

50376
1992
228

62'

50376
1992
228

N°:d'ordre: 954

THESE

Présentée à

**L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET
TECHNOLOGIES DE LILLE**

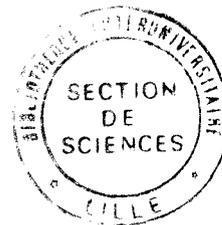
Pour obtenir le titre de

DOCTEUR EN SPECTROCHIMIE

Par



FKYERAT Mohammed



Etude de la fragmentation et de l'évolution texturale de grains de divers charbons dans des conditions voisines de celles régnant en lit fluidisé sous 1 bar et 10 bars. Essai de modélisation

1992
soutenu le 12 octobre devant la commission d'examen:

Membres du jury:

Mr SOCHET L.R	Président
Mr DELFOSSE L.	Directeur de travail
Mr LAHAYE J.	Rapporteur
Mr CORBEL S.	Rapporteur
Mr.GILOT P.	Examineur
Mme BRUNELLO S.	Membre invité

A mes parents ,

A mes frères et soeurs,

Et à mes amis(es).

Ce n'est pas le fait d'ignorer des choses qui nous cause des problèmes, mais plutôt le fait de mal percevoir la réalité des choses que nous connaissons.

Aretemus WARD.

Ce travail a été rendu possible grâce aux soutiens conjoints du Conseil Régional de la Région Nord-Pas de Calais et du Centre d'Etudes et Recherches de Charbonnages de France, et du C.N.R.S. Il a été réalisé dans le cadre du Groupement Scientifique "Combustion des charbons" mis en place par le C.N.R.S.

Remerciements

A l'issue de ce travail, il m'est très agréable de remercier tous ceux qui m'ont aidé à sa réalisation.

Ma reconnaissance s'adresse particulièrement à Monsieur Louis René SOCHET, Professeur à l'Université de LILLE pour l'accueil qu'il m'a réservé dans son laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion. Il me fait l'honneur de présider le jury. Qu'il en soit sincèrement remercié.

Je témoigne ma profonde gratitude à Monsieur Lucien DELFOSSE, Professeur à l'Université de Haute Alsace, d'avoir constamment suivi l'évolution de mes travaux durant lesquels j'ai pu bénéficier de ces conseils précieux.

Je désire témoigner ma profonde gratitude à Monsieur Jacques LAHAYE, Professeur à l'Université de Haute Alsace, pour les nombreuses discussions qui m'ont été d'un apport précieux. Il a accepté fort aimablement d'être le rapporteur de cette thèse. Je lui en suis très reconnaissant.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à Monsieur Serge CORBEL, Chargé de Recherches à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de NANCY, pour avoir voulu accepter de juger ce travail.

Je tiens à témoigner ma vive reconnaissance à Monsieur Patrick GILOT. J'ai pu bénéficier au cours de notre collaboration de ses précieux conseils. Qu'il en soit sincèrement remercié.

J'exprime ma respectueuse reconnaissance envers Madame Somchuer BRUNELLO, Docteur Ingénieur au CERCHAR. J'ai pu bénéficier au cours de notre collaboration de ses précieux conseils. Qu'elle en soit sincèrement remerciée.

Avec un grand plaisir j'adresse mes remerciements les plus sincères aux membres du "Groupement Scientifique Charbon" du CNRS. Au cours de ces années j'ai pu bénéficier de leurs connaissances et de leurs encouragements.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Mademoiselle Christiane BAILLET, Ingénieur de recherches, Monsieur El Hassan JABKHIRO, Docteur en spectrochimie, et Enayat HOSSEINI Docteur en géologie pour leur aide et leurs précieux conseils.

Mes remerciements vont également à Monsieur le Professeur Giles PRADO, qui m'a accueilli dans son laboratoire, et m'a permis d'avoir accès au matériel informatique du laboratoire d'Energétique et Combustion-Gestion des Risques et Environnement de l'Ecole supérieure de chimie de Mulhouse.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance envers tous les Personnels techniciens du laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion de LILLE, pour la qualité et l'efficacité de leurs travaux, B.BAILLEUL, V.BERTHE, C.CALONNE, M.LEMENU, P.BARTIER, J.J.LEDEE, B.LHOYEZ, G.MAILLE, M.NAVREZ, H.TRULLARD, sans oublier Madame SAINLEGER pour le tirage de la thèse.

Mes remerciements vont également à Monsieur P.WITWIKI, Technicien au CERCHAR pour les travaux effectués en Thermobalance sous pression.

J'ai toujours pû compter sur l'amitié sincère de la famille LELONG, et sur l'aide efficace d'Annie depuis le premier jour de notre rencontre. Qu'elle trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

Au cours de ces années j'ai été sensible à la sympathie que m'ont témoigné mes nombreux amis(es) et collègues pour leur participation directe ou indirecte à l'élaboration de ce mémoire.

Je remercie enfin mes parents, mes frères et soeurs qui malgré la distance qui nous sépare m'ont toujours soutenu tout au long de mes études.

Résumé de la thèse

Ce travail concerne le problème de la fragmentation primaire de charbons aux premiers instants suivant leur introduction en lit fluidisé. Il s'agit principalement de deux charbons européens (le flambant de Provence ou Gardanne et l'anhracite de La Mure) et de deux charbons gondwaniens (Reitspruit et Ulan).

Ces charbons ont été soumis à différents temps de réaction à 850°C en atmosphère d'azote ou légèrement enrichie en oxygène (5%), soit à la pression atmosphérique, soit sous 10 bars en thermobalance haute pression. L'étude macérale met en évidence l'établissement d'un système de fissures. Leur nombre est proportionnel à la teneur en vitrinite de l'échantillon.

La fragmentation et l'évolution des textures pour diverses coupes granulométriques ont ensuite été appréciées en fonction du temps. Les résultats montrent une tendance plus grande des charbons européens à fragmenter. L'oxygène joue en général un rôle promoteur qui semble freiné par le dégagement des matières volatiles. Deux mécanismes de rupture sont avancés. L'un serait dû au champ de pressions qui s'établit suite au dégagement des matières volatiles, le second pourrait être lié à des contraintes d'origine thermique. La pression extérieure semble n'avoir aucune influence sur le premier mécanisme (gardanne) alors qu'elle joue un rôle nettement promoteur sur le second (La Mure). On observe en outre sous pression un effondrement de la porosité et des aires spécifiques des semi cokes formés.

Enfin, un modèle simulant en symétrie sphérique et en régime quasistationnaire, l'établissement du champ de pressions au sein de particules poreuses non élastiques est présenté. Il rend compte pendant la dévolatilisation des transferts de chaleur et de matière le long du rayon particulaire. Il est discuté en fonction de divers paramètres caractérisant le charbon (taille des pores, rayon des particules, paramètres cinétiques etc...)

Mots clefs :

Charbons
Fragmentation
Pression
Modélisation
Dévolatilisation
Transferts thermiques
Transferts de masse
Texture

Study of the fragmentation and textural evolution of grains of various coals under pararmetric conditions close to that of a fluidized bed, under 1 and 10 bar. Attempt of modelisation

This work addresses the problem of primary fragmentation of coals, following their introduction in fluidized bed. These are mainly two european coals (Gardanne and an anthracite La Mure) and two gondwanian coals (Reitspruit and Ulan).

These coals have been submitted to various reaction times at 850°C in nitrogen atmosphere or in nitrogen atmosphere slightly enriched in oxygen (5%), either under atmospheric pressure either under a pressure of 10 bars in a special high pressure thermobalance. The maceral study reveals the set up of a fissures network. Their number is proportional to the vitrinite content of the coal.

The fragmentation and the textural evolution for various cuts in the sizes of samples have been then evaluated as a function of time the results show that european coals have a greater propensity to fragmentation than gondwanians ones. The presence of oxygen has, in general a promoting role which seems to be reduced by the escaping volatile matter. Two breaking mechanisms are proposed. The first one would be due to the pressure field which establishes following the volatile matter accumulation. The second one could be due to thermal constraints. The external pressure seems to have no influence on the first mechanism (Gardanne) while it exhibits a net promoting influence on the second one (La Mure). In addition to that, working under pressure leads to the collapse of porosity and specific areas of the obtained chars.

Finally, a model simulating in spherical symmetry and under quasistationary conditions, the set up of the pressure field in non plastic porous coal particules is presented. It takes in to account during devolatilisation, heat and mass transfers along the particle radius. It is discussed according various parameters characterizing the coal (pore size, particle radius, kinetic parameters etc...)

- II.1.Echauffement de la particule**
- II.2.Transport des matières volatiles**
 - II.2.1.Ecoulement de POISEUILLE
 - II.2.2.Diffusion des volatils
- II.3.Emission de volatils par la particule**

III.PROCEDURE DE RESOLUTION

IV.RESULTATS

- IV.1.Echauffement de la particule**
- IV.2.Vitesse de création des matières volatiles**
- IV.3.Etude du développement de la porosité volumique**
- IV.4.Calcul du champ de pressions internes**
 - IV.4.1.Détermination de l'ordre de grandeur
 - IV.4.2.Influence de σ
 - IV.4.3.Influence de la pression extérieure
- IV.5.Etude du phénomène de dévolatilisation**
 - IV.5.1.Dévolatilisation sans phénomène de transport de matières volatiles
 - IV.5.2.Dévolatilisation avec transport des volatils
 - a).Résultats expérimentaux
 - b).Résultats obtenus à partir du modèle
 - c).Influence de σ
- IV.6.Etude de l'influence du diamètre des pores**
 - IV.6.1.Champ de pressions internes
 - IV.6.2.Phénomène de dévolatilisation

V.ETUDE CRITIQUE DU MODELE

CONCLUSION GENERALE:

Annexe I: Figures et photographies

Annexe II: Calcul du coefficient de transfert par convection(hc)

Annexe III: Diffusion des volatils dans les pores

Annexe IV: Méthode numérique de résolution

Annexe V: Programme informatique de calcul du modèle

- I.3.1.3. Corrélation entre l'aire B.E.T et le taux de fissuration
- I.3.2. Le gonflement
- I.3.3. La fragmentation
- I.3.4. Conclusion
- I.3.5. Etude des distributions en nombre par compage direct
 - I.3.5.1. Flambant de Provence
 - I.3.5.2. La Mure
 - I.3.5.3. Rietspruit
 - I.3.5.4. Ulan
 - I.3.5.5. Discussion et conclusion

II. SUIVI DE L'EVOLUTION DES POPULATIONS DE PARTICULES, DE LEUR TEXTURE EN FONCTION DU TEMPS, A PARTIR D'UNE TRANCHE GRANULOMETRIQUE PLUS IMPORTANTE $1 < D_0 < 2,5$ mm. INFLUENCE DE LA PRESSION EXTERNE.

II.1. introduction

- II.1.1. Essais sous 1 bar
 - II.1.1.1. Etude des distributions
 - II.1.1.2. Effet du départ des matières volatiles sur l'action de l'oxygène
 - II.1.1.3. Evolution de la texture
 - II.1.1.3.1. Aires spécifiques
 - II.1.1.3.2. Porosité
 - a). Flambant de Provence (FP)
 - b). La Mure (LAM)
- II.1.2. Essais sous 10 bars
 - II.1.2.1. Etude des distributions
 - a). FP
 - b). LAM
 - c). Comparaison avec celles obtenues sous 1 bar
 - d). Dispersités
 - II.1.2.2. Evolution de la texture
 - II.1.2.2.1. Aires spécifiques
 - II.1.2.2.2. Porosité
 - II.1.2.2.3. Discussion
 - II.1.2.2.4. Conclusion

CHAPITRE III

Introduction

I. HYPOTHESES DU MODELE

II. EQUATIONS

- III.2.3.1. Etude de la fragmentation en masse
- III.2.3.2. Etude de la fragmentation par comptage et photographie (Distributions en nombre)
 - A) Technique de comptage avec "analyseur Zeiss"
 - a). Traitement de l'échantillon. Epreuves photographiques
 - b). Principe du fonctionnement de l'appareil
 - c). Choix du régime d'utilisation
 - d). Courbes de répartition
 - e). Limite inférieure en diamètre
 - f). Etude de l'influence de la méthode de piégeage sur le résultat de la fragmentation
- III.2.3.3. Paramètres d'analyse statistique

CHAPITRE II

I. SUIVI DE L'EVOLUTION DES POPULATIONS DE PARTICULES, DE LEUR TEXTURE ET DE LEUR COMPOSITION MACERALE, SOUS 1 BAR. TRANCHE GRANULOMETRIQUE $0,5 < D_0 < 1$ mm

- I.1. Observations et illustrations de la fragmentation de divers charbons par microscopie électronique à balayage.
 - I.1.1. Flambant de Provence
 - I.1.2. La Mure
 - I.1.3. Reitspruit
 - I.1.4. Ulan
 - I.1.5. Conclusion
- I.2. Etude pétrographique des charbons durant les premières étapes de la combustion
 - I.2.1. Analyse macérale à l'état initial et durant les premiers stades de la réaction
 - I.2.1.1. Etude qualitative des charbons
 - I.2.1.2. Modification morphologique des macéraux lors des premiers instants de la réaction
 - I.2.2. Etude de la fissuration des charbons
 - I.2.2.1. Relation entre la fissuration et la composition macérale
 - I.2.3. Relation entre le pouvoir réflecteur et la composition macérale
- I.3. Evolution de la fragmentation et des propriétés texturales des charbons
 - I.3.1. Evolution de la texture
 - I.3.1.1. Surface spécifique
 - I.3.1.2. Répartition poreuse

Sommaire de la thèse

Introduction

CHAPITRE I

I.GENERALITES

- I.1.Genèse du charbon
- I.2.Economie du charbon

II.ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

- II.1.Etude pétrographique des charbons et cokes
 - II.1.1.Nomenclature
 - II.1.2.Les constituants des houilles
 - II.1.3.Reconnaissance des macéraux
 - II.1.4.Les minéraux dans les charbons
- II.2.Etude de la fragmentation

III.METHODES ET TECHNIQUES DE MESURES

- III.1.Etude pétrographique des charbons et cokes
 - III.1.1.Préparation des échantillons et analyses pétrographiques
 - a).Enrobage et polissage
 - b).Appareillage
 - c).Mode de comptage
 - d).Représentation des résultats
 - III.1.2.Détermination du pouvoir reflecteur
 - a).Principe
 - b).Description du matériel
 - c).Mode opératoire
 - d).Présentation des résultats
- III.2.Etude de la texture et de la fragmentation
 - III.2.1.Conditions expérimentales et appareillage
 - III.2.1.1.Dispositif expérimental sous 1 atmosphère
 - III.2.1.2.Thermobalance CERCHAR
 - III.2.1.3.Divers charbons étudiés
 - III.2.2.Etude de la texture par adsorption physique de gaz
 - III.2.2.1.Surface spécifique(aire B.E.T)
 - III.2.2.2.Porosité
 - III.2.2.3.Description de l'appareillage (B.E.T)
 - III.2.3.Définitions de la fragmentation et du gonflement

Liste des symboles utilisés

a	Diffusivité (m^2/s)
a_p	Rayon de la surface découpée sur une sphère par un pore cône (m)
C_p	Chaleur massique du charbon ($J/Kg/K$)
d	Diamètre du grain de charbon (m)
d_r	Diamètre du réacteur cylindrique (m)
D_k	Diffusivité de KNUDSEN des matières volatiles (m^2/s)
D_e	Diffusivité équivalente (m^2/s)
D_{N_2}	Débit massique de l'azote dans le réacteur (kg/s)
E	Energie d'activation (J/mol)
E_0	Energie d'activation modale (J/mol)
F_{dil}	Flux d'azote intercepté par le grain (kg/s)
G_m	Densité de flux de POISEUILLE ($kg/(m^2.s)$)
G_v	Densité de flux diffusif ($kg/(m^2.s)$)
h	Coefficient d'échange convectif ($w/m^2/K$)
k_0	Facteur préexponentiel (s^{-1})
M	Masse molaire moyenne des volatils (Kg/mol)
N	Nombre de noeuds choisis pour la discrétisation
N_c	Nombre de canaux cône
P	Pression (Pa)
P_e	Pression extérieure (Pa)
r	Coordonnée d'espace (m)
R	Rayon du grain de charbon (m)

R_g	Constante des gaz parfaits (J/mol/K)
t	Temps (s)
T_g	Température du gaz (K)
T_w	Température des parois du réacteur (K)
V	Taux de dévolatilisation
V^*	Taux de dévolatilisation maximum
y	Fraction massique des matières volatiles
ϵ	Emissivité du charbon
λ	Conductivité thermique du charbon (w/(m.K))
η	Viscosité du gaz (Pa.s)
ρ_c	Masse volumique du charbon (kg /m ³)
ρ_m	Masse volumique du mélange gazeux (kg / m ³)
Γ	Vitesse de création des matières volatiles (kg /s / kg initial de charbon)
σ	Ecart type (J/mol)
σ_s	Constante de STEFAN (S I)
τ	Tortuosité

Abréviations

FP	: Flambant de Provence
LAM	: La Mure
UL	: ULAN
RI	: REITSPRUIT

INTRODUCTION

L'usage du charbon dans les domaines industriels dépend de ses propriétés physicochimiques, de sa composition pétrographique et de son rang.

Mais nous savons que le nom de charbon recouvre en fait des combustibles variés que les spécialistes ont pu classer en de nombreuses catégories se basant sur des critères aussi différents que la teneur en matières volatiles ou la composition pétrographique par exemple. Afin de déterminer l'influence des divers paramètres et plus précisément encore le rôle spécifique des différents constituants, nous avons engagé une étude comparative de quelques charbons d'origine différente ayant des compositions macérales variées et divers degrés de houillification.

A l'heure actuelle, c'est la combustion qui présente de loin l'utilisation la plus importante du charbon : combustion sous forme pluvrisée dans les grosses chaudières de centrales électriques, ou dans les fours à ciment, combustion sur grille dans certaines chaudières de faible ou moyenne puissance, comme par exemple dans les chaufferies. Une troisième technique de combustion, très étudiée dans de nombreux pays, semble actuellement promise à un bel avenir, c'est la combustion en lits fluidisés. Ceux-ci peuvent être des lits denses ou des lits circulants. Dans les deux cas, il est nécessaire de connaître au mieux l'évolution de la distribution des tailles de particules au cours du processus. Cette distribution de taille conditionne d'une part, les caractéristiques physico-chimiques de la combustion, mais, d'autre part, des phénomènes physiques tel que l'envol des particules trop légères en particulier dans la technique du lit dense. A partir du chargement du lit, deux types de fragmentation interviennent au cours du temps. Une fragmentation immédiate qui suit les premières secondes d'introduction dans le lit. Elle est appelée, fragmentation primaire. Une fragmentation plus tardive et de nature différente, liée au phénomène de combustion et appelée fragmentation secondaire.

L'ampleur du sujet nous conduisit à nous limiter à une étude de la fragmentation primaire, de la texture des particules de charbon et leur évolution macérale.

Nous étudierons les distributions de tailles en masse et en nombre et nous essayerons d'en faire une analyse statistique. En ce qui concerne l'étude de la texture, nous avons été amené à mesurer les surfaces spécifiques à l'aide de la méthode B.E.T, les volumes poreux et leurs distributions en fonction du rayon des pores.

Enfin, l'évolution macérale qui a été étudiée dans l'analyse pétrographique au laboratoire de Géologie à LILLE en collaboration avec Monsieur HOSSEINI.

Le travail que j'ai été amené à effectuer au Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion a bénéficié du soutien du Centre d'Etudes et Recherches de Charbonnages de France à Mazingarbe (CERCHAR) et du groupement Scientifique "G.S. Charbon".

Le but de ce travail était de concevoir un modèle de la fragmentation du charbon qui puisse être inclus dans les logiciels de simulation dans les chaudières à lits fluidisés. Ce modèle devrait être construit à partir des résultats expérimentaux obtenus pour plusieurs charbons utilisés.

CHAPITRE I

Généralités

Méthodes et Techniques de

Mesures

I. GENERALITES

I.1.) Genèse du charbon

L'origine des charbons remonte à une période dite Carbonifère, il y a 250 à 300 millions d'années. Nous sommes à la fin de l'ère primaire ou paléozoïque avec un climat chaud et humide, la terre est recouverte de marécages et d'une végétation dense.

Les débris végétaux se sont accumulés et interstratifiés dans des sédiments soit sur place (autochtonie), soit après un transport de la masse végétale (allochtonie). Le processus a pu se renouveler de très nombreuses fois dans le même bassin de sédimentation. L'affaissement lent et continu des sédiments conduit à la formation des bassins qui sont à l'origine, soit lacustres (bassins limniques), soit cotiers et lagunaires (bassins paraliques). Ces débris végétaux au cours de leur enfouissement, subissent une évolution complexe (carbonification biochimique et géochimique), soit par la dégradation des substances végétales en milieu aérobie, soit par des actions dites métamorphiques modifiant la matière organique par augmentation de la pression et de la température.

Le processus de carbonification ou houillification se traduit (fig.I.1) par une diminution de la teneur en matières volatiles et un enrichissement progressif en carbone, donnant naissance à des roches combustibles compactes et stratifiées. Dans l'ordre croissant d'évolution on aura successivement la tourbe, le lignite, la houille, l'antracite et le graphite.

I.2) Economie du charbon

Les charbons, les plus anciennement utilisés des combustibles fossiles, ont été longtemps à l'origine de l'économie de certains pays industrialisés.

Ce combustible à fort contenu énergétique est peu commode à mettre en oeuvre et son exploitation nécessite de lourds investissements. Ces inconvénients ont poussé certains pays producteurs de charbon à abandonner progressivement celui-ci pour les produits pétroliers, avantageux par leur grande facilité de transport, leur coût et la protection de l'environnement.

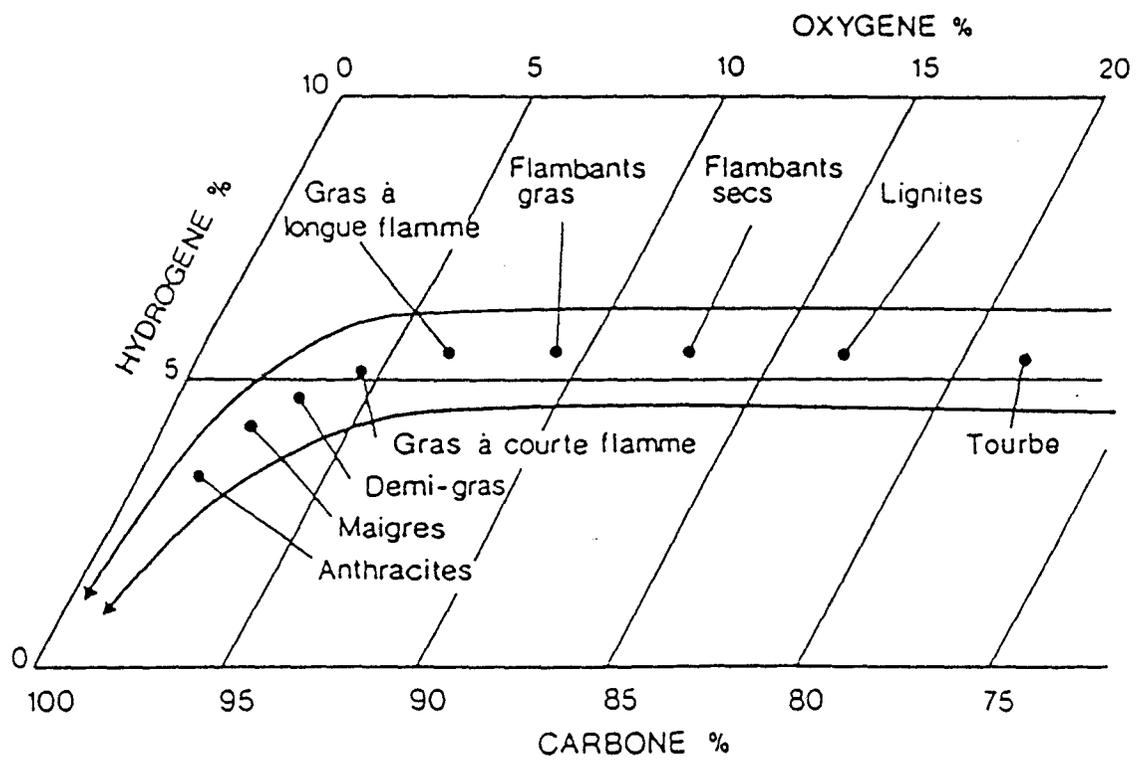


fig.I.1. Composition chimique des charbons humiques et évolution durant la houillification.

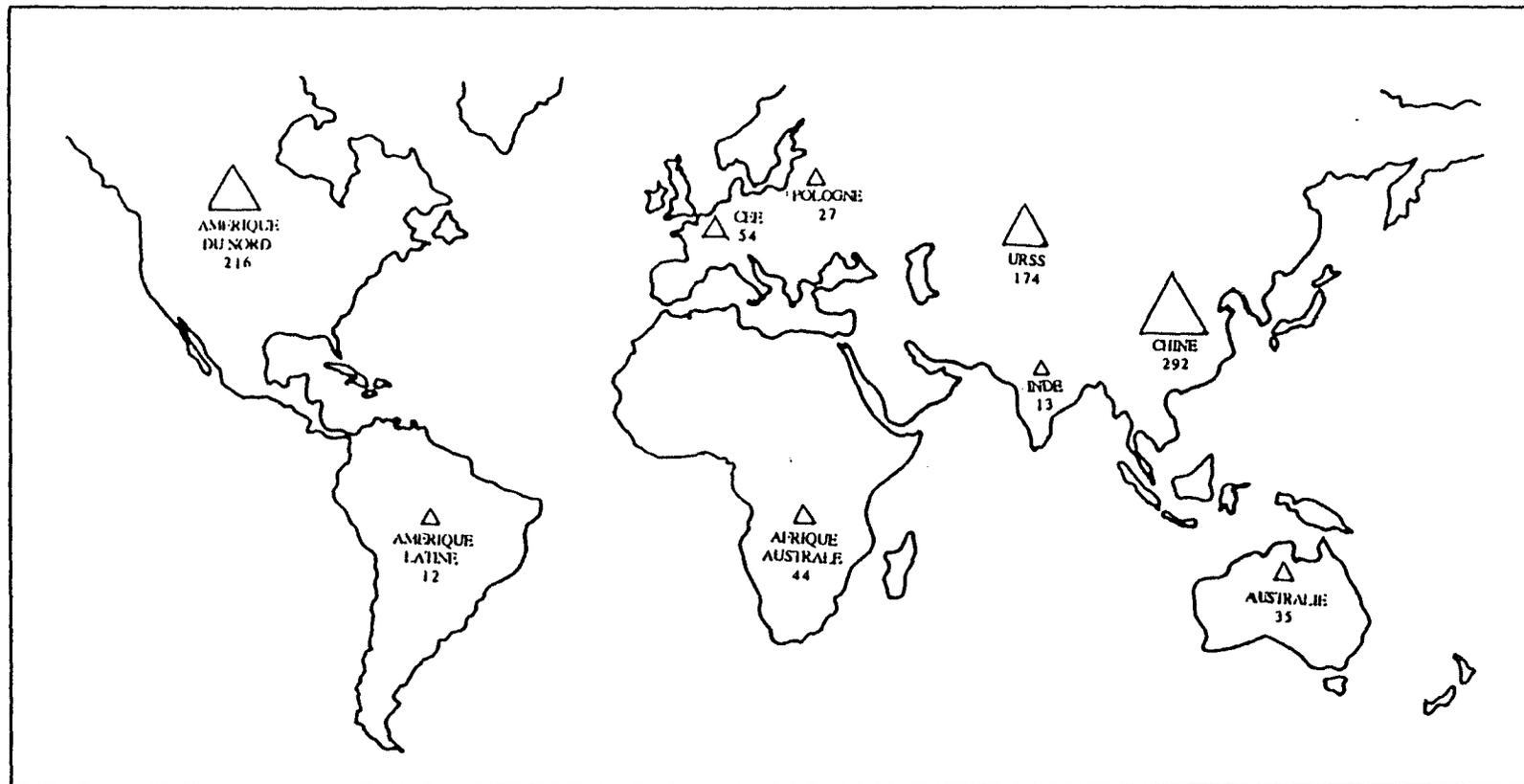


fig.I.2. Réserves mondiales de charbon (en MD de TEC) d'après les estimations de charbonnages de France, à partir de la conférence mondiale de l'énergie 1986.

Les conséquences économiques des crises pétrolières des années 1973 et 1979, ont remis en question l'équilibre énergétique et ont poussé la plupart des pays consommateurs à diversifier leurs approvisionnements et à trouver des sources d'énergie de remplacement. Pour cela le charbon bénéficie de plusieurs atouts qui s'expliquent par la richesse de ses réserves évaluées à 10 000 milliards de tonnes, un prix plus bas que celui du pétrole et du gaz. Enfin une répartition des gisements relativement équilibrée (figure I.2), met l'approvisionnement à l'abri des risques politiques.

Le charbon représentant 80 % des ressources énergétiques fossiles contre moins de 20 % pour le pétrole et le gaz naturel, demeure donc une source d'énergie fiable et capable de satisfaire en partie les besoins énergétiques du monde.

Ainsi le charbon retrouve sa place parmi les principales sources d'énergie, avec le pétrole, le gaz, et le nucléaire. Il développe ses échanges internationaux et verra la demande mondiale augmenter de plus de 30 % dans les années à venir, d'après une estimation de la Conférence Mondiale d'énergie organisée à Cannes en 1986.

Parallèlement au développement du marché international, le charbon bénéficie aujourd'hui des techniques nouvelles d'extraction, de transport, de stockage et d'utilisation. Les recherches en cours s'amplifient afin d'améliorer les conditions d'utilisation et le rendement énergétique du charbon pour qu'il soit mieux accepté par un grand nombre d'utilisateurs, qu'il s'agisse des centrales thermiques de production d'électricité et de chaleur, des industries sidérurgiques ou encore de nouvelles technologies comme la liquéfaction, la gazéification, et les suspensions (mélange charbon / eau ou charbon / fioul). Pour obtenir un meilleur rendement dans toutes ses applications ce combustible solide doit être très finement broyé, afin qu'il s'approche de l'état fluide lui permettant une combustion plus rapide et une utilisation plus pratique.

Dans cette étude nous essayons d'apporter quelques indications utiles concernant l'influence de différentes propriétés physico-chimiques des charbons dans ses diverses applications.

II. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

II.1. Etude pétrographique des charbons et cokes

II.1.1) Nomenclature

L'étude pétrographique d'un charbon nécessite le choix d'un système de nomenclature. Le comité international de pétrographie des charbons, I.C.C.P, 1963, présente quatre systèmes dont la différenciation se fait selon les modes d'observation adoptés que se soient en surfaces polies, en lames minces polies ou lames minces. Ce sont :

- le système Stopes-Heerlen, employé en Europe,

- le système Thiessen-Bureau of Mines,

- le système W. Spackman,

Ces deux systèmes sont employés aux Etats-Unis,

- le système de l'Institut de géologie de l'académie des Sciences de l'URSS.

Pour cette étude le système adopté est donc celui de Stopes-Heerlen qui consiste à identifier les macéraux sur des surfaces polies examinées à l'immersion en lumière réfléchie naturelle ou polarisée.

II.1.2) Les constituants des houilles

Les macéraux : ce sont les constituants microscopiques élémentaires des charbons, par analogie aux minéraux des roches, I.C.C.P, 1963. Ils sont formés au cours de la phase biochimique de houillification, et ont comme origine les tissus et les organes des végétaux. Ces constituants se différencient en surfaces polies par leur morphologie, leur teinte et leur relief.

Les microlithotypes : ce sont des associations typiques de groupes de macéraux dont l'épaisseur minimale a été fixée à 50 mm, I.C.C.P, 1963.

Les lithotypes : ce sont des lits ou les lentilles d'aspect mat ou brillant macroscopiquement reconnaissables dans les charbons humiques et sapropéliques.

II.1.3) Reconnaissance des macéraux

Les macéraux sont rassemblés en trois groupes d'après leurs propriétés pétrographiques et technologiques (le pouvoir cokéfiant en particulier). Ce sont :

- Groupe de la Vitrinite,
- Groupe de l'Exinite,
- Groupe de l'Inertinite.

Groupe de la Vitrinite

Ce groupe se présente comme le témoin du comportement général des charbons à la houillification. La vitrinite se caractérise par un pouvoir réflecteur moyen et intermédiaire entre celui des Inertinites et des Exinites. La collinite et la télinite appartiennent à ce groupe.

- La Collinite

Elle se présente au microscope par réflexion, comme le macéral le plus abondant avec un aspect homogène. Elle constitue le ciment organique de tous les autres macéraux, et ne présente aucune structure botanique. En lumière réfléchie elle est grise et acquiert une couleur blanc jaunâtre avec augmentation du rang. Son pouvoir réflecteur est moyen.

- La Télinite

Elle présente une structure cellulaire, a comme origine essentielle les parenchymes. Le remplissage des cavités cellulaires peut s'effectuer par de la collinite, de la résinite, de la micrinite fine, ou encore de la matière argileuse. Son pouvoir réflecteur est moyen et son relief est identique à celui de la collinite. Elle présente en fonction du rang une teinte grise à blanc jaunâtre.

- La Vitrodétrinite

Avec en principe une taille inférieure à 10 μm , elle correspond aux particules broyées de vitrinite, provenant de la désagrégation des tissus gélifiés.

Groupe de l'Exinite

Ce groupe présente un pouvoir réflecteur faible ou nul. L'exinite comprend les organes reproducteurs des végétaux, les sécrétions variées et les organismes inférieurs comme les algues. Les macéraux appartenant à ce groupe présentent une fluorescence.

- Les Sporinites

Elles proviennent des éléments reproducteurs des plantes, essentiellement des plantes supérieures. Elles sont formées par les exines des spores et des pollens. Les sporinites se scindent en deux groupes : les mégasporinites et les microsporinites, qu'on rencontre sous une forme aplatie ou parallèle à la stratification, avec la cavité centrale réduite à une simple ligne.

La sporinite présente une couleur brun foncé en lumière réfléchie et jaune à brun doré en lumière transmise. Son pouvoir réflecteur augmente durant l'évolution du charbon.

- La Cutinite

Ce constituant provenant du cuticule des feuilles, présente une bordure externe lisse et une bordure interne denticulée qui correspond aux restes du parenchyme. Elle se trouve dans les charbons sous les différentes formes :

- pliée,
- finement stratifiée,
- parallèle.

La cutinite montre une teinte gris foncée à noire en lumière réfléchie, et jaune claire à jaune dorée en lumière transmise. Son relief est identique à celui de la sporinite.

- L'Alginite

Elle provient des algues microscopiques marines et présente en lumière réfléchie un pouvoir réflecteur très faible dans les charbons de bas rang. On désigne par le terme Bog-Heads, les charbons riches en alginites. Ce macéral en raison de son absence dans les charbons étudiés, ne figure pas dans les résultats de cette étude.

- La Résinite

Elle correspond aux diverses sécrétions végétales et provient principalement des résines ou des cires. Elle se présente soit en remplissage des cavités cellulaires, soit en amas isolés ou en imprégnation diffuses dans la collinite.

En lumière réfléchie, elle présente une teinte grise et un faible relief. Son pouvoir réflecteur très faible dans les lignites, croît rapidement dans les houilles. Ainsi dans les charbons de rang élevé, elle peut être confondue avec la vitrinite.

Groupe de l'Inertinite

Les macéraux de ce groupe présentent une opacité en lame mince et un pouvoir réflecteur plus élevé que celui des autres macéraux en section polie. Les inertinites ne présentent aucune fluorescence.

- La Micrinite

Elle est dépourvue d'une structure cellulaire et la dimension variable de ce macéral permet d'en identifier deux types :

- La micrinite fine : ce sont des microgranulés de l'ordre d'un ou plusieurs microns. En lumière réfléchie, elle est gris claire à blanc jaunâtre, son relief est nul,

- La micrinite massive ou la "macrinite" : ce sont des fractions homogènes de l'ordre de dix à plusieurs dizaines de microns. Elle enrobe les autres macéraux où se trouve en masse isolée. Elle présente en lumière réfléchie une teinte gris claire

à blanche et montre une réflectance élevée qui atteint celle de la semi-fusinite. Son relief est nul à moyen.

- La Fusinite

Avec une origine principalement liée aux tissus vasculaires et de soutien, la fusinite présente une structure cellulaire aux parois fines bien conservées. Elle présente un fort relief, un pouvoir réflecteur élevé et une teinte blanc jaunâtre. Les cavités cellulaires sont vides ou remplies de matières minérales.

Les pyrofusinites proviennent des incendies de forêt et les dégradofusinites sont formées par décomposition principalement aérobie.

-La Semi-fusinite

Ce macéral présente une structure botanique moins conservée que celle de la fusinite. Elle présente un épaississement de parois dû à une gélification partielle. La semi-fusinite est caractérisée par un relief et une réflectance intermédiaire entre ceux de la fusinite et de la vitrinite.

- La Schlérotinite

Elle provient soit de formes de résistance des organes reproducteurs (sclérote), soit de mycélium tubulaire ou hyphe de champignons. Les sclérotites sont subsphériques et hyphes présentent un réseau irrégulier.

Elle présente en lumière réfléchie un fort relief et une couleur gris claire à blanc jaunâtre. Son pouvoir réflecteur est élevé et ne montre pas une évolution au cours de la carbonification.

- L'Inertodétrinite

Elle correspond à des particules de faibles dimensions (2 à 20 μm), sans structure cellulaire visible, provenant de la destruction mécanique des macéraux de groupe de l'inertinite, avec un pouvoir réflecteur identique à

celui de ce groupe.

II.1.4) Les minéraux dans les charbons

Le processus de la minéralisation dans les charbons, a été étudié par de nombreux auteurs, I.C.C.P, 1963 ; Spears, 1987 ; Casagrande, 1987, Cohen et al., 1987, ... (1) (2) (3).

Les minéraux inclus dans les charbons ont des origines diverses. Certains constituants inorganiques comme les matériaux détritiques, après avoir été transportés, furent déposés par le vent, l'eau et la gravité dans les divers milieux comme les marécages, les lagunes, ... et ensuite se sont incorporés dans la tourbe. D'autres minéraux dits anthigènes, se sont formés sur place par des processus chimiques. Cette association a eu lieu durant l'étape biochimique de houillification et on parle alors des minéraux syngénétiques.

Les minéraux détritiques présentent un intérêt géologique par leur nature et leur distribution qui fournissent des renseignements concernant le mode et l'environnement de dépôt.

Avec l'enfouissement progressif et l'avancement de la houillification pendant l'étape géochimique de la naturation des houilles, il y a eu un développement des fissures et des fractures au sein des couches du charbon. Le passage des solutions de nature chimique différente à travers les vides et les fissures, a entraîné le dépôt des minéraux qu'on qualifie par le terme épigénétique ou secondaire.

II.2. Etude de la fragmentation

Les paramètres expérimentaux et le processus de combustion dans un lit fluidisé dépendent de la distribution de tailles de particules (4).

La vitesse de conversion dépend de la vitesse de réduction de taille de particules du coke. Ceci est dû à la combustion et aux collisions entre

particules (attrition).

La corrélation entre les caractéristiques des charbons et leur combustion dans un lit fluidisé a été étudiée (5). Une grande quantité de travail expérimental ou théorique a été faite sur ce sujet. Nous pouvons voir dans la littérature qu'une des plus fréquentes approches expérimentales a utilisé la technique du panier. Elle consiste à mettre une certaine quantité de particules de charbon dans un panier en inox plongé dans un lit fluidisé et à l'extraire périodiquement pour obtenir la distribution de tailles de particules du coke en fonction du temps. Il est impossible de récupérer des particules de diamètre inférieur à celui de la maille du panier qui est de 800 μm , par exemple dans le cas de diamètre de particules compris entre 5 et 15 mm (6).

Cette technique a été utilisée particulièrement par Sundback et col. (7) pour étudier le gonflement et la fragmentation. Les auteurs sont capables de corréler la fragmentation avec les accélérations soudaines de la formation des oxydes de carbone. En suivant cette voie, Chirone et al. (8) concluent que la présence de fines doit venir de leur attrition plutôt que de la fragmentation. Une autre technique est basée sur des observations vidéo directes. Une caméra vidéo est placée sur une fenêtre d'un réacteur à lit fluidisé. Ainsi, Prins et al. (9) distinguent deux causes de fragmentation : chocs thermiques et départ soudain des matières volatiles. Cependant, ces conclusions doivent être modélisées en tenant compte de la résistance mécanique intrinsèque du charbon. La fragmentation est remarquée dans les charbons de haut rang car ils sont mécaniquement fragiles. Les réactivités du charbon et du coke doivent être étudiées dans ces systèmes, pour s'assurer d'une description complète tenant compte de la fragmentation secondaire (théorie de percolation (10)(11) ou utilisation des fonctions statistiques (12) (13) (14)).

Siemons (15) montre que la fragmentation seule ne peut pas rendre compte de l'augmentation des températures mesurées dans le lit, augmentation qui serait due au changement de transfert de chaleur. Ce changement doit plutôt tenir compte de la réactivité. Ceci demande des études de l'évolution de la texture du coke.

KENNETH et coll. (16) ont étudié la fragmentation pendant la combustion dans un lit fluidisé de charbons bitumineux du Colorado, subbitumineux de Montana et de la lignite du Texas. Ils ont déterminé pour

différents temps, le nombre de particules, les distributions de tailles, la densité et la surface apparente des particules du coke. Ils concluent que la fragmentation dépend de la taille de la particule du type de charbon, faiblement de la taille du lit, elle ne dépend pas de la vitesse de fluidisation. Les auteurs trouvent expérimentalement que les particules de charbon dans le lit fluidisé ont vu leur nombre doubler ou tripler. Ceci est attribué à la fracturation durant la dévolatilisation et la combustion précoce du coke.

CHIRONE et MASSIMILLA (17) (18) postulent que la fragmentation primaire est reliée à la pression existante dans les pores de particules de charbons pendant la dévolatilisation. Ils ont élaboré un modèle théorique de fragmentation qui est composé de 4 sous-modèles dont les principales hypothèses et étapes sont les suivantes :

a) Particules de charbon sphériques,

b) Fractures selon les plans stratigraphiques,

c) Pendant la dévolatilisation, il y a existence des tensions thermiques et elles sont dues à la pression dans les pores causée par le départ soudain de matières volatiles,

d) Les profils de température, de pression et de la porosité dues à la décomposition thermique du charbon et à l'émission des volatils, sont obtenus en tenant compte de la cinétique de pyrolyse et des transferts de chaleur et de masse,

e) Application à la sphère d'une force due à la pression des volatils dans les pores ($F_a(\theta, t)$) et d'une force limite de résistance $F_{r1}(\theta, t)$. La sphère se casse quand $F_a(\theta, t)$ atteint le maximum de $F_{r1}(\theta, t)$, celles-ci sont calculées à partir de la théorie de Weibull (17).

Ces auteurs concluent que le modèle basé sur la théorie de Weibull montre un bon accord entre les résultats expérimentaux et ceux calculés, celui-ci est préféré au modèle basé sur la théorie de tension critique.

STUBINGTON et coll. (19) ont étudié les influences de la fragmentation primaire sur la dévolatilisation en utilisant un réacteur tubulaire dans les conditions de combustion dans un lit fluidisé. Ils ont déterminé les vitesses maximales de dévolatilisation en fonction du diamètre de la particule de

charbon fragmenté et non fragmenté.

Ils observent que les particules fragmentées font varier les non fragmentées car les petites particules chauffent plus rapidement. Ils concluent que la fragmentation diminue le temps de dévolatilisation par accroissement de la vitesse. Il y a en effet réduction de la profondeur à laquelle la chaleur doit être transportée au sein de la particule, car la dévolatilisation est contrôlée par le transfert de chaleur vers le centre de la particule de charbon (20).

Salatino et Massimilla (21) (22) ont étudié théoriquement et expérimentalement le phénomène de percolation périphérique en brûlant des particules de charbon. Ils ont montré les rôles de la percolation et de l'usure (attrition) dans les lits fluidisés. Les résultats expérimentaux indiquent que la vitesse à laquelle les fines sont produites augmente avec celle de conversion qui devient contrôlée par la cinétique chimique. Ils suggèrent que l'attrition par abrasion est responsable des pertes de fines particules sous les conditions de combustion dans le lit fluidisé. Salatino et coll. ont proposé un modèle à deux dimensions qui considère l'effet de la présence du gradient de porosité dans le détachement des fines particules. Le modèle prend en compte le fait que la combustion est influencée par la diffusion externe.

Ce modèle a été amélioré par la même équipe en l'étendant à trois dimensions (3.D). Ce dernier a été développé pour rechercher les relations entre la combustion et la fragmentation par percolation des charbons.

La simulation décrit le coefficient de combustion et de la distribution de tailles de fines comme des fonctions de la porosité et de la distribution poreuse sous les conditions de percolation uniforme et périphérique.

D'après D. Dakic et coll. la vitesse de la combustion des grosses particules de charbon dans un lit fluidisé est contrôlée par la diffusion externe. Elle dépend du diamètre de la particule qui est affecté par les processus suivants: la combustion, attrition, fragmentation et gonflement. Ces deux derniers processus peuvent causer un grand changement du diamètre dans une période de dévolatilisation. Ils ont essayé expérimentalement de trouver une relation simple entre les propriétés des charbons bruts, la fragmentation et le gonflement durant la dévolatilisation. Ils ont introduit un paramètre qui est le PRN (Pore Resistance Number) c'est le rapport entre la quantité des matières volatiles et le pourcentage d'humidité ou le rapport entre la quantité de matières volatiles et la porosité des

charbons. Les auteurs concluent que l'interprétation du PRN donne une possibilité de comprendre les processus physiques causés par la fragmentation et le gonflement. Il est clair que le rapport de quantités géométriques avant et après la dévolatilisation doit être une fonction du PRN, de la température du lit et le diamètre de la particule. Les résultats de leur étude indiquent qu'il devrait être possible de définir et développer le modèle décrivant la fragmentation primaire et le gonflement par deux paramètres l'un représente le diamètre critique (D_c) et l'autre le nombre critique de gonflement (23), (24), (25).

Le premier modèle utilisé de la fragmentation du charbon dans (IEA-AFBC) considère que le nombre de particules fragmentées est proportionnel au diamètre initial de la particule. Ce facteur va dépendre du type et de la distribution de tailles de charbon.

Bellgart et Coll. (27) raisonnent sur la quantité de distribution de tailles plutôt qu'avec des tailles de particules.

Dans la documentation du modèle de (IEA), cette corrélation était testée en utilisant les résultats expérimentaux de Chirone et Coll. Elle sous-estime la quantité des fines produites après la fragmentation ou sur-estime la fragmentation des grosses particules.

Ces auteurs disent que la fragmentation est due à l'évolution de la matière volatile pendant l'élévation de température. Le degré de fragmentation dépend alors des volatils et de la quantité des pores dans la particule. D'après Dakic, il est évident que chaque type de charbon a un diamètre critique sous lequel il n'y a pas encore de fragmentation. Ce diamètre pourrait être corrélé avec la quantité de pores représentée par le PRN (Pore Résistance Number).

L'interprétation physique du processus de fragmentation peut conduire aux approches suivantes :

- Chaque taille initiale de particule a une certaine probabilité de se fragmenter, celle-ci est nulle pour $D < D_c$ et augmente avec la taille de particules entre D_c et D_m (diamètre moyen).
- Une particule initiale peut se fragmenter en 2, 3 ou 4 sous-particules de même taille.
- la plus petite sous-particule possible est limitée à $D/2$. Le nombre de sous-

PHASE 0

PHASE 1

PHASE 2
DEVOLATILISATION

PHASE 3
COMBUSTION

PHASE 4
ATTRITION

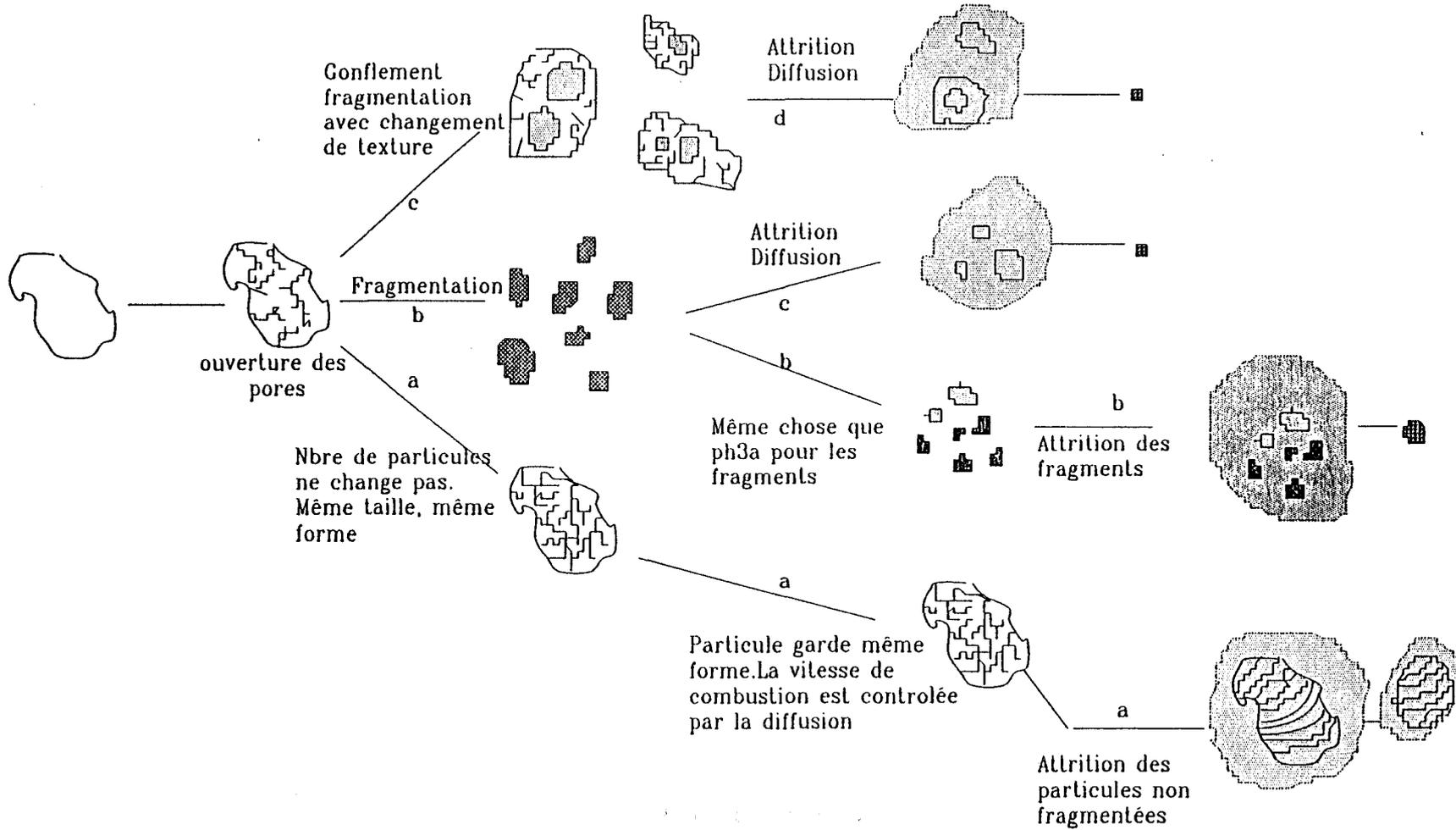


fig.I.3. Les différentes étapes et les possibilités au cours de la combustion des particules de charbon.

particules augmente avec le PRN et le gonflement croît avec la taille. Le modèle est applicable seulement pour des charbons avec un PRN < 10. Mais il n'est pas applicable sur des charbons Anthracites car ce sont les tensions thermiques qui sont la cause principale de la fragmentation et non pas la dévolatilisation.

