélation (V.19), nous nous apercevons qu'elle sous-estime la valeur des indices de réactivité sauf pour les plus faibles rapports O/CF. Or cette corrélation a été établie avec un grand nombre de charbons de faible taux O/CF ( $O/CF < 0,1$ ), et à partir d'essais réalisés en lit fixe. Les résultats ne sont donc pas transposables d'une technique expérimentale à une autre.

Nous observons également une bonne corrélation entre l'indice de réactivité et le pouvoir réflecteur de la vitrinite (PRV). (figure V.9). L'évolution traduit le fait que la réactivité décroît quand le PRV croît. Elle est bien représentée par une loi puissance :

$$IR = \frac{1,044}{PRV^{0,914}} \quad (V.20)$$

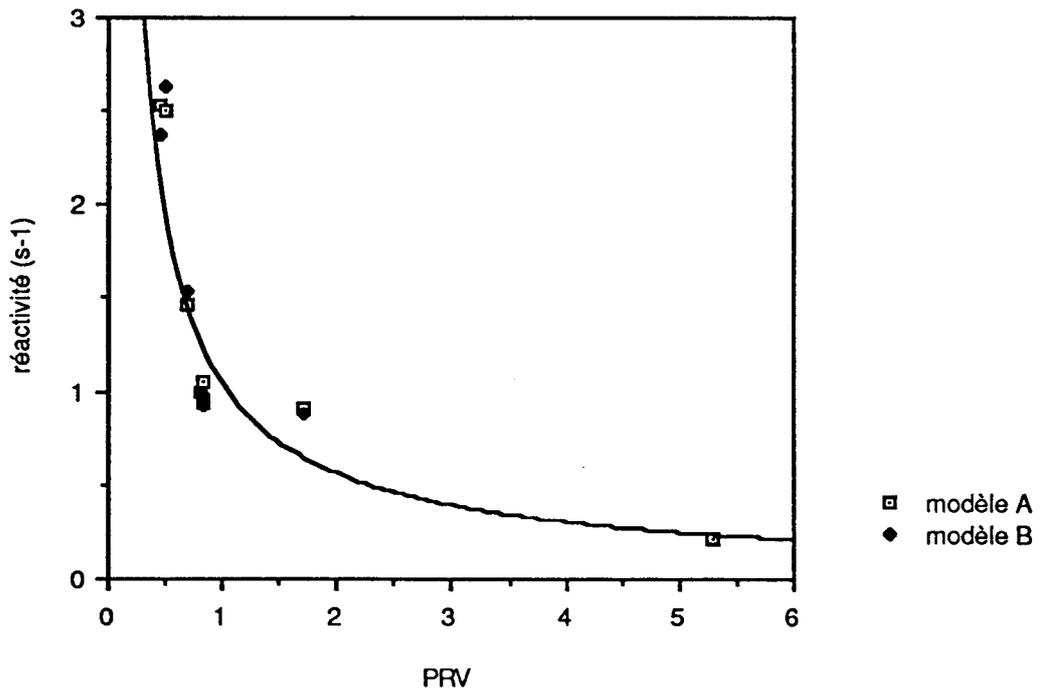


Figure V.9 : influence du PRV

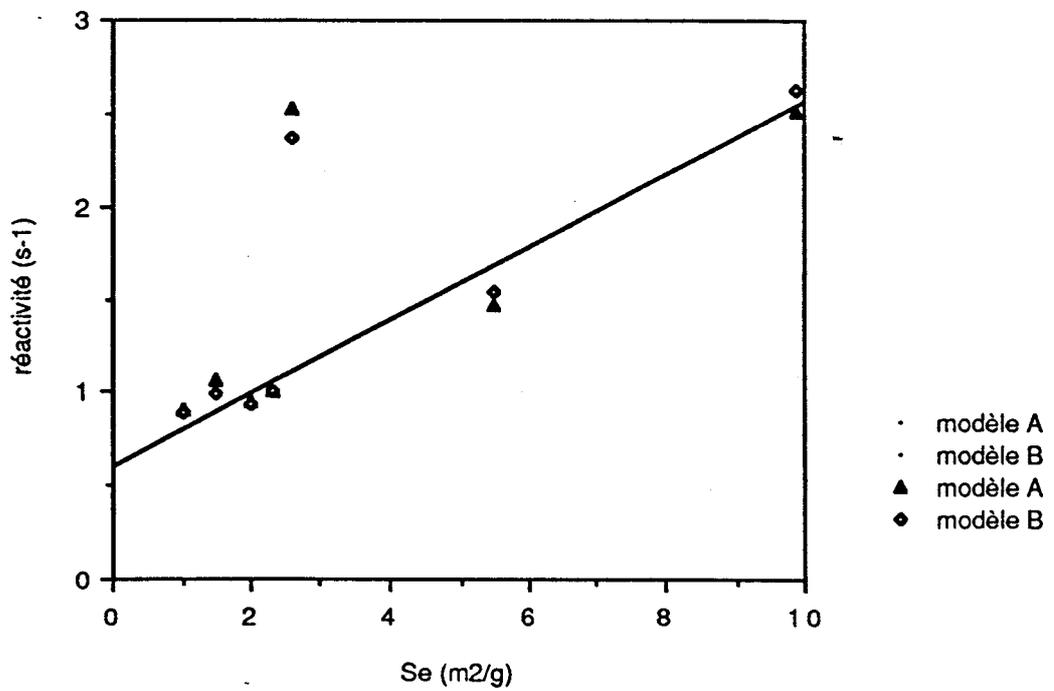


Figure V.10 : influence de la surface spécifique

La figure V.10 fait apparaître une très bonne corrélation entre l'indice de réactivité des charbons, à l'exception du Flambant de Provence, et leur surface spécifique initiale (Se). L'évolution suit l'équation d'une droite :

$$IR = 0,187*Se + 0,63 \quad (V.21)$$

Elle traduit que la réactivité croît avec la surface spécifique initiale des charbons.

Le Flambant de Provence se situe très en dehors de la corrélation. Or, il s'avère que la surface spécifique initiale, faible, augmente très rapidement dès le début de la réaction.

D'autre part nous avons comparé la classification obtenue suivant IR à des résultats issus d'essais en pilote industriel. Il est très intéressant de constater que cette classification est identique à celle obtenue par l'efficacité de combustion de ces essais (rapport interne CERCHAR à paraître en décembre 1991).

#### Conclusion :

L'indice de réactivité que nous avons défini, à partir des charbons dévolatilisés à haute température (mode I), semble être bien adapté à la représentation de la combustion des charbons dans le pilote industriel à lit fluidisé.