Syno et Syred (28) ont étudié l'influence des tensions thermiques et des pressions internes des volatils de la particule. Ils ont utilisé les travaux de Simons (29), (30) et Massimilla (31), (32) décrivant l'évolution du modèle de porosité pendant la dévolatilisation (pores ressemblant à un tronc d'arbre), et aussi bien la diffusion de Knudsen pour calculer les pressions dans les petits pores (1Å). Ces pressions varient de 10 à 3 000 bars. Le calcul de la température, des tensions thermiques de la particule et celles provoquées pendant la dévolatilisation permet d'étudier la probabilité de la fragmentation et son effet sur le temps de combustion. Ce dernier est peu influencé par le nombre de fragments formés mais dépend du diamètre de la particule.

Après plusieurs études et recherches reportées dans la littérature, les discussions et les expériences ; un modèle physique a été proposé par Dakic décrivant l'histoire de la combustion des particules de charbon dans un foyer a lit fluidisé. La figure I.3 montre les différentes étapes et les possibilités au cours de la combustion (26).

III. METHODES ET TECHNIQUES DE MESURES

III. 1) Etude pétrographique des charbons et cokes

III.1.1) Préparation des échantillons et analyses pétrographiques

a) Enrobage et polissage

Les différentes classes granulométriques préparées pour chaque échantillon seront enrobées dans une résine synthétique époxyde mélangée à un durcisseur. L'utilisation de la résine synthétique est conseillée par la commission d'analyses, car elle montre un comportement quasi identique à celui du charbon vis à vis du polissage et elle n'est pas attaquée par les liquides utilisés pour l'immersion.

L'opération de l'enrobage se déroule sur une

plaque légèrement chauffée pour permettre une meilleure imprégnation de la résine qui s'échauffe au moment de l'enrobage des particules, et empêche ainsi la pénétration des bulles d'air à l'intérieur de la préparation. On continue l'opération jusqu'à la saturation qui se traduit par une surface brillante de la préparation.

Le polissage de l'échantillon après le durcissement de la résine se fait en plusieurs étapes. Dans un premier temps, on effectue un aplanissement de la surface d'échantillon sur une platine à grains de diamant. Cette opération est suivie d'un dégrossissage sur des papiers abrasifs à grains de taille décroissante : 180, 240, 400 et 600. Le polissage préparatoire se fait en utilisant une potée d'opticien (alumine 3 mm) sur une plaque de verre dépolie. En effet, c'est à ce stade qu'on élimine les stries laissées sur la surface d'échantillon au cours des précédentes manipulations. A la fin de cette première étape du polissage, on obtient une surface mate.

Le polissage final est effectué d'abord par l'oxyde de chrome dilué (0,5 mm) déposé sur un disque tournant garni d'un drap de billard, puis sur un disque tournant garni d'un drap de coton imbibé de précipité d'alumine (0,05 mm). Ces deux dernières manipulations de polissage final, permettent d'avoir une surface brillante prête pour l'examen microscopique.

Au cours de toutes ces manipulations, il est recommandé une grande attention, afin d'avoir des surfaces polies parfaitement planes.

b) Appareillage

L'appareil dont on dispose est un microscope orthoplan à réflexion "Leitz" comprenant :

- un objectif x 32 à immersion d'huile,
- un oculaire à réticule x 10

Le grossissement total est de 320 fois. L'ensemble est équipé d'un compteur de poids automatique "Swift".

c) Mode de comptage

Le comptage des macéraux et de la matière minérale a été effectué en adoptant la méthode conseillée par le comité international de pétrographie des charbons, 1963. Cette méthode consiste à identifier sur la surface des particules au total au moins 500 points situés sous le croisé des fils de réticule, en effectuant un balayage systématique de la surface d'échantillon suivant deux directions perpendiculaires, avec un écart de points et de lignes de 0,5 mm.

Cette méthode est tout à fait cohérente pour la détermination de la composition macérale, mais quand il s'agit du comptage des fissures et des fentes développées au sein des constituants du charbon, le résultat n'est pas satisfaisant car il y a une très faible probabilité pour qu'une fissure tombe sous le croisé des fils du réticule. Ainsi nous avons été amenés à modifier la technique d'observation en définissant autour du croisé des réticules une zone carrée dont la surface est de $1225 \mu\text{m}^2$. Nous comptons à chaque fois la fissure qui tombe dans le carré, ainsi que le macéral au sein duquel elle est développée. L'étude de la fissuration a été également effectuée statistiquement sur un total de 500 points.

d) Représentation des résultats

Les résultats d'une analyse pétrographique peuvent être présentés sous plusieurs formes. Ici le type histogramme a été adopté, afin de faciliter la comparaison entre la composition macérale des divers combustibles.

Ces histogrammes représentent la teneur en divers macéraux et en matières minérales, et comparent les diverses fractions d'un même combustible entre elles. Compte tenu d'une grande différence de teneur en différents macéraux dans les charbons, il est préférable d'adopter pour un même histogramme plusieurs échelles différentes, dans le but de mieux représenter les macéraux qui existent en faible quantité.

III.1.2) Détermination du pouvoir reflecteur

a) Principe

Le rang ou le degré de houillification d'un charbon peut être déterminé par la mesure de son pouvoir réflecteur. Ce dernier

est défini comme le rapport de l'intensité de la lumière réfléchie, à celle de la lumière incidente frappant perpendiculairement une surface plane. Sa valeur exprimée en pourcentage de la lumière incidente varie selon le degré d'évolution du charbon.

b) Description du matériel

L'appareil disposé comprend :

- Un microscope à réflexion "Leitz", muni d'un photomultiplicateur MPV Compact.
- Un appareil stabilisateur du courant (matériel Knott Electronik) alimentant une source lumineuse monochromatique de longueur d'onde 546 nm.
- Un galvanomètre enregistreur Leitz permettant la détermination du pouvoir réflecteur d'étalon, la correction de la lumière parasite et l'affichage numérique des valeurs du pouvoir réflecteur.
- Un potentiomètre alimentant une source lumineuse polychromatique pour l'observation des échantillons en lumière réfléchie.
- Un étalon de référence qui donne la valeur du pouvoir réflecteur pour des différentes longueurs d'onde.

Les mesures du pouvoir réflecteur s'effectuent à une température constante de 20°C. L'indice de réfraction d'huile à immersion, $n = 1,5180$; et la longueur d'onde choisie (546 nm) est celle qui a été normalisée pour les charbons.

c) Mode opératoire

Le pouvoir réflecteur d'un charbon est déterminé par comparaison à une substance étalon dont le pouvoir réflecteur est connu.

La détermination du degré de houillification nécessite au moins 100 mesures, ici effectuées sur l'échantillon moyen en grains,

en vérifiant l'étalonnage après chaque série de 25 mesures. Afin de pouvoir comparer les valeurs obtenues, on effectue la mesure du pouvoir réflecteur de préférence sur la collinite prise comme macéral de référence en raison de son homogénéité et de la continuité de ses propriétés au cours de la houillification.

Du fait de l'anisotropie du charbon, la vitrinite présente une biréflexance, d'où la distinction d'un pouvoir réflecteur minimal et un pouvoir réflecteur maximal. Dans cette étude, on ne tient compte que des valeurs du pouvoir réflecteur maximal, qui nous permet de connaître exactement le degré d'évolution d'un charbon. Sa valeur est obtenue en tournant la platine du microscope de 360°.

d) Présentation des résultats

Les histogrammes sont tracés à partir des cent valeurs du pouvoir réflecteur rassemblées par groupe de 0,05 % de réflectance. Ces groupes forment ainsi des demi-classes de vitrinite. On a donc pour limite de classes par exemple :

0,40 - 0,44

0,45 - 0,49

Les histogrammes portent en abscisse le pourcentage du pouvoir réflecteur de la vitrinite, et en ordonnée le nombre de points par tranche de 0,05 % de réflectance. A partir des cent valeurs obtenues, on calcule pour chaque échantillon la moyenne arithmétique, la variance (v) et l'écart-type (σ).

III.2. Etude de la texture et de la fragmentation

III.2.1) Conditions expérimentales et appareillage

III.2.1.1. Dispositif expérimental sous une atmosphère (fig.I.4)

Les grains de charbons de granulométries et masses connues, sont placés dans un panier en inox de 40 μm de diamètre de maille, tenu par un système électromagnétique au sein d'un four d'axe vertical et porté à une température de 850°C contrôlée par un thermocouple chromel-

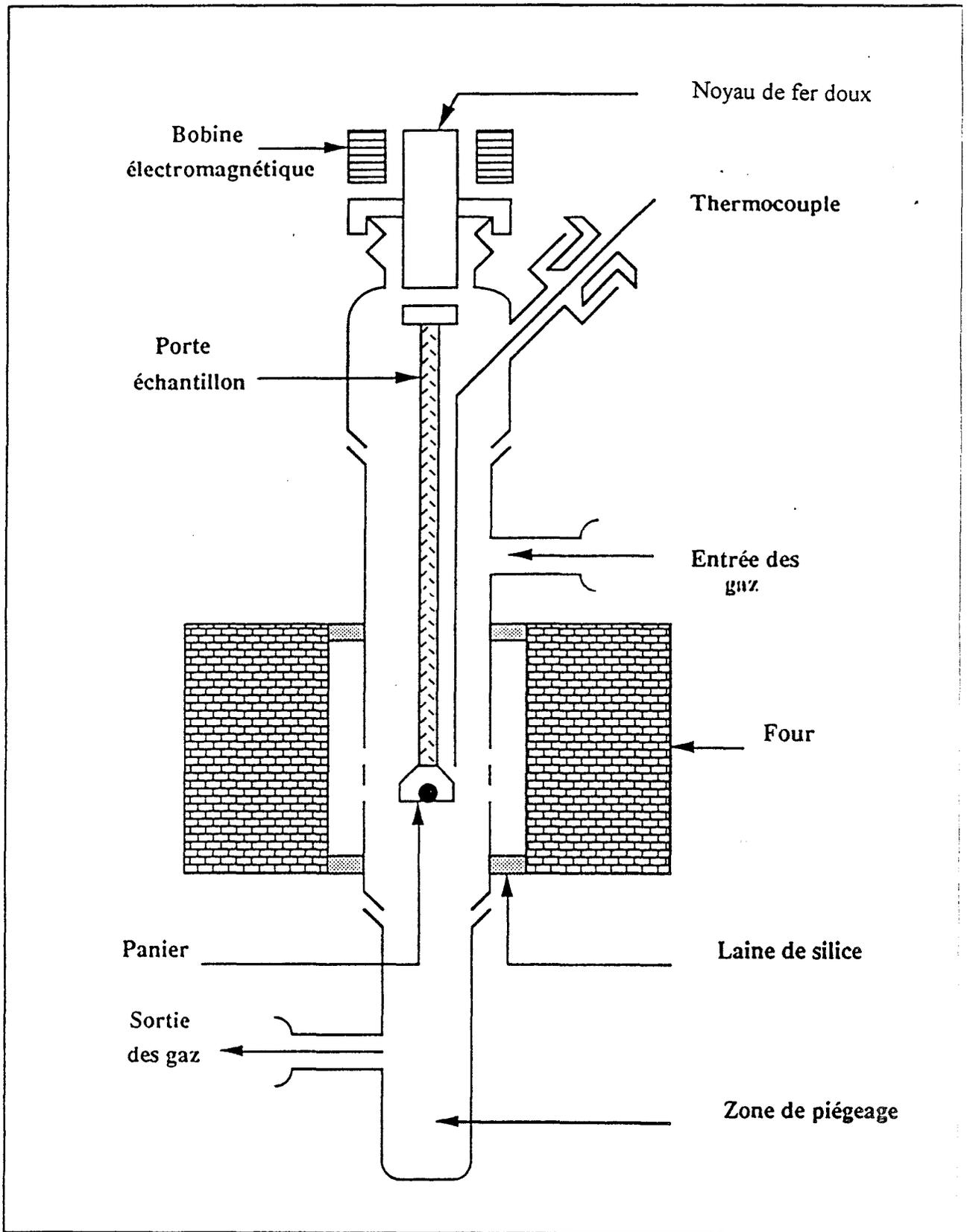


fig.I.4. Schéma simplifié du dispositif expérimental sous pression atmosphérique.

alumel, placé à quelques millimètres du panier. Le réacteur en silice est parcouru par une atmosphère gazeuse descendante (5% O₂, 95 % N₂) ou par une atmosphère inerte d'azote dont le débit volumique est de 20 l/h. Cette composition de l'atmosphère s'approche d'autant que possible de celle rencontrée dans une chaudière à lit fluidisé. Par contre, les effets de la vitesse de gaz de fluidisation et de l'attrition sont ici absents. Les grains sont piégés et inertés à divers instants de la réaction dans la zone froide, en coupant le courant dans le système électromagnétique. Nous répétons ces essais plusieurs fois pour obtenir des résultats significatifs.

Après récupération, nous pouvons effectuer plusieurs études :

- analyses de surfaces (Aire B.E.T, porosité),
- analyses pétrographiques (évolution des macéraux),
- distributions de tailles de particules en nombre et en masse.

Le nombre de particules placées dans le panier varie suivant la taille et le type de charbon. Par exemple pour le Flambant de Provence, le nombre est de 15 à 20 grains pour une masse de 10 mg environ. Cette opération est répétée une vingtaine de fois.

III.2.1.2. Pression de 10 bars (thermobalance CERCHAR)

La thermobalance du CERCHAR, représentée schématiquement sur la fig.I.5, mesure la perte ou le gain de poids d'un échantillon de 10 g au maximum dans des atmosphères variables bien contrôlées (Hydrogène, vapeur d'eau, gaz de synthèse, gaz carbonique, N₂...), et ce en allant jusqu'à 1130°C et 70 bars. Le débit de gaz dans la thermobalance est suffisamment élevé (jusqu'à 3m³/h) pour que la conversion du gaz soit toujours négligeable. Le poids est mesuré par un capteur de force et enregistré directement sur micro ordinateur avec une précision de 0,1%.

Le panier, qui contient l'échantillon, est suspendu au capteur par une chaîne en or et un fil de métal. Un moteur pas à pas permet d'introduire rapidement l'échantillon dans le réacteur qui est déjà à la température et à la pression voulues (dans notre cas: 850°C et 10 bars) avec un mélange gazeux (O₂ et N₂) de (0%O₂ 100%N₂ et 5%O₂ 95%N₂).

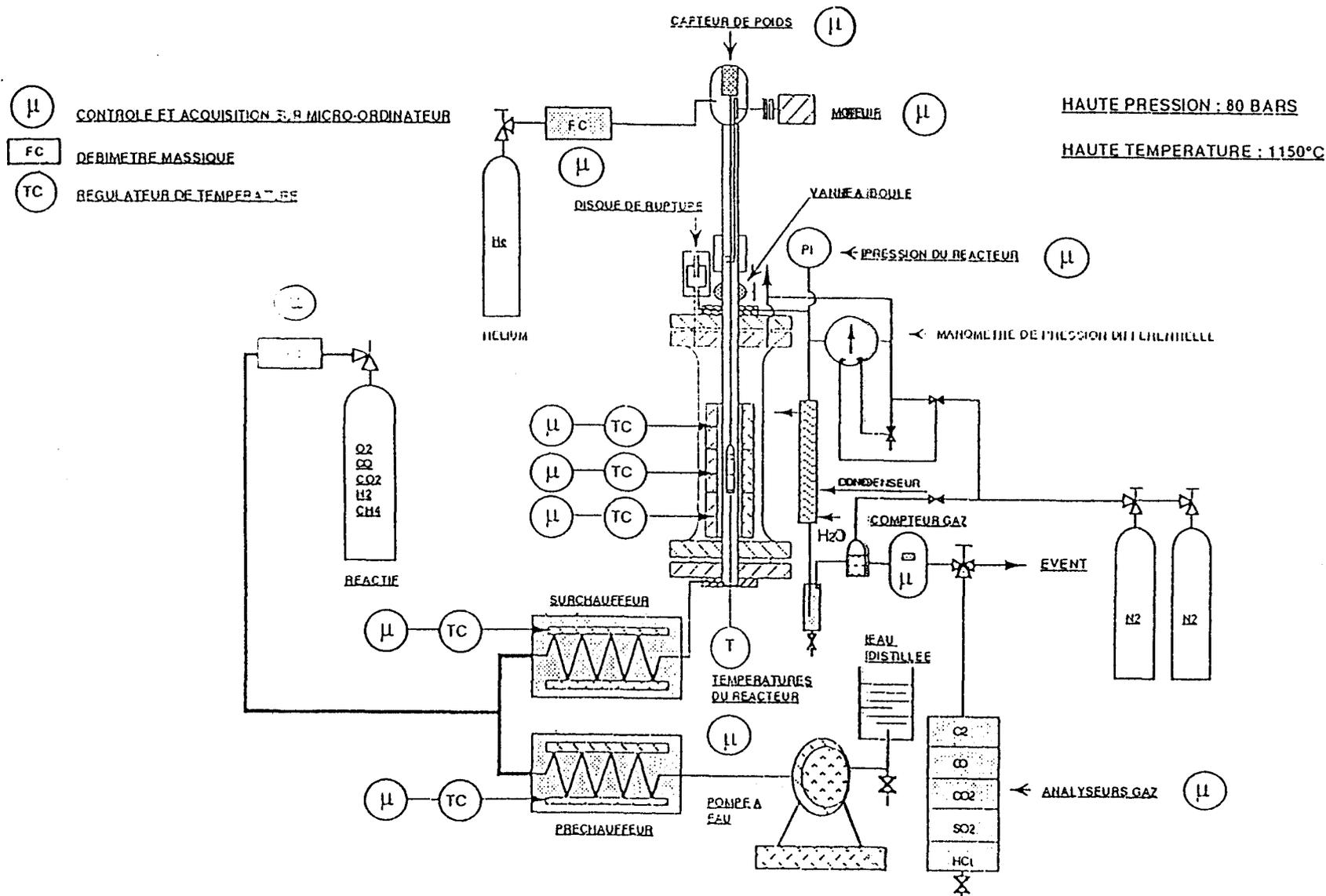


fig.I.5. Schéma d'ensemble de l'installation de la thermobalance CERCHAR.

Les températures et les débits de gaz sont contrôlés par le micro ordinateur, qui assure également l'acquisition de toutes les données (températures, pression, débits de gaz et poids). Le dépouillement d'un essai peut se faire ainsi directement sur l'ordinateur.

II.2.1.3. Les divers charbons étudiés

- le Flambant de Provence (FP) Bitumineux,
- le Flambant de Freyming (FF) Bitumineux,
- la Mure (LAM) Anthracite,
- Rietspruit (RI) charbon Sud-africain,
- Ulan (UL) charbon Australien.

Le tableau II présente les caractéristiques de ces charbons :

- analyses primaires ou immédiates,
- analyses élémentaires,
- analyses macérales.

II.2.2) Etude de la texture par adsorption physique de gaz

La structure poreuse est considérée comme l'une des caractéristiques les plus importantes dont dépend la réactivité des charbons et leurs cokes, à côté de la structure chimique et des constituants inorganiques. C'est elle qui influence beaucoup plus leurs comportements (37) (38).

Elle est identifiée par les données suivantes :

- (i) Surface spécifique (en m^2/g),
- (ii) Volume poreux total (cm^3/g),
- (iii) Distribution du volume poreux en fonction du rayon des pores (porosité différentielle), c'est cette dernière qui détermine l'accessibilité de l'aire de la surface interne au gaz réactif.

III.2.2.1. Surface spécifique (Aire B.E.T)

Les techniques les plus classiques pour déterminer la surface spécifique des charbons et leurs cokes sont, tout

naturellement, celles basées sur l'adsorption physique des gaz. Elles consistent à déterminer le nombre de molécules d'adsorbat nécessaires pour tapisser toute la surface adsorbante d'une couche continue, d'épaisseur monomoléculaire. Lorsque nous multiplions ce nombre par l'aire occupée par une seule molécule adsorbée, nous obtenons l'aire de la surface adsorbante.

La première équation a fondement théorique, permettant le calcul du nombre de molécules d'adsorbat formant la monocouche, fut proposée par Langmuir en 1918. Depuis, les équations et les modèles théoriques se sont multipliés suivant la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant.

Pour exploiter nos isothermes d'adsorption, nous avons utilisé l'équation de B.E.T qui s'écrit sous la forme, dite transformée linéaire :

$$\frac{P}{(P_0 - P).m} = \frac{P.(C - 1)}{P_0.C.m_n} + \frac{1}{C.m_n}$$

Avec:

- P : Pression à l'équilibre d'adsorption
- P₀ : Pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de l'expérience
- m : Quantité d'adsorbat (en mg) nécessaire à la constitution d'une monocouche adsorbée.
- C : Constante qui est une fonction de la température et du couple adsorbant/adsorbat.

Le tracé de la droite P/(P₀ - P).m en fonction de P/P₀, d'ordonnée à l'origine b et de pente a, nous donne accès à la valeur de m_n = 1/(a + b); l'aire spécifique S est alors donnée par la relation :

$$S = \frac{10^{-3}.N}{(a + b).M.m_a} . (\sigma.10^{-20})$$

S est en m²/g si :

- M : Masse molaire de l'adsorbat en g/mol = 28 pour N₂
 N : Nombre d'Avogadro (6,023.10²³).
 σ : Encombrement de la molécule d'adsorbat condensé en Å² = 16,2 pour N₂.
 m_a : Masse d'adsorbant dégazé en g.

Le domaine d'application de cette équation se situe dans la zone de pressions relatives P/P₀ comprises entre 0,05 et 0,30.

III.2.2.2. Porosité

Comme nous l'avons mentionné auparavant, une identification parfaite de la texture poreuse nécessite la mesure de la porosité différentielle. Elle peut être déterminée par deux méthodes différentes, chacune dans un domaine de rayon (ou diamètre) particulier, l'analyse détaillée des isothermes d'adsorption et la porosimétrie à mercure.

La porosité d'un solide peut être décrite par l'existence de pores définis par deux modèles géométriques :

- (i) Micropores ayant un diamètre $d_p < 20 \text{ \AA}$
- (ii) Pores de Transition ou Mésopores $20 < d_p < 200 \text{ \AA}$
- (iii) Macropores à $d_p > 200 \text{ \AA}$

L'étude de la porosité différentielle à partir de l'isotherme d'adsorption-désorption d'azote a fait l'objet de nombreux travaux. Plusieurs modèles ou méthodes d'interprétations quantitatives de ces isothermes ont été proposés parmi lesquels deux sont plus fréquemment utilisés, celui de Barret, Joyner et Halenda (B.J.H) (33), et de Cranston et Inkley (C.I) (34). Les deux modèles sont basés sur les mêmes principes théoriques, mais les méthodes de calcul sont différentes. Le premier s'applique sur la branche de désorption uniquement, tandis que le deuxième s'applique aussi bien à la branche d'adsorption qu'à celle de désorption. L'accord entre la surface cumulée calculée et la surface B.E.T. est pris dans la majorité des cas comme critère pour le choix d'une branche ou d'une autre. Cranston et Inkley ont analysé les deux branches pour une large série de matériaux. Dans l'ensemble, ils trouvent un bon accord

lorsqu'ils utilisent la branche d'adsorption. Plusieurs auteurs ont utilisé cette méthode pour la détermination de la distribution poreuse des charbons et leurs cokes.

La porosité de nos échantillons dans le domaine de diamètre des pores compris entre 20 et 300 Å a été déterminée en appliquant la méthode de Cranston et Inkley aux isothermes d'adsorption d'azote à 77K. A partir de ces isothermes nous avons tiré la valeur du volume adsorbé V_a , dans les conditions normales de pression et de température, pour chaque pression relative les valeurs de celles-ci sont données par des auteurs, ainsi que le calcul de V_p (Volume poreux) correspondant à un diamètre donné de pores.

Donc, la surface spécifique, la surface cumulée, le volume poreux, et la répartition poreuse en fonction du diamètre des pores obtenus, ont été déterminés.

D'une part, pour déterminer la texture des échantillons étudiés de taille initiale comprise entre 0,5 et 1 mm, nous avons utilisé une méthode dynamique au moyen du Quantasorb Junior décrit ci-après. D'autre part, nous avons utilisé, pour les deux échantillons : Flambant de Provence et la Mure de taille initiale 1 à 2,5 mm, un nouvel appareillage qui a été monté au laboratoire en collaboration. Nous en présenterons le principe de fonctionnement après avoir détaillé celui du Quantasorb Junior.

La souplesse du Quantasorb Junior lui permet de tracer indifféremment des isothermes d'adsorption ou de désorption. Il est fréquent que ces isothermes ne soient pas identiques à cause de la complexité de la structure poreuse de beaucoup d'échantillons. L'isotherme de désorption est généralement utilisée pour les calculs de distribution de taille de pores. Nous avons deux circuits gazeux, l'un est utilisé pour dégazer l'échantillon et calibrer le pic de désorption ou d'adsorption, l'autre circuit est utilisé pour la mesure. Le principe en est le suivant :

- L'échantillon est d'abord dégazé sous azote en chauffant à l'aide d'un four entre 110 et 140°C durant 30 à 45 min. L'adsorption est étudiée en utilisant le principe de l'élution analogue à celui rencontré en chromatographie en phase gazeuse.

- L'enregistrement est fait en immergeant la cellule en U contenant l'échantillon

dans un dewar d'azote liquide (- 196°C), et balayage par un mélange gazeux de 30 % N₂ et 70% He. La fin de l'adsorption est marquée par une absence de différence entre les conductivités thermiques des gaz entrant et sortant de la cellule contenant l'échantillon.

- La désorption est étudiée en ôtant le bain de l'azote liquide, ce qui entraîne la désorption de l'azote de l'échantillon. Les processus d'adsorption et de désorption se traduisent par les variations de conductivité thermique du mélange gazeux.

- Le calibrage des pics de désorption et d'adsorption se fait en injectant un volume connu de gaz adsorbant dans le flux gazeux.

L'opération de calibrage permet de connaître le volume du gaz adsorbé.

Les valeurs de la surface spécifique ont été calculées pour tous les charbons étudiés de taille initiale 0,5 à 1 mm, à partir de l'équation :

$$S = \frac{3.980}{m_{ech}} \cdot \left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \cdot \frac{A}{A_{cal}} \cdot V_{cal}$$

Dans laquelle :

S: La surface spécifique (m²/g)

3,980 : Constante d'appareillage

m_{ech} : Masse d'échantillon en (g)

P : Pression partielle d'azote

P₀ : Pression de la vapeur saturante de l'azote à 77 K

P/P₀ : Pression relative

A : Valeur montrée par l'intégrateur pour la mesure

A_{cal} : Valeur montrée par l'intégrateur pour le calibrage

V_{cal} : Valeur du volume connu du gaz pour le calibrage (ml)

III.2.2.3. Description de l'appareillage monté au Laboratoire pour la détermination des aires spécifiques de nos charbons et semi- cokes par adsorption physique du gaz

Bénéficiant de la longue expérience de notre équipe vis à vis de ces problèmes d'adsorption, et en nous inspirant des travaux déjà effectués (37)(38) ainsi que de la méthode B.E.T. développé précisément dans la norme NF X 11-621, nous avons amélioré tous les points sensibles en adoptant des techniques plus développées relevant bien souvent de l'électronique, de matériaux nouveaux et des capteurs très sensibles et fiables.

Cet appareil dit "volumétrique" à l'avantage d'être polyvalent dans le choix des gaz d'adsorption, souple dans le nombre de points d'adsorption choisi et complément thermostaté. Par ailleurs, pour déterminer le volume de gaz adsorbé à la pression d'équilibre d'adsorption, nous nous sommes basés expérimentalement sur la loi de Mariotte-Boyle. L'appareillage permet de comprimer une quantité constante (en mole) de gaz à la surface d'une poudre.

Alors, nous déterminons la quantité adsorbé à partir de l'équation suivante :

$$Q_{ads}^i = (PV)_0 - (V_i + V_m) \cdot P_e$$

Avec :

$(PV)_0$: Quantité initiale de gaz avant adsorption (en torr x cm³)

$(V_i + V_m)$: Volume de gaz au-dessus de l'adsorbat (en cm³)

V_m : Volume mort (en cm³)

V_i : Volume étalonné de la burette où on effectue la compression ou la détente (en cm³)

P_e : Pression d'équilibre d'adsorption (en torr).

Donc, le volume adsorbé dans les conditions normales ramené à 1 gramme d'échantillon est donné par l'équation suivante :

$$V_{ads}^i = \frac{273}{T_{enc}} \cdot \frac{1}{760} \cdot \frac{1}{m_{ech}} \cdot Q_{ads}^i \quad \text{en cm}^3/\text{g}$$

T_{enc} : Température de l'enceinte (en K)

m_{ech} : Masse de l'échantillon (en g)

Par conséquent, il nous faut mesurer la pression de gaz au dessus de l'adsorbant, la pression de vapeur saturante du gaz à la surface de la poudre et déterminer le volume de gaz.

- Structure de l'appareillage (figure I.6)

L'appareillage est essentiellement constitué d'une croix (rampe) sur laquelle est fixée :

- a) Une jauge de pression,
- b) Une burette de mercure,
- c) Une cellule de porte échantillon,
- d) Une vanne de rampe.

a) On mesure précisément la pression de gaz régnant dans l'appareillage avec une jauge de pression Baratron à capacité. Elle a une gamme de 0 à 1 000 torrs avec une incertitude totale sur la lecture de 0,082 %.

b) Afin de choisir les pressions d'adsorption, nous avons été amenés à imaginer et perfectionner un nouveau système de burette.

La réserve de mercure placée sur la balance peut être mise sous pression ou sous vide afin de remplir ou de vider la burette de mercure.

Une vanne à boisseau sphérique (sans volume mort) permet de stopper le déplacement de mercure entre la réserve et la burette, fixant ainsi la masse indiquée par la balance.

Le déplacement de mercure dans la burette permet de comprimer ou de détendre les gaz dans toute l'installation.

La variation de la masse de mercure et la connaissance de la pression permettent de tracer la droite d'étalonnage de la

burette qui nous donne le volume libre de la burette et de la rampe (V_i) en fonction de la masse indiquée par la balance (m_i).

Le raccordement des tubes téflon à la réserve de mercure tronque la masse réelle mais permet de mesurer des variations de masse pour étalonner la burette. Il faut absolument conserver la pression de réserve constante.

c) Une cellule porte-échantillon.

Elle est constituée de deux parties:

Une cellule en verre possédant un volume très petit (inférieur à 1 cm^3 à 25°C). On choisit notre cellule en fonction de la quantité d'échantillon afin de minimiser le volume mort se situant au-dessus de la poudre, et de bien l'étaler. Une vanne étanche au vide secondaire équipée d'un raccord Cajon Ultra-Torr permet d'y fixer la cellule en verre avec souplesse (de même, la cellule porte échantillon sur la rampe).

d) Enfin, une vanne de rampe permet d'isoler le volume décrit précédemment.

De plus, l'appareillage peut être rempli de gaz avec précision à l'aide de vannes millimétriques à soufflet. Une pompe primaire biétagée permet de faire le vide dans toute l'installation, y compris la réserve de mercure. Une thermosonde de platine (-200 à 600°C) nous donne la température du bain, dans lequel est plongée la cellule porte échantillon, avec une précision de $0,03\%$ de la lecture $\pm 0,2^\circ\text{C}$ à l'aide des tables thermodynamiques nous donnant la pression de vapeur saturante en fonction de la température, on peut avancer une précision de l'ordre de celle obtenue avec une jauge de pression Baratron (pour l'azote $0,14\%$ à 760 torrs).

Ainsi, on peut toujours mesurer la pression de vapeur saturante de nos gaz d'adsorption utilisés dans nos conditions de température. Le poste de dégazage est constitué de la façon suivante :

Une pompe turbomoléculaire permet de mettre la cellule porte échantillon sous vide secondaire ($\sim 10^{-5}$ torr).

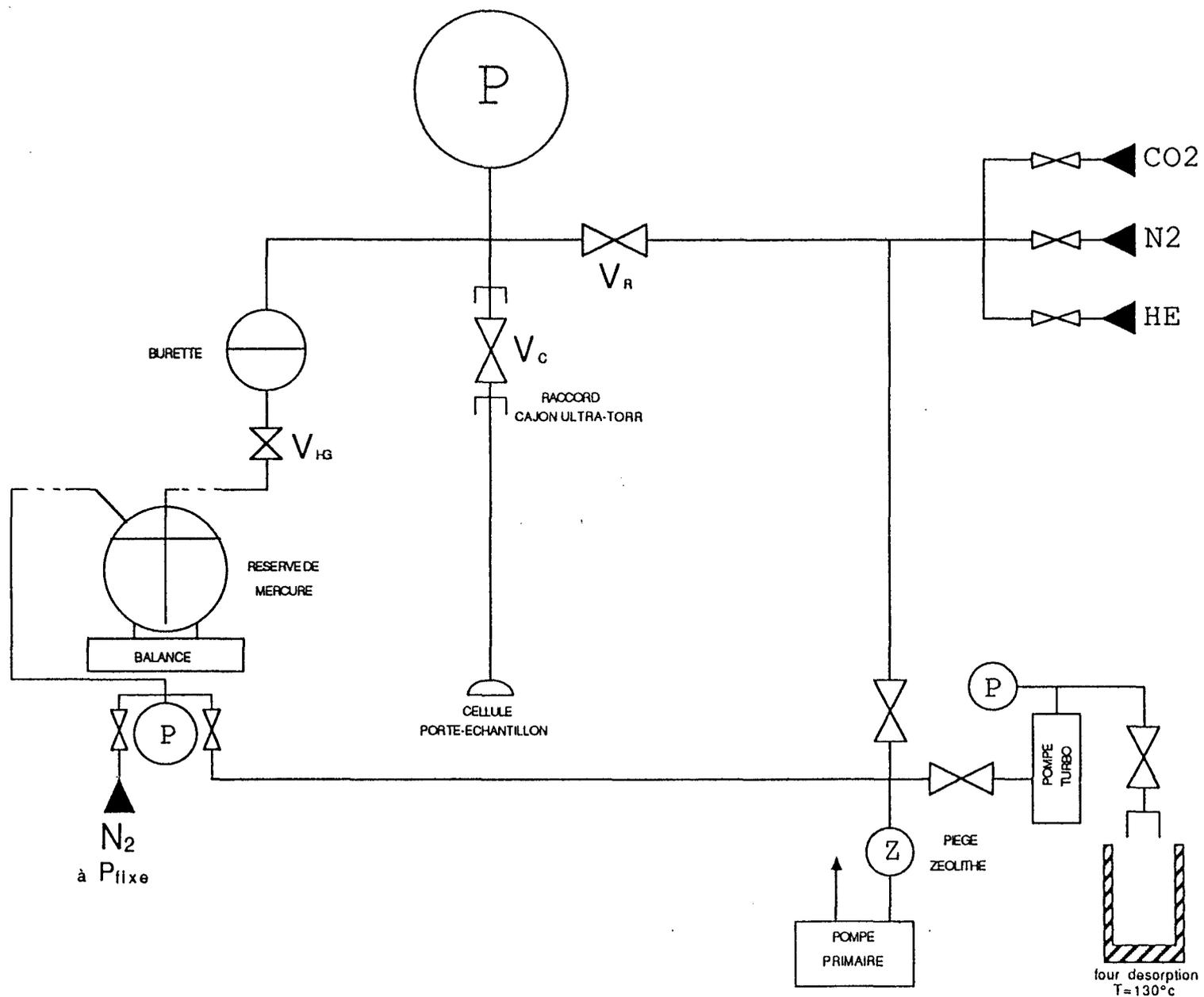


fig.I.6. Schéma expérimental de l'appareillage de mesure de la texture (B.E.T)

La température du dégazage est assurée par un four électrique ($T = 130^{\circ}\text{C}$). Une jauge à ionisation mesure la qualité du vide existant en amont de la pompe turbomoléculaire.

Tout l'appareillage est placé dans une enceinte thermostatée. Elle est largement calorifugée et régulée en température par un bain thermostaté. On suit la température en permanence par des capteurs placés dans l'enceinte afin de confirmer la régularité indispensable en température.

Pour l'établissement de l'équation B.E.T., on utilise un vase dewar rempli d'azote liquide, le niveau est régulé (± 1 mm). Une électrovanne asservie par un capteur (résistance qui capte le niveau d'azote liquide) laisse passer ou non l'azote liquide placé dans une réserve de 11 litres mise sous pression (> 1 bar absolu).

Un bullage d'azote gaz stabilise la température du bain en y évitant la dissolution d'oxygène .

III.2.3) Définitions de la fragmentation et du gonflement

III.2.3.1. Etude de la fragmentation par la distribution en masse

Les particules piégées dans la zone froide après les divers temps de réaction subissent un tamisage à l'aide d'une tamiseuse à mouvement oscillant magnétique vertical.

Les fractions ainsi obtenues seront pesées afin de déterminer, la distribution de taille des particules et de connaître les variations des paramètres tels que la fragmentation, le gonflement et la perte de masse. La définition des taux de fragmentation et le gonflement s'avère délicate. Si on considère que les particules sont initialement distribuées entre les diamètres d_1 et d_2 et que cette distribution est assez serrée ce pourrait être le rapport entre la masse de la population de grains de taille inférieure ou égale à d_1 et la masse totale récupérée de toutes les populations ($\sum m_i$). Le rapport entre la masse de la population des grains de taille supérieure ou égale à d_2 et la masse totale

récupérée représente le gonflement. La perte de masse se traduit par le rapport entre la masse totale récupérée après la réaction et la masse initiale (m_0).

$$\% \text{ Fragmentation} = \frac{m_i(d \leq d_1)}{\sum_i m_i}$$

$$\% \text{ Gonflement} = \frac{m_i(d \geq d_2)}{\sum_i m_i}$$

$$\% \text{ Perte.de.masse} = \frac{\sum_i m_i}{m_0}$$

m_0 : Masse initiale de particules

m_i : Masse de particules

d_1 : Limite inférieure de la distribution initiale de particules

d_2 : Limite supérieure

$\sum m_i$: Masse totale récupérée après la réaction.

En réalité on conçoit que cette définition est restrictive. En effet, il peut très bien arriver, et il arrive certainement qu'un grain de diamètre $d_2 - \varepsilon$ se fragmente en morceaux de diamètre supérieur à d_1 ainsi qu'un grain de diamètre $d_1 + \varepsilon$ gonfle tout en restant inclus dans la tranche d_1, d_2 . La définition que nous utilisons correspond donc à une estimation basse à la fois de la fraction fragmentée et de la fraction gonflée. Notre approximation sera d'autant meilleure que l'intervalle d_1, d_2 sera plus faible.

Cette méthode de la distribution en masse a été obtenue par tamisage procédé qui pouvait être critiqué en raison de la fragilité de certaines cénoosphères. Pour cette raison, nous avons par la suite préféré calculer les distributions de taille en nombre par un procédé photographique.

Pour montrer l'effet du tamisage, nous avons

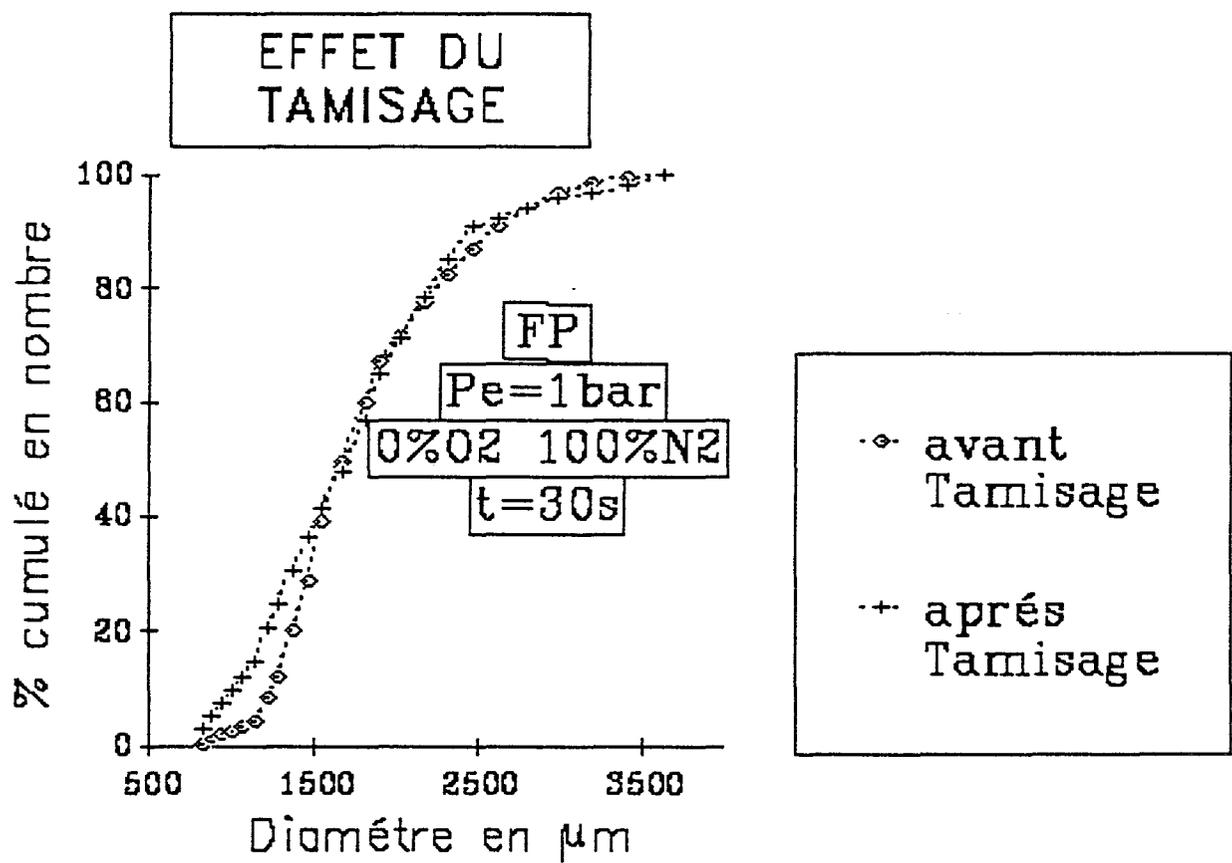


fig.I.7.

effectué l'essai sur des particules du Flambant de Provence passées au sein du réacteur vertical pendant 30 secondes sous une atmosphère de 5 % O₂ et 95 % N₂ à 850°C. Puis le comptage photographique des particules en nombres a été effectué avant et après le tamisage de celles-ci.

Dans la figure I.7 nous remarquons une apparition de petites particules après tamisage, cela peut être expliqué par la fragilité de quelques cénosphères. Remarquons toutefois que le mode de la distribution reste inchangé.

III.2.3.2. Etude de la fragmentation par comptage et photographie (Distribution en nombre)

A - Technique de Comptage avec "Analyseur Zeiss"

a) Traitement de l'échantillon. Epreuves photographiques

L'échantillon est passé dans le réacteur à différents temps sous les conditions expérimentales décrites précédemment. Après récupération, les particules sont piégées et inertées à divers temps de la réaction.

L'ensemble des particules est photographié par macrophotographie et microphotographie à l'aide d'un microscope optique équipé d'un appareil photographique, cela dépend du diamètre des particules. Par exemple, pour l'intervalle de 1000 à 2 500 μm , nous étions obligés de photographier par microscopie les particules de diamètre allant de 40 à 500 μm , et par macrophotographie les particules de diamètre supérieur à 500 μm . Le développement et le tirage des photographies sont effectués au laboratoire.

b) Principe du fonctionnement de l'appareil

Une lentille forme sur une plaque de verre l'image d'un diaphragme-iris éclairé d'un côté. Sur cette plaque

de verre, on place la reproduction photographique. On aperçoit par transparence une tache lumineuse ronde nettement délimitée ; son diamètre est modifiable avec le diaphragme-iris et ainsi sa surface est rendue équivalente à celle d'une particule. La valeur du diamètre du diaphragme est reliée à une série de 48 compteurs correspondant chacun à une certaine tranche de diamètre. Lorsque la surface d'une particule est sensiblement égale à celle du cercle lumineux, nous mettons en marche le processus de comptage. Le compteur correspondant tourne d'une unité et l'image est perforée, ce qui évite de la compter deux fois. Un compteur totaliseur indique le nombre de particules comptées.

c) Choix du régime d'utilisation

Nous avons utilisé le régime exponentiel qui est conseillé dans le cas d'une répartition très étalée. Ainsi, nous avons la même précision relative sur tous les intervalles. Le diamètre central augmente exponentiellement avec le numéro du compteur. En effet, les intervalles de diamètres sont proportionnels à leurs diamètres moyens.

d) Courbes de répartition

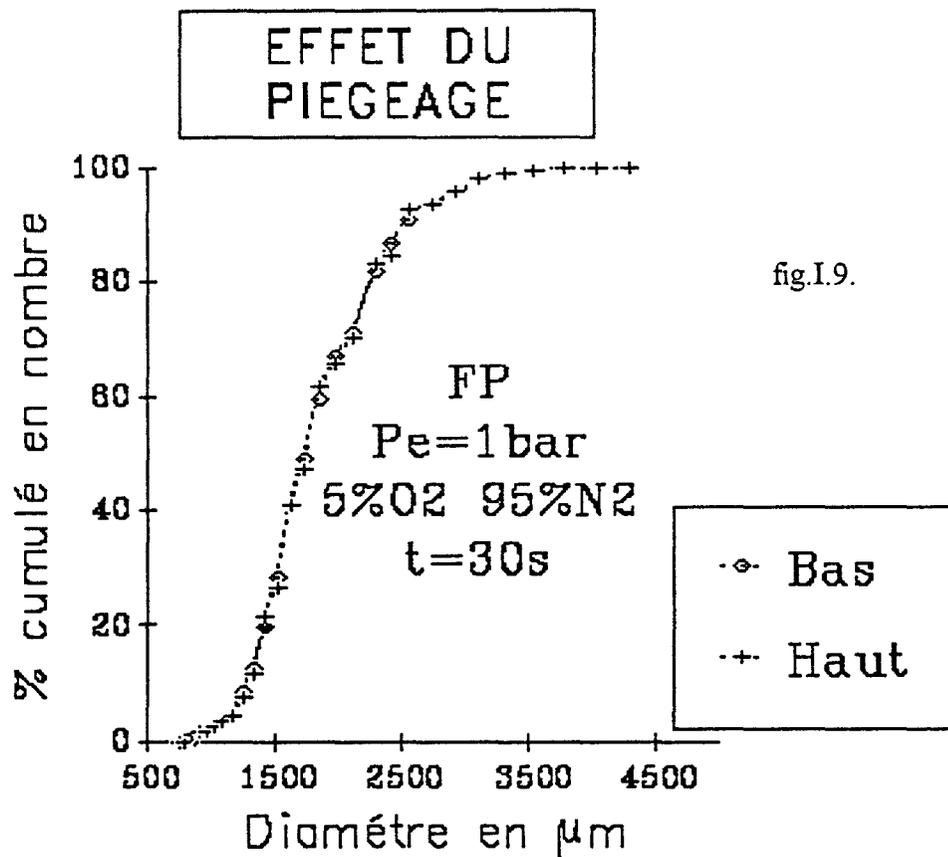
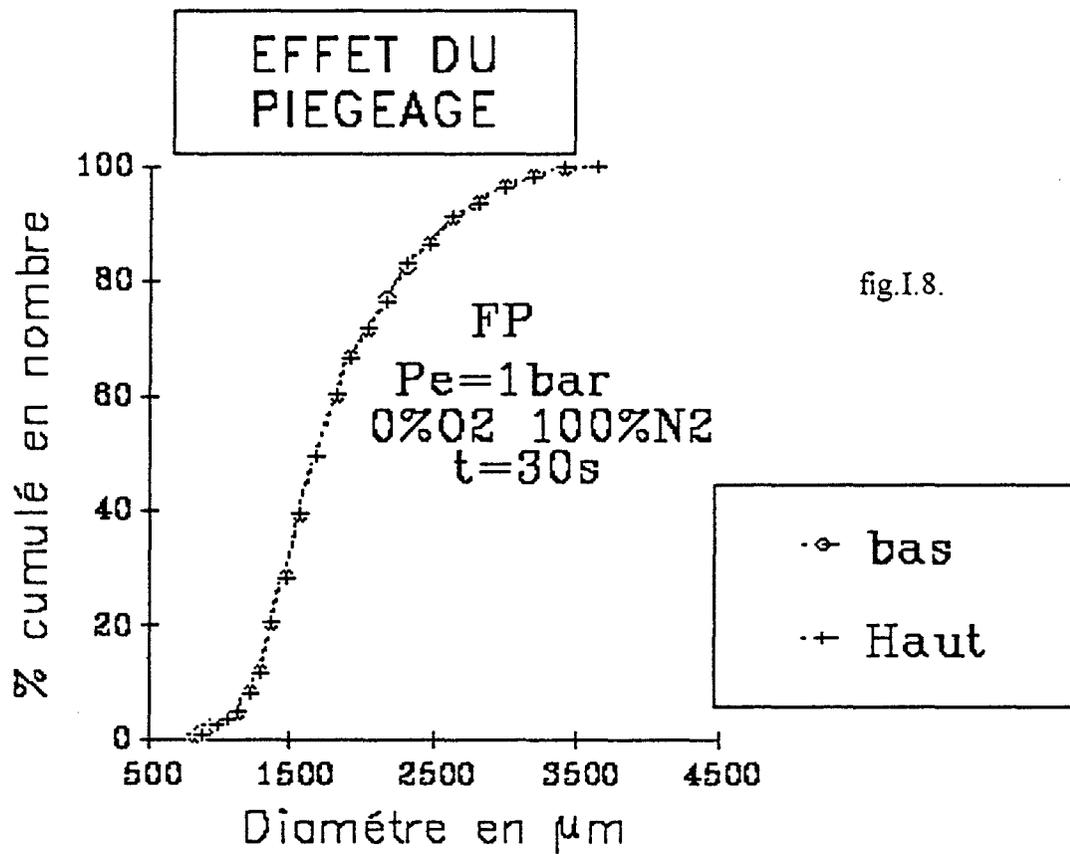
C'est la courbe dérivée de la courbe de sommation de la répartition. Elle permet de voir les diamètres de particules les plus fréquents. Ce sont ces courbes que nous avons établies pour étudier les divers charbons à différents temps de réaction. Les résultats sont transcrits sur des feuilles de mesures livrées par le constructeur.

e) Limite inférieure en diamètre

Cette limite était de 40 μm pour des particules ayant un diamètre allant de 500 à 1 000 μm . Par contre il était de 500 μm pour des grains de diamètre compris entre 1 000 et 2 500 μm .

f) Etude de l'influence de la méthode de piégeage sur le résultat de la fragmentation

Le procédé de piégeage par



chute du panier dans la zone froide du réacteur pouvait être aussi incriminé dans le processus de formation d'une partie des fragments. Pour vérifier si cet artéfact existait, nous avons effectué deux essais sur des particules du Flambant de Provence passées au sein du réacteur vertical pendant 30 secondes sous une atmosphère inerte d'azote et sous une atmosphère oxydante (à 5 % O₂ et 95 % N₂). Pour chaque essai nous avons récupéré les particules brûlées, par le haut et par chute vers le bas du réacteur dans la zone de piégeage.