Il montre également une bonne corrélation avec le taux O/CF et le PRV des charbons. Mais, il est nécessaire de compléter l'étude avec d'autres charbons (notamment des charbons de faible taux O/CF) pour pouvoir établir une corrélation plus générale à partir des analyses standards des charbons.

**CHAPITRE VI : CONCLUSION-PERSPECTIVES**

## VI - CONCLUSION - PERSPECTIVES

Ce travail avait pour objectif la réalisation d'un outil expérimental destiné à la caractérisation de solides en lit fluidisé, et de son application à la combustion de charbons.

Nous avons orienté la conception de cet outil pour en faire un système d'étude souple, fiable et peu coûteux.

Il doit permettre de fournir à l'utilisateur (industriel, laboratoire...) les moyens d'évaluer la qualité des produits qu'il désire tester, et donc leur valeur.

Lors de notre étude sur la combustion des charbons, nous avons comparé le comportement de charbons bruts et de charbons dévolatilisés (char) selon deux modes différents. Nous avons pu observé que leurs comportements étaient très différents dans le domaine de températures de 550°C à 900°C.

Il est alors apparu que notre ensemble expérimental était très bien adapté à l'étude de la combustion de chars préparés à haute température. La confrontation des courbes expérimentales avec les courbes issues de modèles simples (modèle de conversion volumique uniforme et modèle de sphère rétrécissante) a montré un bon accord pour les deux modèles choisis.

Nous avons défini un indice de réactivité pour la combustion des charbons en lit fluidisé. Il s'agit de la constante de vitesse de combustion, des charbons dévolatilisés à 950°C, déterminée à 850°C.

Ce critère nous a permis de retrouver la même classification des charbons que celle obtenue par la valeur de l'efficacité de combustion d'essais en pilote industriel.

L'indice de réactivité se corrèle également bien avec le taux Oxygène/Carbone fixe et le pouvoir réflecteur de la vitrinite (PRV) des charbons.