Les deux figures I.8 et I.9 montrent une égalité des distributions de tailles de particules piégées par le haut ou par le bas. Ceci montre bien que le procédé de piégeage utilisé ne génère aucun artéfact. Nous l'avons donc gardé tout au long du travail.

III.2.4.1. Paramètres d'analyse statistique (36)

Les courbes de répartition de taille ont été obtenues et caractérisées par leurs divers moments (moyenne, variance, moments d'ordre 3 et 4). Ces deux derniers moments représentent respectivement l'assymétrie des courbes de répartition et la monodispersité ou l'aplatissement.

Ces paramètres d'analyse statistique sont calculés à l'aide d'un programme informatique écrit en langage basic dont les formules sont les suivantes :

$$\text{Moyenne} = \frac{\sum_i n_i \cdot d_i}{\sum_i n_i}$$

avec :

n_i : % en nombre = fréquence

d_i : diamètre de la particule

Moment d'ordre 1 :

$$m_1 = \frac{\sum_i n_i \cdot x}{\sum_i n_i}$$

avec :

x : $d_i - d$

d: diamètre moyen des particules

$m_1 = 0$ quand $d_i = d$

Moment d'ordre 2 :

$$m_2 = \frac{\sum_i n_i \cdot x^2}{\sum_i n_i} = s^2 = \text{variance}$$

Moment d'ordre 3:

$$m_3 = \frac{\sum_i n_i \cdot x^3}{\sum_i n_i}$$

Moment d'ordre 4:

$$m_4 = \frac{\sum_i n_i \cdot x^4}{\sum_i n_i}$$

m_3 et m_4 sont des mesures absolues, alors nous les transformons en a_3 et a_4 en les divisant respectivement par s^3 et s^4 , en vue d'obtenir des paramètres sans dimension.

Nous avons donc :

Si :

$a_3 > 0$ la distribution est positivement asymétrique,
 $a_3 < 0$ la distribution est négativement asymétrique.

Il faut ôter du paramètre a_4 le nombre 3 qui représente celui d'une distribution normale. Nous avons alors le paramètre (a_4-3) qui représente le monodispersité ou l'aplatissement.

Si :

$(a_4-3) > 0$ la distribution est pointue,
 $(a_4-3) < 0$ la distribution est étalée ou aplatie.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

- (1) SPEARS D.A (1987).Mineral matter in coals, with special reference to the pennine coal fields,in Scott . A.C (ed.), Coal and Coal-bearing strata; Recent advances, Geological society special Publication n°: 32 p.171-185
- (2) CAZAGRANDE D.J.(1987)-Sulphur in peat and coal. From scott, AC.(ed.), Coal and Coal-bearing strata; Recent advances, Geological society special publication, n°:32, p.87-105
- (3) COHEN A.D, SPACKMAN W. and RAYMOND JR. R. (1987) Geological society special publication, n°: 32, p.107-125.
- (4) HEREBERTZ H.,LIENHARD H., BARNER H.E. and HANSEN P.L 10th international conference on Fluidized bed combustion (A.M Manaker, ed.), Vol 1, p.1, (1989).
- (5) Walsh P.M. 10th international conference on fluidized bed combustion, (A.M.Manaker ,ed.), Vol.2, p.765.(1989)
- (6) MASI S., MICCIO M., SALATINO P., and MASSIMILLA L. 10th international conference on Fluidized bed combustion , (A.M. Manaker, ed.); Vol.2, p.775, (1989)
- (7) SUNDBACK C.A., BEER J.M. and SAROFIM AF. 20th Symp.(int.) on combustion p.1495,(1984)
- (8) CHIRONE R, CAMMAROTA A, D'AMORE M. and MASSIMILLA L. International conference on Fluidized bed combustors, Vol.7, p.1023,(1982)
- (9) PRINS W, SIEMONS R.V.,RADOVANOVIC M. and VAN SWAAIJ W.P.M: International conference on coal science Amsterdam (1987)
- (10) KERSTEIN A., NIKSA S. 20th Symp. (int.) on comb., p.941, (1985)
- (11) SALATINO P. and MASSIMILLA L. : 22^{sd} Symp. (int.) on combustion, p.29 (1989)

- (12) CHIRONE R., SALATINO P. and MASSIMILLA L.
Comb.and flame 77,79 (1989)
- (13) DUNN-RANKIN D. :
Comb. science and Tech. 58,297 (1988)
- (14) PETERSEN T.W. AND SCOTTO M.V. :
Powder Tech. 45,87 (1985)
- (15) SIEMONS R.V. :
Comb. and flame 70,191 (1987)
- (16) KENNETH W.R. and F.A. PECSON.
22^{sd} Symp.(int.) 1988 pp.259-265.
- (17) CHIRONE R., MASSIMILLA
Powder and tech.. The application of Weibull theory to primary
fragmentation of coal during devolatilisation (10./1988)
- (18) CHIRONE R., SALATINO P., MASSIMILLA L.
Comb. and flame 77, 1989 pp. 79-90
- (19) STUBINGTON J.F., LINJEWILE T.M, and SERGEANT G.D
Int. conference on coal science 1987
Coal science . tech. 11,pp.833-836
- (20) STUBINGTON J.F.,CHUI T.Y.S., and SAISITHIDEJ
Mai 1991 Fuel science and tech.(int.)
- (21) SALATINO P. and MASSIMILLA L.
22^{sd} Symp. (int.) on comb. pp.29-37, 1988
- (22) SALATINO P.and MASSIMILLA L.
Powder tech., 66 (1991), pp.47-52
- (23) DAKIC D., GEERT VAN DER HONING and MARINUS VALK
Fuel, 1989, vol.68, pp.911-916
- (24) DAKIC D., HONING G.V.D.,GRUBOR B.
IEA-AFBC. Meeting november 7,1989 in GOTEBORG
- (25) GRUBOR B.;
IEA-AFBC Meeting 9-12 Mai 1990 Lisbone
- (26) DAKIC D.,
21st Meeting IEA-AFBC november8, 1990 belgrade.

- (27) BELGART .
Modelling of large scale AFBC , (9th int. conference Fluidized bed
combustion, Boston USA May 1987, vol 2 pp.713-722
- (28) SYNO and SYRED
Journal of the institute of Energy, december 1990, 63 pp.195-202
- (29) SIEMONS G.N.
Comb. and tech. 1979 ,19 p.227
- (30) SIEMONS G.N
Comb. and tech. 1979, 19 p-107
- (31) MASSIMILLA L., MICCIO M.
22sd Symp. (int.) on comb.p.267.(1989)
- (32) CHIRONE R., and MASSIMILLA L.
22sd Symp.(int.) on comb p.267 (1989)
- (33) BARRET E.P., JOYNER L.C., HALENDA P.P
J. amer. chem. soc. 73,373,1951
- (34) CRANSTON and INKLEY.
Advances catal. 9. 143 (1957)
- (35) VAILLANT D.
Thèse de Troisième cycle USTL n°: 84 (1968)
- (36) SAMUEL B. RICHMOND
Statistical Analysis second Edition
- (37) JABKHIRO E.H,
Thèse de 3e cycle à l'USTL n°: 1328 (26 Mai 1986)
- (38) EL MEJDOUB N.
Thèse de 3e cycle à l'USTL n°: 123 (25 Juin 1987)

CHAPITRE II

Résultats

Analyses et Interprétations

I.TAILLE DE PARTICULES : 0,5 à 1 mm

II.TAILLE DE PARTICULES: 1 à 2,5mm

I. SUIVI DE L'EVOLUTION DES POPULATIONS DE PARTICULES, DE LEUR TEXTURE ET DE LEUR COMPOSITION MACERALE, SOUS 1 BAR. TRANCHE GRANULOMETRIQUE $0,5 < D_0 < 1$ mm

I.1. Observations et illustrations de la fragmentation de divers charbons par Microscopie électronique à balayage

Les observations en microscopie à balayage des divers semi-coques après différents temps de réaction sont présentées sur les planches I,II,III et IV en annexe I.

I.1.1. Echantillon : LE FLAMBANT DE PROVENCE (FP) Planche I

Nous constatons une présence de fragments, de fissures, fractures et une absence d'agglomérats. Il y a un élargissement des fissures qui peut donner des fractures et ces dernières peuvent fournir ainsi des fragments. Nous remarquons un alignement de macropores au milieu des fractures, tout cela en augmentant le temps de séjour dans le four aux conditions expérimentales décrites précédemment.

I.1.2 . Echantillon : LA MURE (LAM) Planche II

Nous remarquons une absence totale de gonflement, de fusion de grains et d'agglomérats. Nous observons au cours du temps quelques fissures ainsi que des pores dans le semi-coke.

I.1.3 . Echantillon : LE REITSPRUIT (RI) Planche III

Pendant les cinq premières secondes de réaction, il y a peu de fragments, quelques agglomérats à cause de la fusion des parties brillantes du grain initial. En augmentant le temps de séjour de particules, nous remarquons qu'il y a plus de fragments, quelques fissures et une présence de macropores.

I.1.4. Echantillon : LE ULAN (UL) Planche IV

Nous observons peu de fragments, des fissures dans quelques grains et présence d'agglomérats, pendant les cinq premières secondes. Dans l'évolution des grains dans le temps nous remarquons que nous avons plus de fragments fins, que les fissures s'élargissent de plus en plus, un alignement de nombreux pores qui donnent des fissures, des fractures et qu'il y a des grains qui se vident de l'intérieur.

I.1.5. Conclusion

Nous pouvons dire qu'il y a plus de fissures, de fractures et un nombre élevé de macropores dans le Flambant de provence. Dans le Reitspruit et le Ulan il y a moins de pores, de fissures, de fractures et un gonflement élevé que dans le flambant de Provence. Enfin dans le La Mure il n'y a pas de

gonflement, moins de fissures et moins de pores que dans le Ulan et le Rietspruit.

I.2. Etude pétrographique des charbons durant les premières étapes de la combustion

Cette partie consacrée à l'étude pétrographique des charbons durant la combustion ou la pyrolyse, concerne cinq échantillons : le Flambant de Provence, le Freyming, l'antracite du La mure, le Rietspruit et le Ulan.

S'agissant en effet dans ce travail d'une étude portant sur la fragmentation, un examen des divers composants du matériau charbon en ce qui concerne leurs propriétés physiques et mécaniques paraît tout à fait légitime. Si quelques études ont été faites dans la littérature concernant la réactivité de telle ou telle fraction macérale purifiée (cf par exemple(1), nous n'avons rien trouvé concernant l'évolution des macéraux au cours de la combustion ou de la pyrolyse "in situ", c'est à dire au sein même de la roche dont ils sont les éléments constitutifs. Nous allons voir dans ce qui suit que la composition macérale n'est pas sans influence sur le phénomène de fragmentation primaire et que sur un autre plan les réactivités des divers macéraux se distinguent entre elles dès les tous premiers instants de réaction.

Les charbons que nous avons utilisés se distinguent particulièrement par leur composition macérale (déterminée à l'état brut), et leur teneur en matières volatiles, les charbons Français, le Flambant de Provence et le Freyming sont à haute teneur en matières volatiles, tandis que l'antracite du La Mure, n'en présente qu'une faible quantité. Le tableau (1) regroupe les résultats des analyses immédiates, des analyses élémentaires, des analyses macérales et des mesures de pouvoir réflecteur.

I.2.1. Analyse macérale à l'état initial et durant les premiers stades de la réaction.

Afin de connaître le comportement des composants des charbons aux premiers instants de réaction, et de suivre les variations quantitatives et qualitatives des différents macéraux, la composition macérale a été déterminée pour chaque échantillon à l'état initial et après les différents temps de réaction.

Les résultats des analyses pétrographiques des charbons observés, sont présentés par le tableau (2), au temps ($t=0$), et après 5 et 10 secondes de combustion.

Pour tous les charbons, les particules ont été brûlées avec un mélange de 5% d'oxygène et 95% d'azote. La composition macérale du Flambant de Provence, a été également déterminée après dix secondes

	ANALYSE IMMEDIATE			ANALYSE MACERALE % volumique /produit sec			POUVOIR REFLECTEUR R huile %	ANALYSE ELE MENTAIR E % /produit sec			
	H2O %	CENDRE %	MV %	VITRINITE %	EXINITE %	INERTINITE %		C	S	H	N
CHARBON											
FREYMING (FF)	4.91	5.27	35.89	70	14	14	0.79				
FLAMBANT DE PROVENCE (FP)	7.45	29.53	44.60	51	9	12	0.46	47.62	3.65	3.63	1.50
LA MURE (LAM)	5.97	33.05	6.62	84	0	11	4.25	59.29	2.30	1.27	1.20
RIETSPRUIT (RI)	3.05	16.91	24.50	26	5	61	0.82	65.10	0.63	3.82	1.90
ULAN (UL)	7.21	18.03	29.62	40	8	44	0.68	66.20	0.65	4.34	1.90

Tableau 1 : Analyses immédiate, macérale, et élémentaire des échantillons étudiés pour la combustion.

Echantillon	Temps de combustion (Second)	Vitrinite (% volumique)	Exinite (% volumique)	Inertinite (% volumique)	Matière minérale (% volumique)	Semi-coke (% volumique)
Fl. de freymlng (FF)	t=0	68.40	14.20	13.00	7.20	-
	t=5 (5% O ₂ , 95% N ₂)	32.20	6.20	12.60	4.60	44.40
	t=10 (5% O ₂ , 95% N ₂)	18.20	4.20	13.40	5.20	59.00
Fl. de provence (FP)	t=0	51.60	7.20	15.40	25.80	-
	t=5 (5% O ₂ , 95% N ₂)	33.00	3.80	15.40	24.80	23.00
	t=10 (5% O ₂ , 95% N ₂)	24.20	3.00	15.20	26.60	31.00
	t=10 (0% O ₂ , 100% N ₂)	23.00	3.60	14.80	26.00	32.60
La Mure (LAM)	t=0	82.60	0.00	10.20	7.20	-
	t=5 (5% O ₂ , 95% N ₂)	73.40	0.00	10.20	6.20	10.20
	t=10 (5% O ₂ , 95% N ₂)	69.60	0.00	10.20	5.80	14.40
Ulan (UL)	t=0	39.80	6.80	46.00	7.40	-
	t=5 (5% O ₂ , 95% N ₂)	26.40	5.00	44.20	7.00	17.40
	t=10 (5% O ₂ , 95% N ₂)	11.60	2.20	43.40	7.60	35.20
Rietspruit (RI)	t=0	25.80	5.40	61.00	7.80	-
	t=5 (5% O ₂ , 95% N ₂)	15.80	3.40	57.80	6.60	16.40
	t=10 (5% O ₂ , 95% N ₂)	6.60	2.40	59.60	7.20	24.20

Tableau 2 : Résultats des analyses pétrographiques des échantillons, à l'état initial (t = 0), et après cinq et dix secondes de réaction.

d'échauffement en absence d'oxygène et à 100% d'azote, afin de connaître une éventuelle modification de sa composition pétrographique. En comparant les résultats des analyses macérales de ce charbon, (cf. tableau 2), on remarque une différence très faible voire négligeable concernant la teneur en groupes de macéraux, et en matières volatiles. La quantité de semi-coke, reste quasiment identique à celle produite lors de la combustion de ce charbon en présence d'oxygène .

I.2.1.1. Etude qualitative des charbons:

Les analyses pétrographiques montrent que les macéraux ne subissent pas une disparition immédiate au cours de la combustion. Leur disparition progressive a été suivie par la récupération des particules de charbon, après le passage au four. Ce suivi a été possible jusqu'à des temps de réaction ne dépassant pas 15 secondes. au delà, les critères classiques de reconnaissance des macéraux ne permettent plus de faire de distinction. Ces analyses sont présentées pour les cinq charbons fig. II(1) à (5) .

Les analyses microscopiques en lumière réfléchie nous permettent de constater la différenciation des divers groupes de macéraux par leur pouvoir gonflant. Les macéraux du groupe de la vitrinite (Collinite et Télinite) possèdent un pouvoir gonflant et leur teneur diminue d'une manière nette, avec augmentation du temps de la combustion. La télinite existe en très faible quantité dans les charbons étudiés, et semble disparaître totalement au cours des premiers instants de la combustion.

Les charbons français, notamment La Mure, présentent une forte teneur en vitrinite. En ce qui concerne La proportion en vitrinite dans les charbons observés, nous constatons une diminution progressive de la teneur en vitrinite avec une accumulation simultanée de semi-coke.

Dans le cas du La Mure, la vitrinite présente une diminution nettement moins franche par comparaison aux autres charbons étudiés, ce qui peut être dû à sa faible teneur en matières volatiles (influence du rang). Les macéraux de groupe de l'exinite possèdent un pouvoir de gonflement plus élevé que ceux du groupe de la vitrinite. Leur teneur diminue progressivement avec la combustion à différents stades de la réaction. L'observation microscopique de la morphologie des macéraux appartenant à ce groupe (la spononite en particulier), suggère qu'ils subissent une décomposition sans fournir du semi-coke (photo(d) planche V).

Dans les charbons étudiés, l'exinite se trouve souvent en association avec la vitrinite et l'inertinite. Leur fusion peut ainsi faire apparaître des pores dans l'inertinite, et même influencer éventuellement la fusion de la vitrinite.

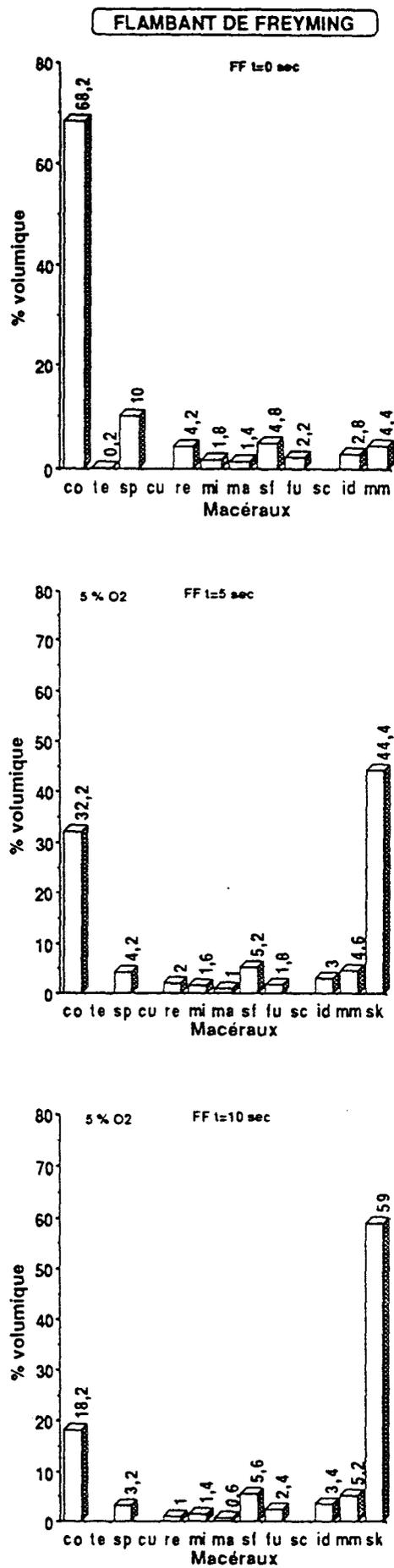


fig.II.1. : Composition macérale du flambant de Freymin (FF), à l'état initial et après cinq et dix secondes de réaction.

FLAMBANT DE PROVENCE

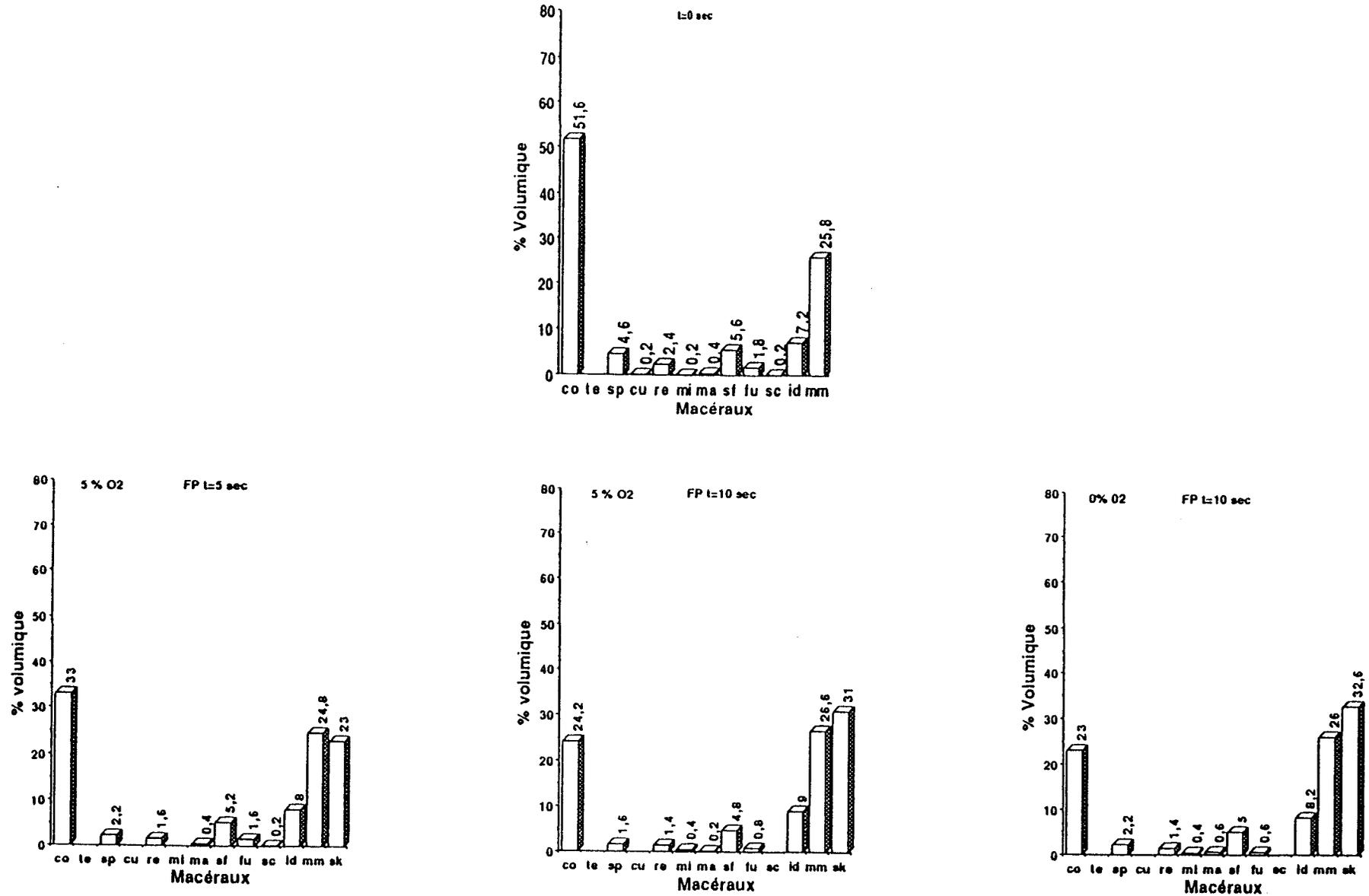


fig.II.2. : Composition macérale du flambant de Provence (FP), à l'état initial et après cinq et dix secondes de réaction.

LA MURE

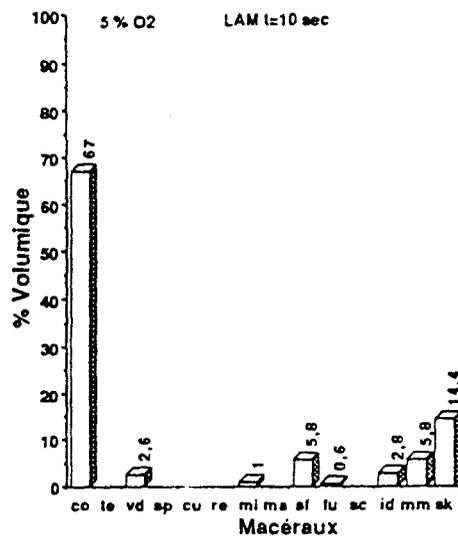
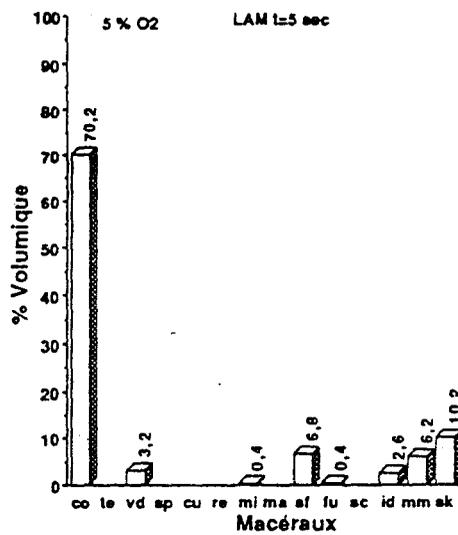
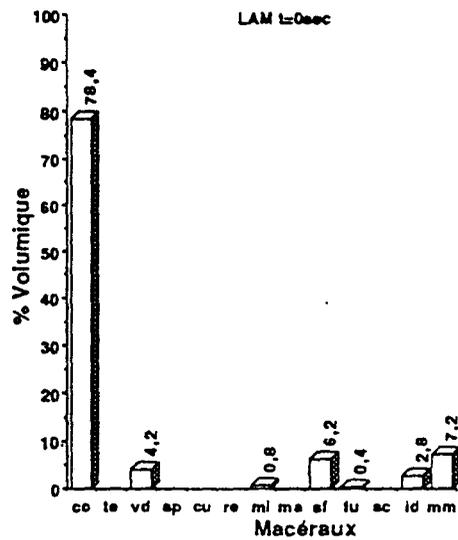


fig.II.3. : Composition macérale de La Mure (LAM), à l'état initial et après cinq et dix secondes de réaction.

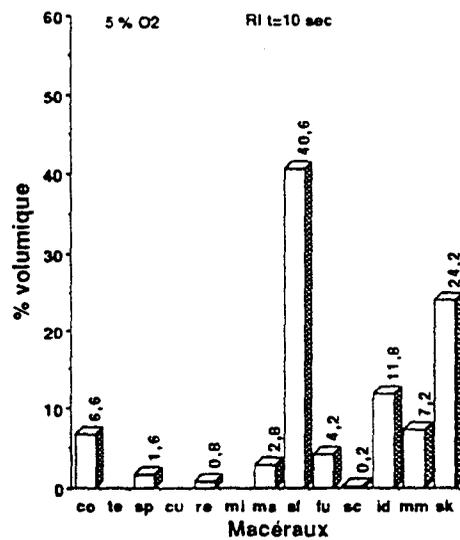
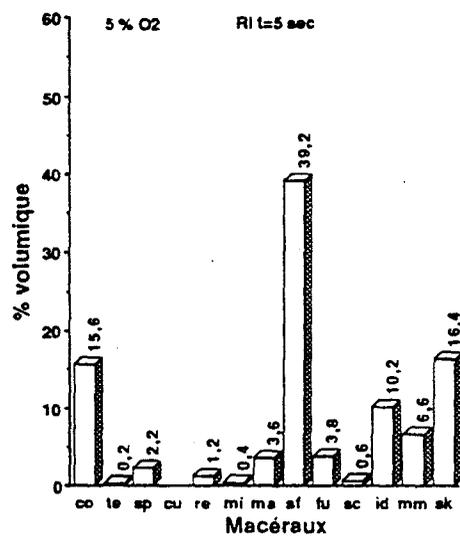
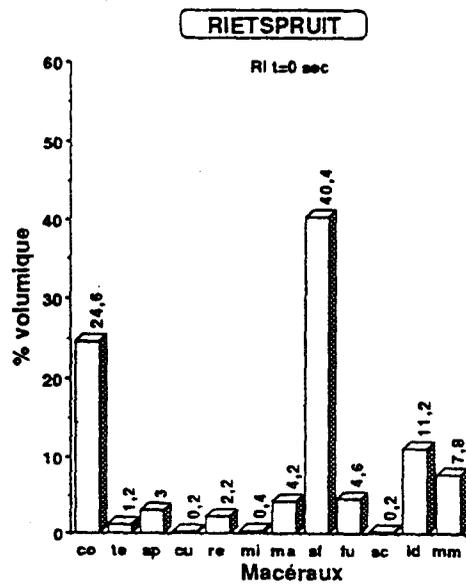


fig.II.4. : Composition macérale de Rietspruit (RI), à l'état initial et après cinq et dix secondes de réaction.

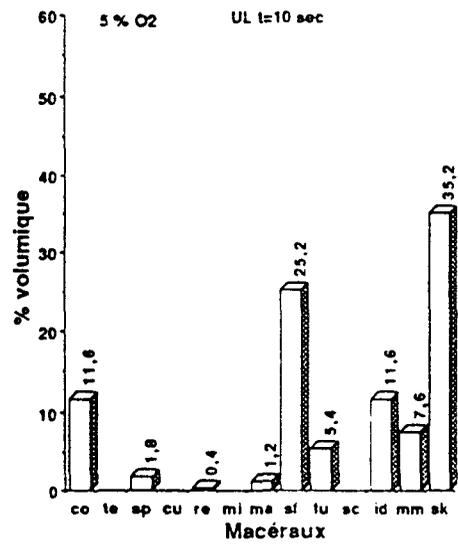
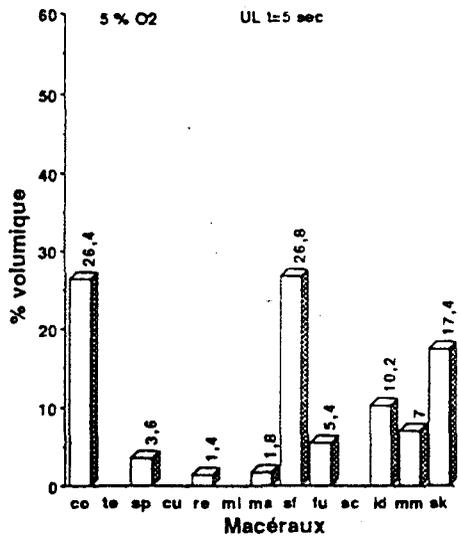
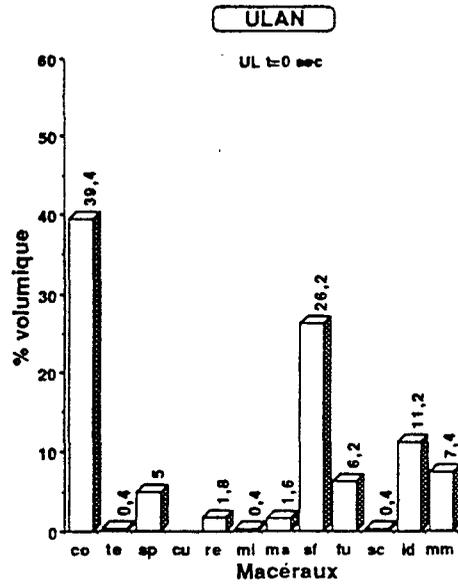


fig.II.5. : Composition macérale de Ulan (UL), à l'état initial et après cinq et dix secondes de réaction.

L'exinite, comme l'indiquent les analyses macérales, se présente en faible proportion dans les charbons observés. Les macéraux appartenant à ce groupe diminuent, voire même disparaissent durant les dix premières secondes de la combustion .

L'observation microscopique des mégaspores d'une morphologie quasi-parfaite entourés par la vitrinite presque totalement en fusion (photo(e) planche VI) suggère que l'apparition des pores dans la vitrinite précède la décomposition de l'exinite pendant la combustion .

Les macéraux de groupe de l'inertinite, comme son nom l'indique, sont inertes à la cokéfaction. Leur morphologie reste parfaitement reconnaissable durant les deux premières étapes de l'observation (5 et 10 secondes) l'inertinite est en faible quantité dans les charbons français, mais se présente en forte proportion dans les charbons gondwaniens, notamment dans le Reitspruit. Sa quantité élevée est marquée par celle de la semi-fusinite, les charbons étudiés montrent après combustion, une stabilité relative des macéraux de ce groupe .

La combustion entraîne une décomposition de la plupart des espèces minérales, et une formation des nouvelles espèces; O'GORMAN et WALKER; 1973(2). D'après les analyses de la composition pétrographique durant les premières secondes de la combustion, la proportion de la matière minérale des charbons observés, reste quasiment inchangée.

Les macéraux restent, ainsi que nous l'avons déjà dit, encore reconnaissables durant les quinze premières secondes de la combustion. Au delà de ce temps de réaction, avec l'utilisation de cette granulométrie, il n'est guère possible d'identifier les macéraux exceptés ceux du groupe de l'inertinite. l'observation microscopique des échantillons après quinze secondes de combustion, nous permet de constater uniquement la présence du semi-coke, de l'inertinite et de la matière minérale.

1.2.1.2. Modification morphologique des macéraux lors des premiers instants de la réaction .

La cokéfaction d'un charbon dépend essentiellement de son rang et de sa composition macérale. Lors des premières étapes de la combustion, les macéraux du groupe de la vitrinite et de l'exinite fondent ou disparaissent, alors que ceux du groupe de l'inertinite montrent une morphologie inchangée .

La combustion au sein des macéraux réactifs, particulièrement ceux de la vitrinite, est marquée par l'apparition de vacuoles de morphologies variables, (photo(e) planche VI) dûe au dégagement des matières volatiles .

	F F		F P		L A M		U L		R I	
	t=5 sec	t=10 sec								
Pourcentage des points comptés en dehors des fissures	85.40	82.00	82.60	76.60	92.80	89.80	91.20	88.40	86.00	87.60
Pourcentage des fissures dans la Vitrinite	10.60	13.00	11.80	16.80	6.20	8.40	5.80	5.60	5.60	3.80
Pourcentage des fissures dans l'Exinite	1.20	1.80	1.40	1.00	0.00	0.00	0.60	0.80	0.60	0.20
Pourcentage des fissures dans l'Inertinite	2.80	3.20	4.20	5.60	1.00	1.80	2.40	5.20	7.80	8.40
pourcentage total des fissures	14.60	18.00	17.40	23.40	7.20	10.20	8.80	11.60	14.00	12.40

Tableau 3: Répartition des fissures dans les différents groupes de macéraux, après cinq et dix secondes de réaction.

Ces structures de fusion apparaissent soit sous forme de pores de différentes tailles, dispersés au sein de la collinite, soit sous forme de cavités rondes pourvues de parois plus ou moins épaisses renfermant un petit nombre de vacuoles de dimensions variables (photo.(b) planche V) les structures issues de la fusion peuvent acquérir parfois une forme allongée.

Dans les charbons étudiés, la distribution entre la cokéfiabilité des macéraux du groupe de la vitrinite et l'inertie à la cokéfaction de ceux de groupe de l'inertinite se fait facilement. La photographie (a: planche V) montre bien cette différence de comportement entre la collinite et la semi-fusinite. On note toutefois une légère augmentation du pouvoir reflecteur en bordure de la semi-fusinite qui se trouve immédiatement au contact de la collinite .

La trace de fusion sur les macéraux de groupe de l'exinite apparaît d'une manière quelconque. L'exinite subit en effet une décomposition spontanée et disparaît progressivement lors de la combustion .

Les fissures ou les fentes au sein des macéraux, dûes à la cokéfaction, semblent acquérir une plus large amplitude quand elles passent de la vitrinite à l'exinite (photo.(d) planche V). Cet élargissement peut être la conséquence du pouvoir de fusion de l'exinite qui est supérieur à celui de la vitrinite. Une forte augmentation du pouvoir reflecteur, marque la trace de la fusion laissée sur la sporonite, (mégaspore) .

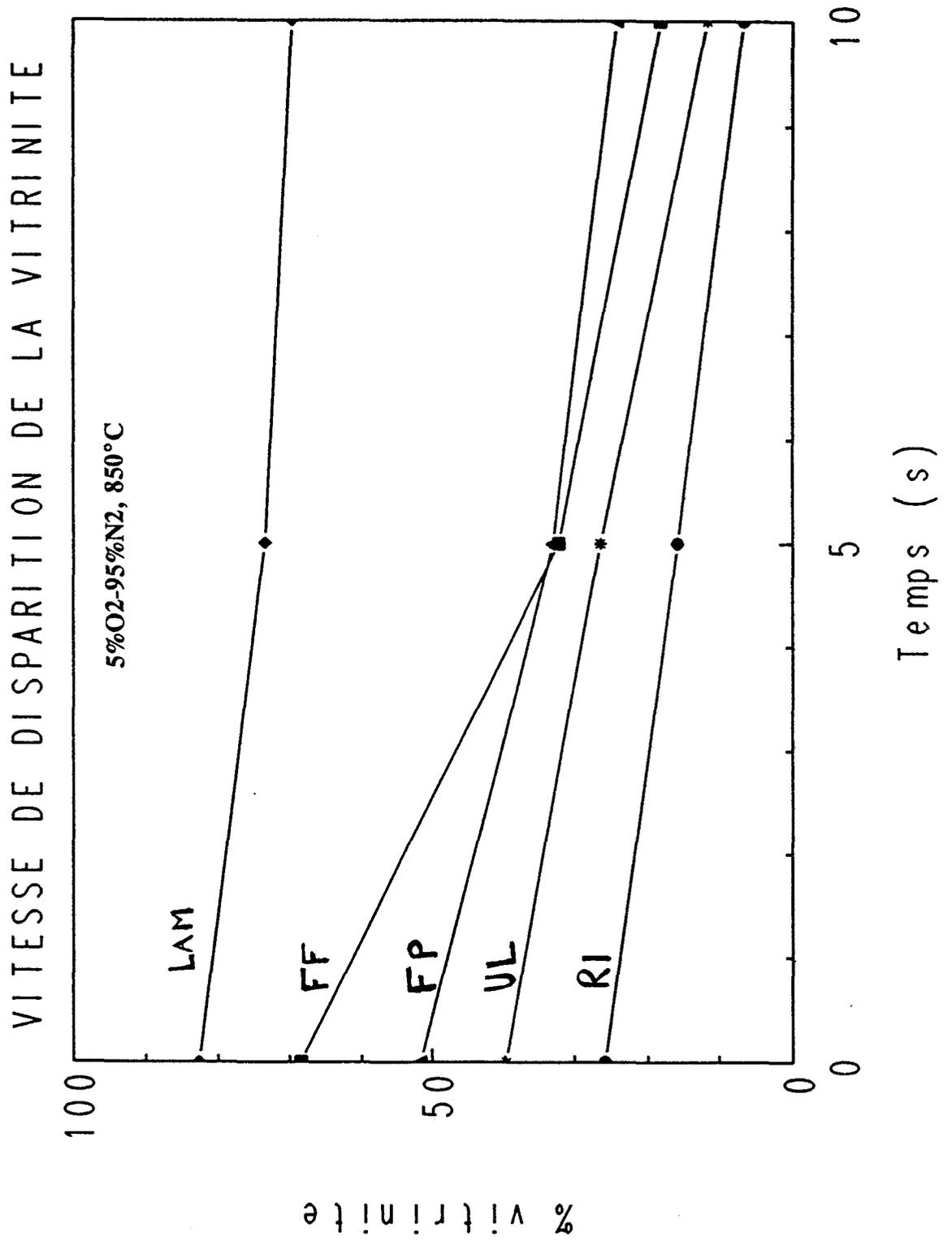
L'observation microscopique des charbons permet de constater un fort relief qui différencie les zones actives des zones inertes. On note également un pouvoir reflecteur plus élevé qui marque le contour de certaines particules et la bordure interne des pores et des fissures .

I.2.2. Etude de la fissuration des charbons .

Les couches du charbon sont en général parcourues par des fissures soit naturelles ou endogènes, perpendiculaires à la stratification, soit d'origine tectonique ou exogène qui présentent une orientation quelconque. L'examen microscopique des charbons permet de constater que ces fractures sont souvent développées au sein de la vitrinite. Lors de l'étude des charbons, durant les premiers stades de la combustion, on rencontre d'autres fissures développées au sein des macéraux, essentiellement la vitrinite. Ces fissures se différencient nettement des précédentes, par une augmentation du pouvoir reflecteur tout au long de leur bordure. On attribue leur apparition à un départ des matières volatiles lors de la combustion ou de la pyrolyse.

Au début de la cokéfaction ces fissures qui apparaissent très finement (photo.(a) planche V), acquièrent un développement plus important aux stades plus avancées de la combustion, (photo.(c) planche V) avec un pouvoir reflecteur plus élevé à leur bord. Cette augmentation du pouvoir reflecteur est mieux définie dans le cas des charbons de bas rang, comme le Flambant de Provence.

fig.II.5.a.



ETUDE DE LA
FISSURATION

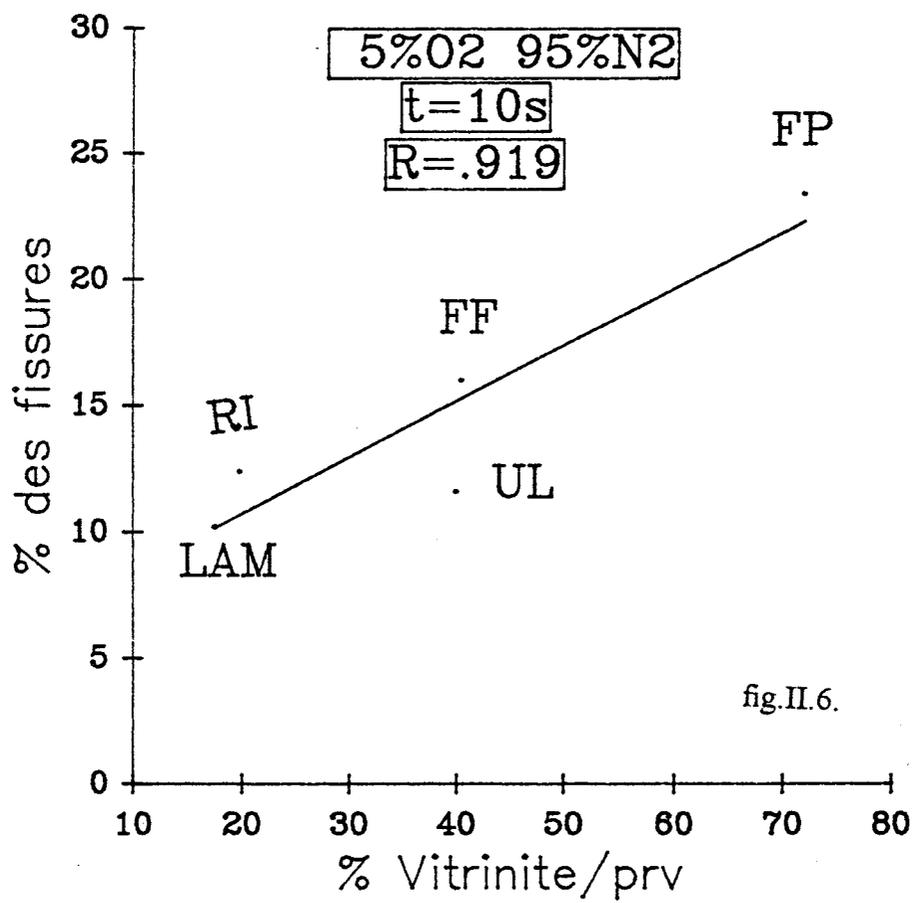


fig.II.6.

Le Flambant de Provence présente deux sortes de fissures (photo.(d) planche V) un système général de fentes causées par la dévolatilisation du charbon, et qui montre globalement une orientation préférentielle; et d'autres fractures qui se développent perpendiculairement aux premières directions. L'apparition de ces dernières est attribuée à un mécanisme de rupture, dû aux chocs thermiques. L'observation microscopique des échantillons permet de constater que les fissures et fentes parcourent les divers macéraux notamment la collinite .

Afin d'avoir une idée des rôles joués par les différents macéraux dans le mécanisme de la fragmentation, les fissures ont été comptées suivant la méthode précédemment décrite. Pour les 5 charbons étudiés, le Flambant de Provence, le Freyming, le Ulan et le Reitspruit, le comptage des fissures a été effectué à deux temps différents de réaction (5 et 10 secondes). Les résultats de ces analyses sont regroupés dans le tableau (3).

On remarque que la vitrinite par rapport aux autres macéraux renferme un nombre plus important de fissures. Le pourcentage des fissures développées dans la vitrinite est plus élevé dans les charbons français, par comparaison aux charbons gondwaniens qui sont riches en vitrinite .

1.2.2.1. Relation entre la composition macérale et la fissuration.

L'analyse de la fissuration des charbons montre le rôle prédominant de la vitrinite dans le mécanisme de la fragmentation .

Nous avons étudié le rapport entre le nombre total de fissures observées et la teneur en vitrinite de l'échantillon au temps $t-dt$. Dans le cas présent t représente le temps de combustion égal à 10 secondes, et $dt=5$ secondes le pas de temps entre deux piégeages de particules dans le four. Selon cette relation, on tient compte du pourcentage de vitrinite après 5 secondes de réaction. Le coefficient de corrélation ($R=0,75$) apparu est faible .

Cette représentation a été modifiée en faisant intervenir le rang du charbon qui influence les propriétés mécaniques de la vitrinite. Dans la fig.II.6, nous avons porté en abscisse le pourcentage de vitrinite, divisé par le pouvoir réflecteur à $(t-dt)$. Cela permet de faire intervenir arbitrairement un paramètre important: le rang, qui conduit à une meilleure corrélation ($R=0,919$) .

Durant les premières étapes de la combustion, l'exinite et notamment la vitrinite se montrent très propices au développement des fissures. Les pourcentages des fissures apparues dans l'exinite est très faible; ceci peut être en relation avec sa faible teneur dans les charbons étudiés .

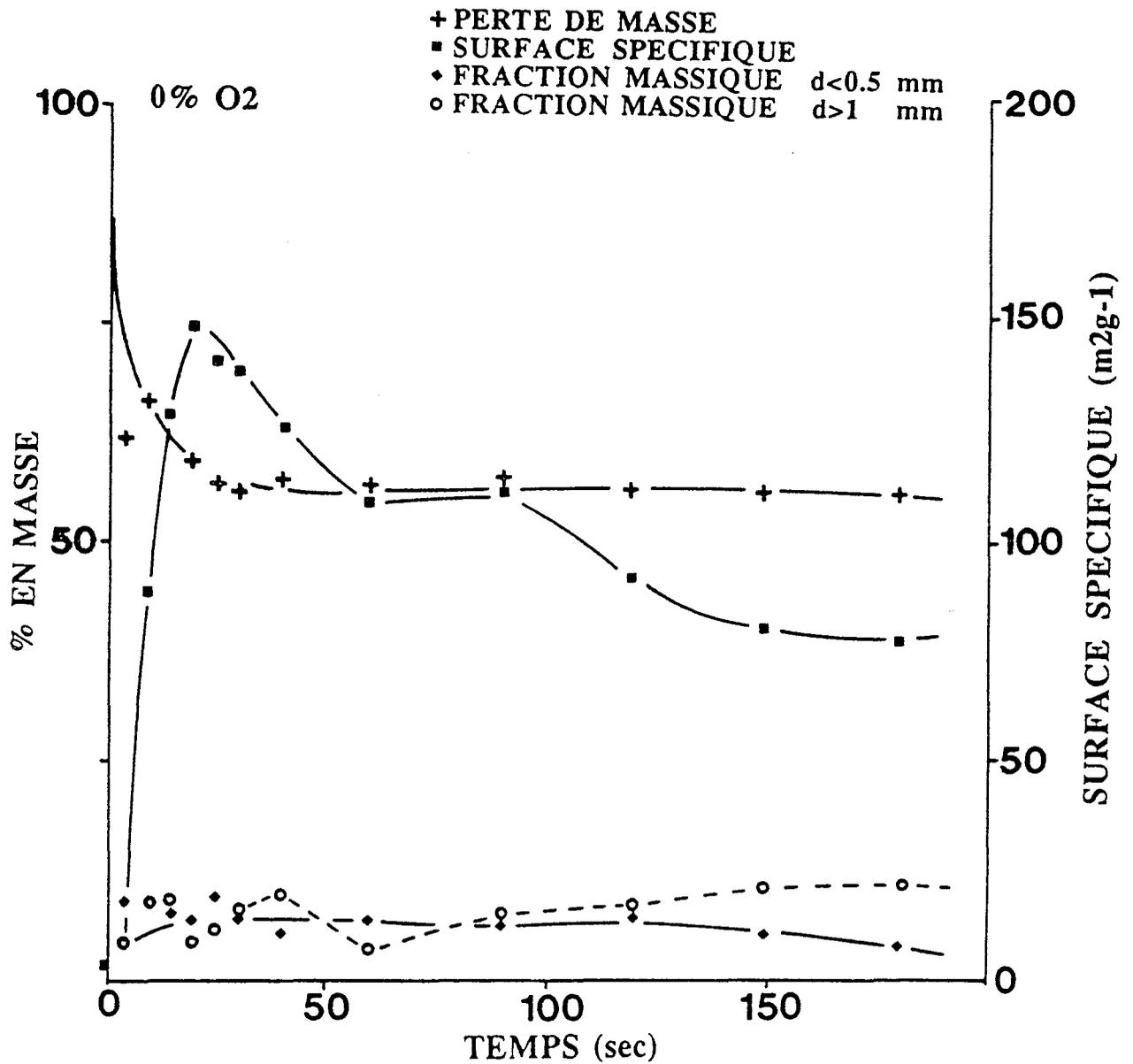


fig.II.7. : Evolution de la perte de masse, de la surface spécifique, de la fragmentation et du gonflement en fonction du temps, dans le cas du flambant de Provence à 850° C sous azote pur.