Toutefois, pour établir une corrélation plus générale, qui permette de prévoir la classification à l'aide des analyses standards des charbons, il est nécessaire de compléter l'étude avec des charbons choisis dans le domaine des faibles taux O/CF

(<0,1), et de l'étendre à des particules de granulométrie plus élevée.

D'autre part, pour envisager l'étude directe sur les charbons bruts, il est nécessaire d'améliorer l'installation de manière à pouvoir analyser correctement l'étape de dévolatilisation.

**NOMENCLATURE**

NOMENCLATURE

A, Ar	: aire de section droite du réacteur ( $L^2$ )
Co	: concentration de fluide au sein du réacteur ( $mol.l^{-3}$ )
Coj	: concentration de l'espèce j au sein du lit fluidisé ( $mol.l^{-3}$ )
CBj	: concentration de l'espèce j en phase bulle ( $mol.l^{-3}$ )
CEj	: concentration de l'espèce j en phase émulsion ( $mol.l^{-3}$ )
Ce	: concentration au sein de la phase émulsion ( $mol.l^{-3}$ )
Cjc	: concentration de l'espèce j dans le nuage ( $mol.l^{-3}$ )
Cje	: concentration de l'espèce j dans la phase émulsion ( $mol.l^{-3}$ )
Cd	: coefficient de traînée (eq. II.8)
do	: diamètre initial de la particule (L)
d, $d_p$	: diamètre de la particule (L)
dm	: diamètre moyen des particules (L)
Dg	: diffusivité moléculaire du gaz ( $L^2.T^{-1}$ )
E	: énergie d'activation
Ea	: énergie d'activation apparente
fb	: fraction de volume occupé par les bulles
Fj	: flux molaire de l'espèce gazeuse j
g	: accélération de la pesanteur ( $L.T^{-2}$ )
h	: hauteur dans le lit fluidisé (L)
H	: hauteur totale du lit fluidisé (L)
i	: constante de l'équation III.4
j	: constante de l'équation III.5
k	: constante de vitesse de réaction, suivant la loi d'Arrhénius
ko	: facteur préexponentiel de la loi d'Arrhénius
$k_d, k_g$	: coefficient de transfert de gaz ( $L.T^{-1}$ )
$K_{BP}, K_{be}$	: coefficient d'échange entre la phase bulle et la phase émulsion
$K_{ce}$	: coefficient d'échange entre la phase nuage et la phase émulsion
$k_w$	: constante de vitesse de réaction (chap. II.3.3)

$k_s$	: constante de vitesse surfacique (chap. III)
$k_s$	: constante de vitesse du modèle sphère rétrécissante
$k_v$	: constante de vitesse du modèle volumique
$K_s$	: constante $\frac{k_s}{R_o} \cdot P_{O_2}^n$
$K_v$	: constante $k_v \cdot P_{O_2}^n$
$K_A, K_B$	: indice de réactivité suivant les modèles A et B (chap. V.4)
L	: hauteur de la couche de particules (L)
$L_f$	: hauteur du lit fluidisé (L)
m	: masse de l'échantillon (M)
$m_o$	: masse initiale de l'échantillon (M)
M	: masse molaire
n	: ordre de la réaction, au chapitre III.2
n	: ordre de la réaction en oxygène
P, $P_g$	: pression ( $M \cdot L^{-1} \cdot T^{-2}$ )
Q, q	: débit de gaz ( $L^3 \cdot T^{-1}$ )
r	: vitesse de réaction
$r_j$	: vitesse de réaction de l'espèce gazeuse j
$R_c$	: constante de vitesse de réaction sous contrôle mixte (éq. III.7)
R	: constante des gaz parfaits
R	: rayon de la particule (L)
$R_o$	: rayon initial de la particule (L)
$R_m$	: pouvoir réflecteur moyen de la vitrinite
Se	: surface spécifique ( $L^2 \cdot M^{-1}$ )
Sc	: section droite de la colonne ( $L^2$ )
T	: température
$T_{1/2}$	: température de "demi-vie" (chap. III.4.2)
t	: temps (T)
$t_v$	: temps total de dévolatilisation (T)
$t_B$	: temps total de combustion (T)
$t_r$	: temps caractéristique du système à retard pur (chap IV.1.4) (T)
$t_{1/2}$	: durée de "demi-vie" (chap. III.4.2)
$U_b$	: vitesse des bulles ( $L \cdot T^{-1}$ )
$U_g$	: vitesse de gaz ( $L \cdot T^{-1}$ )
$U_{mf}$	: vitesse minimale de fluidisation ( $L \cdot T^{-1}$ )
$U_o$	: vitesse de gaz à l'entrée du réacteur ( $L \cdot T^{-1}$ )
$U_s$	: vitesse de solides ( $L \cdot T^{-1}$ )

$U_t$	: vitesse terminale de chute de la particule ( $L.T^{-1}$ )
$V$	: quantité de matières volatiles produites (éq. III.1)
$V^\circ$	: quantité de matières volatiles produites à $t^\infty$ (éq. III.1)
$V_b$	: volume des bulles ( $L^3$ )
$X$	: conversion
$z$	: hauteur dans le lit fluidisé ( $L$ )

Lettres grecques :

$\varepsilon$	: degré de vide
$\varepsilon_{mf}$	: degré de vide au minimum de fluidisation
$\mu, \mu_g$	: viscosité des gaz ( $M.L^{-1}.T^{-1}$ )
$\rho$	: masse volumique du solide ( $M.L^{-3}$ )
$\rho_p$	: masse volumique de la particule ( $M.L^{-3}$ )
$\rho_g$	: masse volumique du gaz ( $M.L^{-3}$ )
$\Delta P$	: perte de charge du lit ( $M.L^{-1}.T^{-2}$ )
$\Psi$	: facteur de sphéricité de la particule
$\Delta H$	: enthalpie de réaction
$\Omega$	: rapport stoechiométrique de masses molaires
$\tau$	: temps caractéristique du système du 1er ordre (chap. IV.1.4) ( $T$ )

Nombres adimensionnels :

$Re$  : nombre de Reynolds

$$Re = \frac{\rho_g \cdot U \cdot d_p}{\mu_g}$$

$Re_{mf}$  : nombre de Reynolds au minimum de fluidisation

$$Re_{mf} = \frac{\rho_g \cdot U_{mf} \cdot d_p}{\mu_g}$$

Ga : nombre de Galilée

$$Ga = \frac{d^3 \cdot \rho_g \cdot (\rho - \rho_g) \cdot g}{\mu_g^2}$$

X : "cross flow factor" (Chap III.3)

$$X = \frac{K_{BPj} \cdot H}{U_b}$$

Sh : nombre de Sherwood

$$Sh = \frac{k_g \cdot d}{D_G}$$

Sc : nombre de Schmidt

$$Sc = \frac{\mu}{\rho \cdot D_G}$$

Abréviations :

mmCE : millimètre de colonne d'eau  
MV : indice de matières volatiles  
PRV : pouvoir réflecteur de la vitrinite  
PCS : pouvoir calorifique supérieur  
PCI : pouvoir calorifique inférieur  
PT : température de pic  
BT : température de fin de combustion (burnout)  
CF, FC : carbone fixe  
txC : taux de carbone  
IRA, IRB : indice de réactivité relatif selon les modèles  
A et B (chap. V.4)

**BIBLIOGRAPHIE**

BIBLIOGRAPHIE

- /1/ CHICHE P.  
"Propriétés du charbon, ressources et utilisations"  
Entropie, 113-114, pp 16-32 (1983)
- /2/ NOMINE M., MAISSA P.  
"Les charbons" Centre d'Etudes Supérieures de la Sidérurgie Française  
(CESSID), Séminaire : injection au haut fourneau (1988)
- /3/ LOISON R., FOCH P., BOYER A.  
"Le coke", ed. Dumont, Paris, chap. IA, (1970)
- /4/ ATIMTAY T.A.  
"Combustion of volatile matter in fluidized bed"  
Ind. Eng. Chem. Res., 26 , pp 452-456 (1987)
- /5/ KHAN M.R.  
"Significance of char active surface area for appraising the reactivity of  
low and high temperatures chars"  
Fuel, 66, pp 1626-1634 (1987)
- /6/ SMOOT L.D., SMITH P.J.  
"Coal combustion and gasification", ed. DanLuss, chap.2 (1985)
- /7/ TAHA B.  
"Comportement des particules dans les lits fluidisés gaz-solide avec une  
grille multi-jets", thèse de l'Université de Lille-Flandres-Artois,  
chap. II (1989)
- /8/ ERGUN S.  
"Fluid flow through packed columns"  
Chem. Eng. Progress, 48 , pp 89-94 (1952)
- /9/ KUNII D., LEVENSPIEL O.  
"Fluidization Engineering", John Wiley & Sons, New York, Inc. (1969)
- /10/ WEN C.Y., YU J.M.  
"A generalized method for predicting the minimum fluidization velocity",  
A.I.Ch.E.J., 12, pp 610-612 (1966)
- /11/ FLAMANT G., FATAH N.  
"Vitesse et porosité, à haute température, au minimum de fluidisation"  
Entropie, 146-147, pp 93-103 (1989)
- /12/ OLOFSSON J.  
"Mathematical modelling of FBC"  
IEA Coal Research - Report ICTIS/TR14, London (1980)