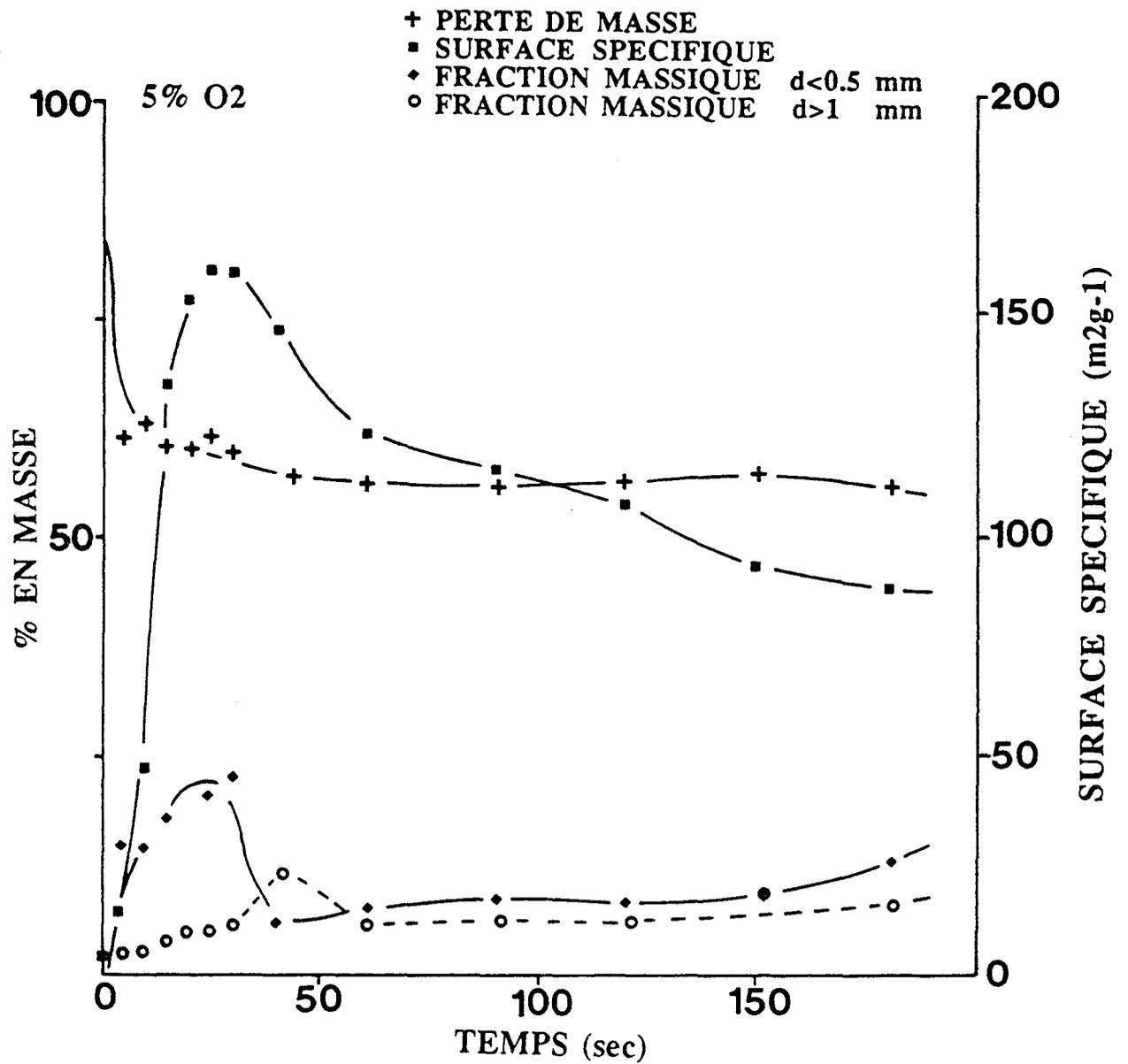


fig.II.8 : Evolution de la perte de masse, de la surface spécifique, de la fragmentation et du gonflement en fonction du temps, dans le cas du flambant de Provence à 850° C avec un mélange de 5 % O₂ et 95 % N₂.

L'ensemble d'études quantitatives et qualitatives montrent nettement le rôle influent de la vitrinite dans le mécanisme de la fragmentation des charbons .

I.2.3. Relations entre le pouvoir reflecteur et la composition macérale

Les variations de la teneur en groupes de macéraux exercent une influence sur le pouvoir reflecteur des charbons; E.Meriaux; 1969(2). Les diverses plages de collinite d'un échantillon possèdent en effet des pouvoirs reflecteurs différents. L'exinite, quand elle existe en forte quantité dans un charbon, tend à affaiblir son pouvoir réflecteur, et une forte proportion en inertinite tend à l'augmenter .

Le pouvoir reflecteur de la vitrinite et celle des autres macéraux augmentent progressivement avec le rang du charbon. D'après l'étude réalisée par D.W.VAN KREVELEN et J.SCHUYER (3); on constate que durant les premières étapes de la carbonisation du charbon, l'exinite évolue plus rapidement que les autres groupes de macéraux et au delà d'un certain rang lorsque le pouvoir reflecteur atteint environ 1,6%, l'exinite présente le même pouvoir reflecteur que la vitrinite .

Parmi, les différents groupes de macéraux, c'est la vitrinite qui est caractérisée par une croissance continue du pouvoir reflecteur qui peut dépasser celui de l'inertinite dans le cas des charbons très évolués .

I.3. Evolution de la fragmentation et de propriétés texturales des charbons durant les premières étapes de la réaction .

La figure II.7 représente dans le cas du Flambant de Provence les variations, en fonction du temps de réaction d'un certain nombre de grandeurs qui sont :

- La perte de masse mesurée par pesées successives des échantillons piégés .
- L'aire spécifique B.E.T.
- La fraction massique des particules recueillies d'un diamètre inférieur à 0,5mm (ceci définira provisoirement la fragmentation) .
- La fraction massique des particules recueillies d'un diamètre supérieur à 1 mm (gonflement).

La réaction a été ici conduite uniquement sous azote. La fig.II.8 représente les mêmes grandeurs suivies lors d'une expérience effectuée en présence de 5% d'oxygène dans 95% d'azote .

Les courbes montrent une dévolatilisation complète du Flambant de provence durant les 30 premières secondes de la réaction. On

remarque qu'en présence d'oxygène la combustion devient visible au delà de cent secondes de réaction .

La variation des paramètres précédemment cités sera étudiés séparément, pour chacun des charbons .

I.3.1. Evolution de la texture

I.3.1.1. Surface spécifique (Aire B.E.T (m²/g))

Les variations en fonction du temps, de la surface spécifique des divers charbons étudiés, sous 0% d'oxygène et 100% d'azote, sont représentées sur la figure II.9, sous 5% O₂ et 95% N₂ (fig.II.10). Dans les deux cas, la surface spécifique croit fortement pendant les 20 premières secondes, passe par un maximum pour diminuer ensuite quand le temps de réaction s'allonge. On remarque, sous azote pur, pour le Flambant de Provence une augmentation rapide de la surface spécifique durant les 20 premières secondes et une diminution assez régulière au fur et à mesure que la réaction se poursuit. C'est le cas également de l'Ulan et du Rietspruit mais avec une croissance initiale moins accentuée. L'anthracite La Mure présente une surface spécifique très faible.

Avec le mélange gazeux de 5% d'oxygène et 95% d'azote (fig.II.10), on observe uniquement pour le Flambant de Provence, une croissance rapide de la surface durant les 20 premières secondes et une diminution progressive avec augmentation du temps de réaction .

La présence d'oxygène n'affecte pas le comportement du Flambant de Provence, mais elle modifie celui des charbons gondwaniens Ulan et Rietspruit dont l'aire spécifique évolue progressivement sans accélération de départ.

I.3.1.2. Répartition poreuse (Distributions de dimensions de pores)

On utilise la partie inférieure de l'isotherme d'adsorption ($0.05 < P/P_0 < 0.35$) pour les mesures de surface spécifique alors que l'isotherme de désorption globale d'azote permet de déterminer la distribution de dimensions de pores. On emploie plus fréquemment l'isotherme de désorption car il représente la partie de plus faible pression d'équilibre et se situe donc plus près de la stabilité thermodynamique. Comme la pression d'équilibre de l'adsorbat est réduite, l'énergie libre ($G = RT \ln P$) devient plus faible. Comme on connaît bien les propriétés de l'azote en tant qu'adsorbant c'est lui que l'on utilise le plus souvent pour la distribution de dimensions de pores et pour déterminer leur diamètre moyen .

Dans la figure II.11, nous portons la porosité en fonction du rayon moyen des pores en Å°, pour l'échantillon du Flambant de Provence à différent temps de séjour dans le réacteur vertical (30, 60 et 20 secondes) sous une atmosphère d'azote. Nous constatons qu'en ce qui concerne

EVOLUTION DE LA SURFACE SPECIFIQUE DES DIVERS CHARBONS

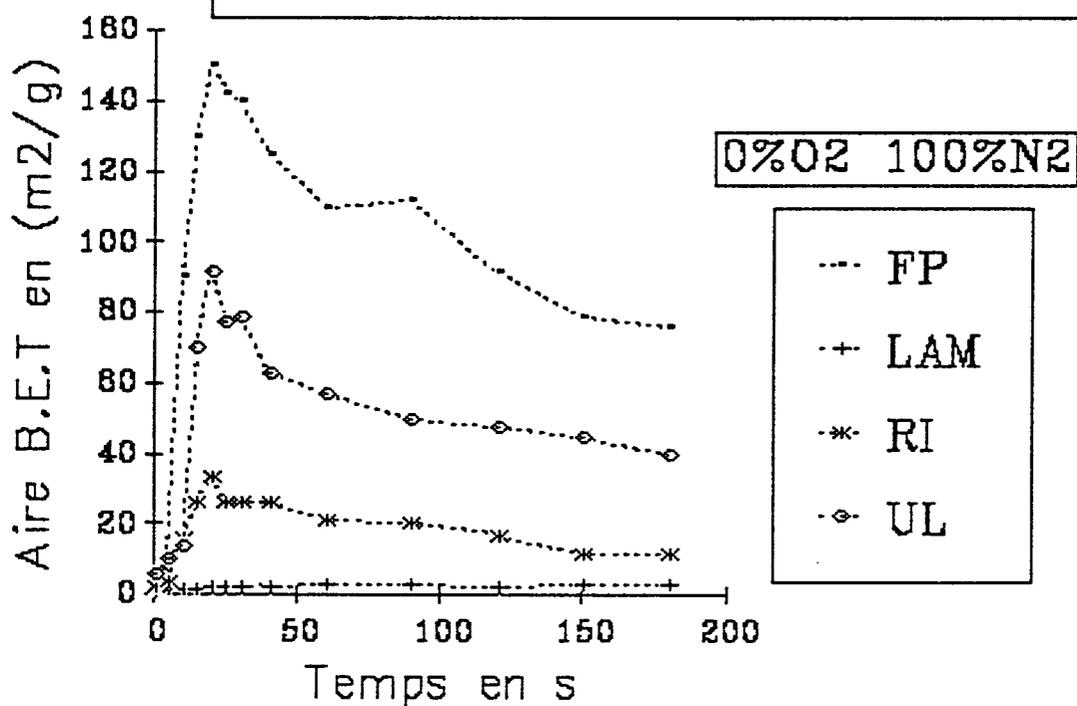


fig.II.9.

EVOLUTION DE LA SURFACE SPECIFIQUE DES DIVERS CHARBONS EN PRESENCE D'OXYGENE

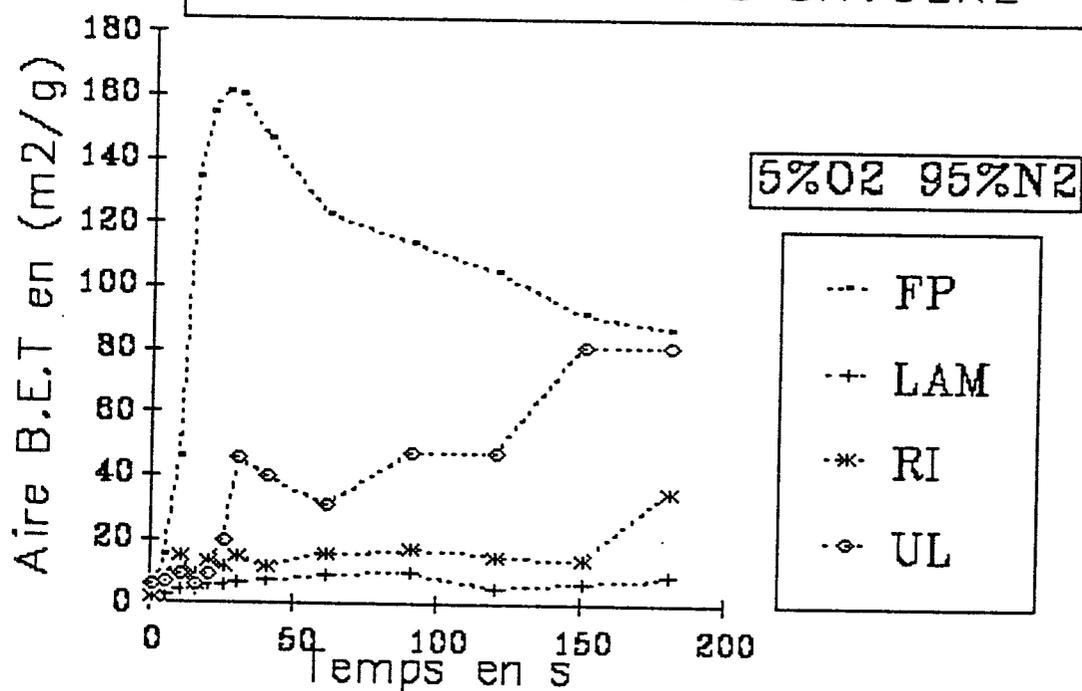


fig.II.10.

les pores de rayon compris entre 14 et 30 A° leur contribution diminue au fur et à mesure du développement de la réaction .

Dans la figure II.12, nous observons que sous les conditions expérimentales (5% O₂ et 95% N₂ , 850°C) les pores de rayon moyen compris entre 14 et 30A°, voient leur contribution croître au fur et à mesure du développement de la réaction. Ces résultats diffèrent de ceux sous (0%O₂ et 100%N₂). Ceci peut être expliqué par les valeurs de la surface cumulée qui sont trop inférieures à ceux de l'aire B.E.T dans le cas à (5%O₂ et 95%N₂) que dans le cas de la pyrolyse .

En principe, la surface cumulée doit nous conduire à la surface B.E.T. Dans tous les cas présentés, la surface cumulée est inférieure à l'aire B.E.T, ceci peut être expliqué par la présence de pores de rayon moyen inférieur 14A° ou l'existence de la condensation capillaire.

TABLEAU (4)

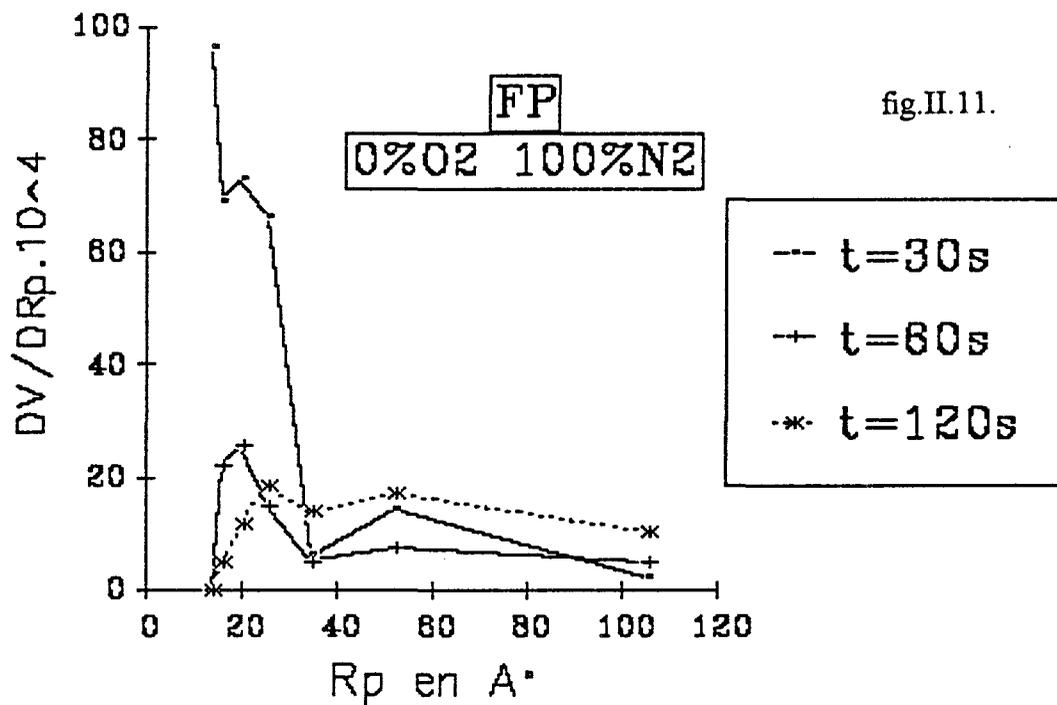
% O ₂	Temps en(s)	%Fragments	B.E.T (m ² /g)	.Cumulée en (m ² /g)	% pores de p < 14A°
0	30	8	140	109	22 %
	60	7,7	110	48	57
	120	7,5	92	59	36
5	30	22,8	160	30	81
	60	7	123	36	70
	120	8	105	90	14

Dans le tableau (4), nous avons résumé, dans les conditions expérimentales (0 et 5%O₂, 850°C), le pourcentage de fragmentation (d < 0.5 mm), la surface cumulée mesurée par la methode B.E.T, la surface cumulée mesurée par la methode B.J.H et la contribution des pores de diamètre inférieur à 14 A°, qui est obtenue par le rapport

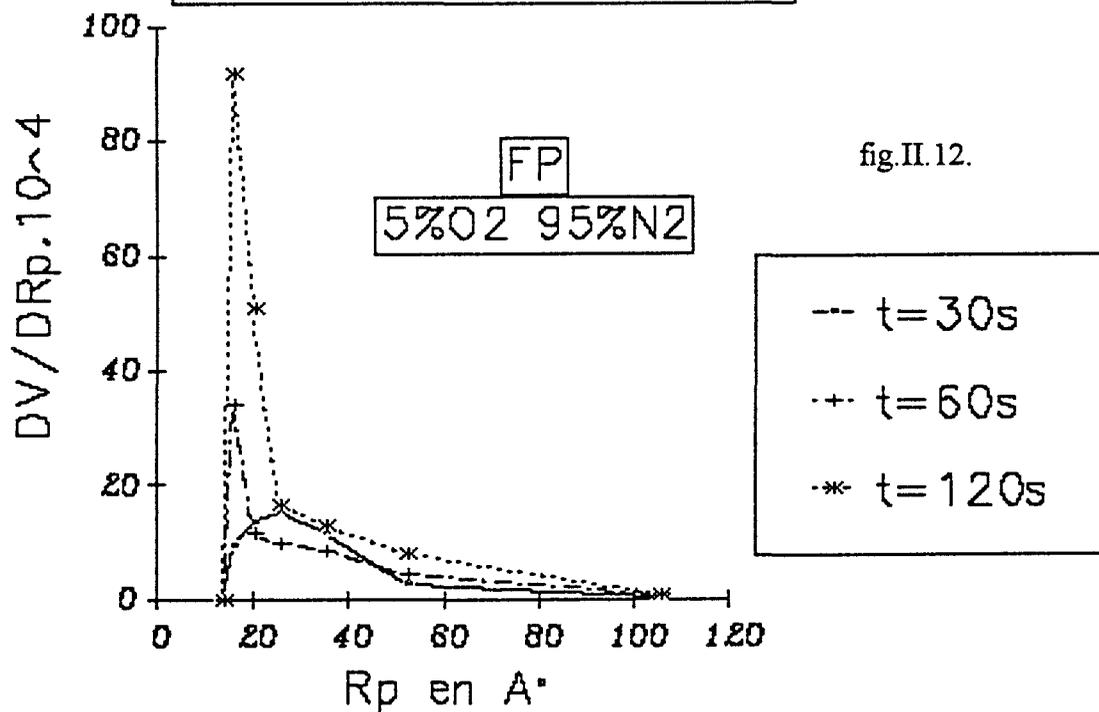
$$(S \text{ B.E.T} - S \text{ cumulée}) / S \text{ B.E.T.}$$

Sous les conditions expérimentales (5%O₂ 95%N₂ 850°C), nous avons un maximum de fragmentation ainsi qu'un maximum en surface B.E.T pendant les trente premières secondes de la réaction, et une surface cumulée qui est inférieure à S B.E.T. Au fur et à mesure du développement de la réaction, nous constatons une diminution de la fragmentation avec la surface B.E.T et une augmentation de la surface cumulée mais qui reste inférieure à l'aire B.E.T .

EVOLUTION DE LA REPARTITION POREUSE



ETUDE DE LA REPARTITION POREUSE



CORRELATION ENTRE LA SURFACE SPECIFIQUE ET LA FISSURATION

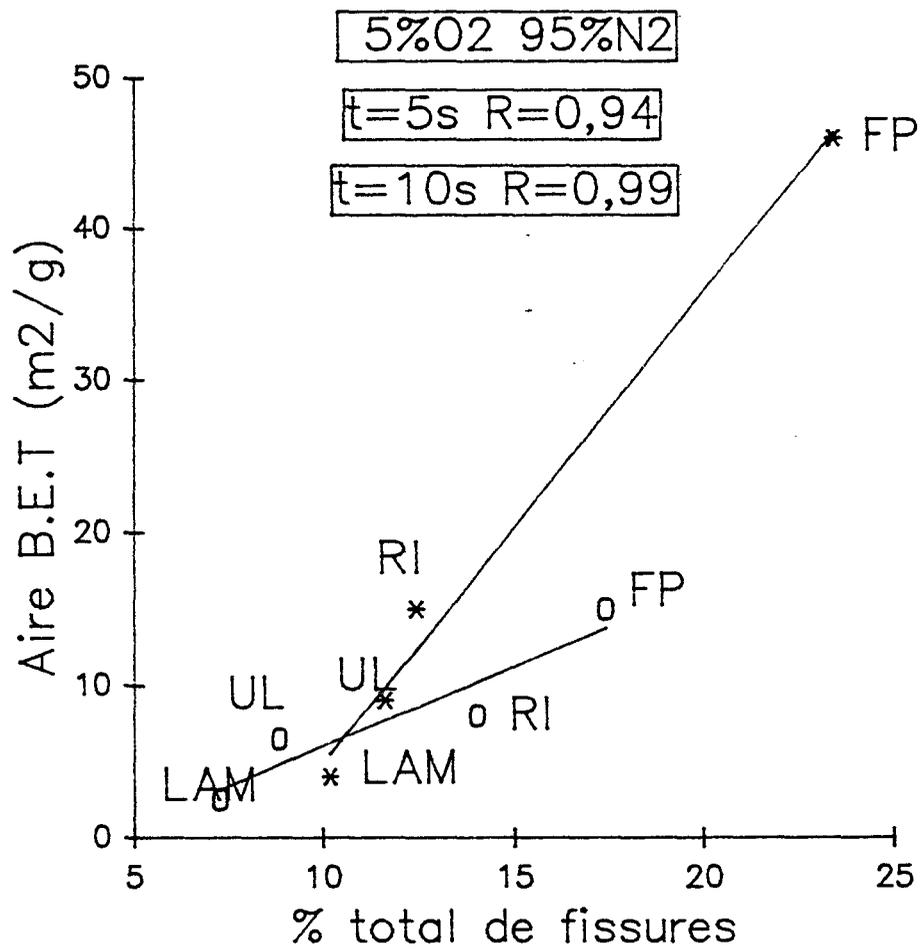


fig.II.13.

I.3.1.3. Corrélation entre l'aire B.E.T et le taux de fissuration

Dans la figure II.13, nous montrons l'évolution de la surface spécifique B.E.T et le taux de fissuration (% total de fissures) des divers charbons étudiés pendant 5 et 10 secondes de la réaction. Nous remarquons une amélioration du coefficient de corrélation au cours du temps de séjour, entre l'aire B.E.T et le pourcentage total de fissures. Ceci est expliqué par la relation qui existe entre la surface B.E.T et la répartition poreuse.

Le nombre et le diamètre des pores qui augmentent au fur et à mesure que la réaction se développe, et d'après les observations en microscopie, nous avons un fusionnement et un alignement de pores qui donnent des fissures. Nous pensons que cela est suffisant pour conclure qu'il y a une bonne corrélation entre l'aire B.E.T et le pourcentage total de fissures.

I.3.2. Le gonflement

On définit le gonflement par un saut initial rapide dans la fraction composée des particules de charbon dont le diamètre est supérieur à 1 mm. Le gonflement est exprimé par leur fraction massique, a été étudié en fonction du temps pour les quatre charbons: Flambant de Provence, La Mure, Rietspruit et Ulan.

Le La Mure ne présente pas de gonflement. Par contre, dans le cas des trois autres charbons, sous azote (fig.II.14), ou avec un mélange de 5% d'oxygène et de 95% d'azote (fig.II.15), la proportion de particules gonflées est quasiment constante après 20 secondes de réaction, à l'exception de Ulan qui présente une seconde étape de gonflement après 100 secondes de réaction en présence d'oxygène. La croissance rapide du gonflement au début de la réaction est concomitante de l'augmentation de la surface spécifique. On pourrait se demander s'il y a une relation de cause à effet entre les deux phénomènes. Suivant ce raisonnement, le Ulan devrait montrer une surface spécifique plus grande suivi du Rietspruit et du Flambant de Provence. Mais en examinant les courbes de variation de la surface spécifique, on remarque que ceci n'est pas le cas. Ceci nous permet, pour les charbons gondwaniens, de conclure que le gonflement ne peut être la seule cause invoquée pour expliquer l'augmentation de la surface spécifique. La réponse est plutôt à chercher du côté de l'évolution de la porosité.

I.3.3. La fragmentation.

Les variations de la fraction des particules dont le diamètre est inférieur à 0,5 mm, sont présentés dans la figure II.16 en présence d'azote et dans la figure II.17 sous 5% O₂ et 95% N₂.

Sous azote (fig.II.16), les courbes obtenues montrent une croissance rapide durant les tous premiers instants de la réaction qu'on attribuera

EVOLUTION DU GONFLEMENT DES DIVERS CHARBONS

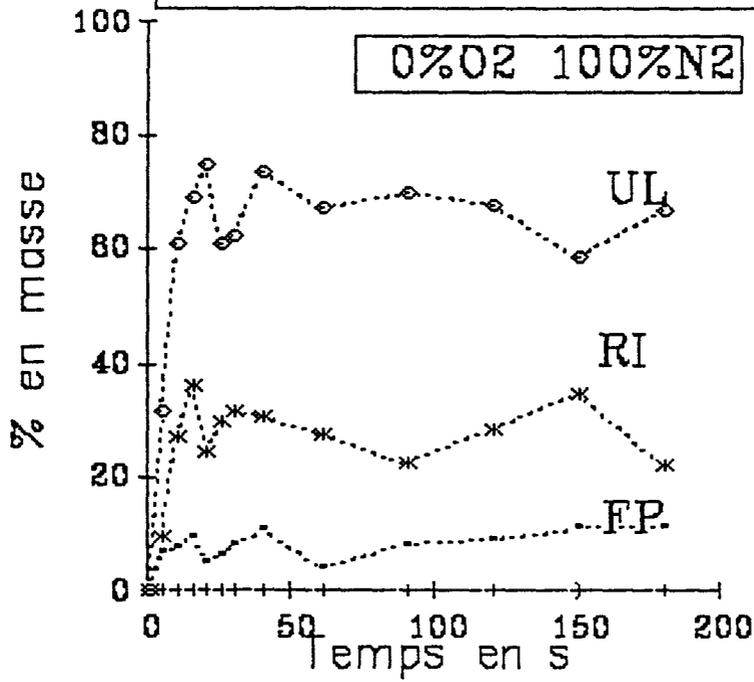


fig.II.14.

EVOLUTION DU GONFLEMENT DES DIVERS CHARBONS

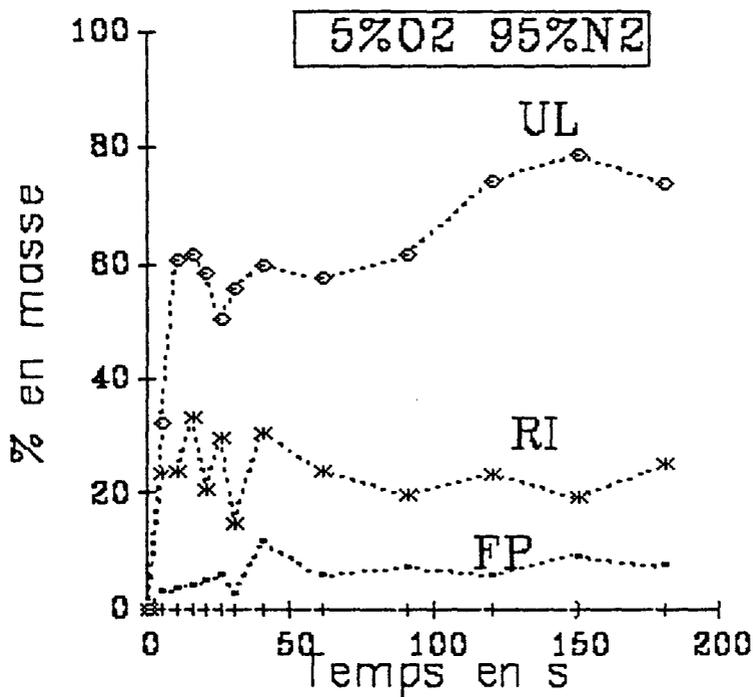
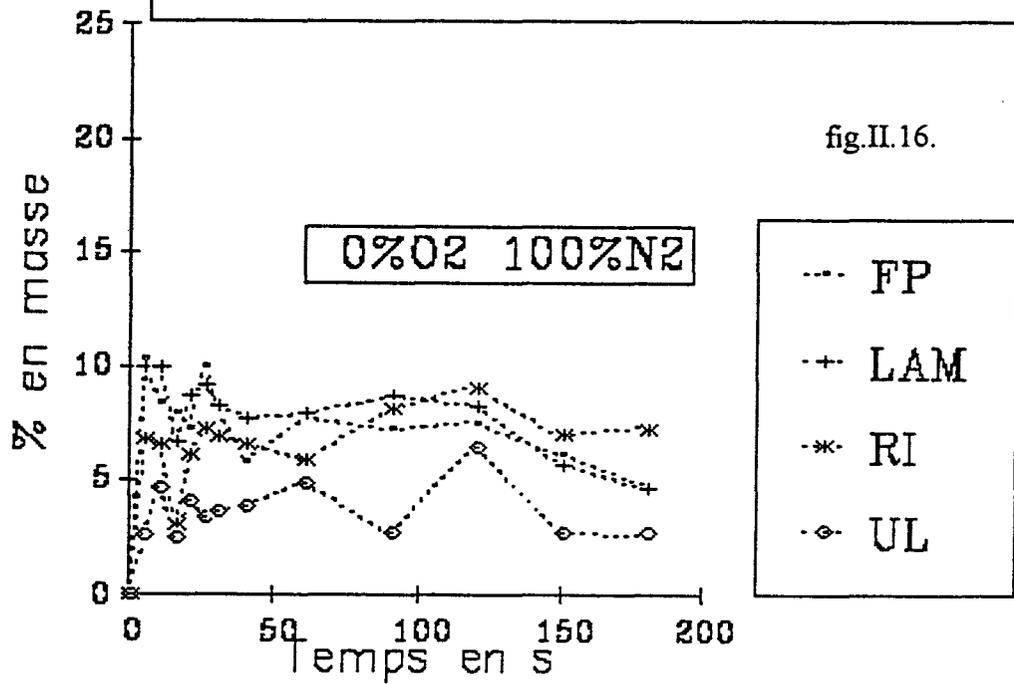
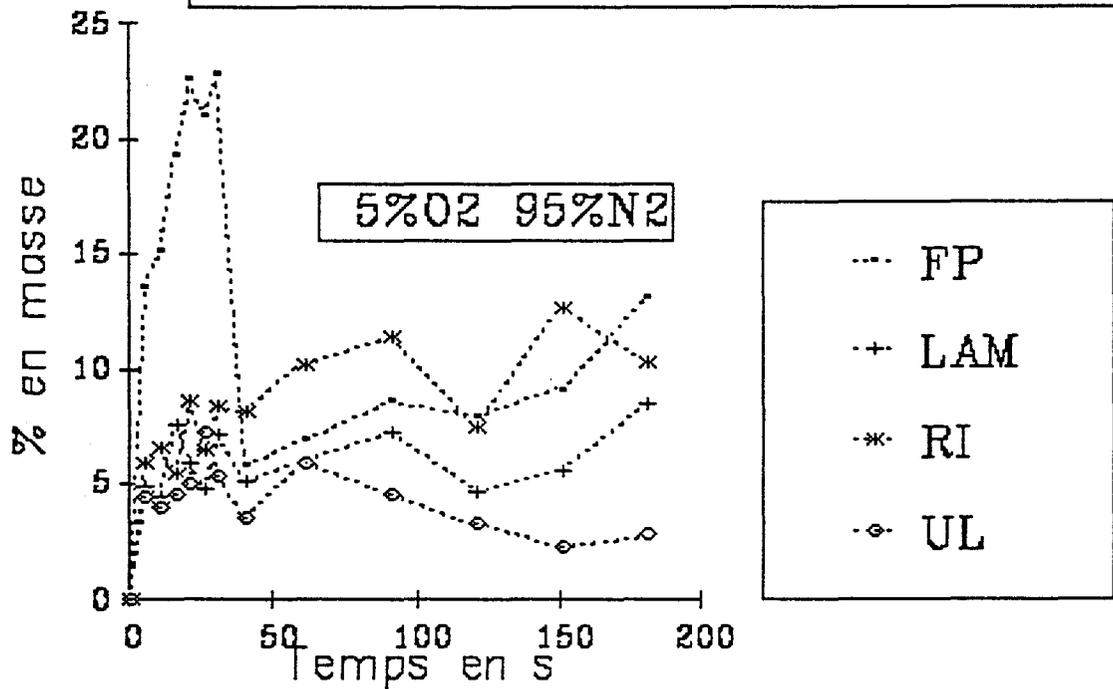


fig.II.15.

EVOLUTION DE LA FRAGMENTATION DES DIVERS CHARBONS



EVOLUTION DE LA FRAGMENTATION DES DIVERS CHARBONS



à une fragmentation primaire. Cette dernière est très accentuée notamment dans le cas du Flambant de Provence et du La Mure. Ces deux charbons sont plus riches en vitrinite que les charbons gondwaniens Reitspruit et Ulan. Partant de l'idée précédemment émise selon laquelle la teneur en vitrinite aurait une influence sur la fragmentation primaire, on devrait avoir dans le cas du Ulan une fragmentation plus poussée en raison de sa teneur en vitrinite plus élevée. C'est l'inverse qui se produit pour les charbons gondwaniens. Ceci indique que même si nous avons montré qu'il existe une certaine corrélation entre la teneur en vitrinite, le rang du charbon et l'apparition de fissures, ce simple paramètre ne peut à lui seul rendre compte de la fragmentation qui doit être par ailleurs influencée par de nombreux facteurs parmi lesquels il faut intuitivement citer la teneur en matières volatiles, la vitesse d'échauffement de la particule, la porosité disponible aux matières volatiles etc..

Avec un mélange de 5% d'oxygène et 95% d'azote (fig.II.17), la fragmentation du Flambant de Provence atteint un maximum aux alentours de 22% de la masse considérée durant les premières secondes de la réaction et recommence à se fragmenter au delà de 40 secondes. Ce nouvel accroissement peut, peut être s'expliquer par un début de de fragmentation secondaire .

Quant aux autres charbons, ils présentent une fragmentation moins accentuée par rapport à celle du Flambant de Provence, mais toutefois, on remarque un premier maximum suivi d'une fragmentation secondaire progressive .

I.3.4. Conclusion:

Au cours de cette première partie de notre travail nous avons étudié le comportement de particules de quatre différents charbons aux premiers instants d'une réaction de pyrolyse ou de combustion, dans des conditions proches de celles prévalant dans un lit fluidisé. Ces quatre charbons sont, le Flambant de Provence, le Ulan, le La Mure et le Rietspruit .

Cette étude a été limitée à des particules de granulométrie comprise entre les limites initiales $0.5 < D < 1$ mm. Une série d'observations a consisté à suivre l'évolution des différents macéraux constitutifs des charbons, au cours des premiers instants de réaction. Ces macéraux restent identifiables durant environ 10 secondes dans les conditions paramétriques utilisées (850°C, et 1 bar) et pour la tranche granulométrique présente. L'inertinite est encore détectable jusqu'à 15 secondes. On met ainsi en évidence, la formation du coke aux dépens des divers macéraux. D'autre part, l'observation microscopique permet aussi de visualiser la formation de vacuoles, de macropores et de fissures dans tout l'ensemble .

L'examen de la fissuration s'est révélé instructif. Nous avons pu montrer que le système de fissures se développe particulièrement à partir de la collinite et qu'il se propage ensuite aux autres macéraux. Le nombre de fissures

comptées à l'instant t s'avère grossièrement proportionnel à la teneur en vitrinite (divisée par son pouvoir réflecteur pour tenir compte du rang) au temps $t-dt$. (dt pas d'observation) .

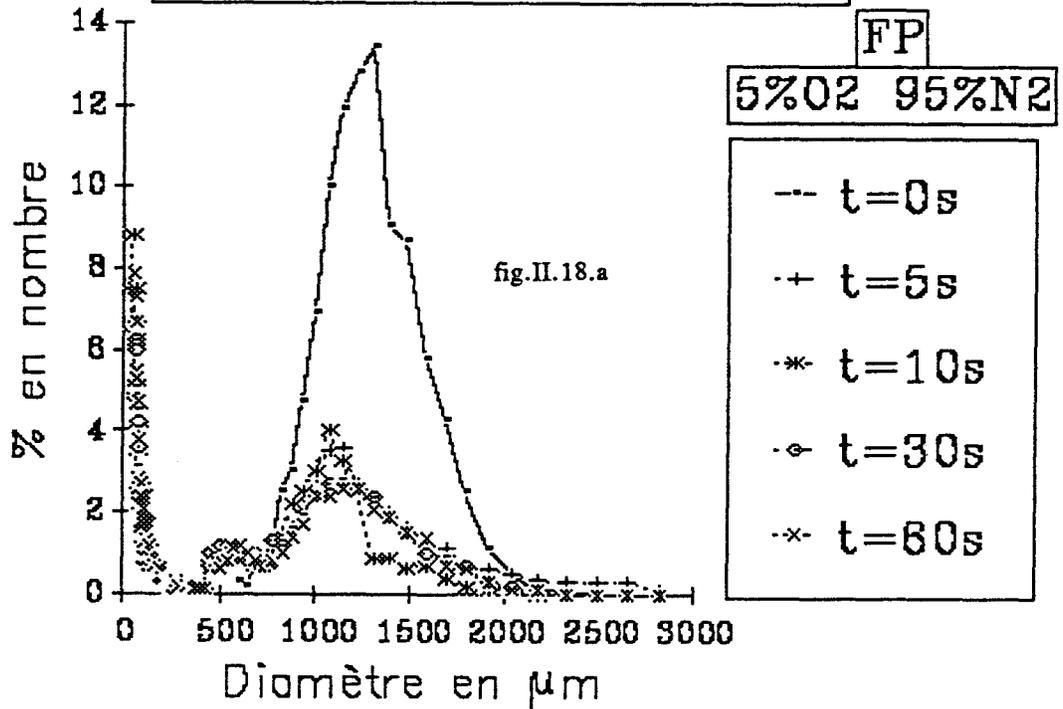
La variation des aires spécifiques mesurées par la méthode B.E.T a été suivie en fonction du temps. Deux types de comportements ont été détectés selon que l'on travaille dans l'azote pur ou en présence de 5% O₂. Dans l'azote pur, l'aire spécifique augmente de façon très nette dès les premières secondes de réaction, passe par un maximum et se stabilise. L'évaluation simultanée de la méso et de la microporosité par la méthode de B.J.H confirme la formation initiale d'une forte population de pores dans la région 10 à 50 Å°. Cette population a ensuite tendance à décroître au profit de mésopores. Ceci semble ne pouvoir s'interpréter, surtout en atmosphère d'azote pur que par un mécanisme de coalescence. Par contre les mesures ne peuvent prendre en compte la macroporosité mise en évidence par microscopie optique.

En présence d'oxygène, seul, le Flambant de Provence continue à présenter ce comportement. Les autres charbons voient leur porosité croître régulièrement sans jamais passer par un maximum, au moins pendant le temps d'observation (3 minutes). L'analyse du développement de la porosité faite uniquement sur le Flambant de Provence, montre contrairement au cas précédent une augmentation de la microporosité en fonction du temps. Ceci semble logique en présence d'oxygène mais ne conduit pas à un changement de comportement par rapport aux expériences réalisées dans l'azote pur. Nous n'avons pas pu trouver d'explication valable à ces faits contradictoires .

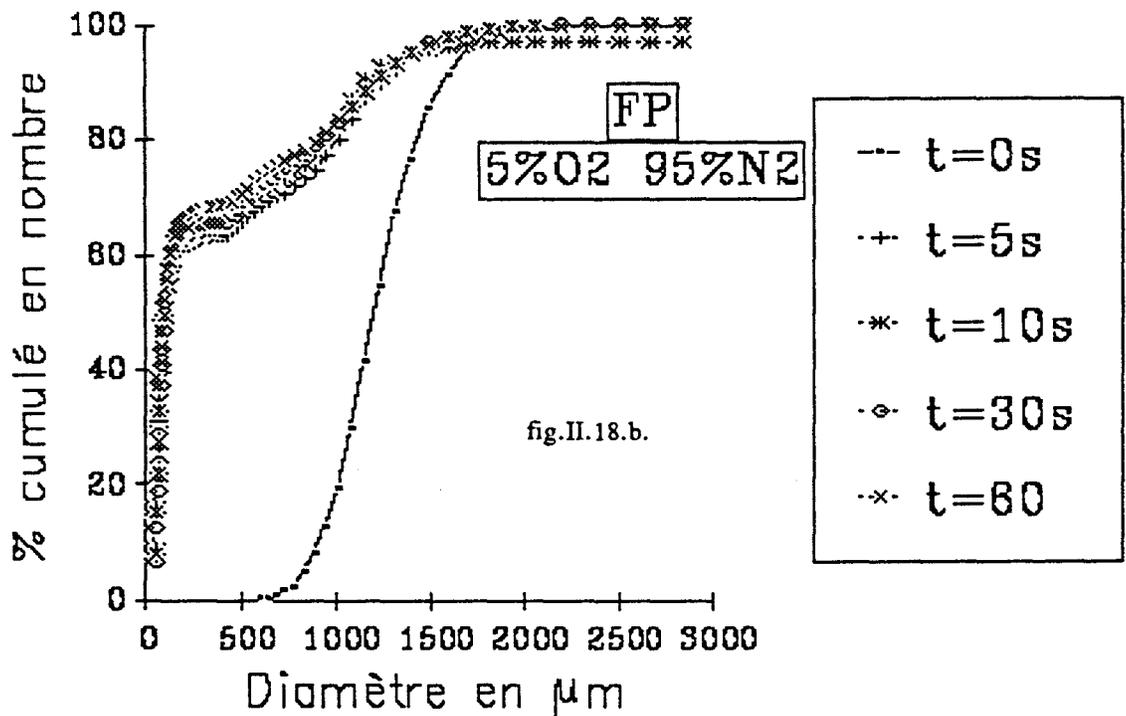
La fragmentation et le gonflement ont été évalués par une technique pondérale basée sur le tamisage des fractions récupérées. nous avons vu au chapitre I que l'opération de tamisage si elle ne modifie pas le mode des distributions a tendance à légèrement les déformer vraisemblablement par rupture des cénosphères fragiles. C'est pourquoi dans ce qui suit la technique d'évaluation de cette fragmentation ou du gonflement a été radicalement changée. Néanmoins sur la base de ces premières observations, on peut déjà affirmer que le Flambant de Provence et le La Mure ont plus tendance à fragmenter que le Rietspruit et le Ulan. Compte tenu de leur teneur en vitrinite cela semble en accord avec le résultat présenté plus haut concernant le développement des fissures. Il serait cependant hasardeux de considérer la teneur en vitrinite comme un critère définitif. On voit en effet que dans le cas des charbons gondwaniens, c'est le Rietspruit plus pauvre en vitrinite qui fragmente plus que le Ulan. On ne peut donc prétendre baser toute une théorie de la fragmentation sur la base de la seule teneur en vitrinite .

Dans ce qui va suivre, nous allons rendre compte de l'étude faite sur ces mêmes charbons par comptage direct des particules (cf. chapitre I) pour obtenir des distributions en nombre, sans tamisage .