- /13/ LE BOLAY N.  
"Etude cinétique de la vapogazéification des cokes en lit fluidisé"  
Thèse de l' Institut National Polytechnique de Toulouse (1988)
- /14/ PARK D., LEVENSPIEL O., FITZGERALD T.J.  
"Plume model for large particle FBC"  
Fuel, 60, pp 295-306 (1981)
- /15/ SCHOUTEN J.C., VAN DEN BLEEK C.M.  
"The influence of O<sub>2</sub>-stoichiometry on desulfurization during fluidized bed combustion : a simple SURE modelling approach"  
submitted for presentation at 10th Int. Symp. on Chem. React. Eng., Basles (1988)
- /16/ BREMG.  
"Analysis of a mathematical model of coal fired FBC"  
TNO, report 87-170 (1987)
- /17/ LA NAUZE R.D.  
"Fundamentals of coal combustion in fluidized beds"  
Chem. Eng. res. Des., 63, pp 3-33 (1985)
- /18/ TURNBULL E., DAVIDSON J.F.  
"Fluidised combustion of char and volatiles from coal"  
A.I.Ch.E.J., 30, pp 881-889 (1984)
- /19/ CEELY F.J., DAMAN E.L.  
"Chemistry of Coal Utilization", ed. Wiley and Sons,  
chap.20 : "Combustion Progress Technology", pp 1313-1387 (1981)
- /20/ SMITH I.W.  
"The combustion rates of coal chars : a review"  
19th Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute,  
pp 1045-1065 (1982)
- /21/ PRINS W.  
"Fluidized bed combustion of a single carbon particle"  
Thesis, Enschede, The Netherlands, (1987)
- /22/ ESSENHIGH R.H.  
"Chemistry of Coal Utilization", ed. Wiley and Sons,  
chap. 19 : "Fundamentals of Coal Combustion", pp1153-1312 (1981)
- /23/ JÜNTGEN H.  
"Coal characterization in relation to coal combustion : part II, Structural aspects and combustion"  
Erdöl und Kohle, 40, pp 153-165 (1987)

- /24/ ANTHONY D.B., HOWARD J.B.  
"Coal devolatilization and hydrogasification"  
A.I.Ch.E.J., 22, pp 625-656 (1976)
- /25/ BADZIOCH S., HAWKSLEY P.G.W.  
"Kinetics of thermal decomposition of pulverized coal particles"  
Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 9 (1970)
- /26/ SKYLAR M.G., SHUSTILOV V.I., VIROZUB I.V.  
"Investigations of the kinetics of the thermal decomposition of coals"  
Int. Chem. Ing., 9, pp 595-602 (1969)
- /27/ MORGAN M.E.  
"Characterization of coals for use in pulverized coal combustion"  
Int. Conf. on Coal Science, Maastricht, pp 823-825 (1987)
- /28/ KOBAYASHI H., HOWARD J.B., SAROFIM A.F.  
"Coal devolatilization at high temperatures"  
16th Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute,  
Pittsburgh (1977)
- /29/ MERRICK D.  
"Mathematical models of the thermal decomposition of coal :  
1- The evolution of volatile matter"  
Fuel, 62, pp 1534-539 (1983)
- /30/ AGARWAL P.K., GENETTI W.E., LEE Y.Y.  
"Model for devolatilization of large particles in fluidized bed"  
Fuel, 63, pp 1157-1165 (1984)
- /31/ FU W., ZHANG Y., HAN H., DUAN Y.  
"A study on devolatilization of large coal particles"  
Combustion and Flame, 70, pp 253-266 (1987)
- /32/ PATTIPATI R.R.  
"Some aspects of fluidized bed coal combustion and their effects on  
FBC modelling"  
West Virginia University, Thesis (1982)
- /33/ ZHANG J.Q., BECKER H.A., CODE R.K.  
"Experimental study on devolatilization of large coal particles in a  
fluidized bed"  
9th Int. Conf. on FBC, Boston, pp 1203-1210 (1987)
- /34/ URKAN N.K. et al.  
"Devolatilization of some turkish lignites in a fluidized bed"  
Int. Conf. on Coal Science, Maastricht, pp 643-646 (1987)

- /35/ SALAM T.F., SHEN X.L., GIBBS B.M.  
"A technique for determining devolatilization rates of large coal particles in FBC"  
Fuel, 67, pp 414-419 (1988)
- /36/ STUBINGTON J.F., LINJEWILE T.M., SERGEANT G.D.  
"Devolatilization and fragmentation"  
Int. Conf. on Coal Science, Maastricht, pp 833-836 (1987)
- /37/ GUTERRIEZ M.C., CUKIERMAN A.L., LEMCOFF N.O.  
"Kinetics study of a reaction of a subbituminous coal char with oxygen"  
Reactivity of Solids, 4, pp 227-236 (1987)
- /38/ PRADO G., FROELICH D., LAHAYE J.  
"Heterogeneous combustion of residual coke particle", pp 219-236  
"Fundamentals of physical chemistry of pyrolysed coal combustion",  
ed. by Lahaye-Prado, NATO ASI Series, Martinus Nijhoss Publishers (1987)
- /39/ MORGAN M.E., ROBERTS P.A.  
"Previous and current coal combustion characterization studies at the IFRF"  
Research Digest, IFRF (Aug. 1987)
- /40/ FIELD M.A.  
"Measurements of the effects of rank on combustion rates of pulverized coal"  
Combustion and Flame, 14, pp 237-248 (1970)
- /41/ YOUNG B.C., SMITH I.W.  
"The kinetics of combustion of petroleum coke particles at 1000 to 1800 K : the reaction order"  
18th Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute,  
pp 1249-1255 (1981)
- /42/ YOUNG B.C., SMITH I.W.  
"Pulverized coal char combustion : the effect of coal rank and pyrolysis conditions"  
Int. Symp. on Coal Combustion, China, preprints Session I, pp 39-47 (1987)
- /43/ YOUNG B.C., SMITH I.W.  
"Carbon combustion : the order of reaction in oxygen"  
Int. Conf. on Coal Science, Maastricht, pp 793-796 (1987)
- /44/ THIELE E.W.  
Ind. Eng. Chem., 31 (7), (1939)
- /45/ AVEDESIAN M.M., DAVIDSON J.F.  
Trans. I. Chem. En., pp 121-131 (1973)