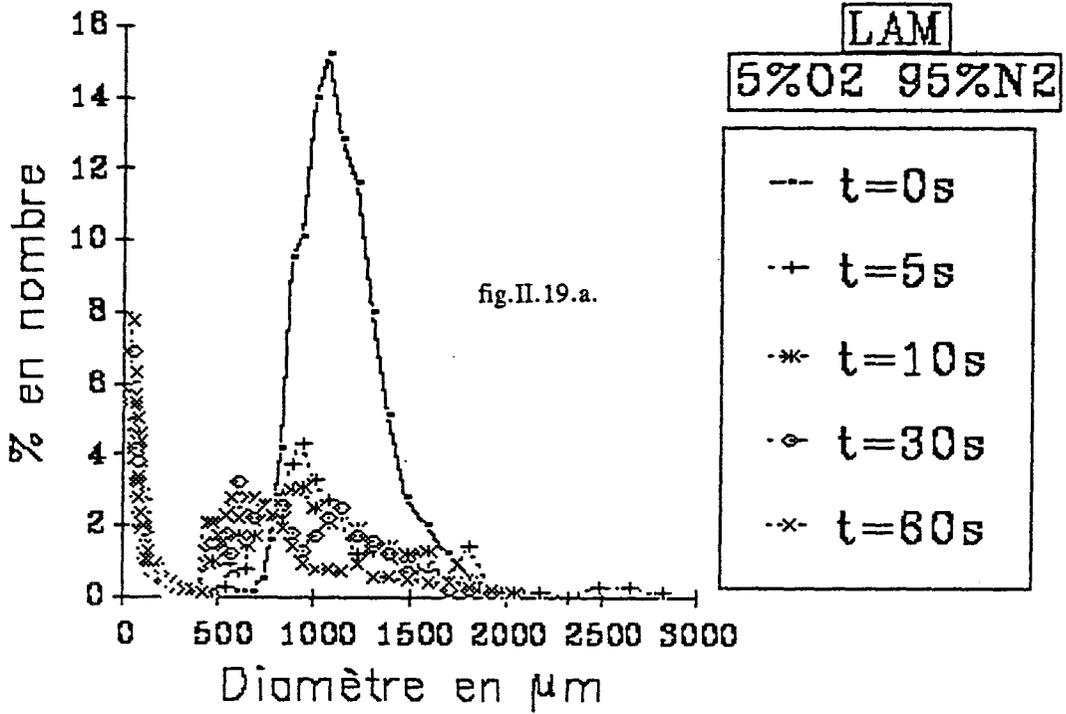
EVOLUTION DE DISTRIBUTIONS DE TAILLE EN NOMBRE DE GRAINS



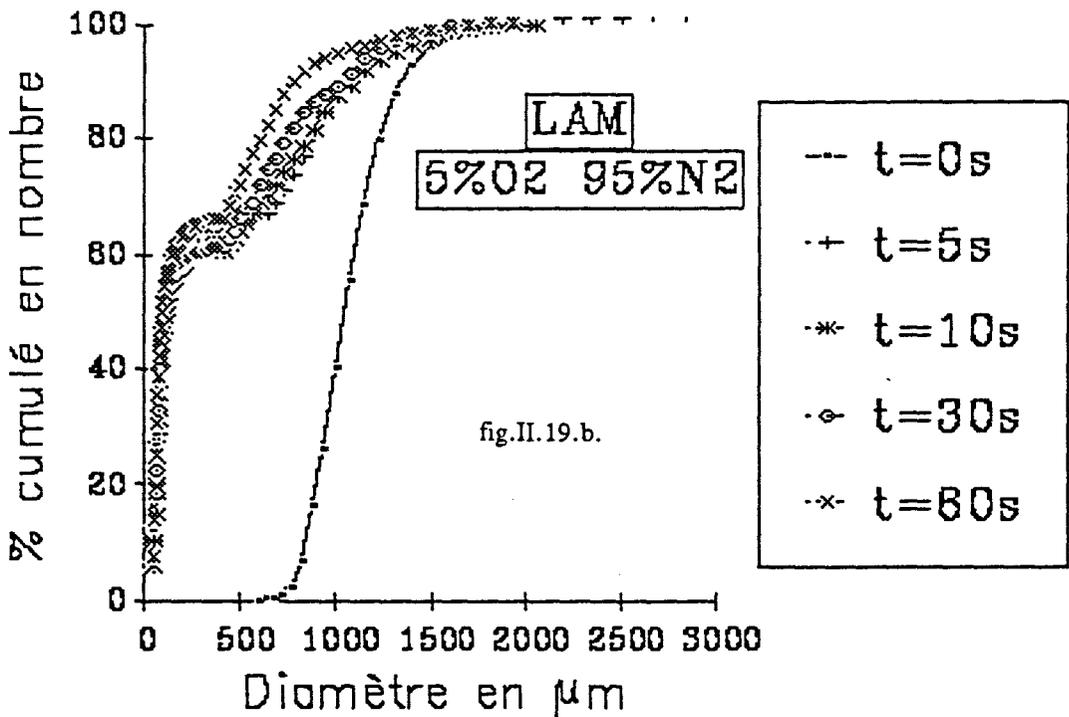
EVOLUTIN DE DISTRIBUTIONS DE TAILLE DE GRAINS



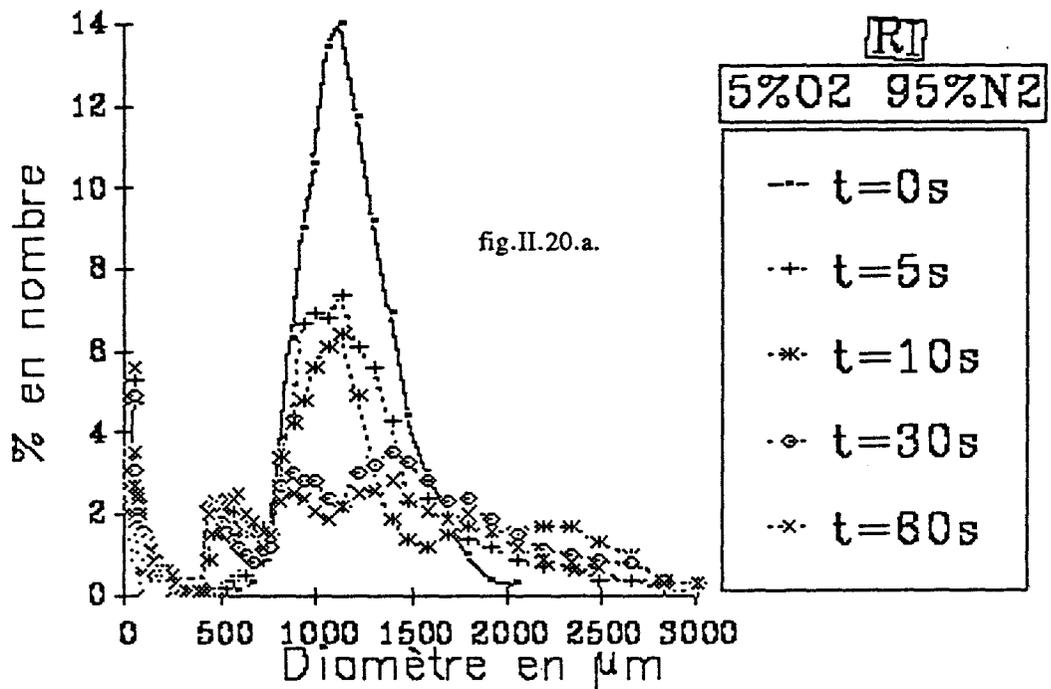
EVOLUTION DE DISTRIBUTIONS DE TAILLE EN NOMBRE DE GRAINS



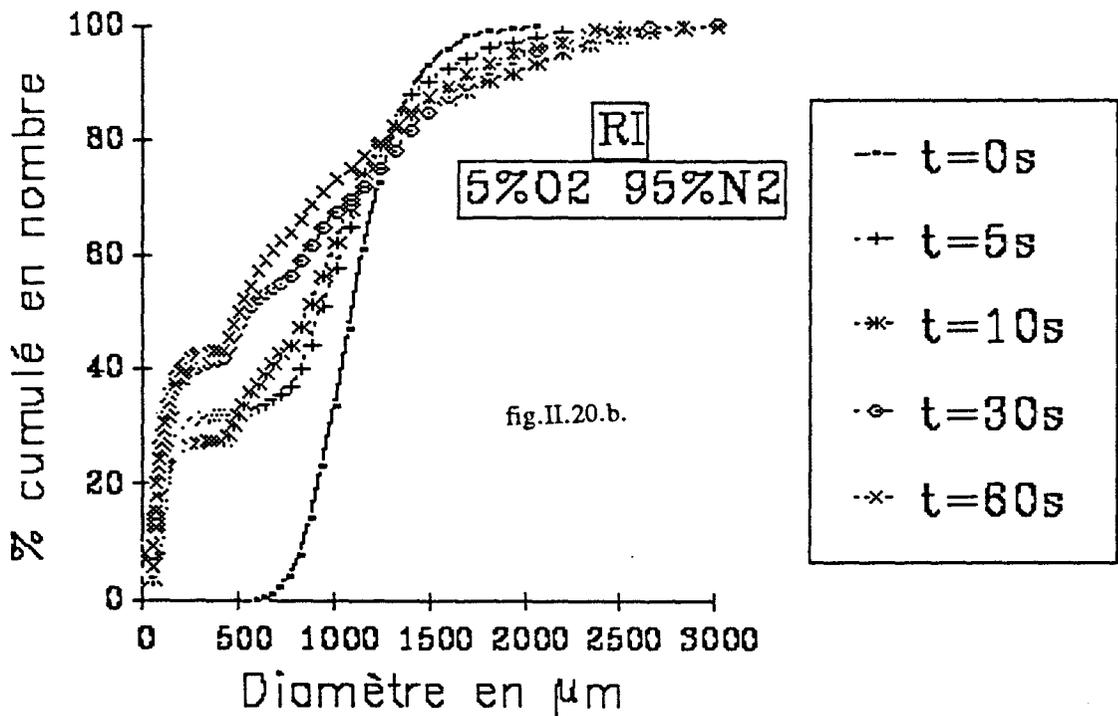
EVOLUTION DE DISTRIBUTIONS DE TAILLE DE GRAINS



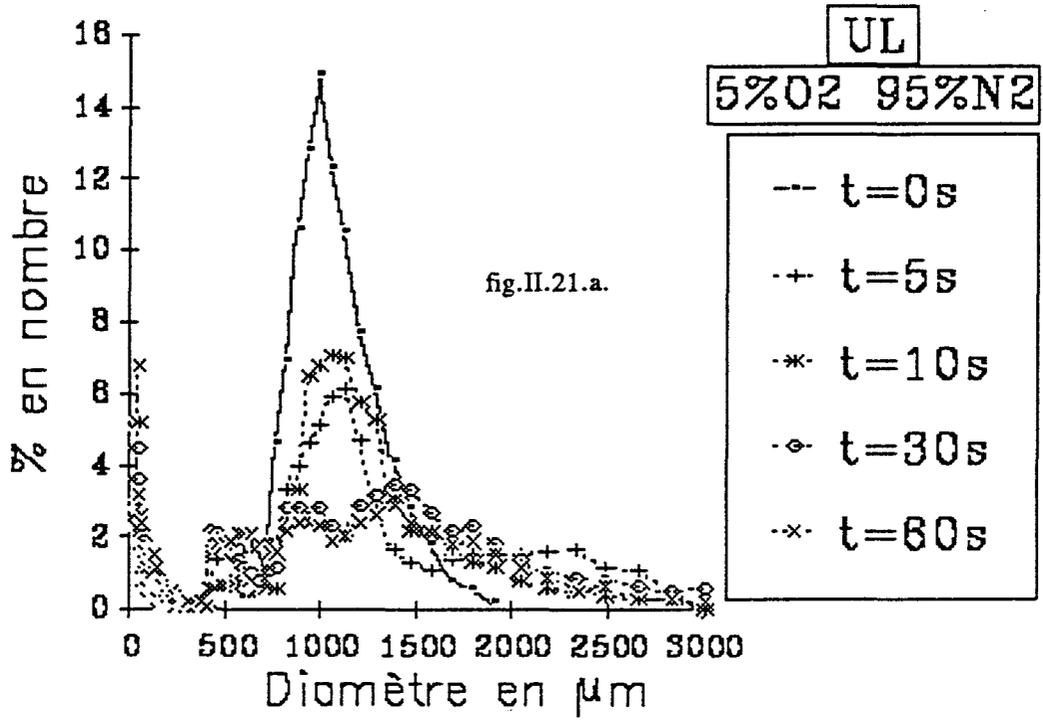
EVOLUTION DE DISTRIBUTIONS DE TAILLE EN NOMBRE DE GRAINS



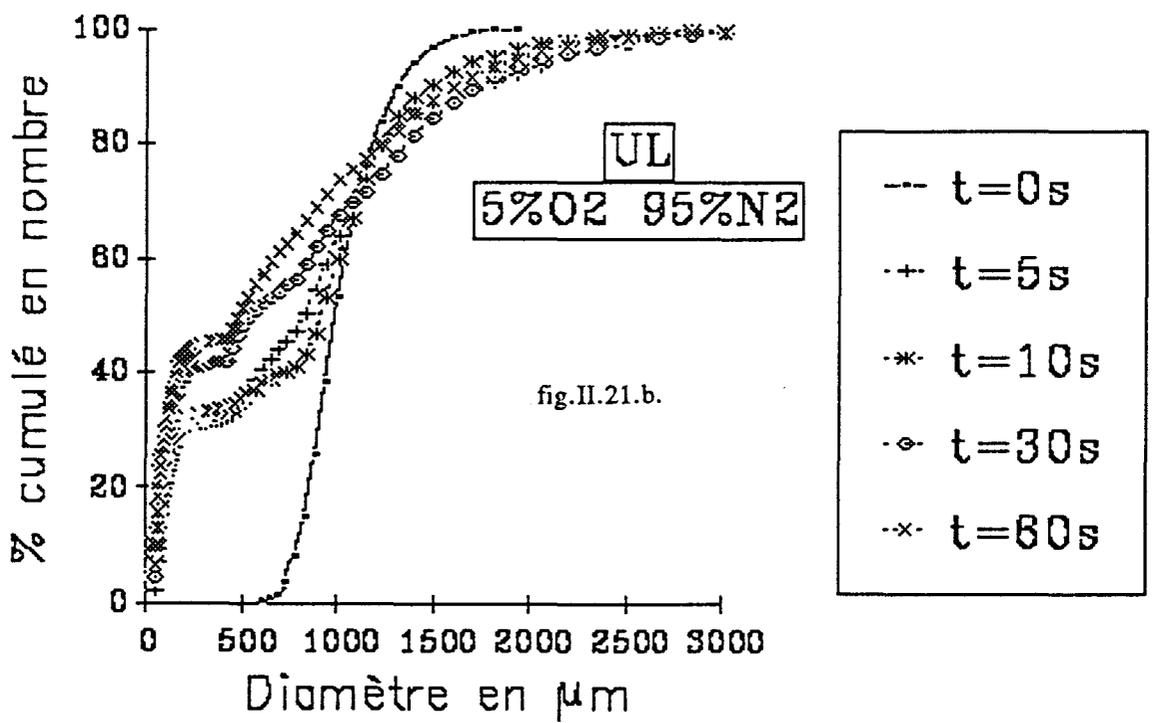
EVOLUTION DE DISTRIBUTIONS DE TAILLE DE GRAINS



EVOLUTION DE DISTRIBUTIONS DE TAILLE EN NOMBRE DE GRAINS



EVOLUTION DE DISTRIBUTIONS DE TAILLE DE GRAINS



I.3.5. Etude des distributions en nombre par comptage direct.

Lorsqu'on étudie l'évolution des distributions de taille en nombre, obtenues par comptage direct, on se rend compte que celles-ci ont tendance à devenir polymodales, c'est à dire qu'il apparaît des classes de particules assez nettement délimitées par rapport à la distribution de départ. Un aspect de ces distributions est présenté par exemple sur la figure II.18.a. Le choix du critère à utiliser pour caractériser ces populations est délicat. Pour plus de simplicité nous présenterons l'évolution de leur diamètre moyen. Trois familles, en général, notées D1 à D3 ont été repérées. Elles sont définies comme suit :

D1 : Diamètre moyen de la première famille de distributions de taille de 40 à $400\mu\text{m}$.

D2 : Diamètre moyen de la deuxième famille de distributions de taille de 400 à $820\mu\text{m}$

D3 : Diamètre moyen de la troisième famille de distributions de taille $> 820\mu\text{m}$

Les courbes qui représentent l'évolution de ces diamètres moyens en fonction du temps, sont affectées sur les figures d'un nombre, qui représente le poids de la population globale. Cette partie de l'étude a aussi porté sur la tranche granulométrique 0.5 à 1 mm(déterminée au tamis).

I.3.5.1. Le Flambant de provence .(FP)

Les résultats obtenus avec le Flambant de provence sont présentés sur les figures II.18.a et b. La figure II.18.a représente les courbes de répartition de tailles de grains. La figure II.18.b, les courbes de sommation des distributions de tailles. Ces courbes mettent en évidence, la formation en une dizaine de secondes des trois classes D1, D2 et D3 qui se stabilisent rapidement, la classe D3, se fragmentant vraisemblablement avant de se stabiliser; La classe D1 à elle seule contient 65% de la population globale.

I 3.5.2. La Mure (LAM)

La figure II.23 résume l'évolution du diamètre moyen des différentes distributions de tailles. Il y a une augmentation du nombre de particules, de la première famille, pendant les 5 premières secondes, qui se stabilise à 65% du nombre total de particules récupérées à chaque instant. Le nombre de particules de la deuxième famille fragmentée représente 25% du nombre global. Par contre, la classe D3 passe de 100% à 10% de la population totale, et son diamètre moyen décroît progressivement .

I.3.5.3. Le Rietspruit (RI).

Dans la figure II.24, est représentée l'évolution des diamètres moyens des différentes répartitions de tailles des classes existantes. La première famille apparaît et son diamètre moyen croit pendant les 5 premières

EVOLUTION DU DIAMETRE MOYEN DES DISTRIBUTIONS

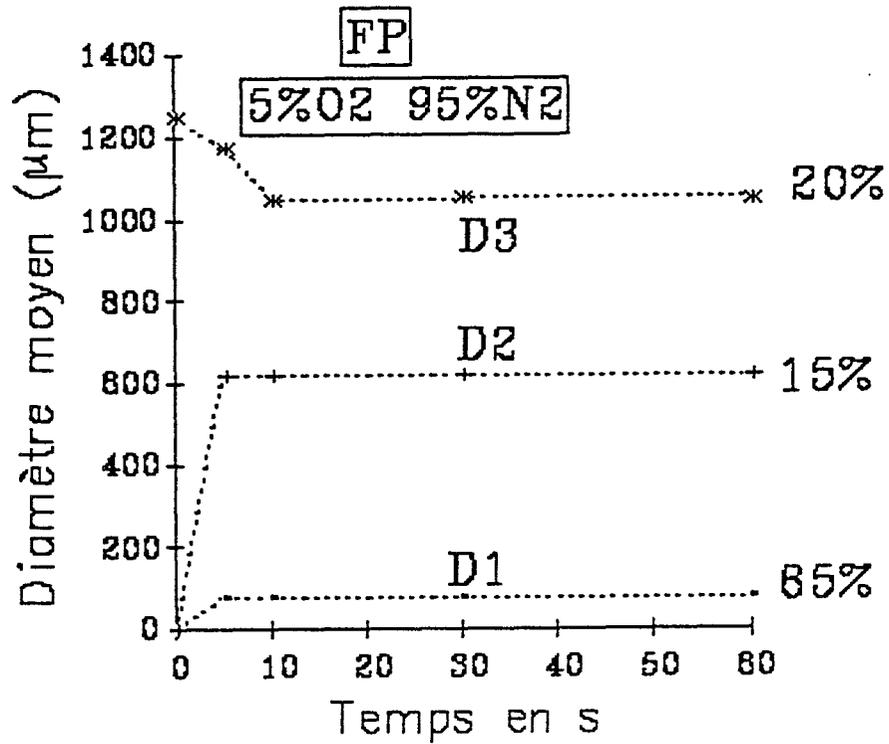


fig.II.22.

EVOLUTION DU DIAMETRE MOYEN DES DISTRIBUTIONS

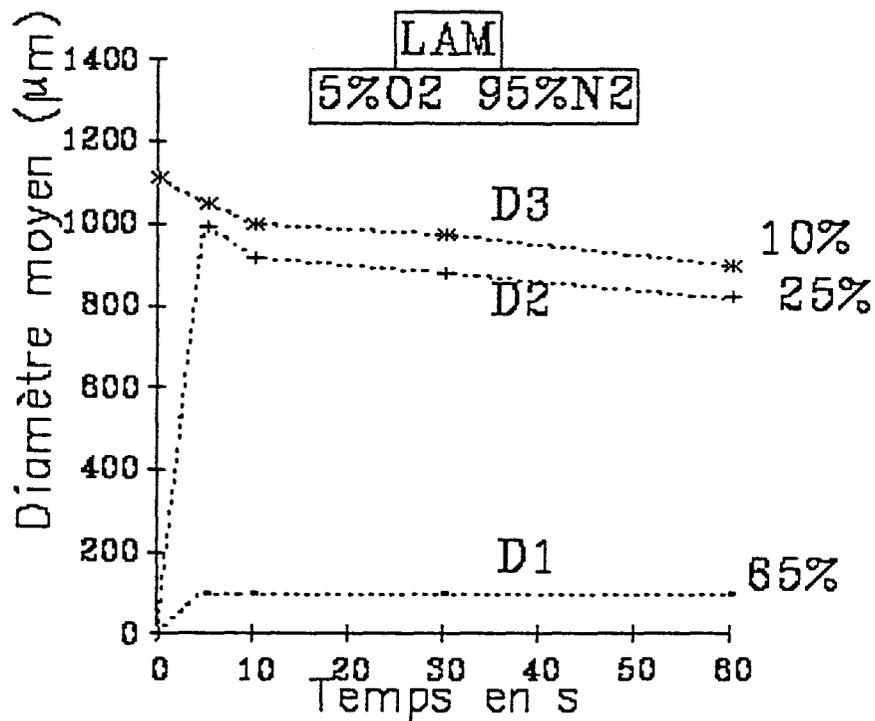


fig.II.23.

EVOLUTION DU DIAMETRE MOYEN DES DISTRIBUTIONS

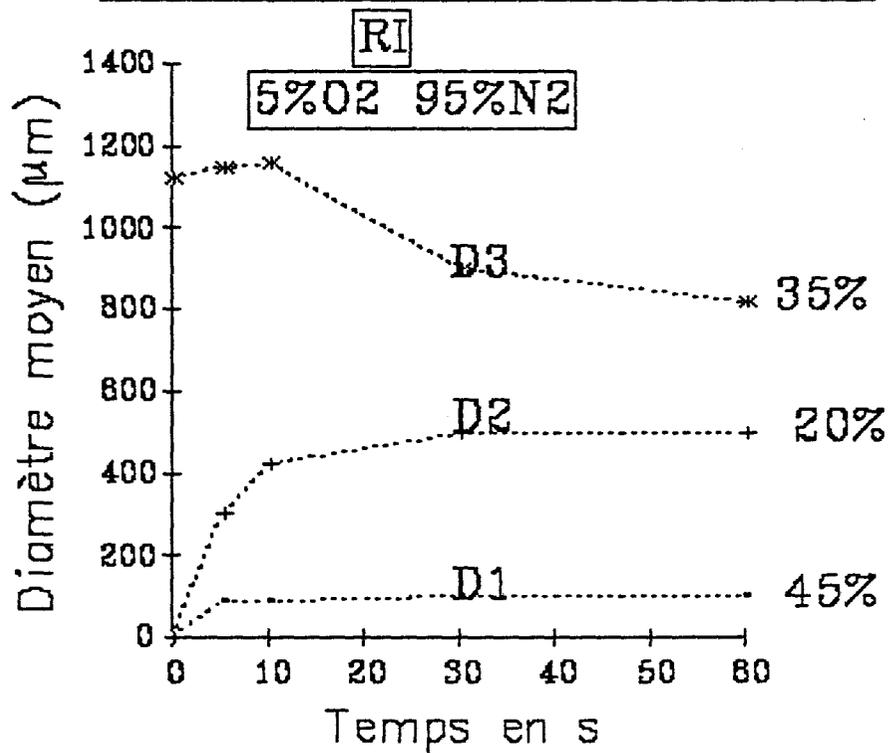


fig.II.24

EVOLUTION DU DIAMETRE MOYEN DES DISTRIBUTIONS

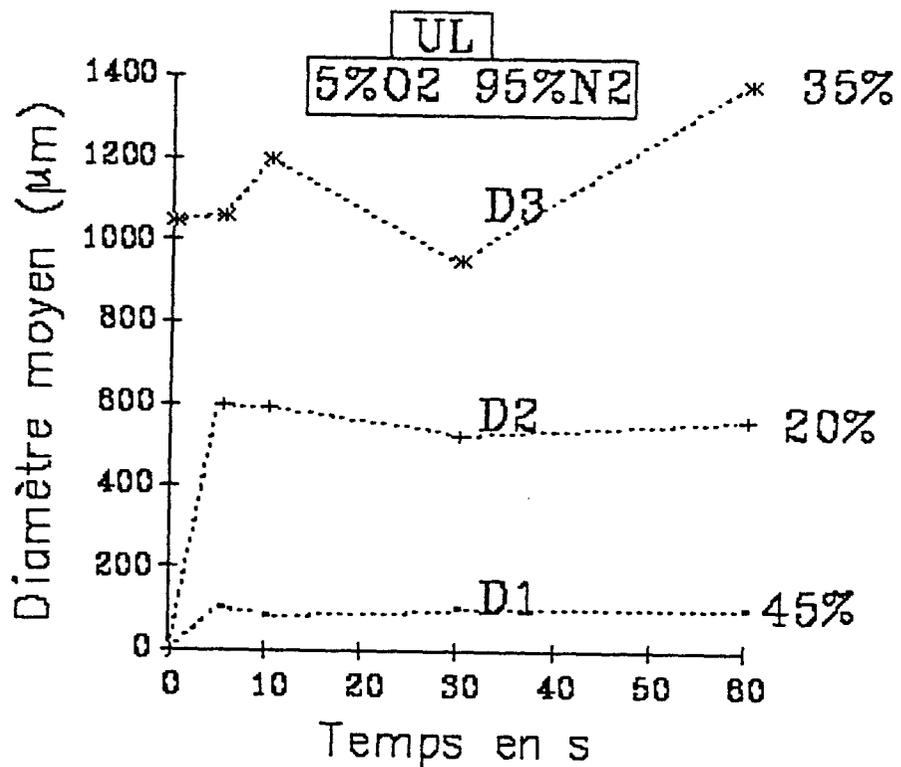


fig II.25.

secondes puis se stabilise. Son nombre de particules atteint 45% du nombre global. Le diamètre moyen de la deuxième famille augmente pendant les trente premières secondes et se stabilise avec un nombre de particules représentant 20% du nombre total. Par contre la diamètre moyen de la classe D3 reste inchangé pendant les dix premières secondes, puis décroît progressivement, son poids atteint 35% du nombre global de particules .

I.3.5.4. Le Ulan (UL).

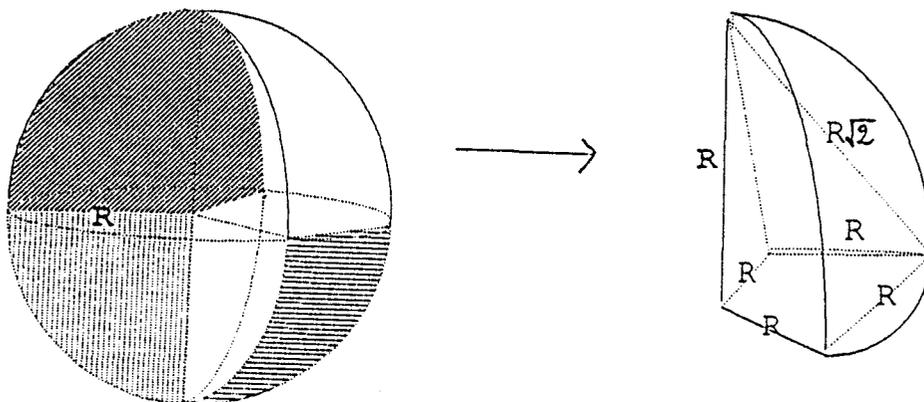
La figure II.25 représente l'évolution dans le temps du diamètre moyen des différentes familles de distributions. L'apparition des classes D1 et D2 est la même que dans le cas du Rietspruit, par contre la classe D3, son diamètre moyen croit dans les 10 premières secondes, ceci représente peut être le gonflement des grains. Puis il y a une diminution du diamètre, ceci explique peut être la fragmentation de cette classe D3 en d'autres classes.

I 3.5.5. Discussion et conclusion.

L'examen des résultats portés sur les figures II.22,23,24 et 25 font apparaître un phénomène assez général aux quatre charbons, à savoir que lors de la pyrolyse une part importante de la population de particules obtenue se retrouve posséder un diamètre de l'ordre de $D_0/2$ (entre 15 et 20% en nombre) .

Seul le La Mure ne présente pas ce phénomène. Une fraction très importante en nombre, 65% pour les charbons européens et 45% pour les gondwaniens se retrouve sous forme de particules dont le diamètre est d'environ dix fois inférieur au diamètre modal initial. 20 et 35% conserve un diamètre voisin du diamètre du départ .

fig.II.26



On peut donc en conclure que 20% des fragments obtenus ont un diamètre moyen égal au rayon initial. Si on voulait suggérer un modèle géométrique on pourrait dire par exemple qu'en moyenne, chaque particule éclate en six fragments non sphériques en général, déterminés comme indiqué schématiquement sur la figure II.26 (secteurs sphériques construits à partir d'angles au centre de 120° et 90°). Ces fragments ont dans la plupart des directions une dimension maximale égale à R. Ce genre de rupture devrait alors avoir pour origine des forces s'appliquant en profondeur et notamment près du centre. Au contraire, les particules de diamètre voisin de $D_0/10$ seraient produites par l'action de forces s'exerçant non loin de la surface, aussi bien pour les particules initiales que pour l'éventuelle refragmentation des fragments primaires. L'apparition de la tranche de mode $D_0/2$ nécessite donc une pénétration significative du front de dévolatilisation associé au transfert de chaleur. Nous essaierons plus loin d'estimer le temps nécessaire à cela .

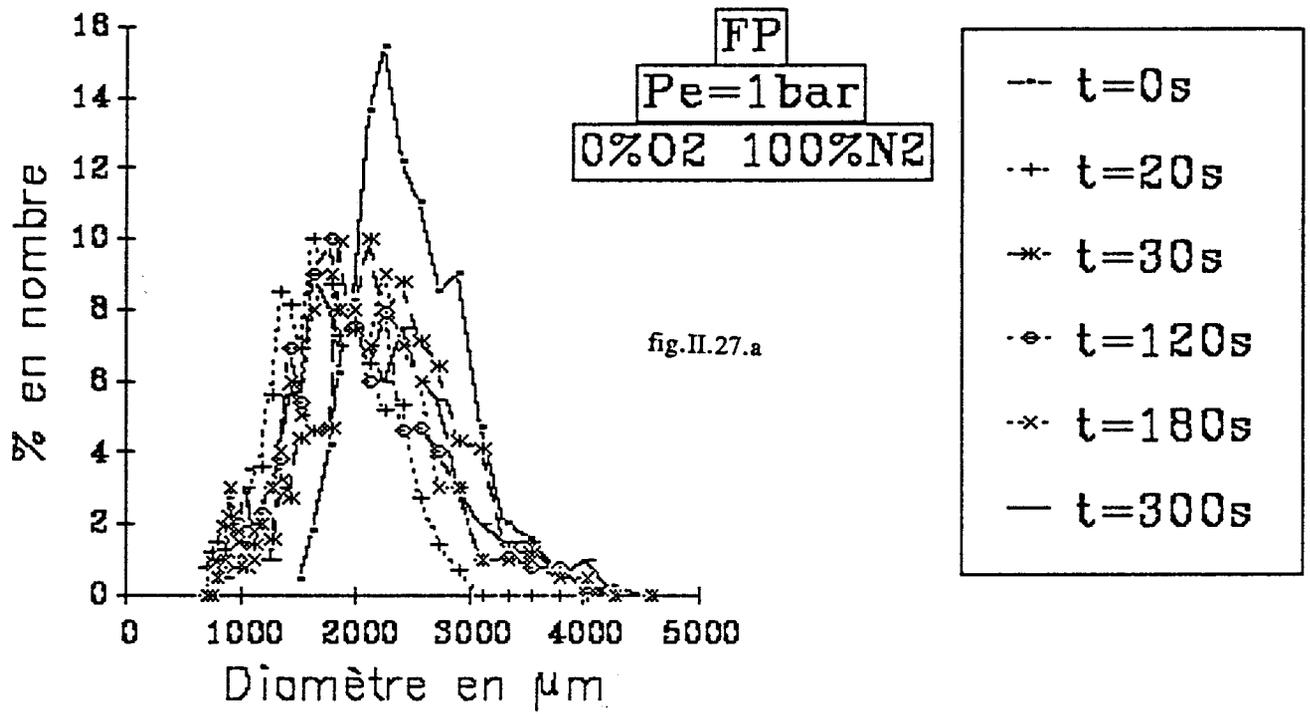
Une dernière remarque doit être faite en ce qui concerne la signification du pourcentage en nombre. En pratique, une population de 65% en nombre de fines ne présente pas forcément une fraction massique importante. Le rapport des masses de deux populations est en effet égal au rapport de leur nombre d'éléments multiplié par le cube du rapport des diamètres moyens. Ainsi , supposons ce rapport de l'ordre de 10, le rapport numérique des deux populations de particules est alors mille fois supérieur au rapport des masses . Sur le plan pratique les fines particules ne présentent donc pas en général une grande quantité de matière et partant , pas une grande quantité énergie.

II . SUIVI DE L'EVOLUTION DES POPULATIONS DE PARTICULES ET DE LEUR TEXTURE EN FONCTION DU TEMPS A PARTIR D'UNE TRANCHE GRANULOMETRIQUE PLUS IMPORTANTE($1 < D_0 < 2,5\text{mm}$). INFLUENCE DE LA PRESSION .

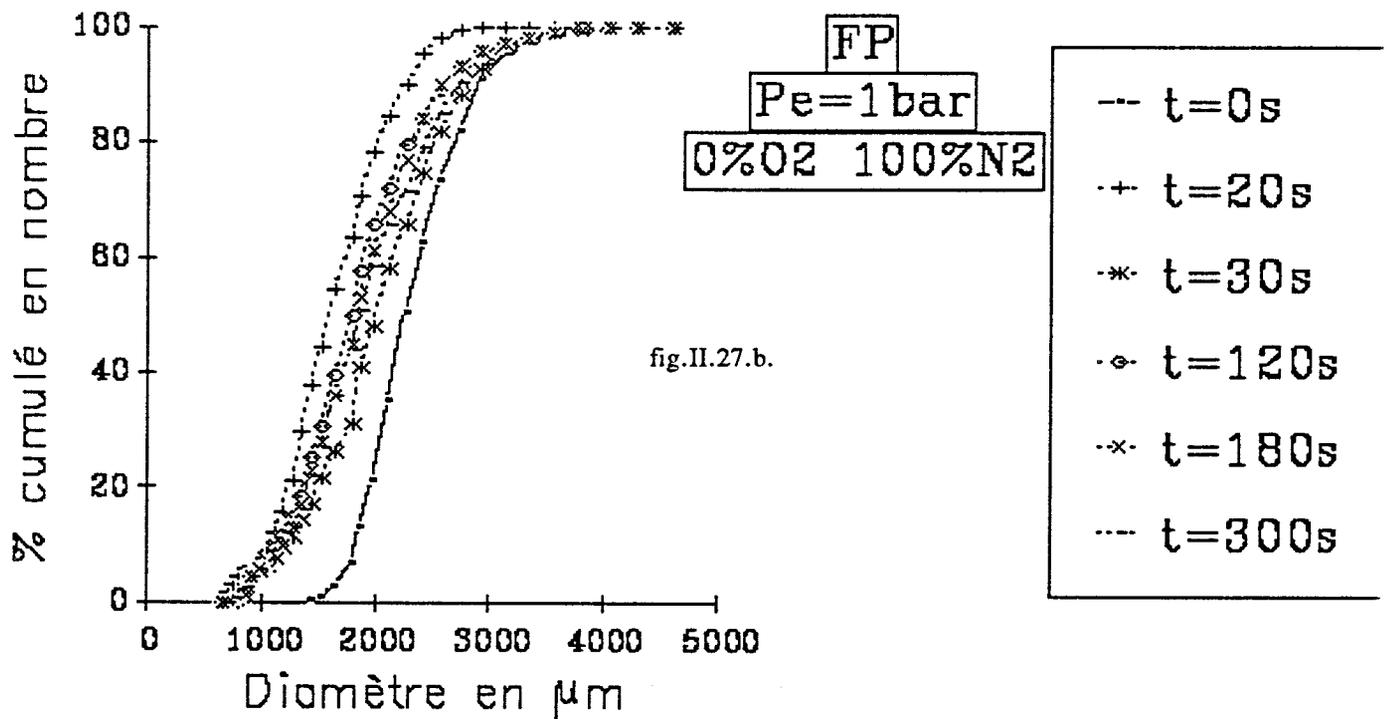
II . 1. Introduction

Au cours de cette partie du travail, nous avons examiné une tranche granulométrique de diamètre plus important. Le nombre d'échantillons a été réduit à deux afin de réduire le volume de travail, mais de permettre le suivi simultané de l'évolution des distributions des particules et de leur texture. Les deux échantillons conservés sont donc le La Mure et le Flambant de Provence qui diffèrent considérablement par leurs propriétés. Nous verrons que lorsqu'on augmente la taille des particules, le caractère polymodal des distributions que nous avons détecté avec les particules de diamètre compris entre 0,5 et 1 mm disparaît pour laisser place à une distribution plus uniforme. Nous avons donc renoncé à apprécier la fragmentation ou le gonflement en tant que paramètres bien définis et identifiables. Nous décrirons les distributions obtenues par divers moments de la répartition qui seront notamment le diamètre moyen, la variance et la dispersité. L'effet de la pression régnant au sein du réacteur sera examiné.

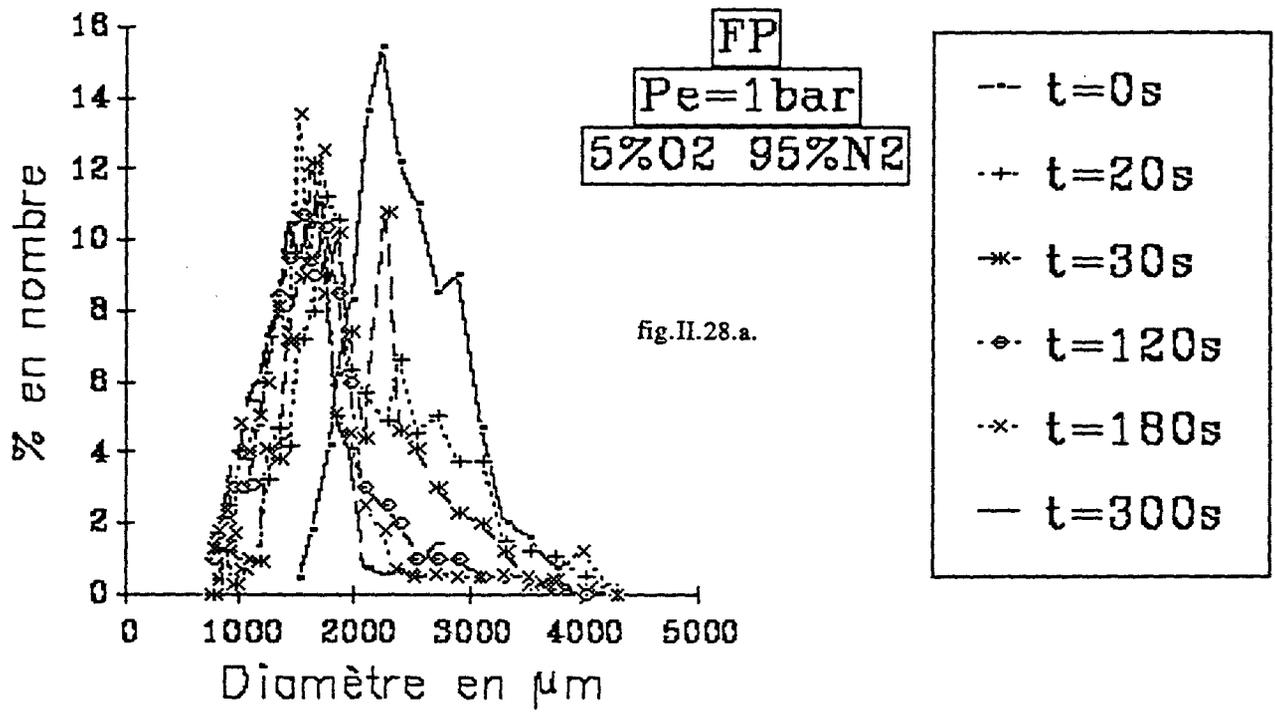
EVOLUTION DE DISTRIBUTIONS DE TAILLE EN NOMBRE DE GRAINS



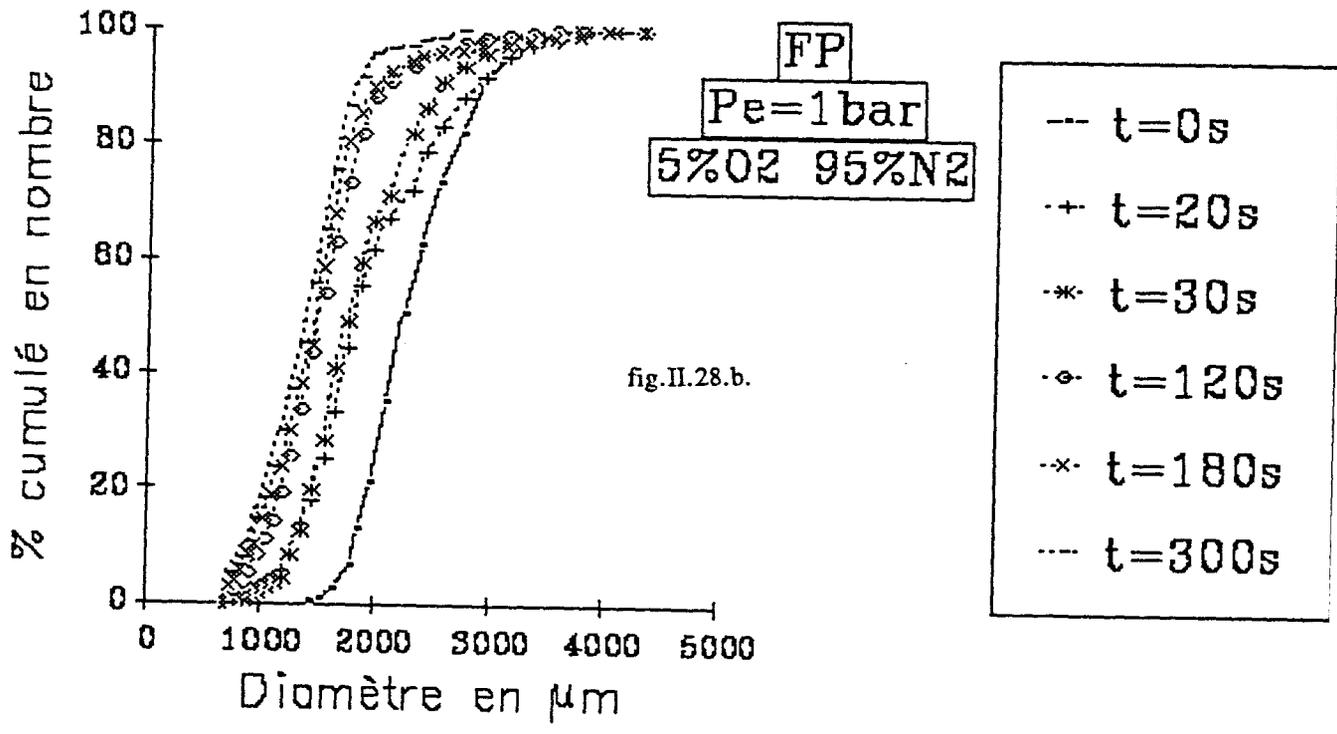
EVOLUTION DE DISTRIBUTIONS DE TAILLE DE GRAINS



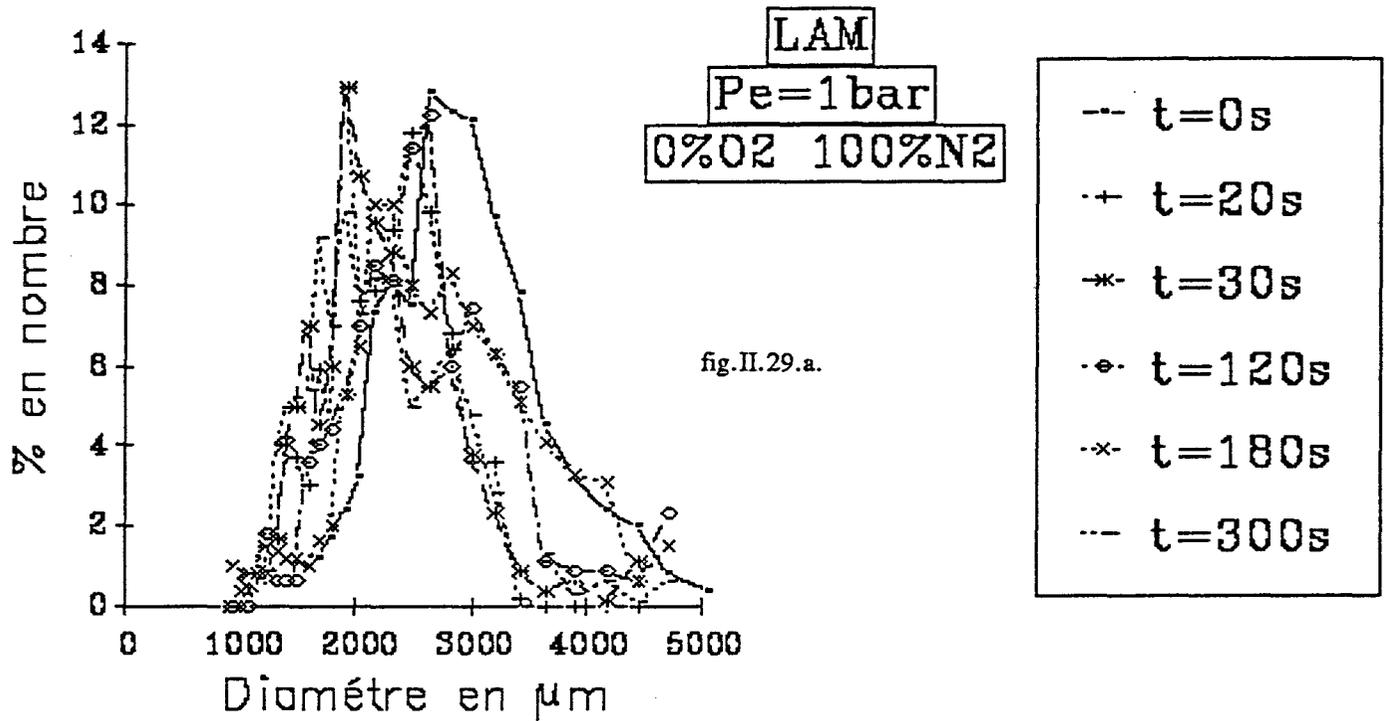
EVOLUTION DE DISTRIBUTIONS DE TAILLE EN NOMBRE DE GRAINS



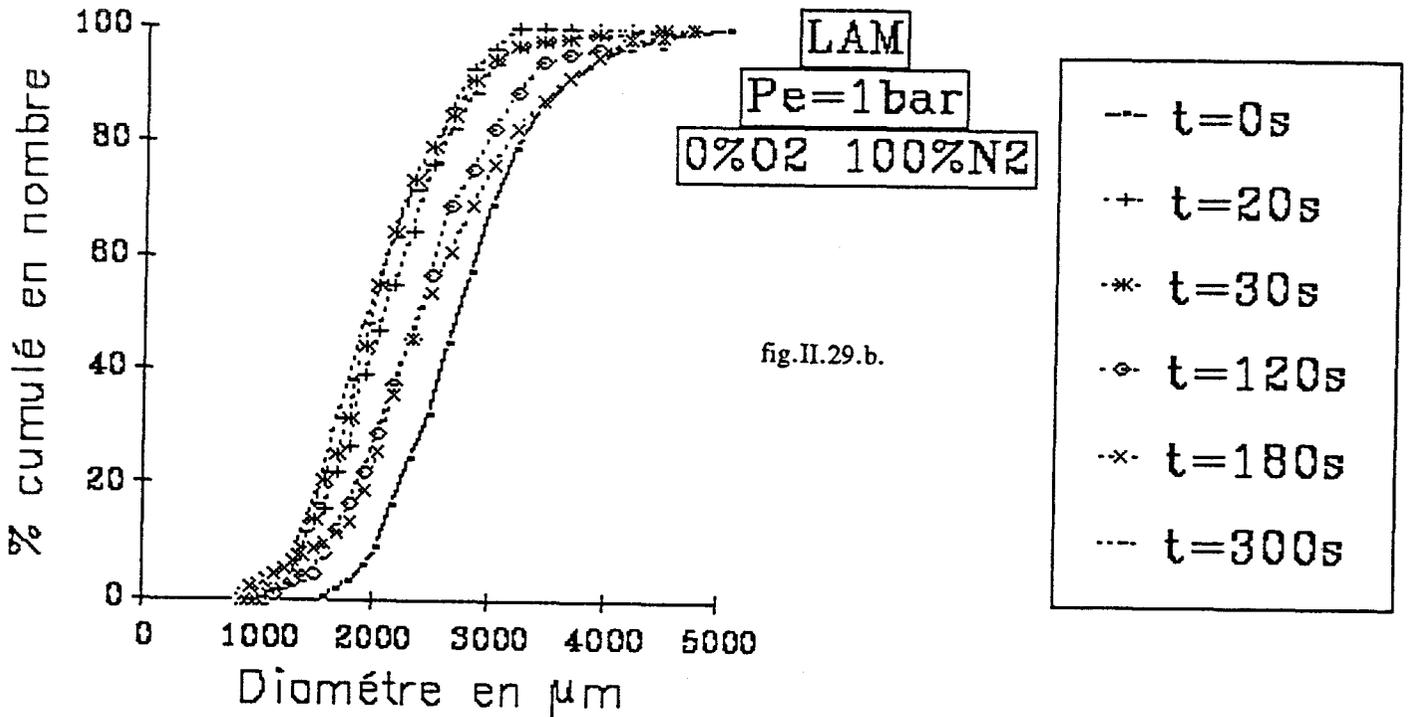
EVOLUTION DE DISTRIBUTIONS DE TAILLE DE GRAINS



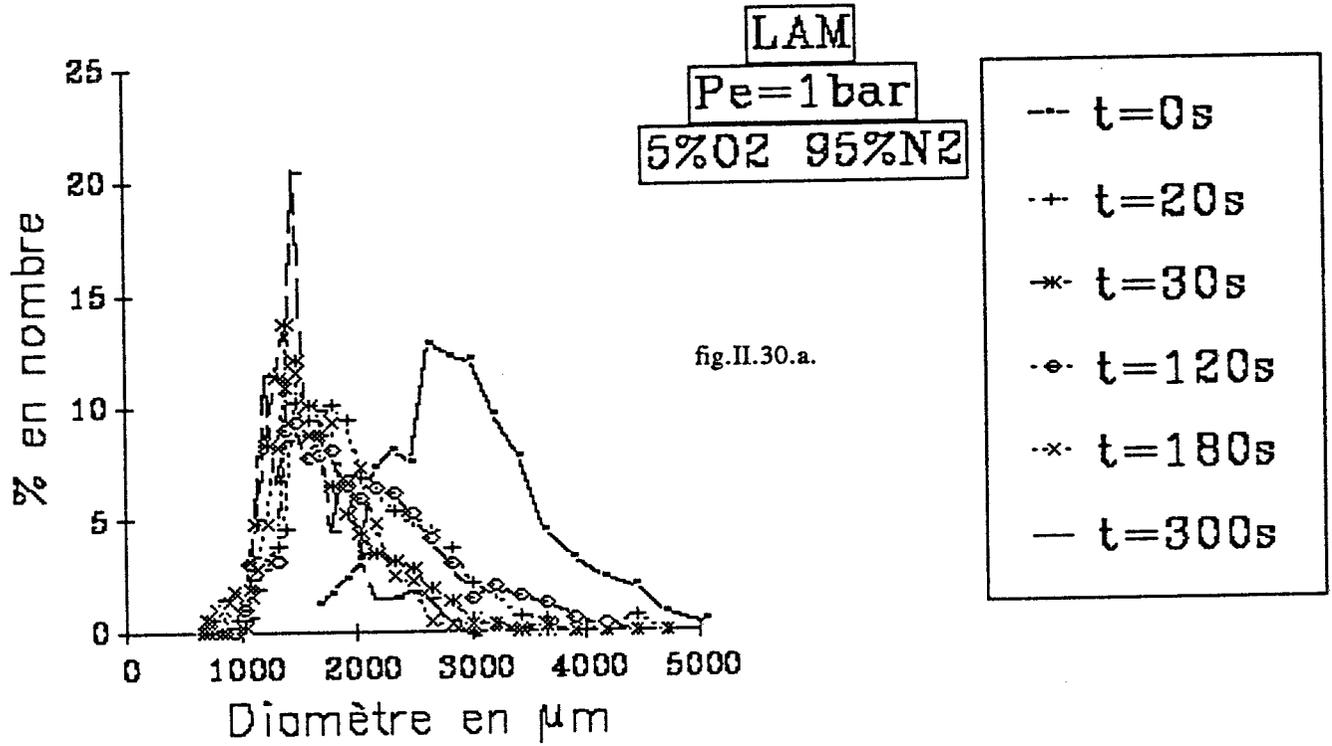
EVOLUTION DE DISTRIBUTIONS DE TAILLE EN NOMBRE DE GRAINS



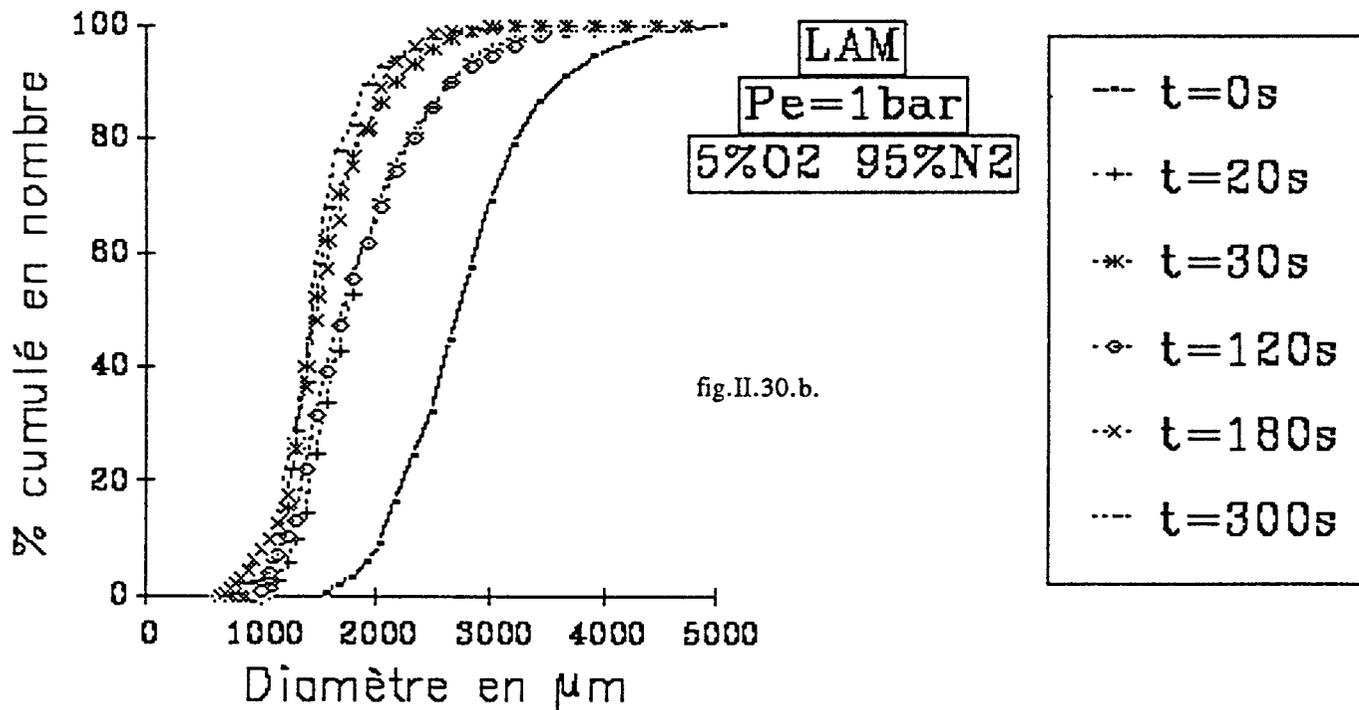
EVOLUTION DE DISTRIBUTIONS DE TAILLE DE GRAINS

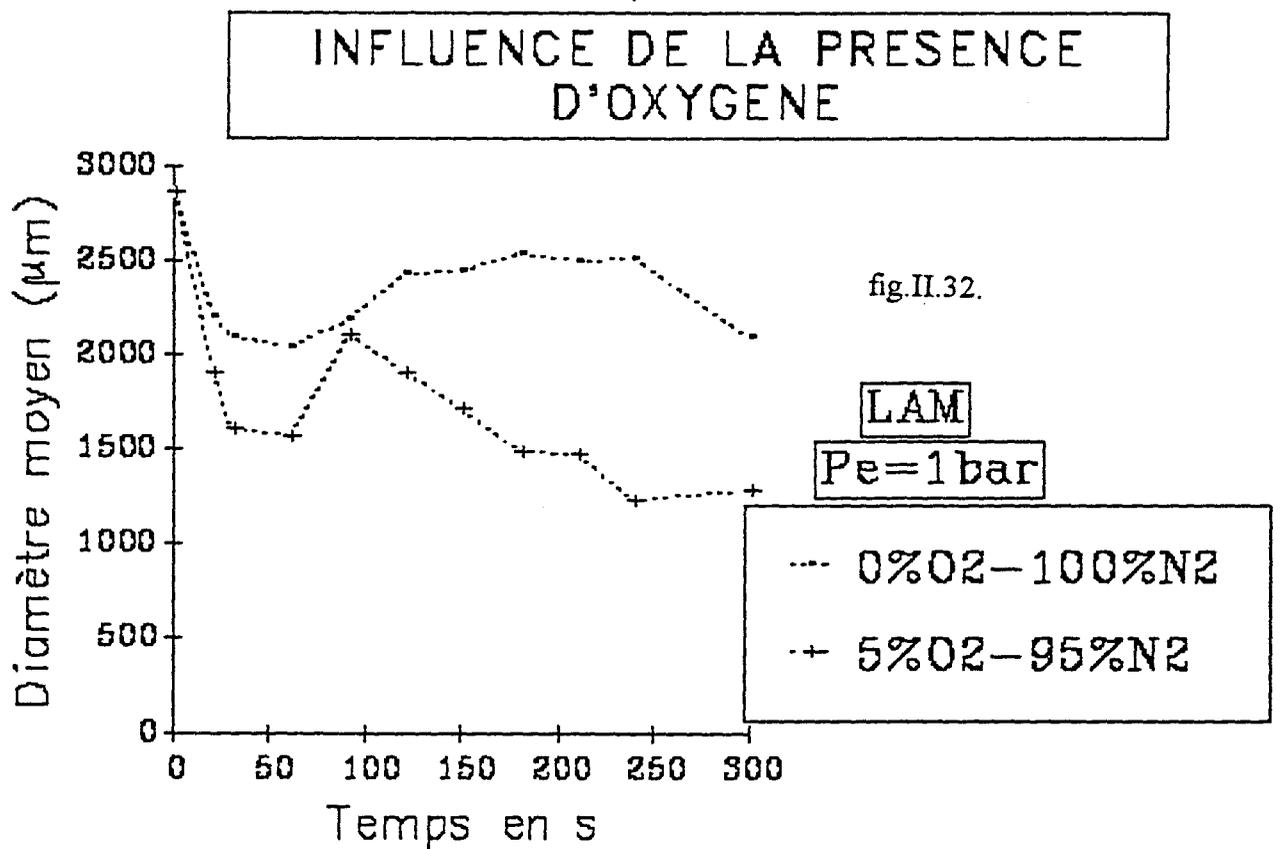
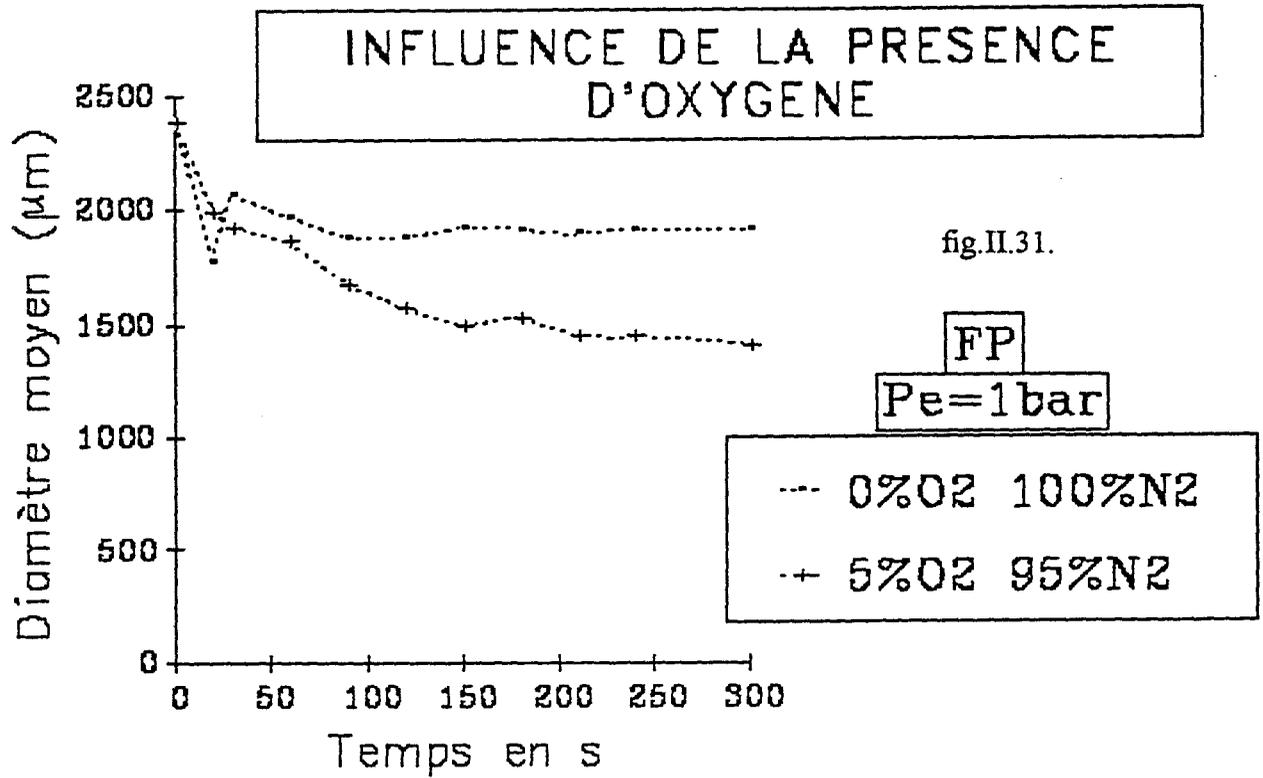


EVOLUTION DE DISTRIBUTIONS DE TAILLE EN NOMBRE DE GRAINS



EVOLUTION DE DISTRIBUTIONS DE TAILLE DE GRAINS





Pour cela nous avons dû changer de dispositif expérimental et utiliser la thermobalance sous pression décrite au premier chapitre .

II . 1 . 1 . Essais sous 1 bar

II . 1 . 1 . 1 . Etude des distributions

Les distributions obtenues, soit sous azote pur soit en présence de 5% d'oxygène sont représentées sur les figures II.(27 à 30) sous forme cumulée ou non. La représentation cumulée permet de mieux se représenter le glissement progressif de l'ensemble de la population vers les diamètres plus réduits, déplacement qui est le fait de la fragmentation et de l'oxydation en présence d'oxygène. D'une façon générale la présence d'oxygène accuse nettement la fragmentation aux premières secondes de réaction aussi bien dans le cas de l'antracite La Mure que du Flambant de Provence. Ceci se traduit par un recul très net du mode de la distribution vers les petits diamètres (point d'inflexion sur la courbe des pourcentages cumulés). Il paraît peu vraisemblable de mettre cet effet au crédit d'une fragmentation dont le mécanisme passerait par la consommation de la matrice carbonée. On sait que c'est un processus relativement lent, qui prendrait en tous cas plus que les quelques secondes juste nécessaires pour observer le phénomène. Bien qu'il soit difficile d'appuyer ceci sur des calculs significatifs, il semble raisonnable de suggérer qu'il s'agit là d'un mécanisme purement thermomécanique. La présence de l'oxygène induit immédiatement des réactions très exothermiques d'oxydation hétérogène. La chaleur produite, induit des dilatations brutales pouvant conduire à plus de fragmentation. Dans cette hypothèse le charbon le plus mécaniquement fragile devrait réagir d'avantage à la présence de l'oxygène. C'est par conséquent, ici l'antracite La Mure qui devrait au moins dans les premières secondes montrer une amplification plus grande de sa fragmentation .

L'examen des courbes représentant la moyenne des distributions fig.II.(31) et (32) permet de s'en convaincre. Dans le cas du La Mure, au cours des 20 premières secondes environ, le diamètre moyen passe de 3 à 1,5 mm en présence d'oxygène alors que dans l'azote pur le diamètre moyen s'arrête uniquement à 2 mm. Dans le cas du Flambant de provence au contraire, la chute du diamètre moyen n'est que de 0,5mm environ dans les deux cas, au cours de ces 20 premières secondes. L'inefficacité apparente de l'oxygène avec le Flambant de Provence pourrait être dûe au flux plus important de matières volatiles qui dans un premier temps, diluent l'oxydant en diminuant la réactivité et gênent sa diffusion vers le solide .

L'examen des courbes de variation du diamètre moyen au cours du temps pour des temps de réaction plus longs fait apparaître bien entendu, un écart de plus en plus grand entre les diamètres moyens des populations recueillies sous azote pur et celles qui le sont sous oxygène. Les mesures effectuées avec l'antracite présentent à cet égard un phénomène curieux. En effet, la valeur du diamètre moyen remonte transitoirement pour des temps de séjour s'étalant de 50 à 100 secondes, dans 5% d'oxygène et de 50 à 150

ETUDE DE LA MONODISPERSITE

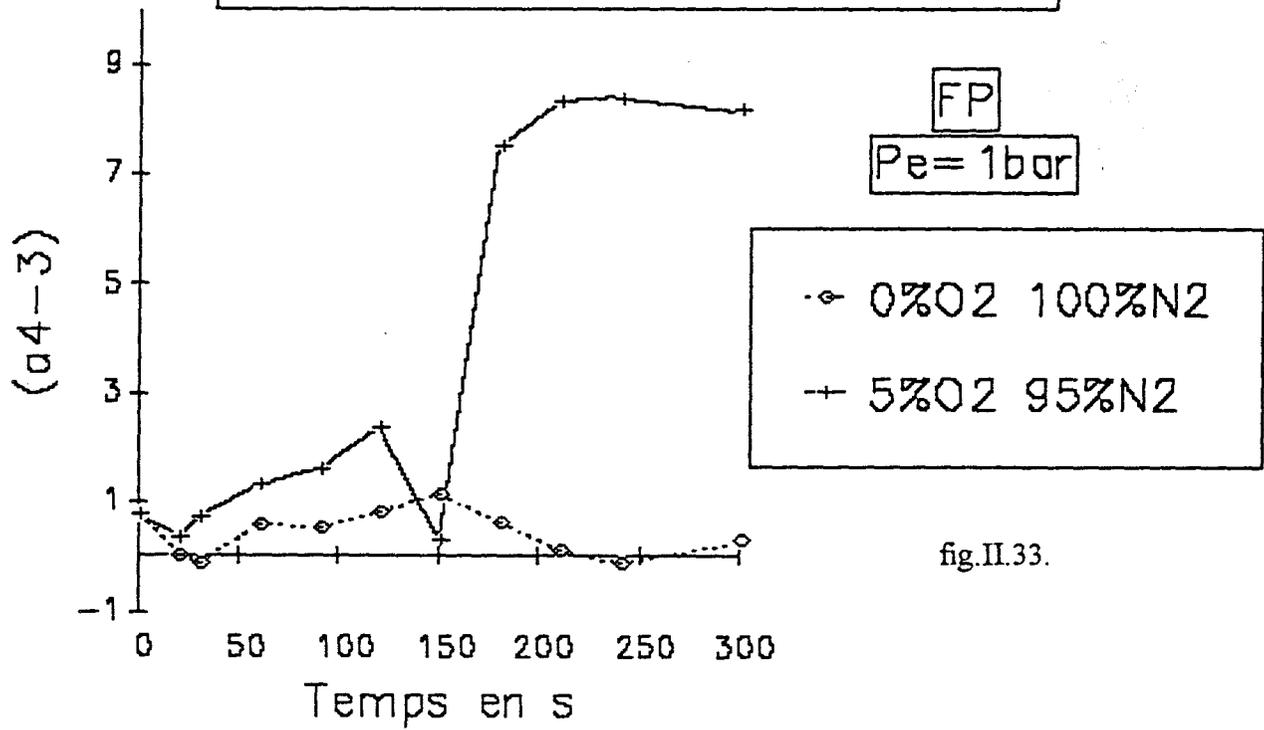


fig.II.33.

ETUDE DE LA MONODISPERSITE

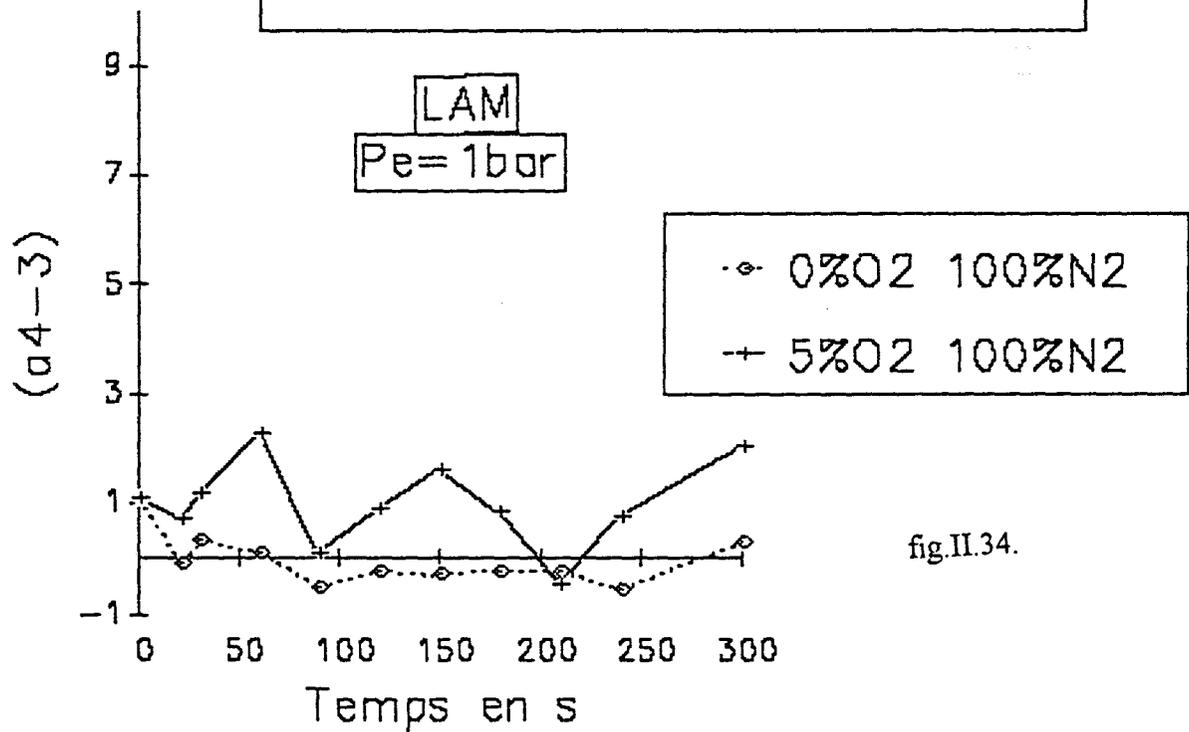


fig.II.34.



EFFET DE O2 ET DES
MATIERES VOLATILES

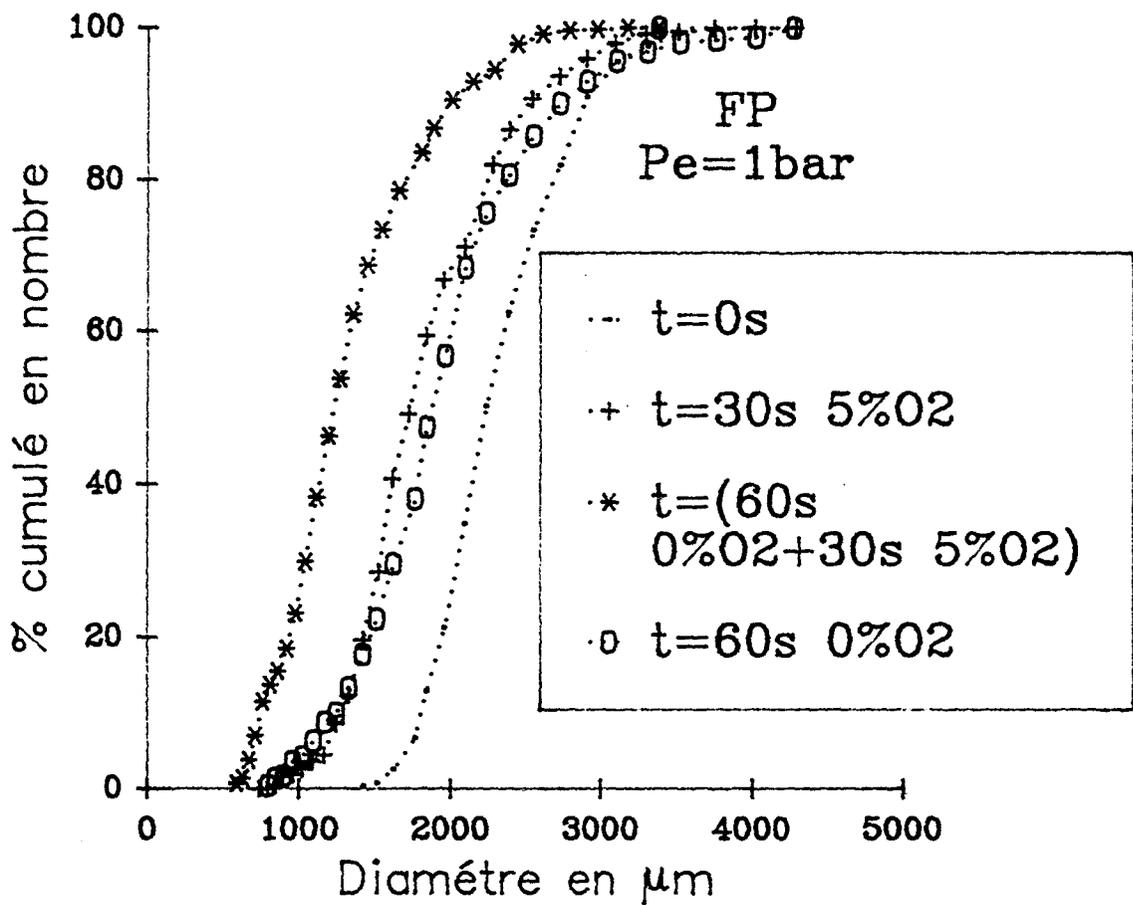


fig.II.35.

secondes dans l'azote pur. La première augmentation du diamètre pourrait être le gonflement d'une certaine partie de l'échantillon. Bien que l'antracite ne soit pas connu pour présenter ce phénomène, on voit mal comment expliquer cette remontée dans l'azote pur. La seconde, en présence d'oxygène, pourrait consister en la combustion des plus fines particules, entraînant évidemment une remontée artificielle du diamètre moyen. Le Flambant de Provence ne présente pas ce phénomène .

L'étude des distributions a aussi été effectuée en évaluant d'autres moments comme la variance et la dispersité. Les dispersités sont représentées sur les figures II.(33) et (34). Rappelons que le paramètre normalisé (α_4-3) représente la distribution normale lorsqu'il est nul, une distribution d'autant plus pointue qu'il est positif et d'autant plus étalée qu'il est négatif. Nous voyons sur ces figures que les distributions sont plus proches de la normale. Une seule exception est constatée pour le Flambant de Provence sous oxygène, qui tend à donner des distributions très étroites de particules après un temps de réaction de 150 secondes, ceci alors que la diamètre moyen reste quasiment stable pendant toute la durée du reste de l'observation. Remarquons d'ailleurs que pour les deux charbons la tendance est, que la présence de l'oxygène resserre les distributions. Nous n'avons pas d'explication satisfaisante pour ce phénomène .

II . 1.1.2. Effet du départ des matières volatiles sur l'action de l'oxygène.(fig.II.35.)

Nous avons suggéré au paragraphe précédent le rôle que pouvaient éventuellement jouer les matières volatiles dans le freinage de la fragmentation induite par l'oxygène. Pour essayer de préciser ce rôle, nous avons eu recours à l'expérience suivante réalisée avec le Flambant de Provence. Les populations de particules ont été déterminés après 60 secondes de réaction dans l'azote pur. Ceci conduit, si l'on s'en réfère au paragraphe précédent, au maximum de fragmentation primaire qui n'évolue plus ensuite. Le mode de cette distribution limite est d'environ 1860 μm . La même opération faite seulement trente secondes dans 5% d'oxygène donne une distribution voisine dont le mode est légèrement inférieur, c'est à dire 1620 μm . Ce qui montre le léger rôle promoteur de l'oxygène. Enfin, un troisième essai a été réalisé en faisant réagir d'abord l'échantillon pendant 60 secondes dans l'azote pur, en le piégeant ensuite, et en le réintroduisant finalement dans une atmosphère contenant 5% d'oxygène. Après 30 secondes de réaction on constate que le mode de la distribution chute de manière spectaculaire jusqu'à 1200 μm . Nous interprétons ce résultat par l'absence de gêne rencontrée par l'oxygène pour diffuser jusqu'au semi-coke dans la dernière expérience. L'effet promoteur que l'on trouvait avec l'antracite La Mure, pauvre en matières volatiles se trouve aussi avec le Flambant de Provence, dès qu'on l'a débarrassé de la majeure partie de ses matières volatiles .

II . 1 . 1 . 3 . Evolution de la texture .

L'étude de l'évolution de la texture de grains de charbons soumis à la dévolatilisation est importante à deux titres. C'est une idée souvent reprise dans la littérature (voir par exemple (4)(5)), que la fragmentation primaire est pour une part au moins, due à un éclatement, consécutif à la montée en pression des matières volatiles au sein de la porosité du grain. Cette montée en pression sera donc très dépendante de la taille des pores et de leur distribution de tailles. Le second intérêt ne concerne pas le problème de la fragmentation primaire mais la réactivité du semi-coke résultant, qui gouverne le phénomène de fragmentation secondaire et plus loin le phénomène de combustion général dans le lit fluidisé .

L'évolution de la texture du semi-coke issu de la pyrolyse a été appréciée par la mesure des aires B.E.T à l'azote, par l'étude des distributions poreuses (methodes de Cranston et Inkley) (6) et par la mesure de la porosité ouverte par pycnométrie .

I .1.1.3.1. Aires spécifiques

D'une façon générale, que ce soit dans l'azote pur ou en présence de 5% d'oxygène, l'aire spécifique augmente au cours des premiers instants de réaction passe par un maximum pour décroître ensuite continuellement. Cette observation assez fréquemment faite dans la littérature doit être modulée en fonction des paramètres expérimentaux, et du type de charbon utilisé. Dans le cas du Flambant de Provence, le maximum d'aire spécifique se situe aux alentours de 150 m²/g dans l'azote pur et peut atteindre 220 m²/g avec 5% d'oxygène. L'antracite présente une aire spécifique globale d'un ordre de grandeur inférieur avec une dizaine de m²/g au maximum pour une pyrolyse dans l'azote pur. La présence d'oxygène dans l'atmosphère utilisée semble vouloir accentuer le maximum observé. Cependant la précision des mesures dans cette zone ne permet pas de conclure de façon définitive .

II .1.1.3.2. Porosité

La porosité des deux échantillons a été appréciée en utilisant les isothermes d'adsorption d'azote et en appliquant la methode de Cranston et Inkley à la branche montante de cette isotherme. On peut alors en déduire les courbes de distributions de rayons poreux en fréquence et cumulées, ainsi que l'évolution de la porosité totale en fonction du temps. Les figures II.(36) à (40) concernant le Flambant de Provence. Les figures II.(41) à (45) concernent l'antracite La Mure .

a) Flambant de Provence

Le Flambant de Provence non traité présente peu de mésopores et un léger pic dans la région des 600 nm. Au cours de la dévolatilisation sous azote pur, ce sont ces pores qui voient leur population augmenter jusqu'à 30 secondes environ pour ensuite redécroître. Cette redécroissance se fait certainement par coalescence, mais il n'apparaît pas pour autant de mésoporosité. Nous n'étions pas équipés pour mesurer la

fig.II.36.

F. DE PROVENCE

P = 1 Bar, T = 850 ° C, 0% O₂ - 100% N₂

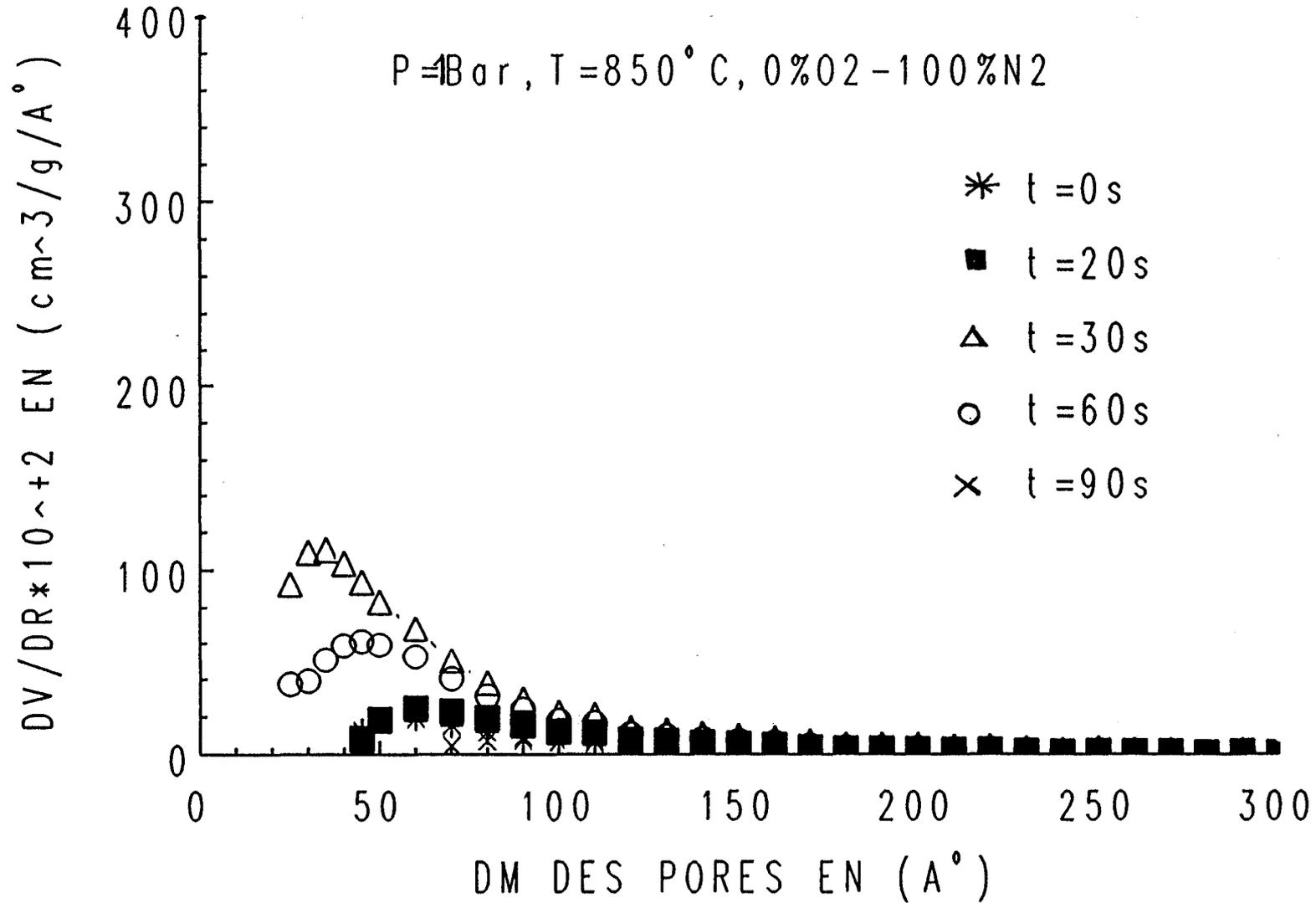


fig.II.37.

DISTRIBUITION DES PORES A L'AZOTE
F. DE PROVENCE

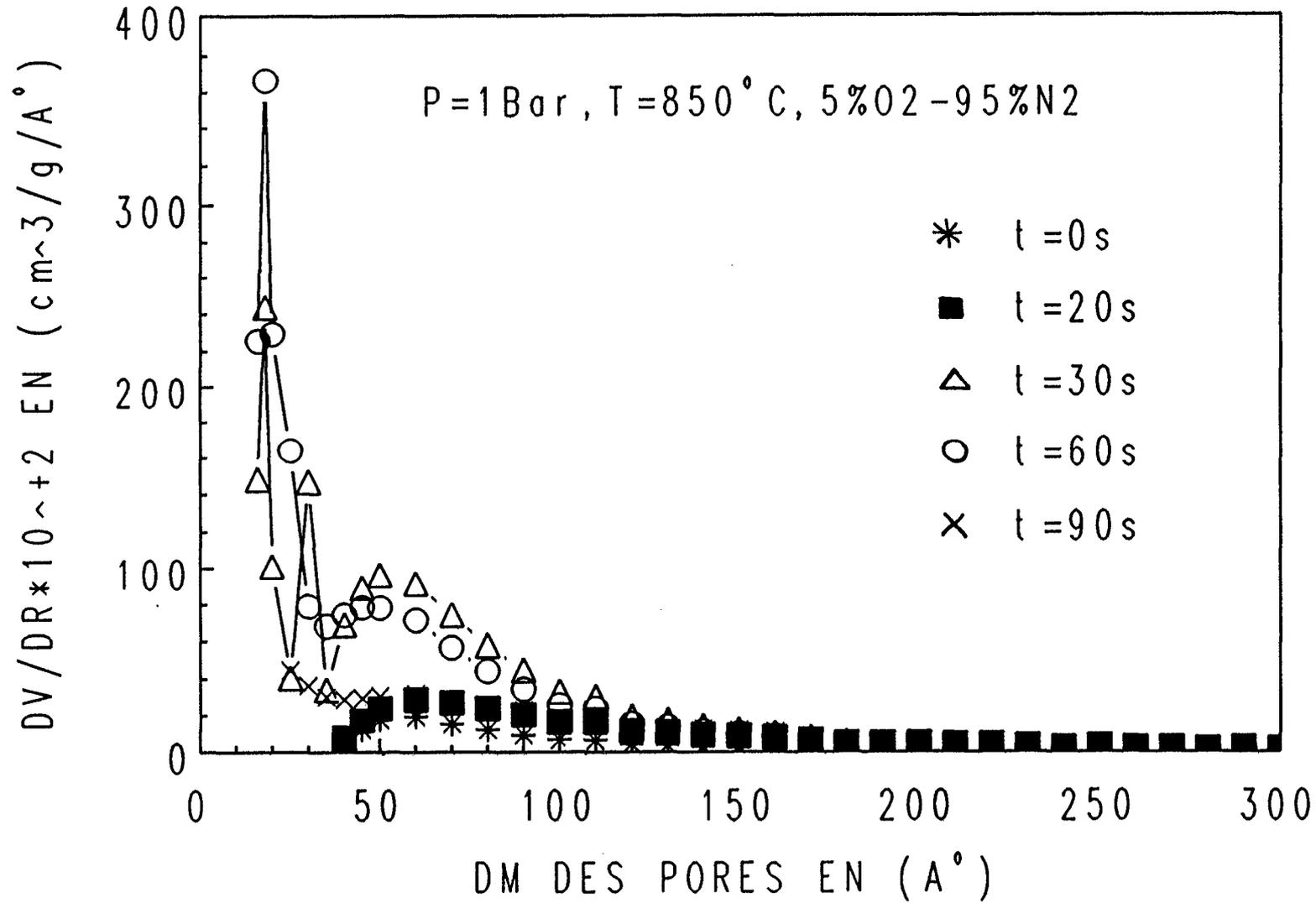


fig.II.38.

VOLUME CUMULE DES PORES A L'AZOTE

F. DE PROVENCE, P=1Bar, T=850°C

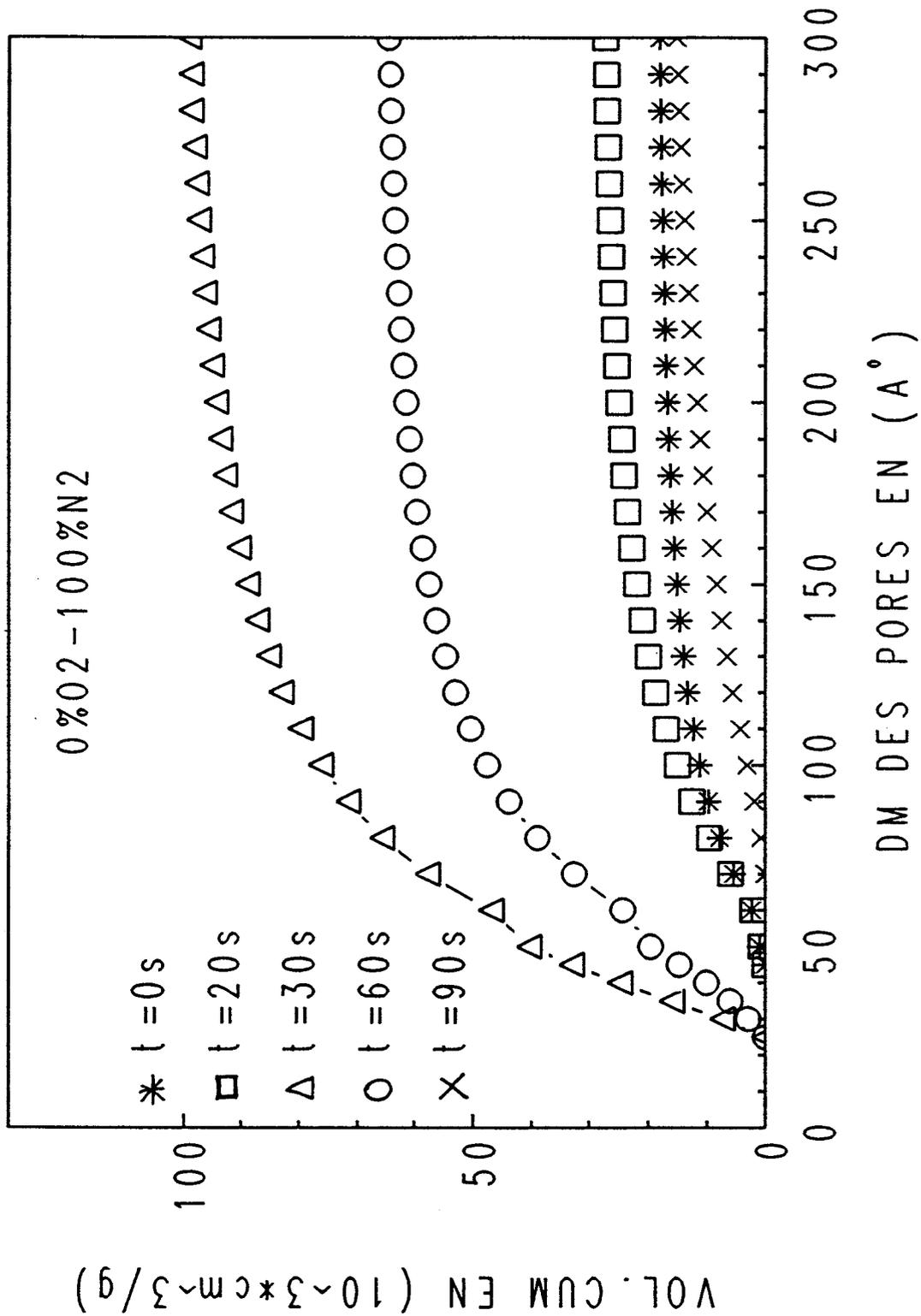


fig.II.39.

VOLUME CUMULE DES PORES A L'AZOTE
F. DE PROVENCE, P=1Bar, T=850°C

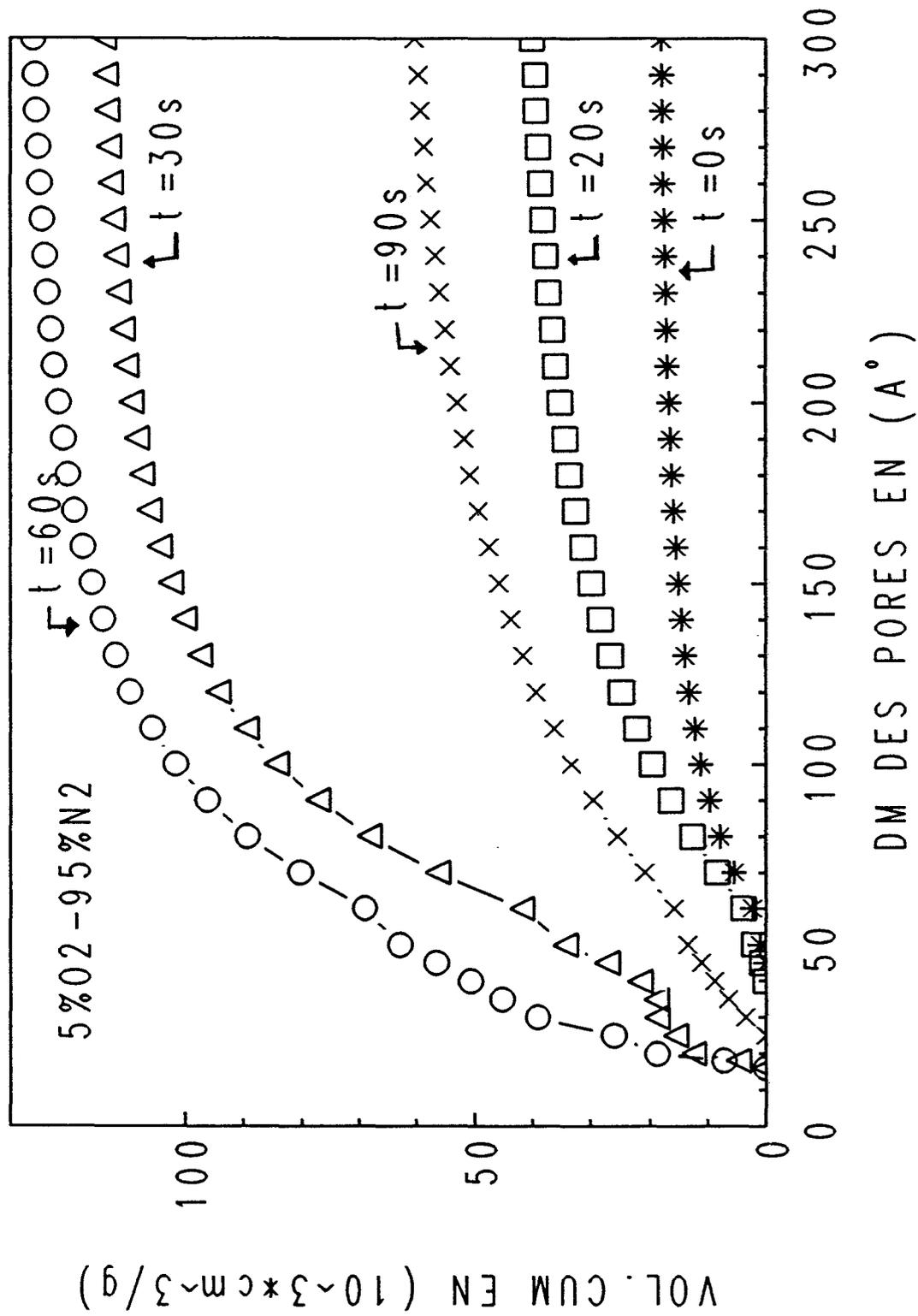


fig.II.40.

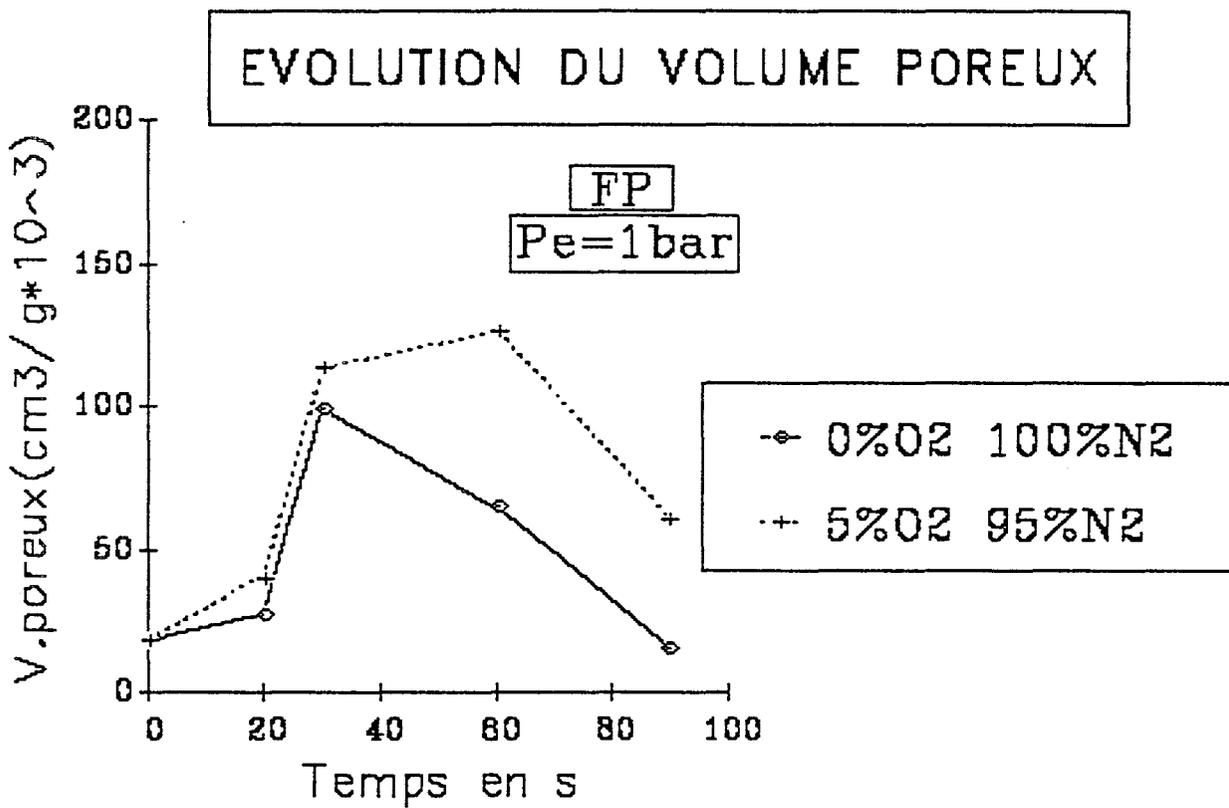


fig.II.41.

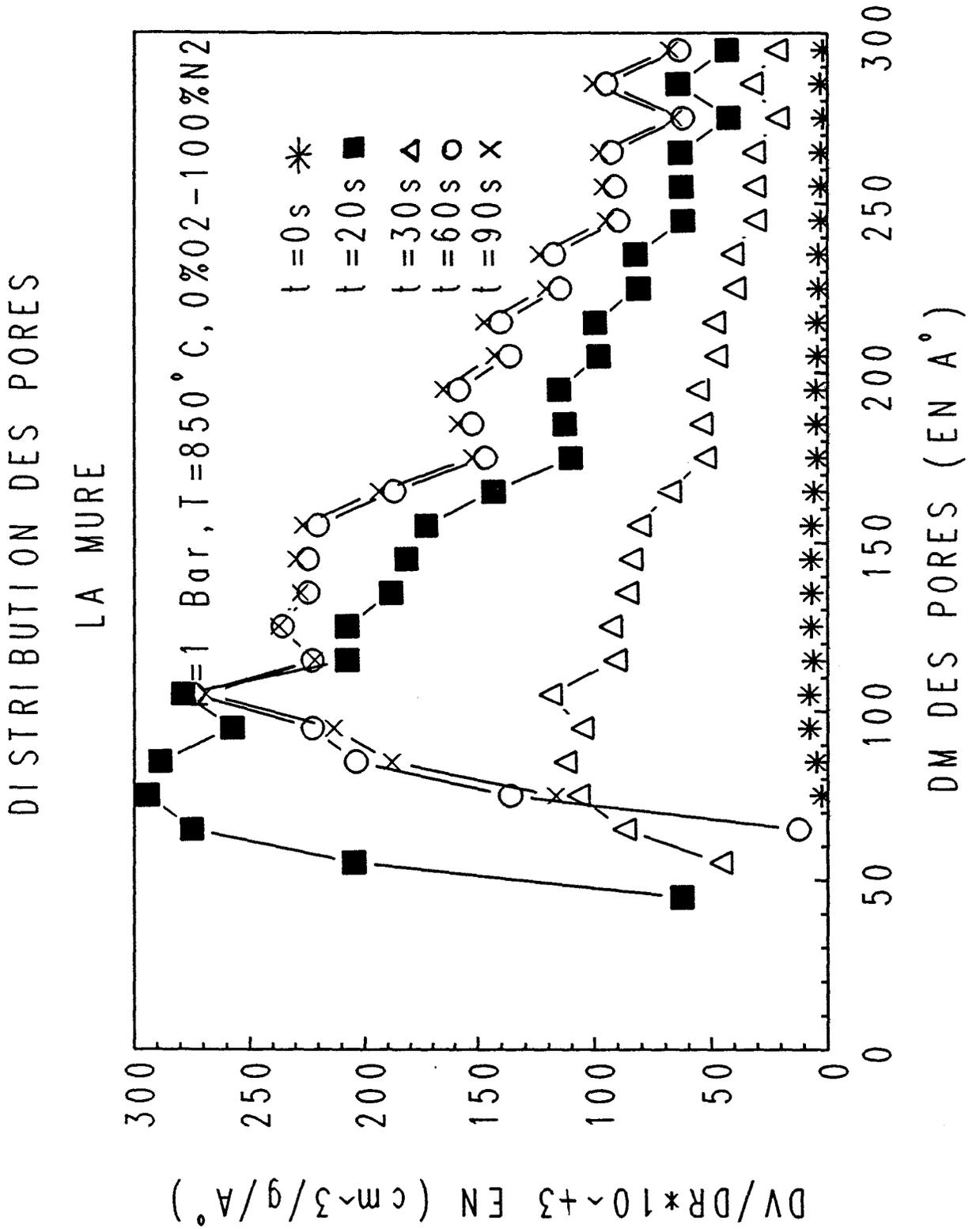


fig.II.42.

DISTRIBUTION DES PORES LA MURE

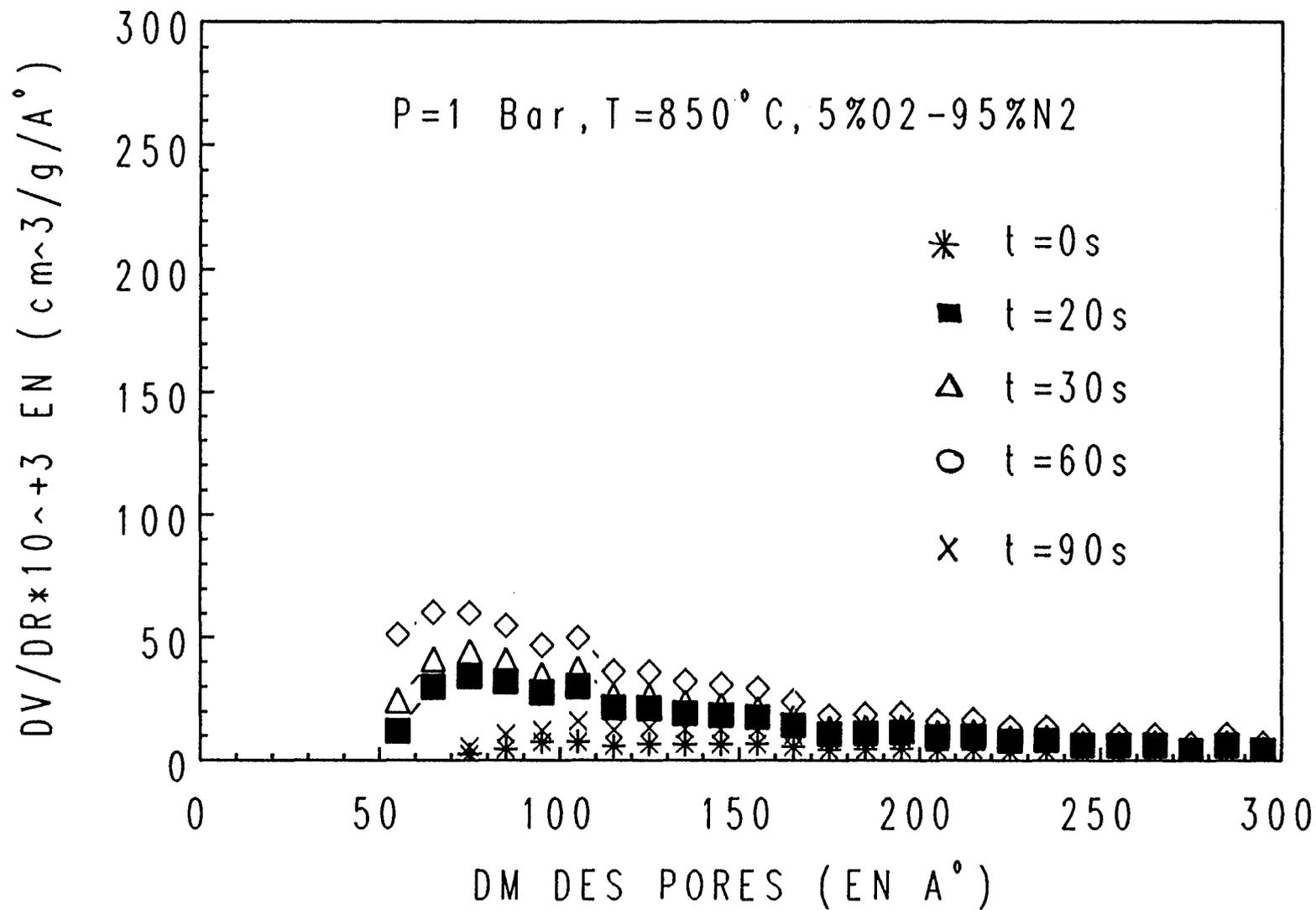


fig.II.43.