- /46/ CAMPBELL E.K., DAVIDSON J.F.  
Inst. Fuel Symp. Ser. I : Fluidised Combustion, Vol. 1, A2.1-A2.9 (1975)
- /47/ DONSI G., MASSIMILLA L., MICCIO M., RUSSO G., STECCONI P.  
"Calculation of carbon load and axial profiles of oxygen concentration in the bed of a FBC"  
Combustion Science and Technique, 21, pp 25-33 (1979)
- /48/ CHAKRABORTY R.K., HOWARD J.R.  
"Burning rates and temperatures of carbon particles in a shallow FBC"  
Journal of Inst. of Fuel, 51, pp 220-224 (1978)
- /49/ CHAKRABORTY R.K., HOWARD J.R.  
"Combustion of single carbon particles in a fluidized bed of high density alumina"  
Journal of Inst. of Fuel, 54, pp 55-58 (1981)
- /50/ CHAKRABORTY R.K., HOWARD J.R.  
"Carbon combustion rates and temperatures in a shallow fluidized bed"  
Chem. Eng. Comm., 4, pp 705-719 (1980)
- /51/ CHAKRABORTY R.K., HOWARD J.R.  
"Combustion of char in shallow FBC : influence of some design and operating parameters"  
Journal of Inst. of Fuel, 54, pp 48-54 (1981)
- /52/ LEMCOFF N.O.  
"Influence of fuel reactivity on the fluidized combustion of chars"  
9th Int. Conf. on FBC, Boston, pp 307-311 (1987)
- /53/ ROSS I.B., DAVIDSON J.F.  
"The combustion of carbon particles in a fluidized bed"  
Trans. I. Chem. En., 59, pp 108+114 (1981)
- /54/ DURAO D.F., FERRAO P., GULYURTLU I., HEITOR M.V.  
"Combustion kinetics in a shallow fluidized bed"  
Int. Spec. Meeting on Solid Fuel Utilization, 6-3, Lisbon (1987)
- /55/ DINRATHS J.P.  
"FBC efficiency for high ash content coal"  
Réunion du Comité Technique de AFBC, AIE, Liège (1986), (unpublished)
- /56/ GIBBS B.M., HEDLEY A.B.  
"A pilot plant study for large coal combustion in a fluidized bed"  
17th Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute,  
pp 211-220 (1978)
- /57/ EKINCI E., YARDIM F., ATAKULL H.  
"Temperature profiles in a lignite-flotsam rich fluidized bed"  
Fuel, 67, pp 191-197 (1988)

- /58/ LAU I.T.  
"Development of reactivity parameters for characterization of coal in FBC"  
A.I.Ch.E. Symp. Series, 83, pp 29-41 (1986)
- /59/ CHIRONE R., CAMMARETA A., D'AMORE M., MASSIMILLA L;  
"Fragmentation of coal particles during the combustion in fluidized bed"  
Proceedings of Int. Spec. Meeting on solid Fuel Utilization, Lisbon (1987)
- /60/ CHIRONE R., SALATINO P., MASSIMILLA L.  
"Fragmentation and attrition in fluidized bed combustion of a coal"  
6th Int. Conf. on FBC, pp 1023-1029 (1982)
- /61/ PECAHNA R.P., GIBBS B.M.  
"The importance of coal fragmentation and swelling on coal burning rates in FBC"  
Prep. of 3rd Int. Conf. "Fluidised Combustion : Is it achieving its promise?"  
London (1984)
- /62/ BEER J.M.  
"Combustion of coal : a new look at an old problem"  
Journal of Inst. of En., pp 143-151 (sept. 1987)
- /63/ KERSTEIN A.R., EDWARDS B.F.  
"Percolation model for simulation of char oxidation and fragmentation time-histories"  
Int. Conf. on Coal Science, Maastricht, pp 785-788 (1987)
- /64/ KERSTEIN A.R., NIKSA S.  
"Fragmentation during carbon conversion : prediction and measurements"  
20th Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute,  
pp 941-949 (1984)
- /65/ CHANDRAN R.R. et al.  
"A new method of AFBC fuels characterization"  
9th Int. Conf. on FBC, Boston, pp 292-299 (1987)
- /66/ SRINIVASASHAR S. et al.  
"Percolation model for coal char particle combustion and fragmentation"  
Combustion Science and Technique, 57, pp 55-70 (1988)
- /67/ CUMMING J.W., LAUGHLIN J.  
"The thermogravimetric behaviour of coal"  
Thermochemica Acta, 57, pp 253-272 (1982)
- /68/ MORGAN P.A., ROBERTSON S.D., LINSWORTH J.F.  
"Combustion studies by TGA : 2 - Char oxidation"  
Fuel, 66, pp 210-215 (1986)