VOLUME CUMULE DES PORES A L'AZOTE
LA MURE , P=1Bar , T=850° C

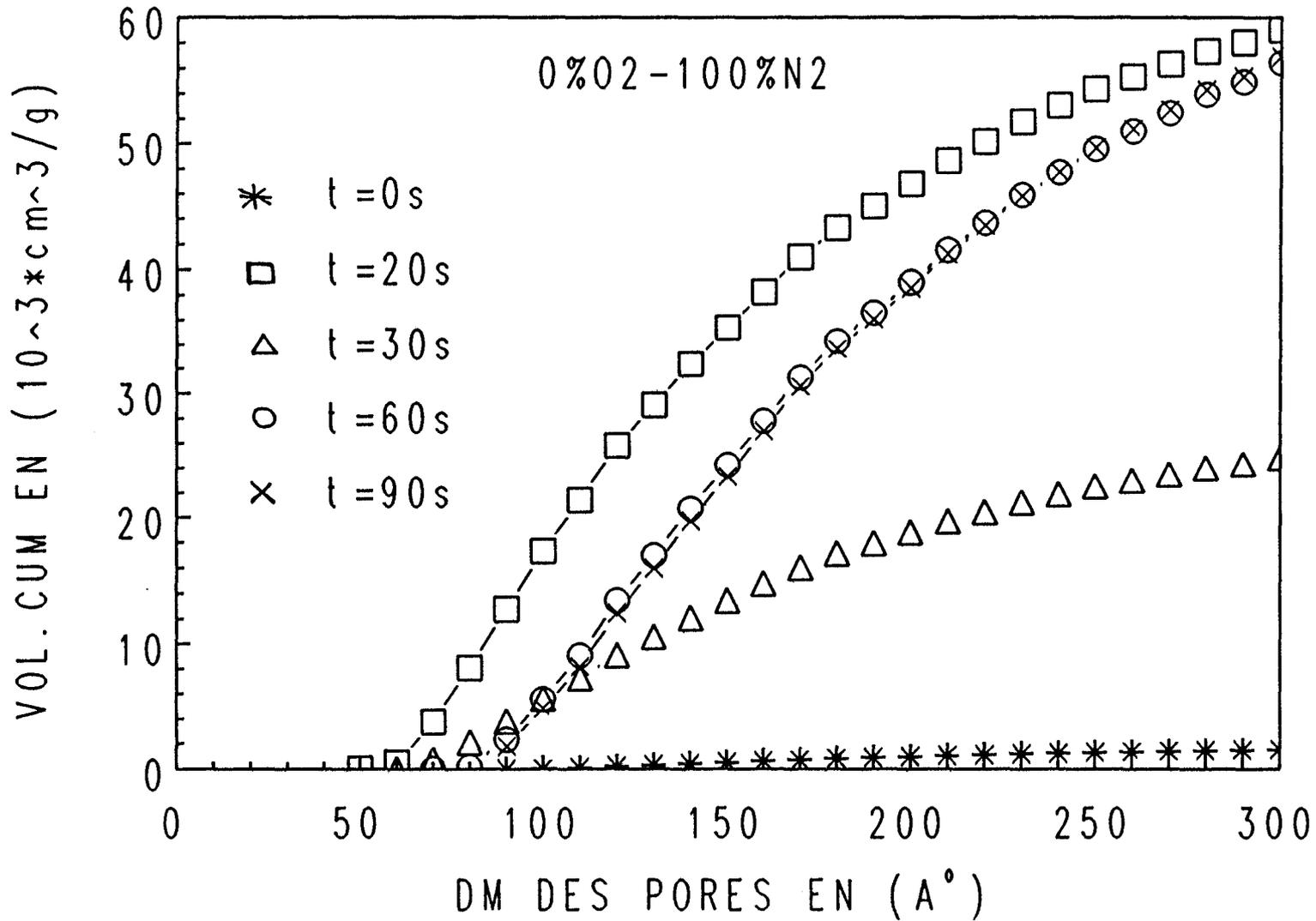


fig.II.44.

VOLUME CUMULE DES PORES A L'AZOTE
LA MURE , P=1Bar , T=850° C

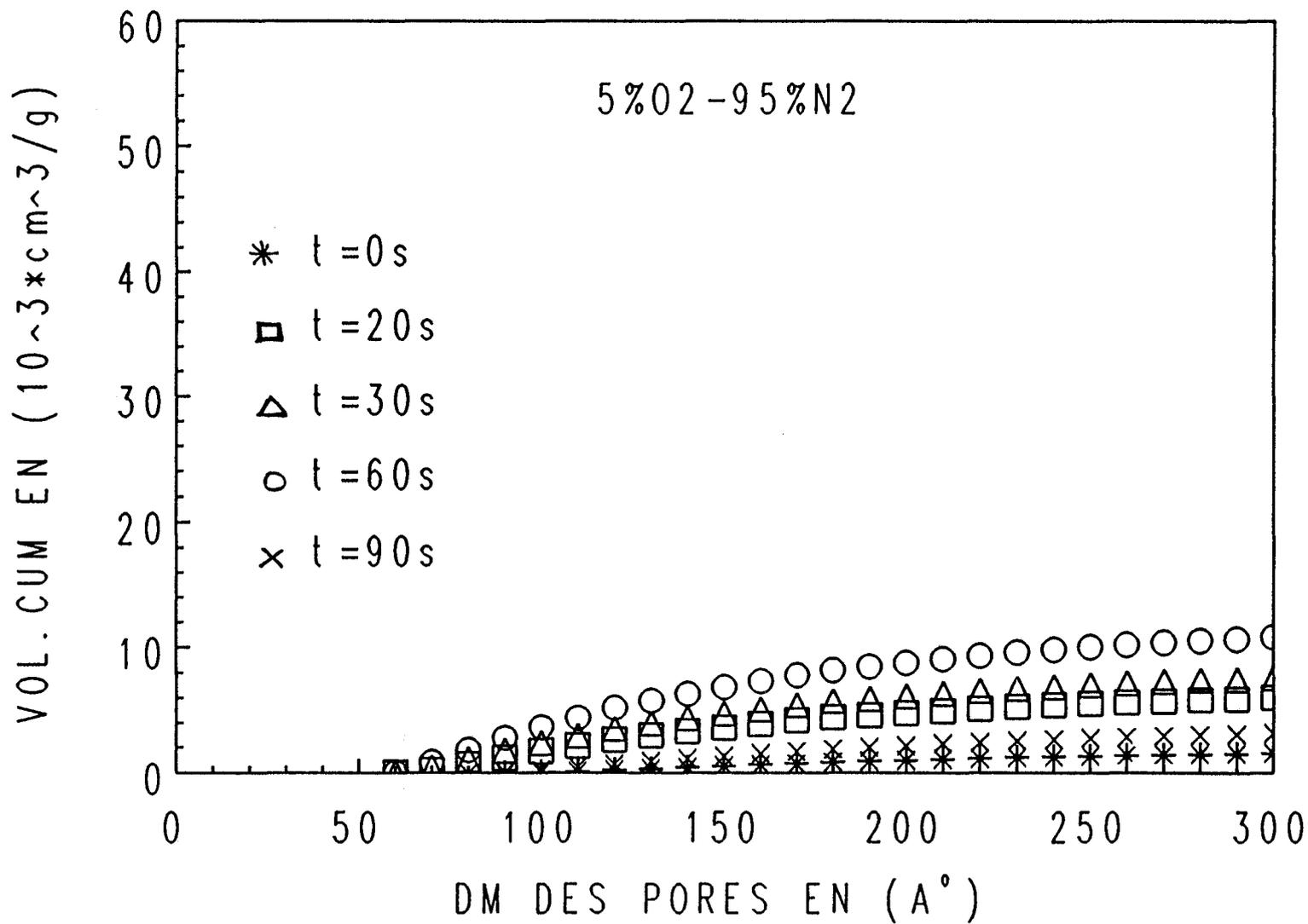
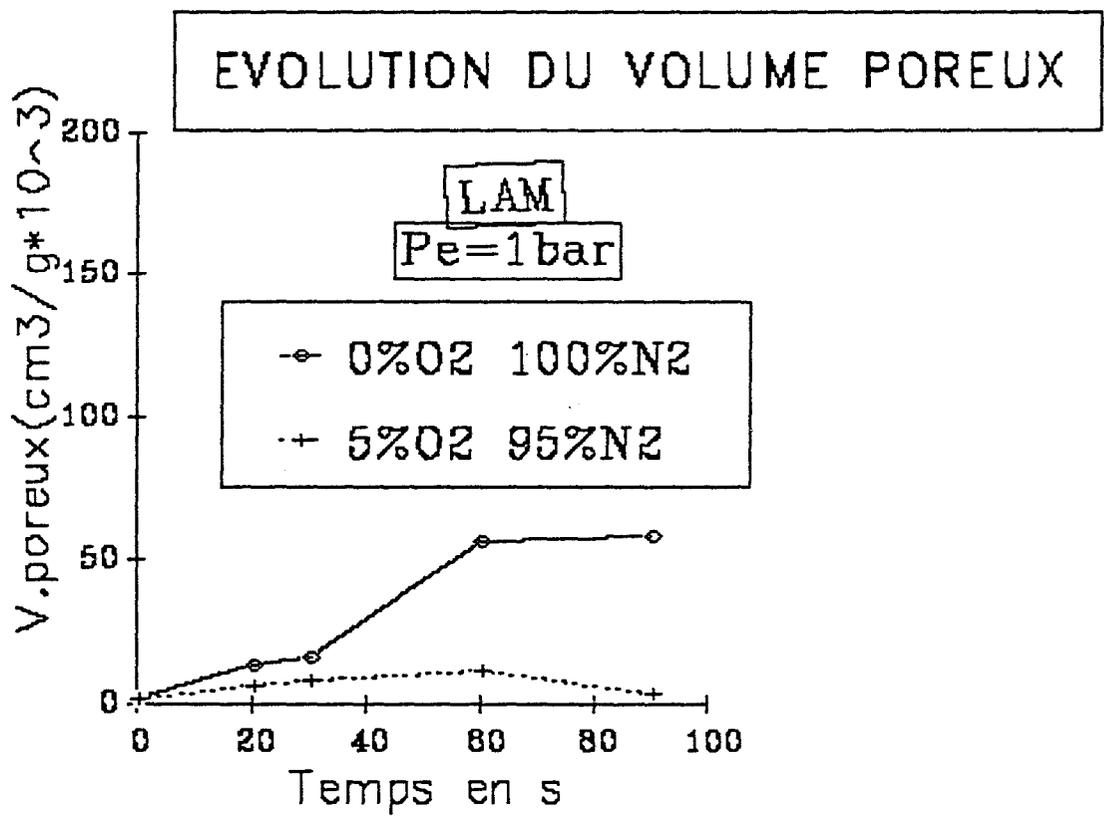


fig.II.45.



macroporosité. Nous pouvons simplement conjecturer que c'est cette classe de pores qui s'enrichi. Le volume poreux, évolue de la même manière que l'aire spécifique (B.E.T). Il passe par un maximum situé environ à 0,13 cm³/g que se soit en présence ou en absence d'oxygène. Il redécroit ensuite continuellement mais de manière moins marquée en atmosphère faiblement oxygénée. Ceci s'explique si l'on considère l'évolution des courbes de distribution poreuse du Flambant de Provence en présence d'oxygène. Dans ce cas il existe un développement très marqué des micropores de diamètre inférieur à 500nm. Au cours du temps, cette population diminue assez rapidement, mais on voit dans ce cas apparaître des pores dans le domaine situé entre 500 et 1000 nm. D'où une décroissance plus lente de la porosité totale .

b) Anthracite de La Mure

L'anthracite de La Mure présente une porosité initiale beaucoup plus faible que celle du Flambant de Provence. Elle est pratiquement nulle, alors qu'elle valait initialement environ 0,02 cm³/g pour le Gardanne. Elle augmente ensuite en pyrolyse sous azote pour n'atteindre au bout de 100 secondes que la valeur de 0,06 cm³/g. (0,13 pour Le Gardanne). Bien sûr, il conviendrait d'ajouter aussi la macroporosité qui n'a pas pu être mesurée. Sous oxygène, elle n'évolue pratiquement pas. Ceci marque une différence très nette avec le Flambant de Provence pour lequel la présence d'oxygène créait de la porosité. Cette absence de porosité peut à notre sens être rattachée à l'aptitude plus grande du La Mure à fragmenter. Les matières volatiles s'échappant plutôt de cette manière qu'en créant des pores. Le fait que la présence d'oxygène réduise encore l'évolution de cette porosité va encore dans le même sens, puisque nous avons noté qu'alors la fragmentation est exaltée .

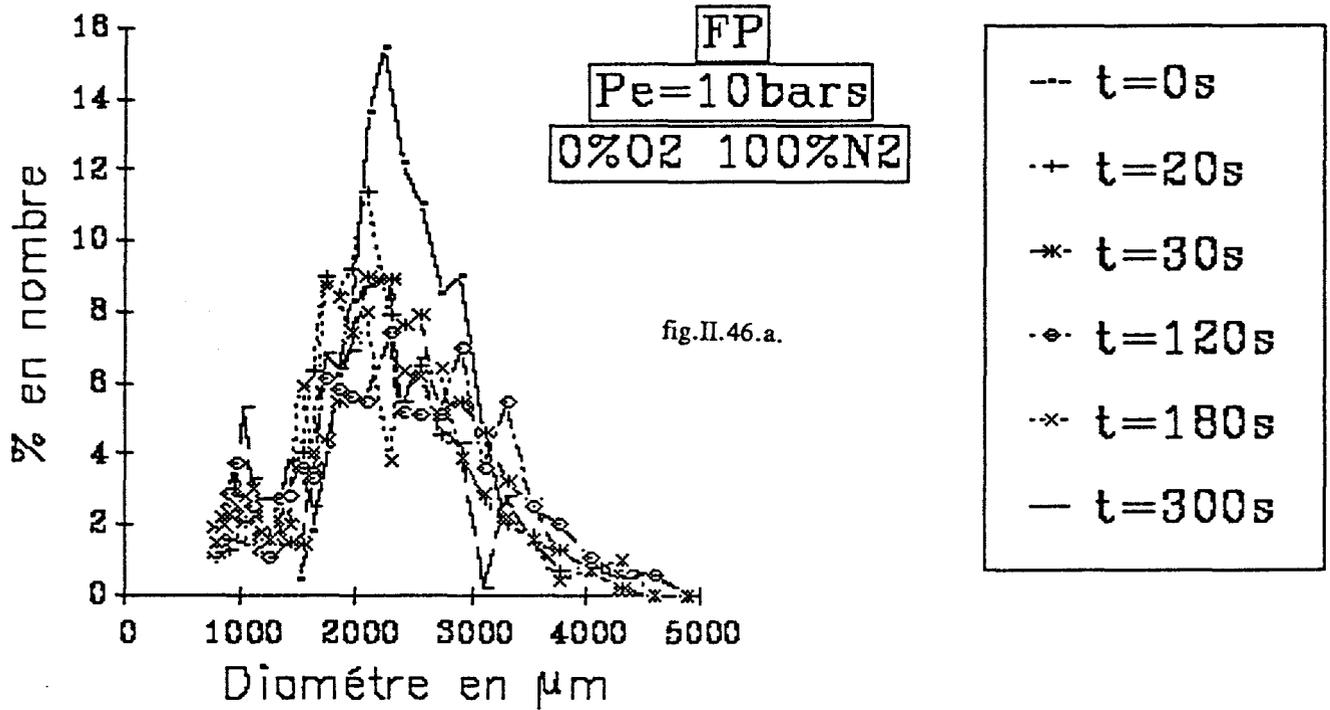
Les courbes de distributions poreuses (fig.II.(36),(37) et (41),(42)) montrent ici des pores couvrant un domaine beaucoup plus large de rayons allant, dans les limites de notre méthode d'observation, de 500 à 3000 nm, pour les semi-cokes de La Mure obtenus sous azote pur et de 500 à 2000 nm en présence de 5% d'oxygène

II .1.2 . Essais sous 10 Bars

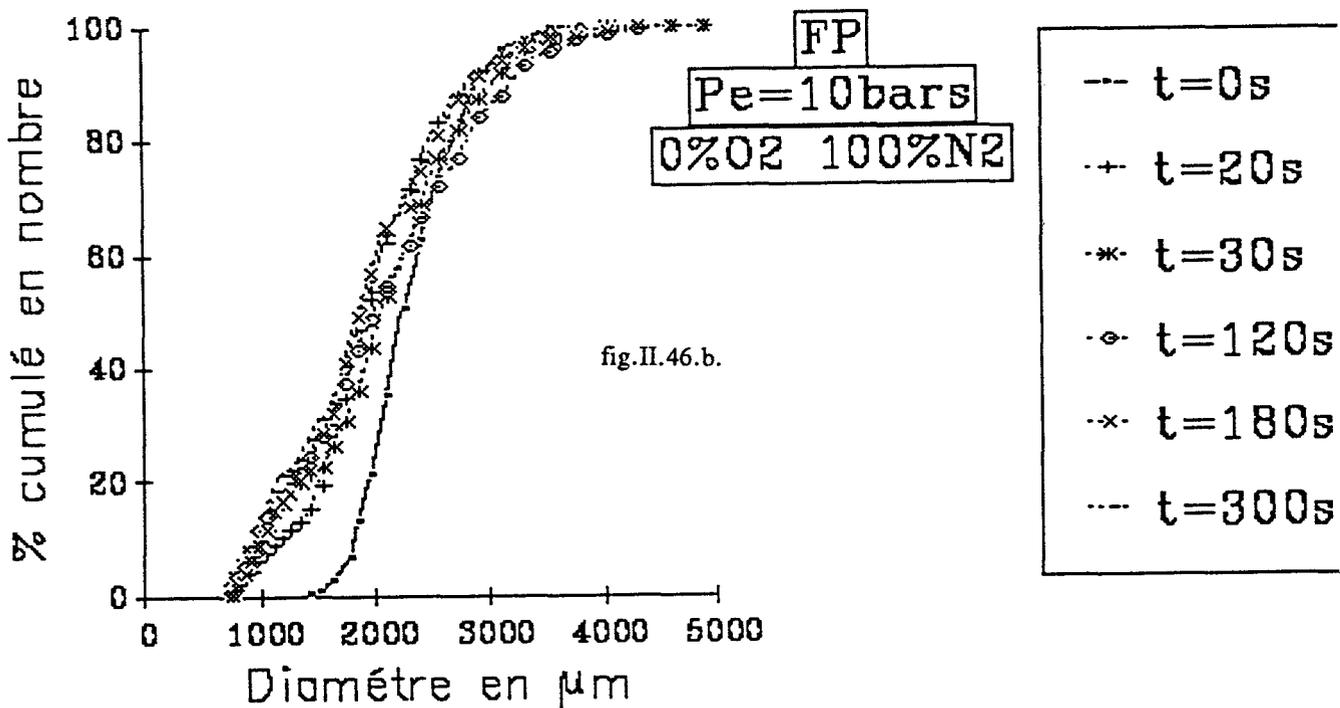
II .1.2.1. Etude des distributions

Les distributions obtenues soit sous azote pur soit en utilisant un mélange de 5% d'oxygène dans l'azote sont représentées en courbes cumulées ou en fréquence sur les figures II.(46) à (49). Les évolutions globales sont identiques à celles que nous avons déjà signalées sous 1 bar de pression, à savoir que le mode et la moyenne des distributions diminuent assez fortement au fur et à mesure que s'allonge le temps de réaction. On remarque que les courbes cumulées sont parfois plus abruptes que sous une bar, indiquant des distributions plus étroites. On observe aussi une certaine tendance à la formation de distributions polymodales .

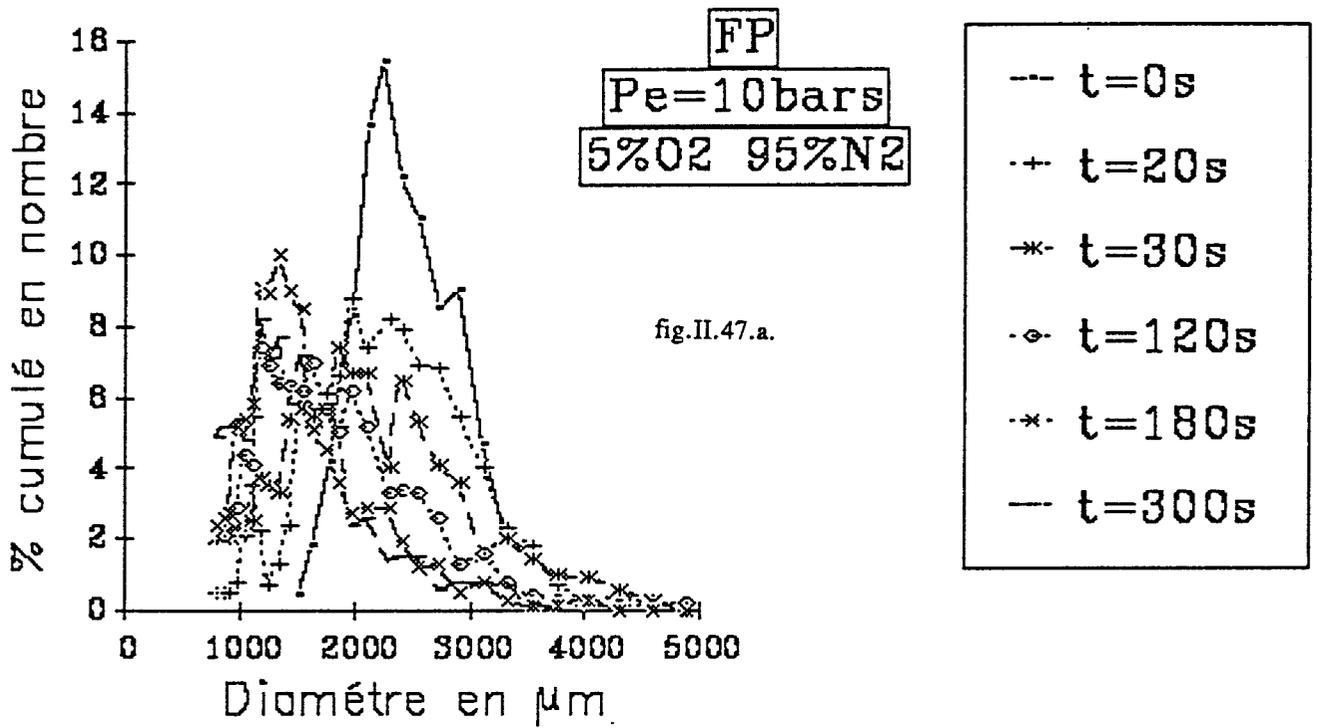
EVOLUTION DE DISTRIBUTIONS DE TAILLE EN NOMBRE DE GRAINS



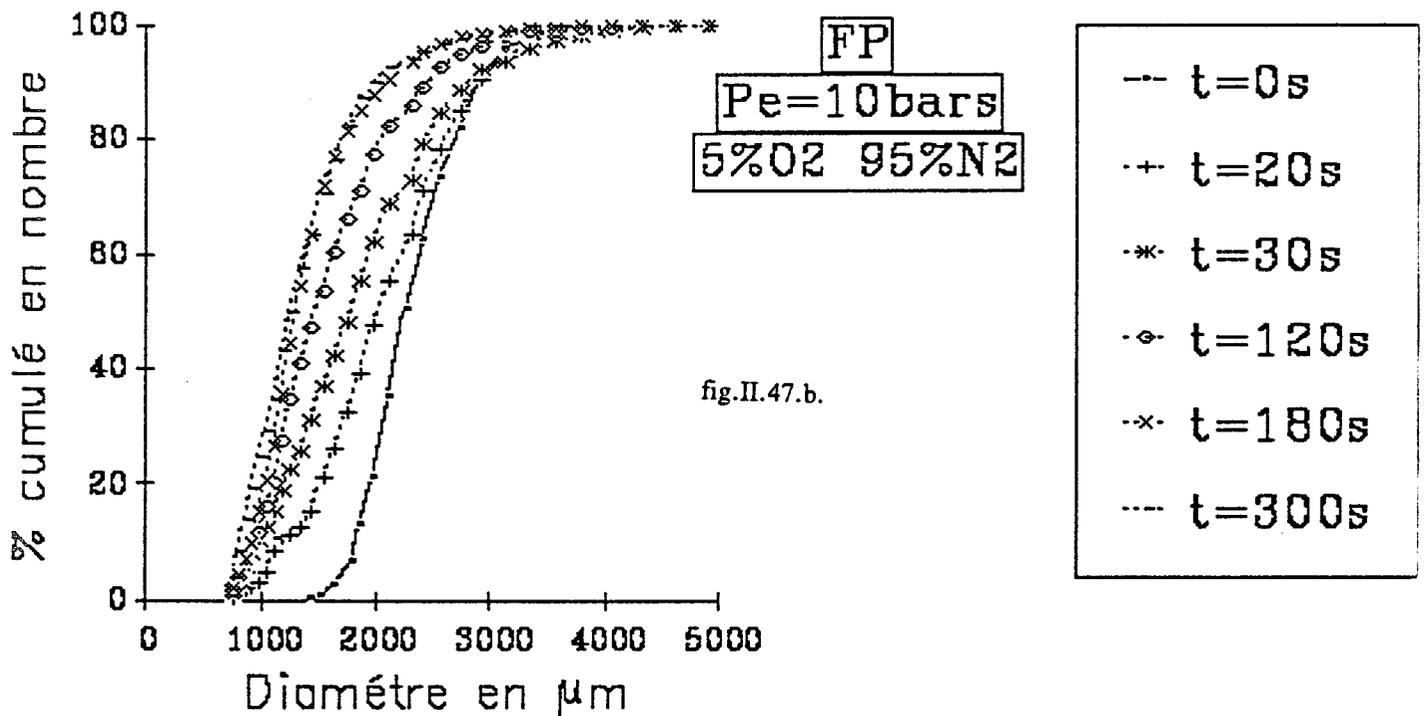
EVOLUTION DE DISTRIBUTIONS DE TAILLE DE GRAINS



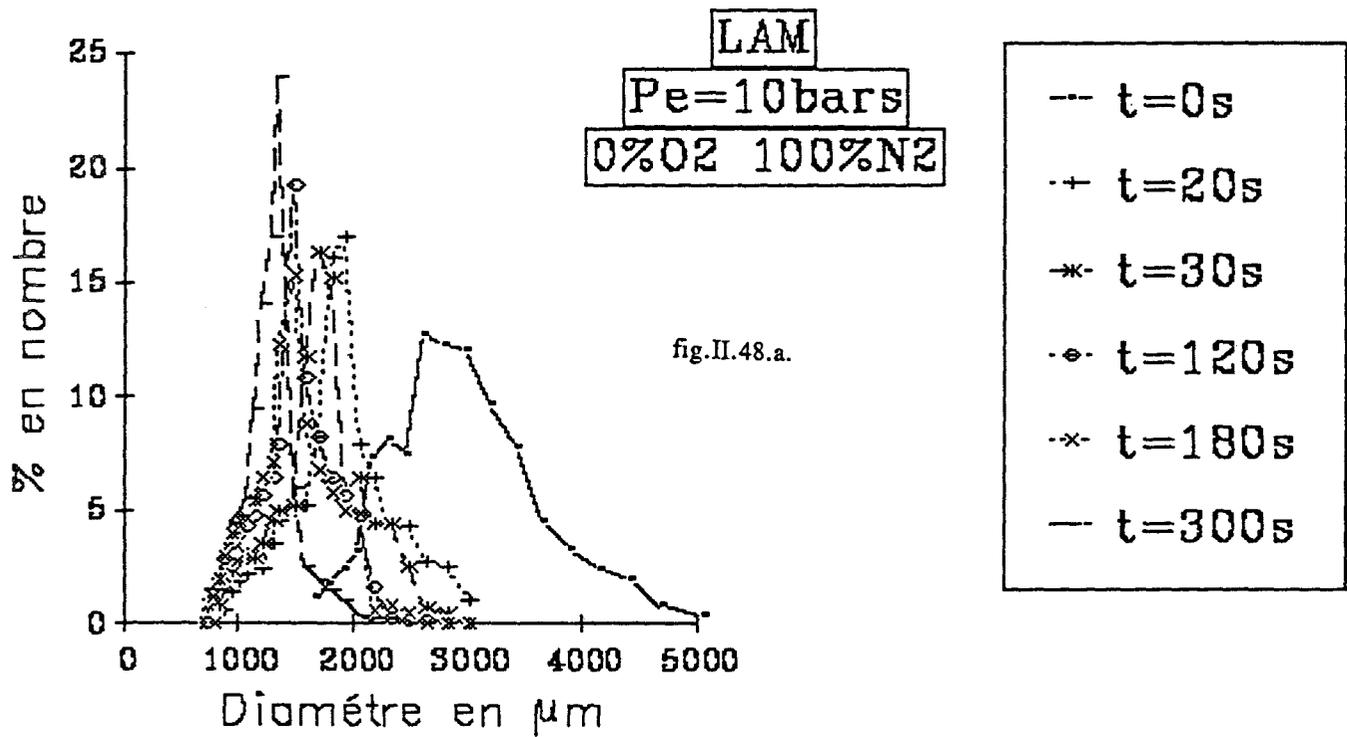
EVOLUTION DE DISTRIBUTIONS DE TAILLE EN NOMBRE DE GRAINS



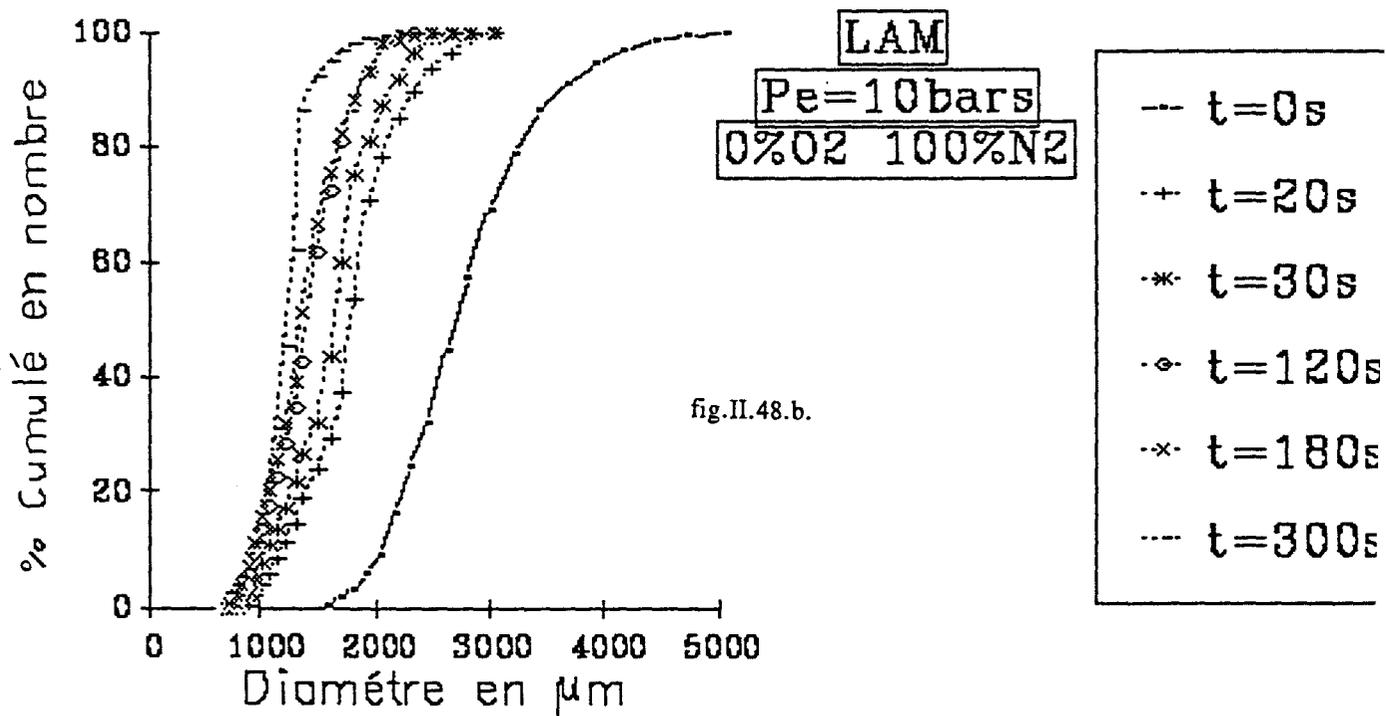
EVOLUTION DE DISTRIBUTIONS DE TAILLE DE GRAINS



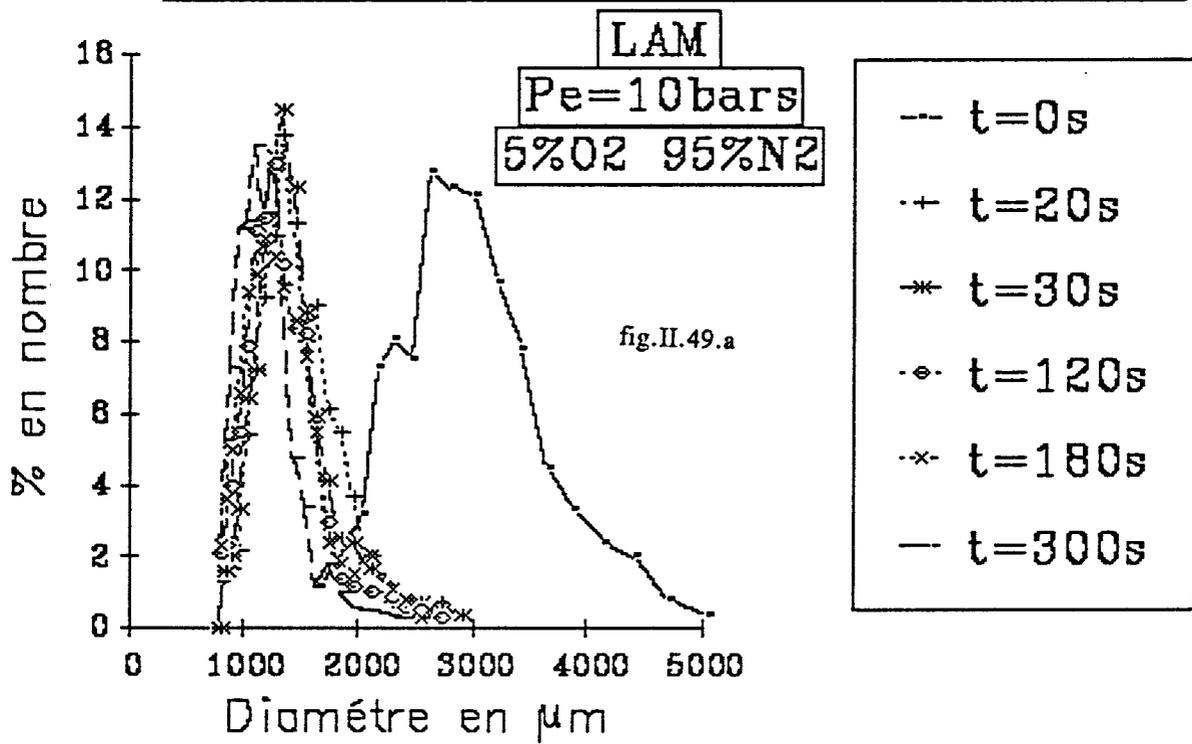
**EVOLUTION DE DISTRIBUTIONS DE
TAILLE EN NOMBRE DE GRAINS**



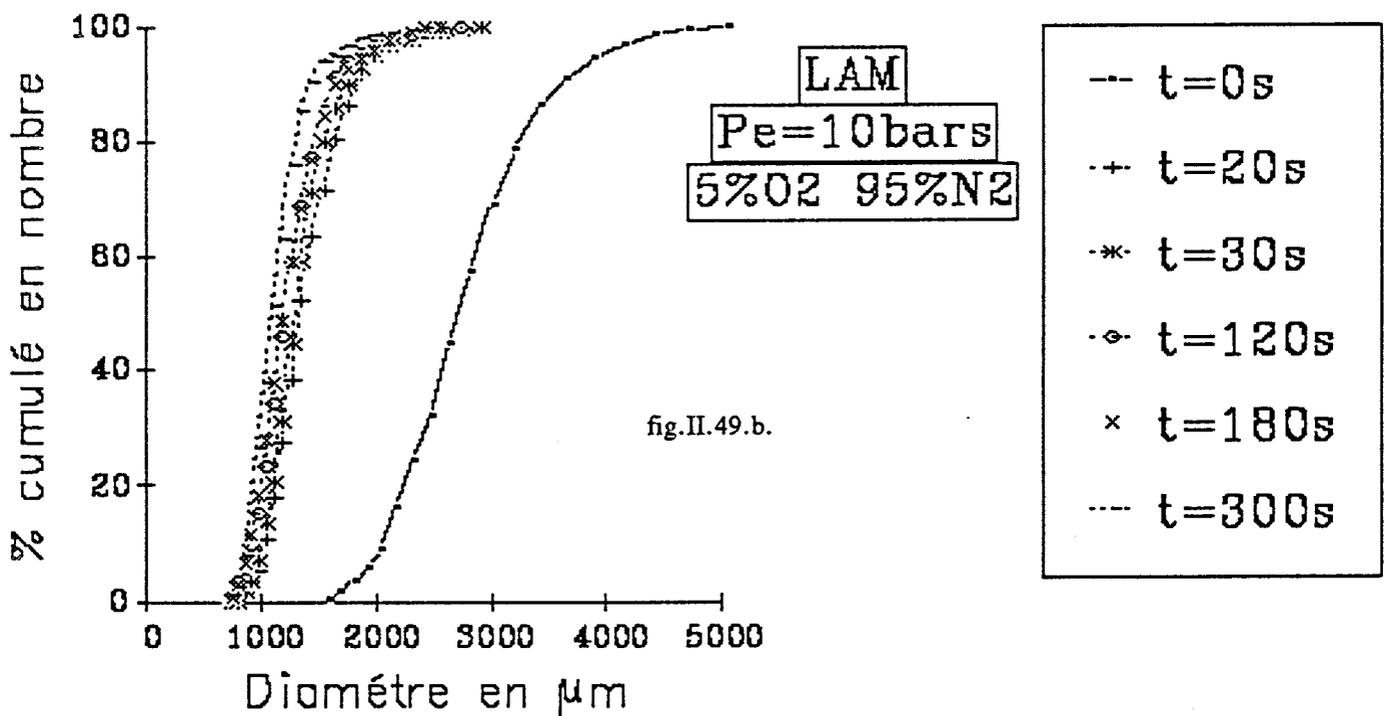
**EVOLUTION DE DISTRIBUTIONS
DE GRAINS**



EVOLUTION DE DISTRIBUTIONS DE TAILLE EN NOMBRE DE GRAINS



EVOLUTION DE DISTRIBUTIONS DE GRAINS



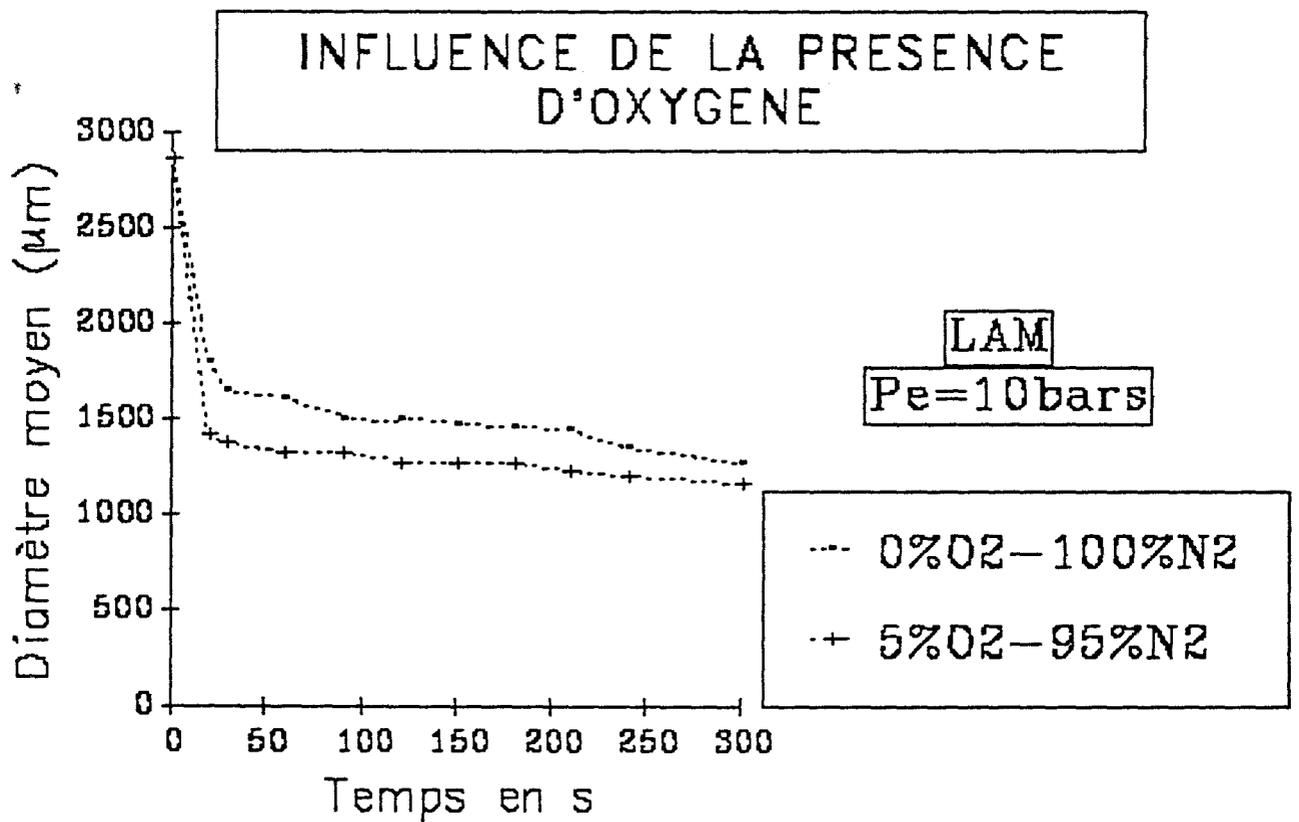
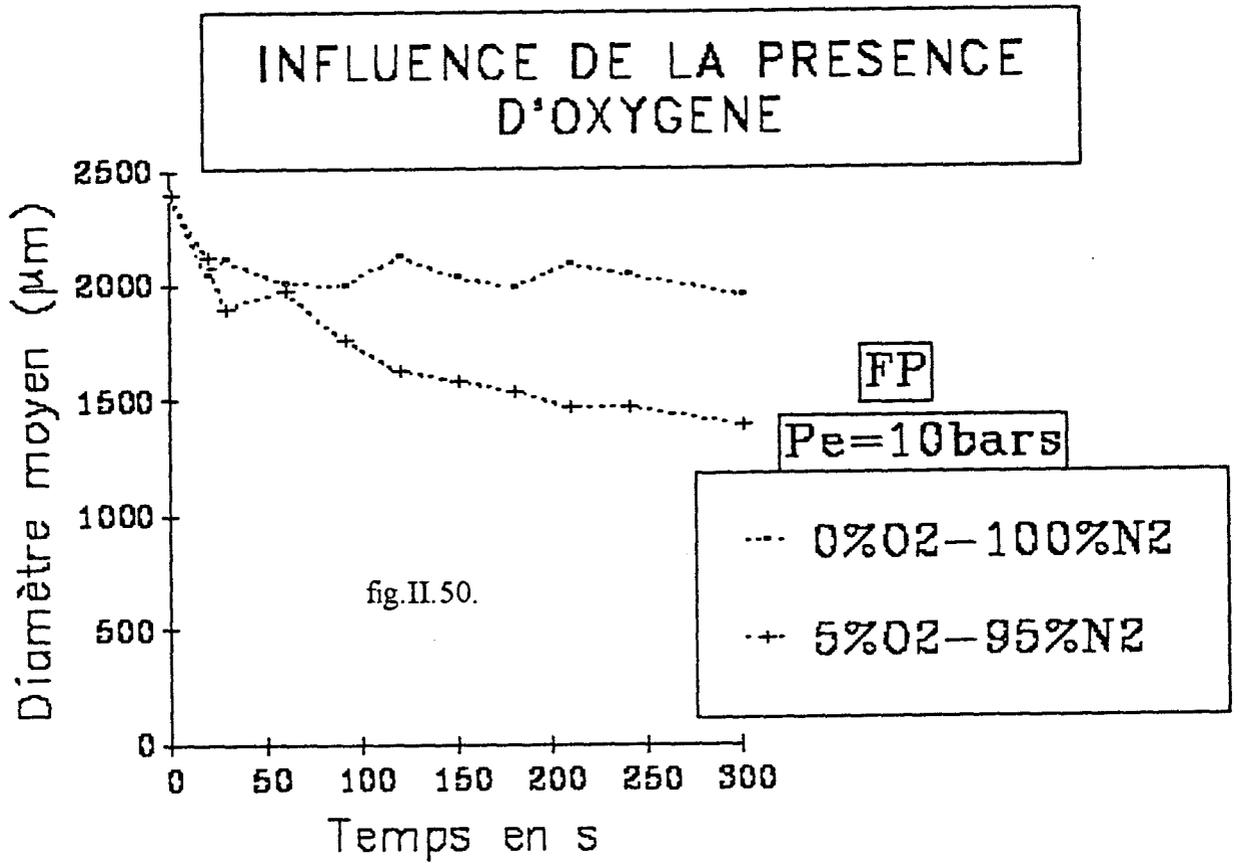


fig.II.51.

a) Flambant de Provence (FP)

La figure II.50 représente l'évolution des diamètres moyens sous dix bars en présence d'oxygène. Ce dernier qui ne semblait pas jouer un grand rôle accélérateur sous 1 bar a tendance à augmenter la fragmentation, mais uniquement après une centaine de secondes. Il s'agit vraisemblablement déjà de la manifestation de la fragmentation secondaire, le phénomène d'oxydation hétérogène étant accéléré par la pression .

b) Anthracite de La Mure . fig.II.51

On constate une chute très brutale du diamètre moyen en une vingtaine de secondes jusqu'à environ un demi-diamètre. Cette fois encore l'oxygène marque son rôle promoteur .

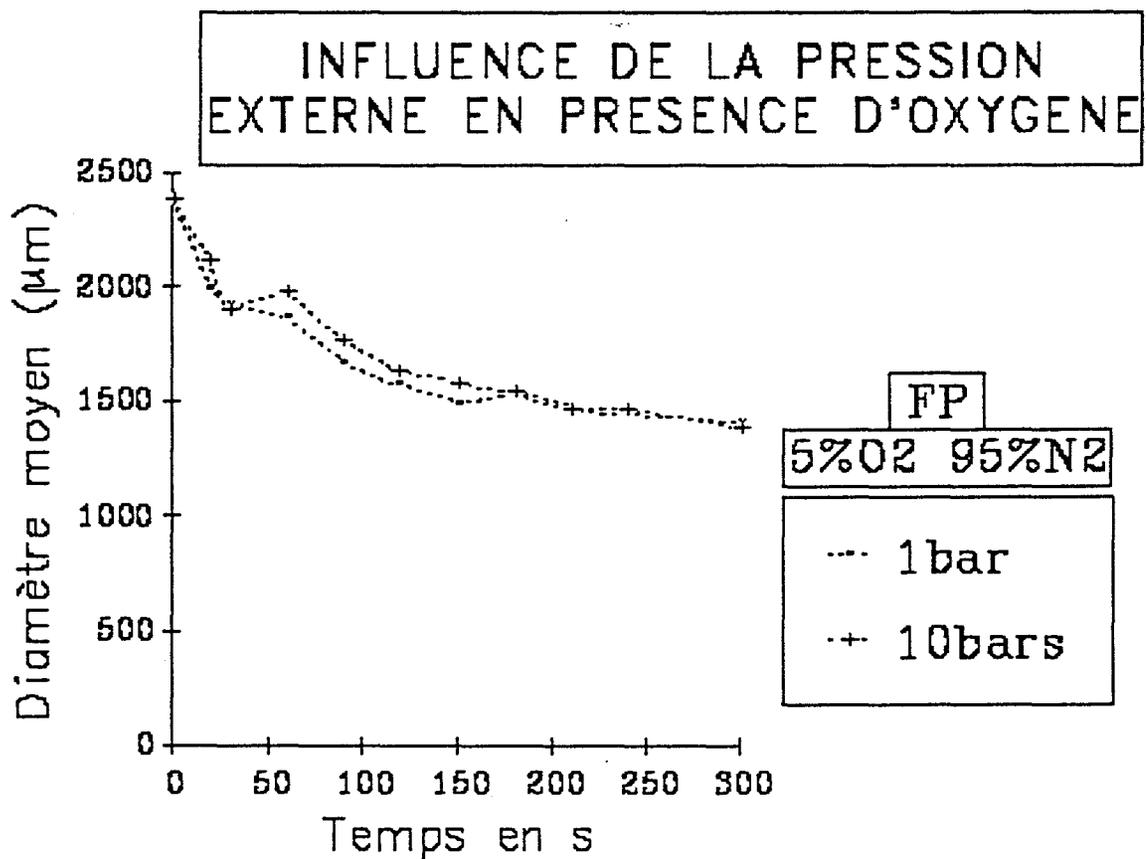
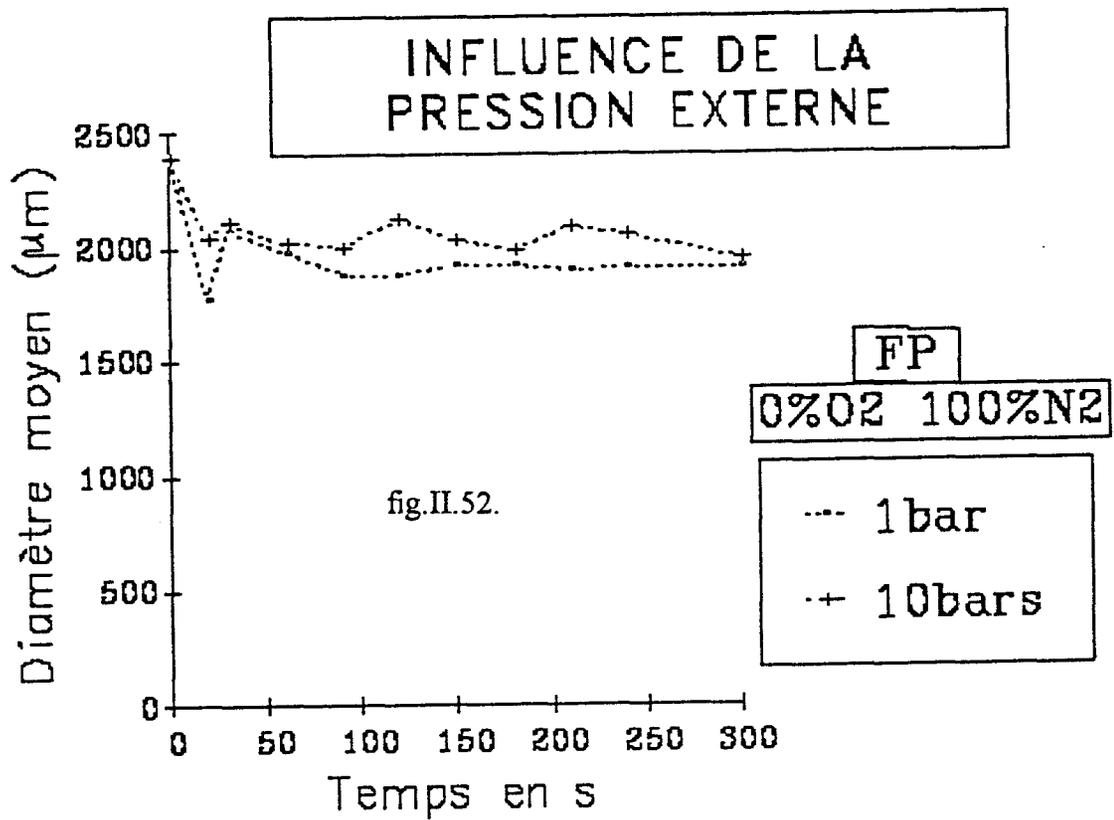
c) Comparaison de ces courbes avec celles obtenues sous 1bar .