- /69/ PREGERMAIN S.  
"Rank and maceral effects on coal combustion characteristics"  
présenté au : Colloque International du CNRS, Metz (nov. 1987)
- /70/ TARTARELLI R. et al.  
"DTG combustion behaviour of char coals"  
Fuel, 66, pp 1737-1738 (1987)
- /71/ BENGTTSSON M.  
"Combustion behaviour for a range of coals of various origins and  
petrographic compositions"  
Int. Conf. on Coal Science, Maastricht (1987)
- /72/ SMITH S.E., NEAVEL R.C., HIPPO E.J., MILLER R.N.  
"DTGA combustion of coals in the EXXON coal library"  
Fuel, 60, pp 458-463 (1981)
- /73/ CUMMING J.W.  
"Reactivity of coal via a weighted mean activation energy"  
Fuel, 63, pp 1436-1440 (1984)
- /74/ JONES R.B., MORLEY E., Mc COURT C.B.  
"Maceral effects on the morphology and combustion of coal char"  
Int. Conf. on Coal Science, pp 669-672 (1985)
- /75/ JONES R.B.  
"Maceral and rank influence on the morphology of coal char"  
Fuel, 64, pp 1460-1467 (1985)
- /76/ WAGONER C.L., WINEGARTNER E.C.  
"Further development of the burning profiles"  
Journal of Eng. for Power, pp 119-123 (april 1983)
- /77/ MORGAN P.A., ROBERTSON S.D., LINSWORTH J.F.  
"Combustion studies by TGA : 1 - Coal oxidation"  
Fuel, 65, pp 1546-1551 (1986)
- /78/ VAN VEEN J.A.R.  
"On the difference between high- and low-inertinite coals"  
Fuel Proc. Tech., 16, pp 3-17 (1987)
- /79/ MALECHAUX L.  
"La formation des charbons", rapport interne CERCHAR (1990)
- /80/ VLEESKENS J.M.  
"Combustion efficiency and petrographic properties"  
Int. Conf. on Coal Science, Pittsburgh, pp 599-602 (1983)

- /81/ BARON R.E., HODGES J.L., SAROFIM A.F.  
"Mathematical model for predicting efficiency of fluidized bed steam generators"  
A.I.Ch.E.J., 74, pp 120-125 (1978)
- /82/ DONSI G., EL-SAWI M., FORMISANI B., SESTI-OSSEO L.  
"On the simulation of fluidized bed coal combustors"  
Combustion and Flame, 64, pp 33-41 (1986)
- /83/ LAPPLE W.C., VILLIAMAS V.K.  
"Correlation of FBC data"  
Fuel Proc. Tech. Des., 7, pp 239-260 (1983)
- /84/ RAJAN R.R., WEN C.Y.  
"A comprehensive model for fluidised coal combustion"  
A.I.Ch.E.J., 26, pp 642-655 (1980)
- /85/ SELCUK N., AYILDIZ Y.  
"Testing a model for fluidised bed coal combustors - effect on the Sherwood number"  
Int. Spec. Meeting on Solid Fuel Utilization, 4-1, Lisbon (1984)
- /86/ WELLS J.W., KIRSHNAN R.P., BALL C.E.  
"A mathematical model for simulation of AFBC systems"  
6th Int. Conf. on FBC, 3, pp 773-783 (1980)
- /87/ CHANDRAN R.R., DUQUM J.M., PETRILL E.M.  
"A performance code for AFBC scale-up : part I, in-bed combustion"  
9th Int. Conf. on FBC, Boston, pp 300-306 (1987)
- /88/ CUMMING J.W., LIVINGSTON W.R., HESSELMANN G.J.  
"Coal reactivity assesment for boiler design"  
6th Int. Conf. & Exhibition on coal tech. and economics,  
London, Coaltech'87, pp 11-29 (1987)
- /89/ RÖCKEN P.  
Rapport de stage de Génie Chimique au CERCHAR-Mazingarbe,  
programme ERASMUS (1989)
- /90/ GELDART D.  
"Types of gas fluidization"  
Powder Technology, 7, pp 285-292 (1973)
- /91/ VILLERMAUX J.  
"Génie de la réaction chimique - Conception et fonctionnement  
des réacteurs"  
Chap. 8.2, Technique et Documentation (Lavoisier), (1982)

- /92/ SZEKELY J., EVANS J.W., SOHN H.Y.  
"Gas-Solid reactions", Chap. 7,  
Academic Press, New York, San Fransisco, London (1976)
- /93/ THRING M.W., ESSENHIGH R.H.  
"Chemistry of coal utilisation", Chap. 17,  
Ed. Lowry, Wiley and Sons (1963)
- /95/ JUNG K.  
"Internal burning of petroleum coke particles in a fluidized bed"  
Fuel, 66, pp 774-778 (1987)
- /96/ DIVILIO R.J.  
"Correlation of EPRI fuels characterization char reactivity measurements  
with ASTM fuel properties"  
6th Pittsburgh Coal Conference, 1, pp 21-30 (1989)