Les courbes d'évolution des diamètres moyens en fonction du temps permettent d'apprécier de manière un peu plus quantitative ce qu'apporte la pression comme modifications dans le comportement de ces deux charbons et de leurs cokes. Les figures II.(52) et (53) sont relatives au Flambant de Provence respectivement dans l'azote pur et dans 5% d'oxygène. Il est clair que dans les deux cas, la pression ne semble modifier en rien le phénomène de fragmentation. Elle a même une légère tendance à la ralentir sous azote pur. Au contraire; les figures II.(54) et (55) relatives à l'antracite de La Mure, montrent un effet très promoteur de la pression extérieure, particulièrement sous azote pur. Il semble donc que le processus de fragmentation de l'antracite de La Mure soit très différent de celui du Flambant de Provence. A l'aide d'un modèle, nous essaierons dans le chapitre suivant d'avancer une explication à ce comportement .

Plusieurs hypothèses sont possibles. Nous avons déjà évoqué les forces de pression créées par le passage de matières volatiles au travers de la porosité. Les deux charbons diffèrent, tant au point de vue de l'une que de l'autre. Le Flambant de Provence est riche et très poreux, le La Mure pauvre et extrêmement peu poreux. La pression intérieure doit donc être très élevée et d'un ordre de grandeur tel que la pression externe ne peut jouer un quelconque rôle de frein. Par contre, l'antracite étant mécaniquement très fragile, la pression extérieure coopère avec la pression interne par élargissement des fissures, nombreuses dans les macéraux du la Mure. Au contraire, la plus grande porosité du gardanne, n'autorise peut être pas des pressions internes aussi élevées ce qui permettrait à la pression externe d'équilibrer momentanément les forces de rupture.

d) Dispersités

Celles ci sont représentées sur les figures II.(56) et (57). Dans le cas du Flambant de Provence fig.II.(58) et (59).



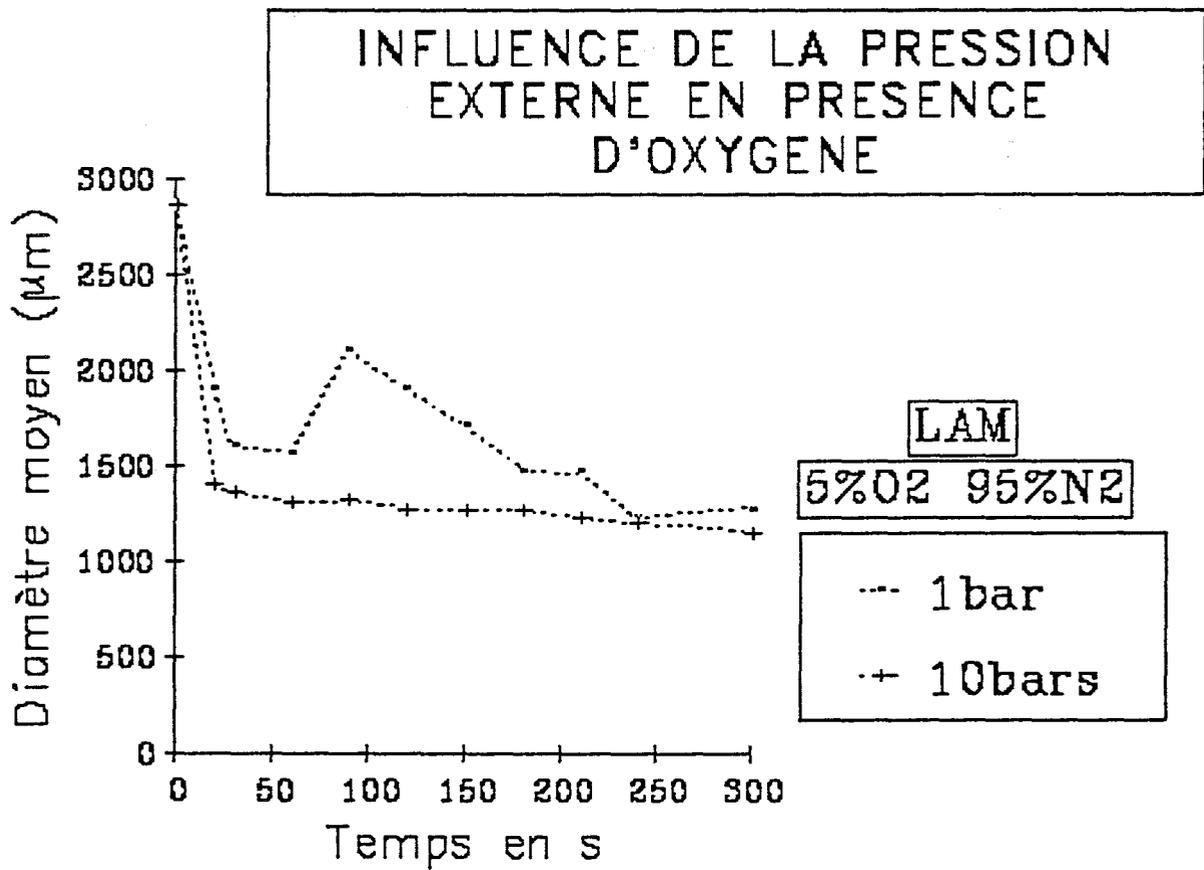
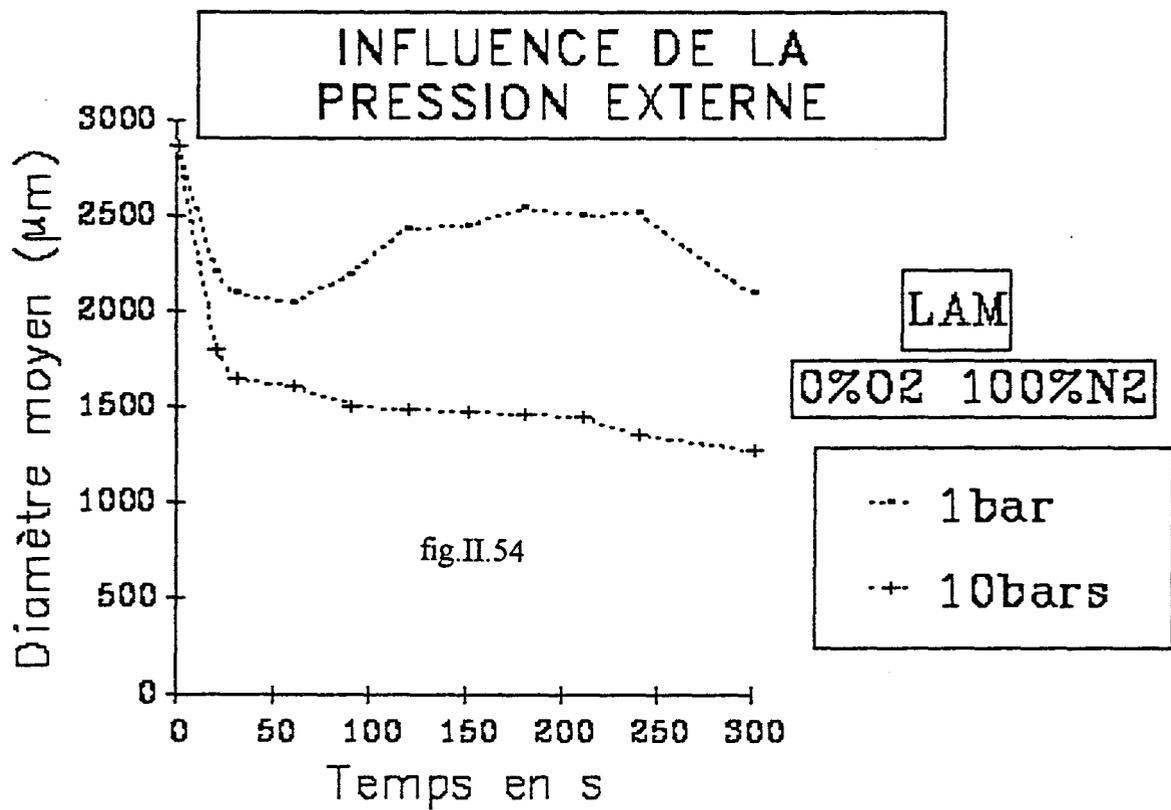


fig.II.55.

ETUDE DE LA MONODISPERSITE

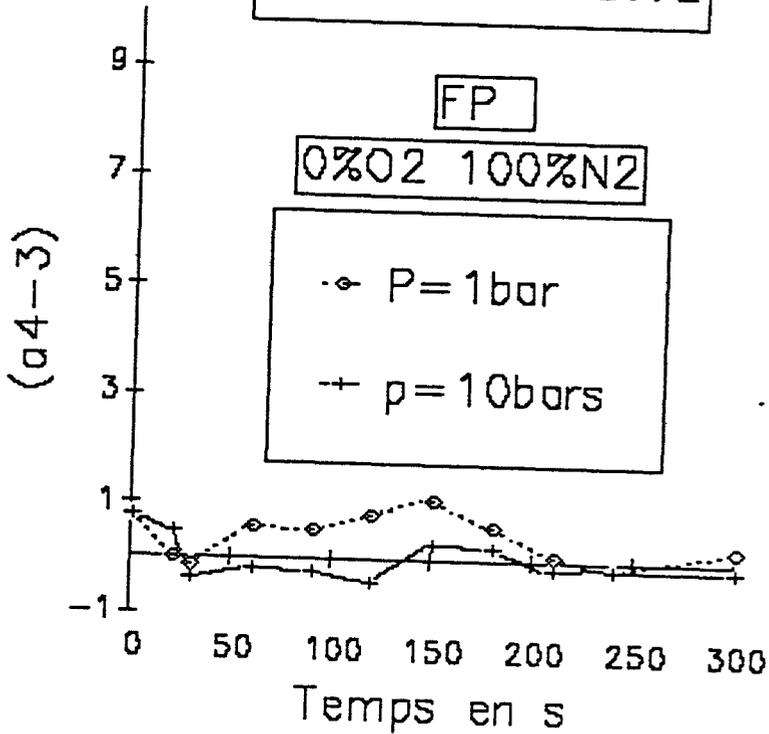


fig.II.56.

ETUDE DE LA MONODISPERSITE

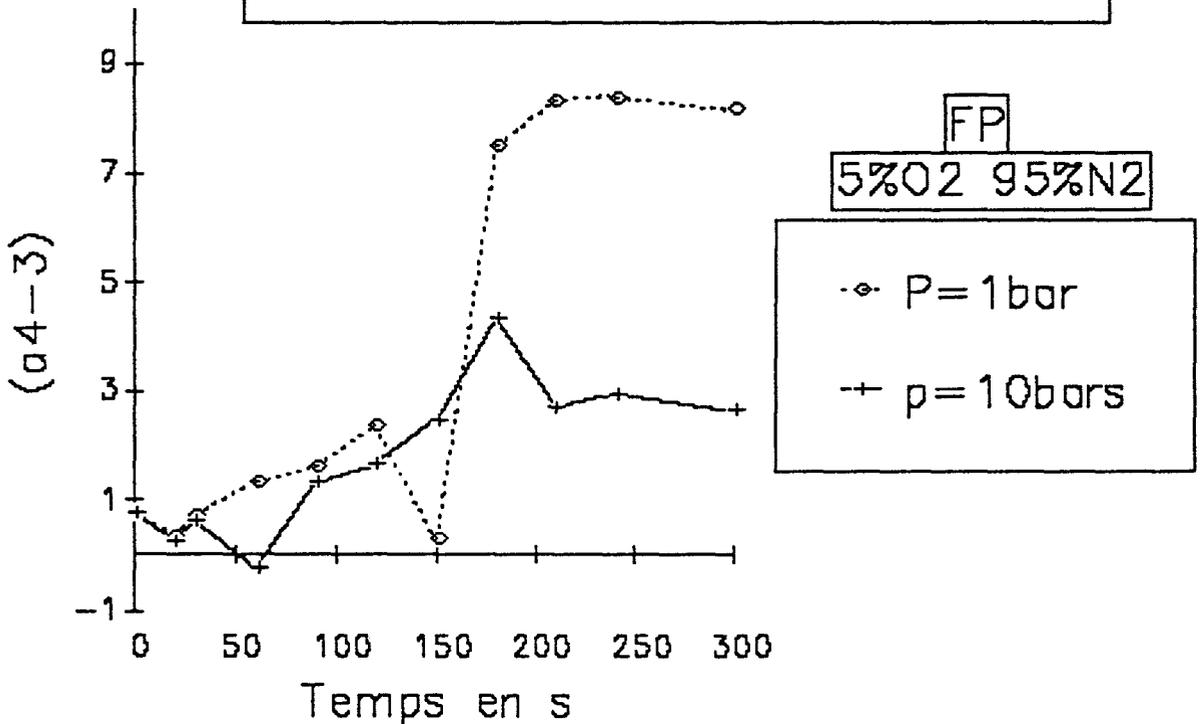
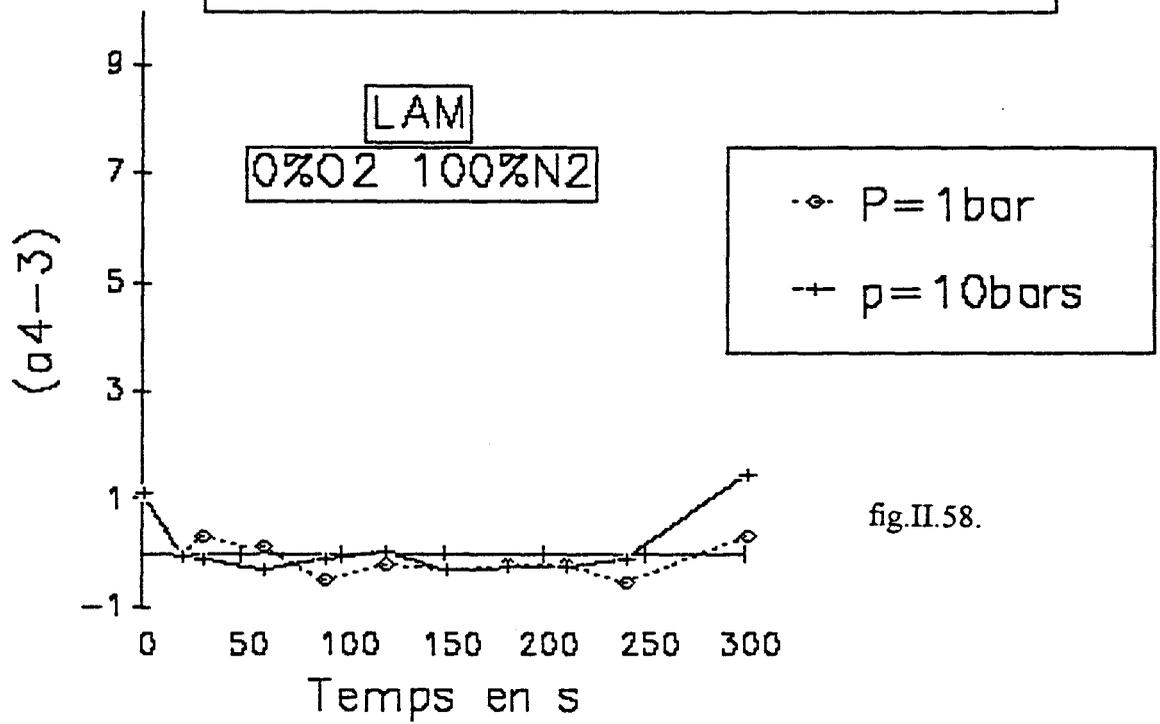
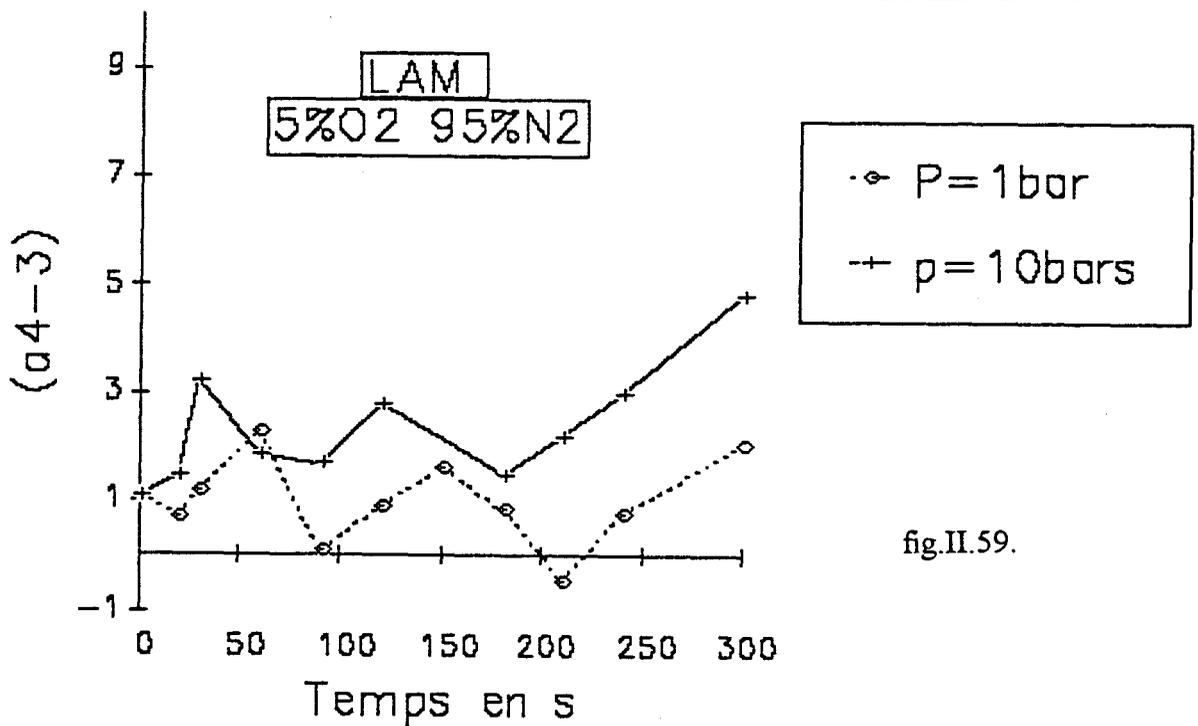


fig.II.57.

ETUDE DE LA MONODISPERSITE



ETUDE DE LA MONODISPERSITE



L'augmentation de pression rend la distribution plus proche de la normale que ce soit en présence ou en absence d'oxygène. Dans le cas du La Mure, fig.II(58) et (59) pratiquement aucun effet n'est constaté dans l'azote pur; la distribution reste normale. Elle devient nettement plus étroite sous dix bars en présence de 5% d'oxygène .

II .1.2.2. Evolution de la texture

II .1.2.2.1.Aires spécifiques (m²/g)

Les figures II.(60) et (61) représentent l'évolution des aires spécifiques des semi-cokes de Gardanne et d'antracite de La Mure, pendant une réaction sous dix bars, soit dans une atmosphère d'azote pur, soit dans une atmosphère contenant 5% d'oxygène. On remarque surtout une amplitude beaucoup moins importante du maximum atteint. L'antracite de La Mure ne développe pratiquement plus de porosité .

Cette chute de l'aire spécifique quand on augmente la pression est absolument mise en évidence sur les figures II.(62) à (65) où sont superposées les courbes d'évolutions des aires spécifiques des deux charbons sous 1 bar et sous 10bars. Pour le gardanne, fig.II.(62) à (63), l'aire spécifique qui pouvait atteindre au maximum 160 m²/g et même 200 m²/g sous 5% d'oxygène, n'atteint plus que 100 m²/g sous oxygène et 40 m²/g sous azote pur .

L'aire spécifique des échantillons de semi-coke de La Mure quant à elle demeure pratiquement nulle dans tous les cas alors qu'elle atteignait une dizaine de m²/g. L'augmentation de pression extérieure diminue donc considérablement le développement des aires spécifiques des cokes .

II .1.2.2.2. Porosité

Le phénomène dont rend compte l'évolution des aires spécifiques se retrouve au niveau des courbes d'évolution de la porosité globale qui s'effondre considérablement ainsi que le montrent les figures II.(66) et (67) .

L'examen des courbes de distribution poreuse fig.II.(66) et (67), ne permet pas d'analyser ce phénomène, car on y retrouve à peu près les mêmes classes de pores que précédemment sous 1 bar. Seuls, les niveaux atteints par le volume poreux cumulé reste très faible. C'est donc le nombre global de pores qui semble avoir diminué .

II.1.2.2.3. Discussion

L'interprétation de ce phénomène est assez délicate et doit faire appel à des propriétés physiques différentes suivant qu'il s'agit d'un charbon ou d'un autre. Nous pensons pouvoir suggérer deux hypothèses. La première, dans le cas du Gardanne, consisterait à dire que celui-ci passe par une phase plastique, qui, sous l'effet de la pression extérieure

EVOLUTION DE LA SURFACE SPECIFIQUE

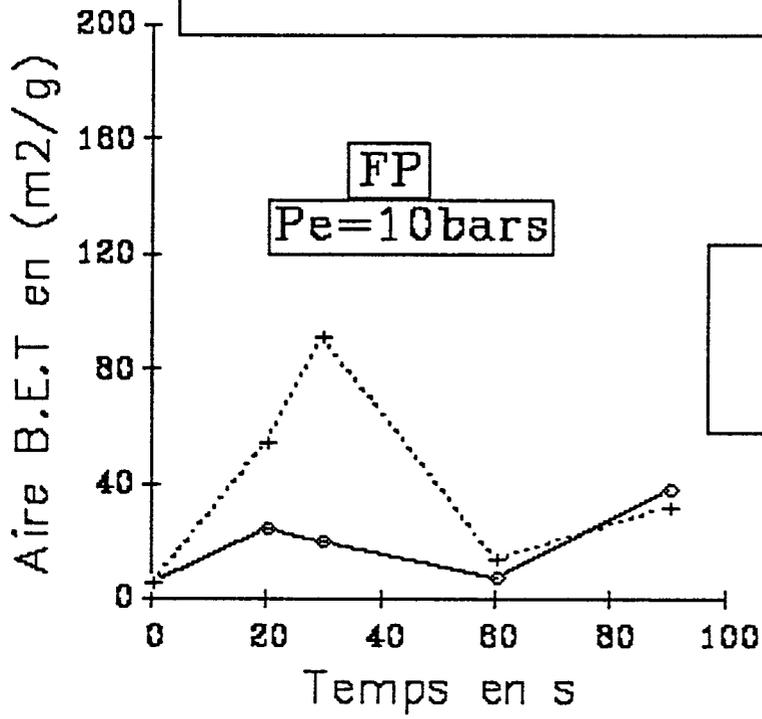


fig.II.60

EVOLUTION DE LA SURFACE SPECIFIQUE

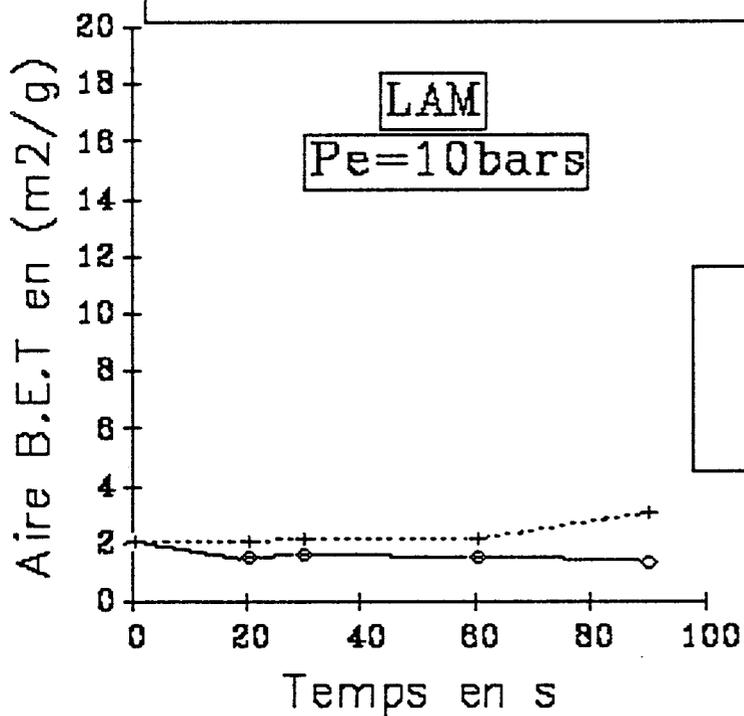


fig.II.61.

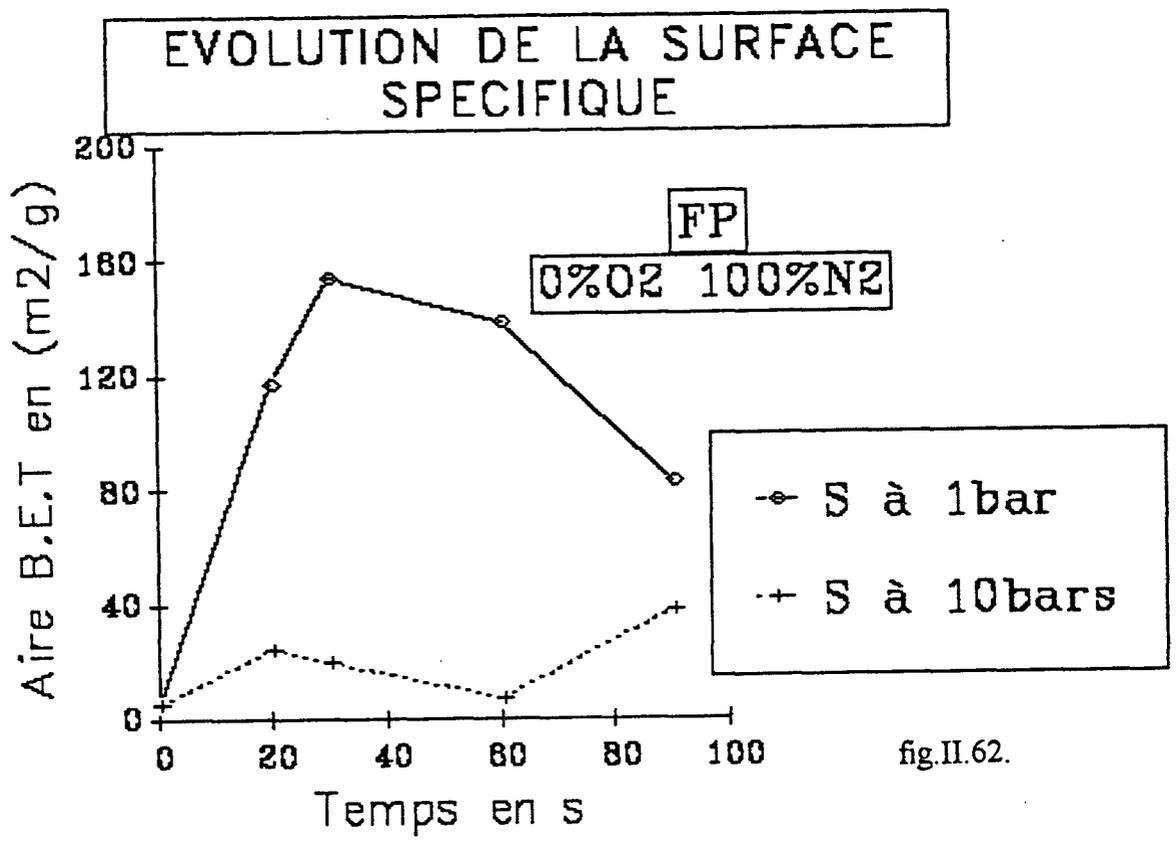


fig.II.62.

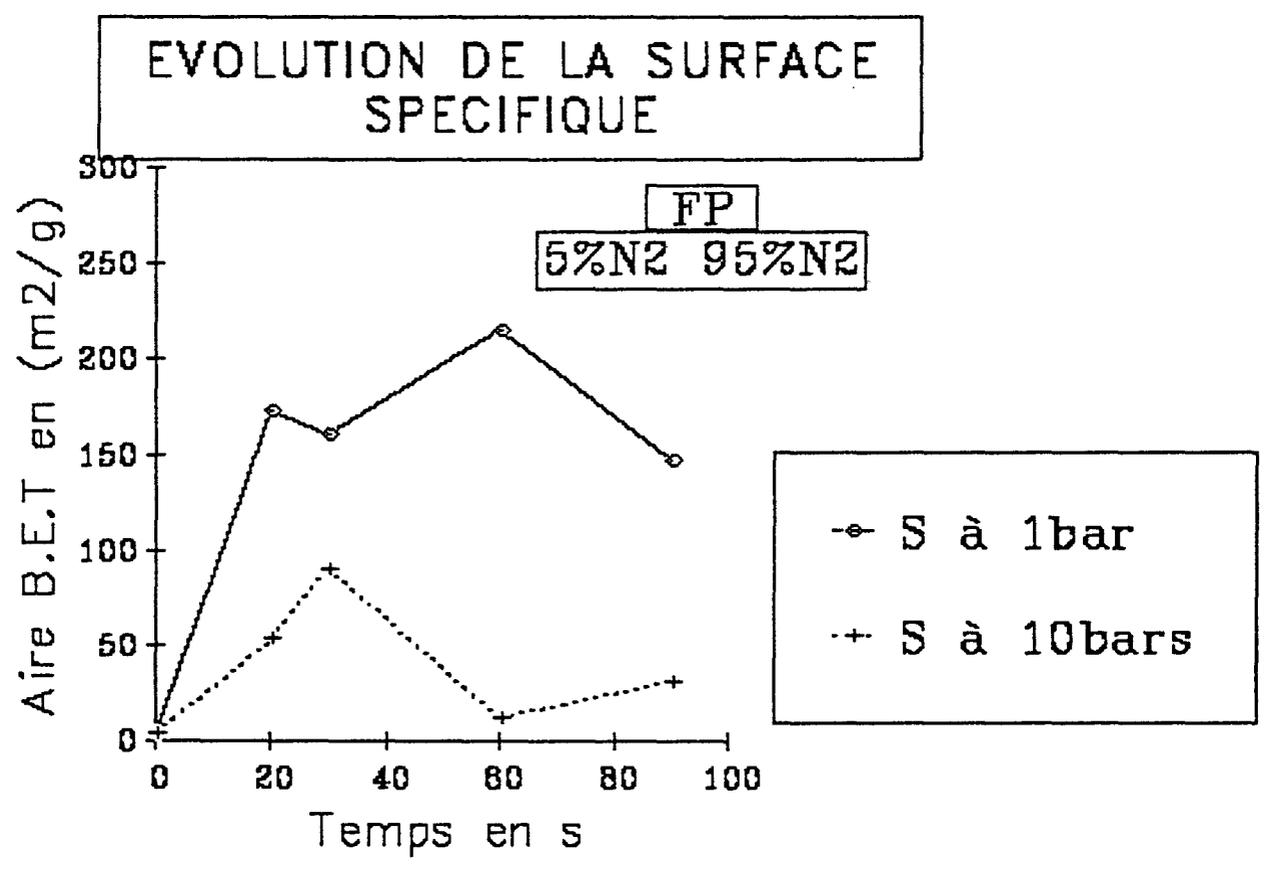
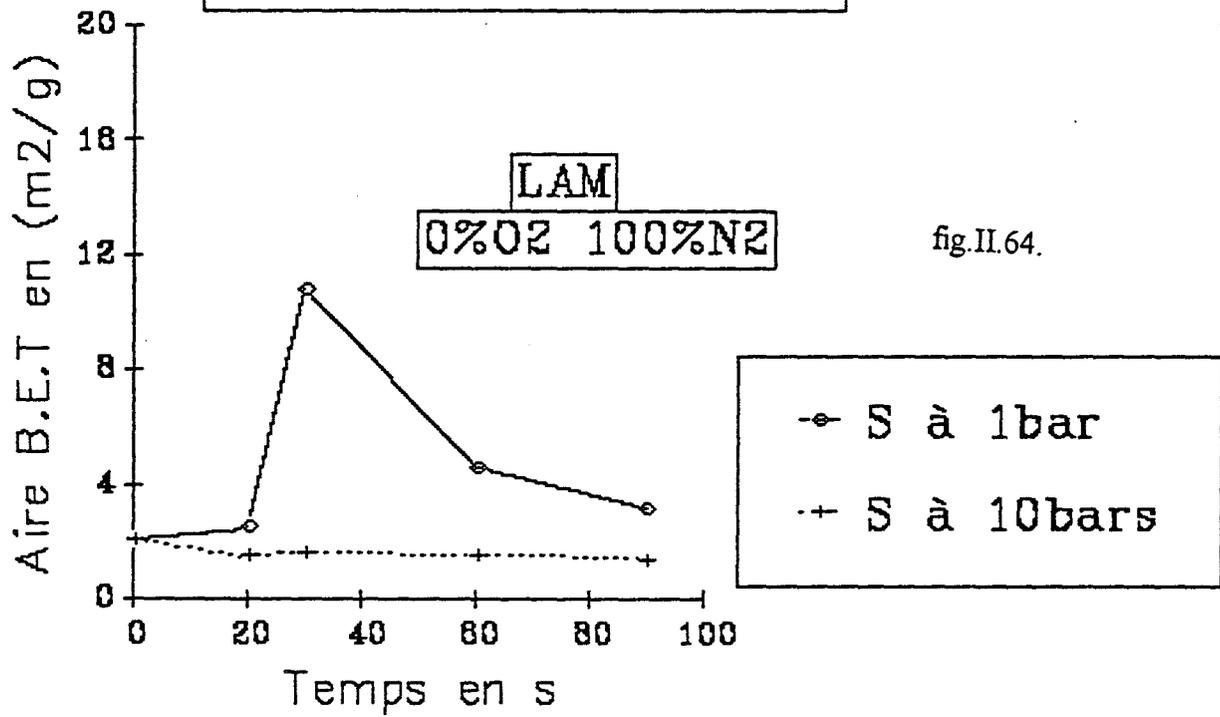


fig.II.63.

EVOLUTION DE LA SURFACE SPECIFIQUE



EVOLUTION DE LA SURFACE SPECIFIQUE

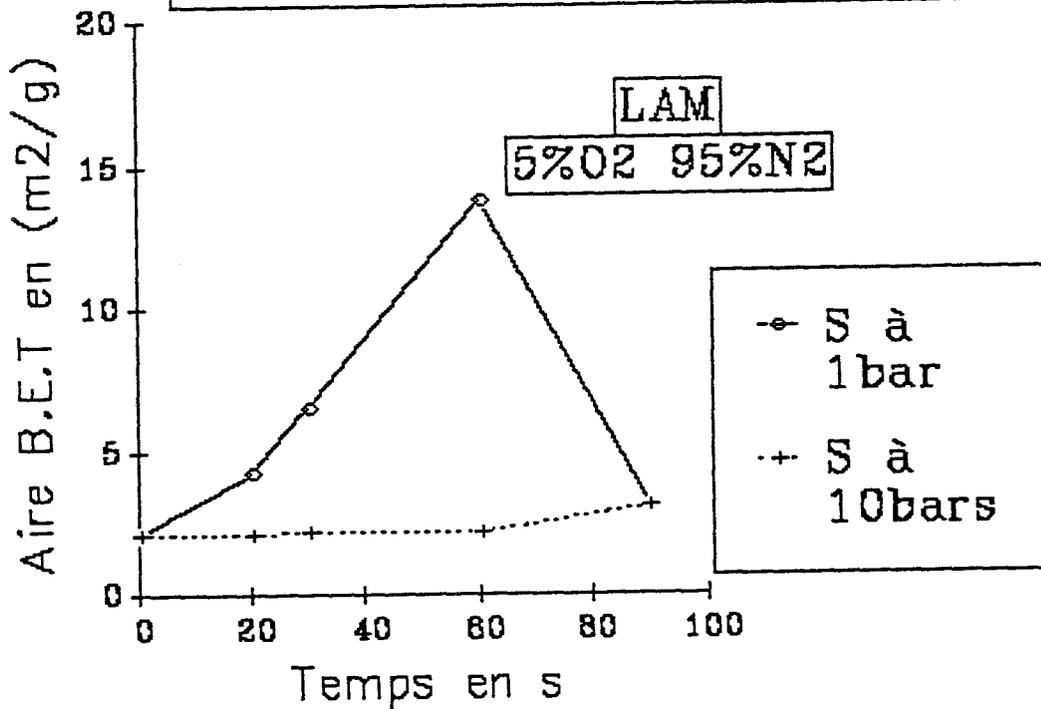


fig.II.65.

permettrait le compactage des pores, les matières volatiles pouvant alors sortir au travers de la phase plastique. Cependant, dans ce cas, on devrait observer, au moins une légère diminution de la fragmentation. Ce n'est pas le cas. Ceci enlève donc du crédit à cette hypothèse. Nous ne voyons cependant pas d'autre explication évidente .

La seconde hypothèse, valable pour l'antracite La Mure, réside dans le fait que l'augmentation de pression externe augmente la fragmentation ceci favorise le départ des matières volatiles et le semi-coke perd en porosité ce qu'il gagne en fragmentation. Une modélisation prenant en compte les phénomènes de dévolatilisation, de développement de la porosité et de transfert de matières ainsi que les propriétés mécaniques serait nécessaire pour approfondir cette analyse. Nous essaierons au prochain chapitre d'ébaucher cette analyse difficile .

II.1.2.2.4. Conclusion

Les processus de fragmentation du Flambant de Provence, charbon bitumineux et de l'antracite de la Mure ont donc été observés à deux pressions ambiantes différentes en atmosphère d'azote pur ou en présence de 5% d'oxygène dans l'azote. L'évolution de la texture des cokes obtenue en fonction du temps a aussi été suivie. La tranche granulométrique observée ici était située entre les diamètres 1 à 2,5 mm (définition par tamisage). Les comportements généraux sont ceux que nous avons déjà mis en évidence pour la tranche située entre 0,5 et 1 mm. Cependant, l'aspect polymodal des distributions est en général masqué. Ceci peut sans doute s'expliquer par le fait qu'à partir d'une plus grosse particule, les fragments primaires obtenus ayant par exemple un diamètre moitié sont encore suffisamment gros pour éclater en de plus petits fragments. Statistiquement ceci doit conduire à un lissage des distributions .

Nous avons mis en évidence le rôle promoteur de l'oxygène sur le mécanisme de la fragmentation primaire. Celui-ci se manifeste directement dans le cas de l'antracite mais pas avec le Flambant de Provence. Si l'on débarrasse ce dernier d'une bonne partie de ses matières volatiles, l'effet promoteur de l'oxygène apparaît. Nous l'avons donc attribué à un dégagement brutal de chaleur au niveau de la matrice solide, ce qui induit des forces de dilatation et finalement des ruptures. Les matières volatiles empêcheraient par leur flux intense, dans le cas du Flambant de Provence, l'oxygène de diffuser immédiatement vers le solide .

L'étude de la texture montre dans les deux cas une aire spécifique qui passe par un maximum. c'est le Flambant de Provence qui donne naissance aux semi-cokes les plus poreux puisque l'on atteint 150 m²/g dans l'azote pur et 220 m²/g en présence d'oxygène. L'étude simultanée de la porosité montre une forte proportion de pores dont le diamètre se situe aux environs de 500 nm. La présence d'oxygène tend à augmenter leur nombre. L'antracite de La Mure se comporte de la même manière mais avec un ordre de grandeur en moins .

fig.II.66

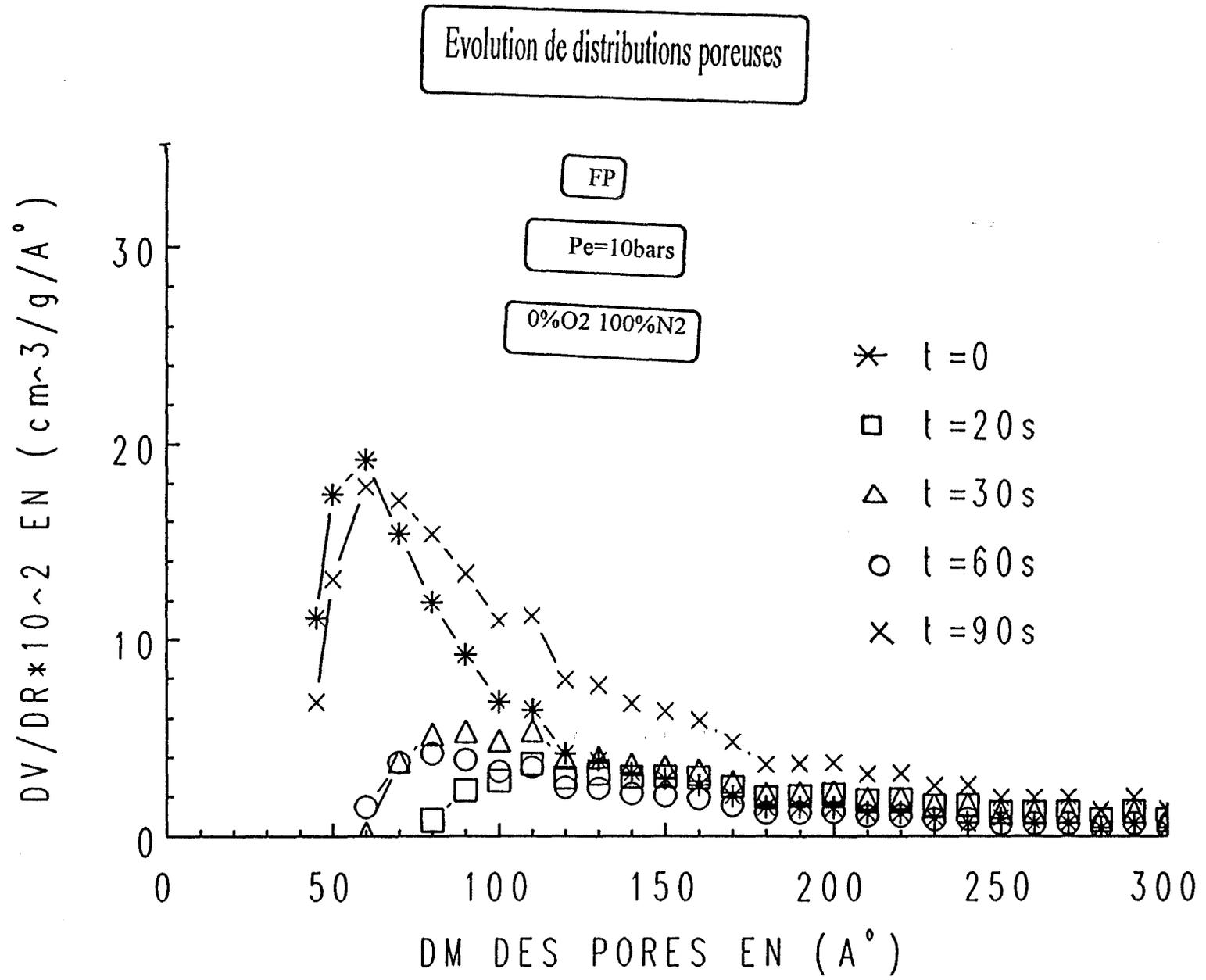
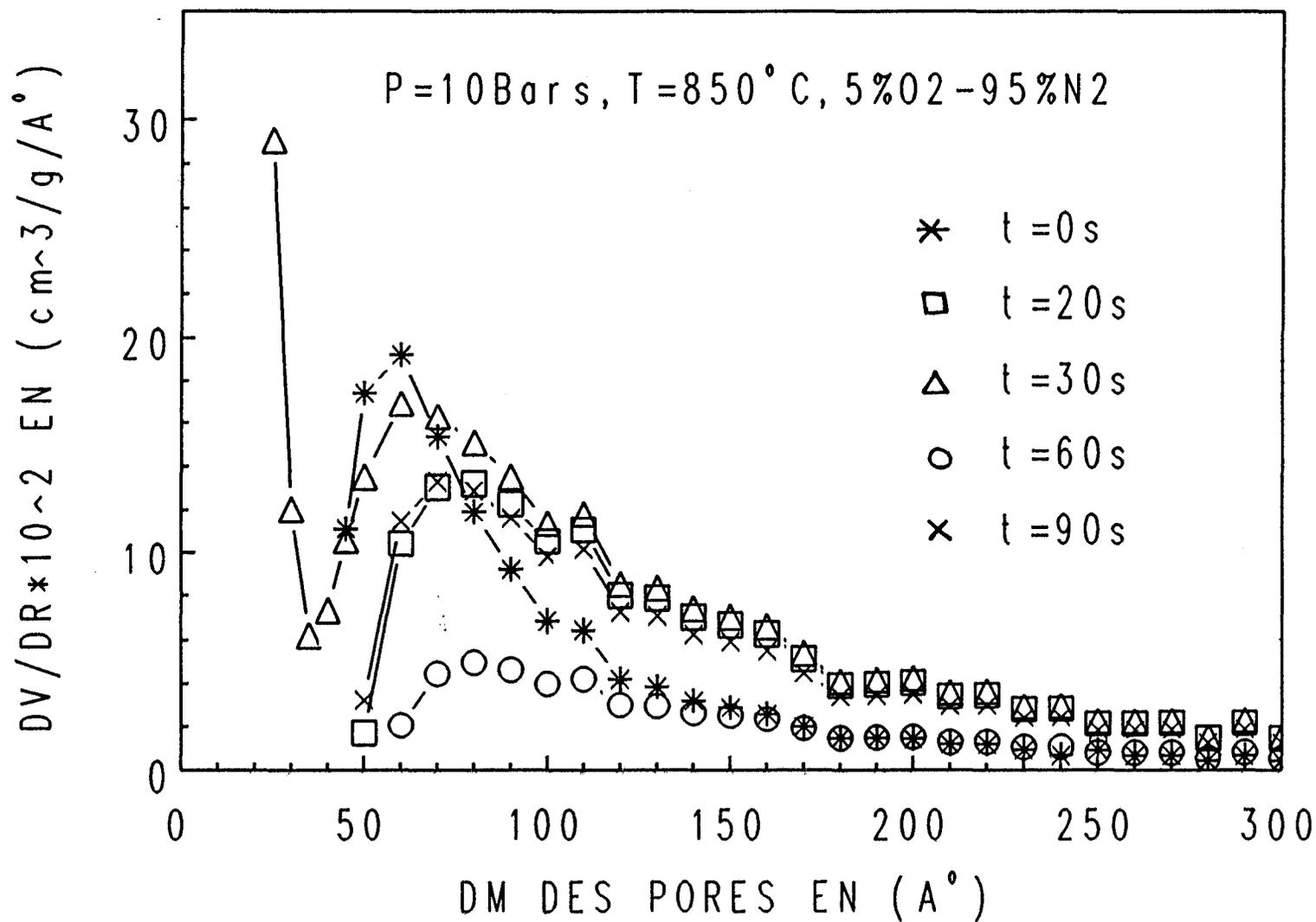


fig.II.67.

DISTRIBUTION DES PORES A L'AZOTE
F. DE PROVENANCE



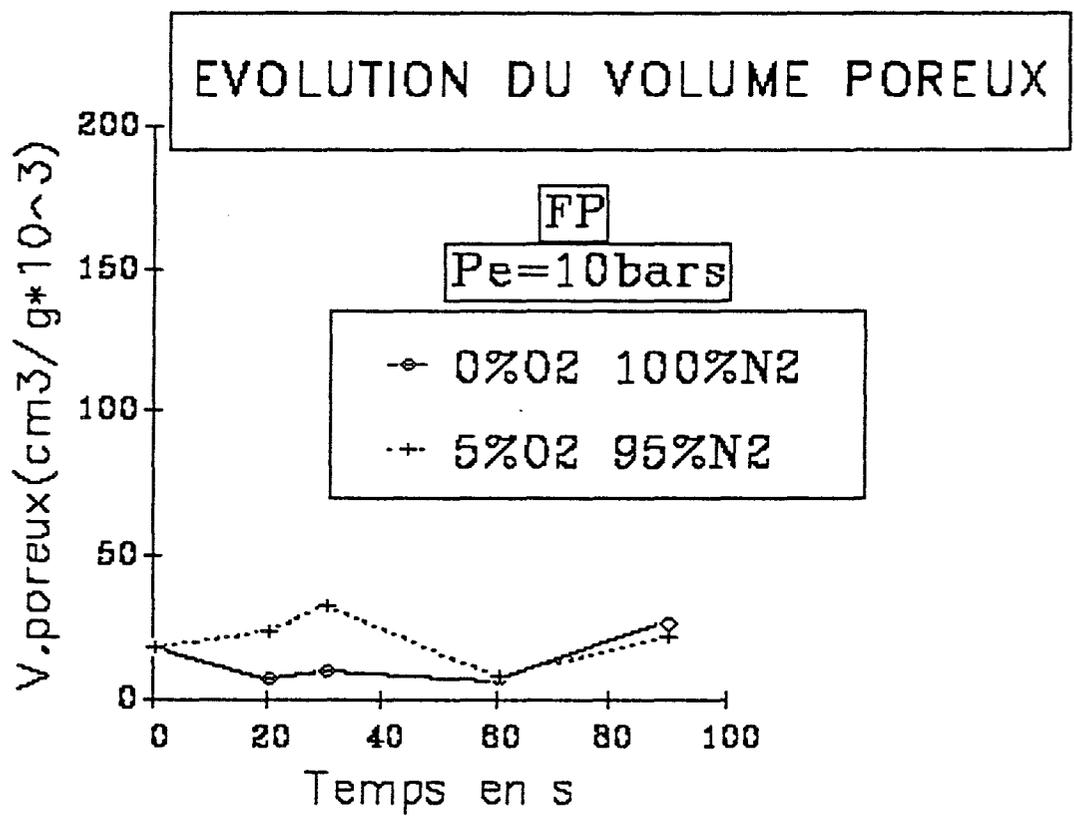


fig.II.70.

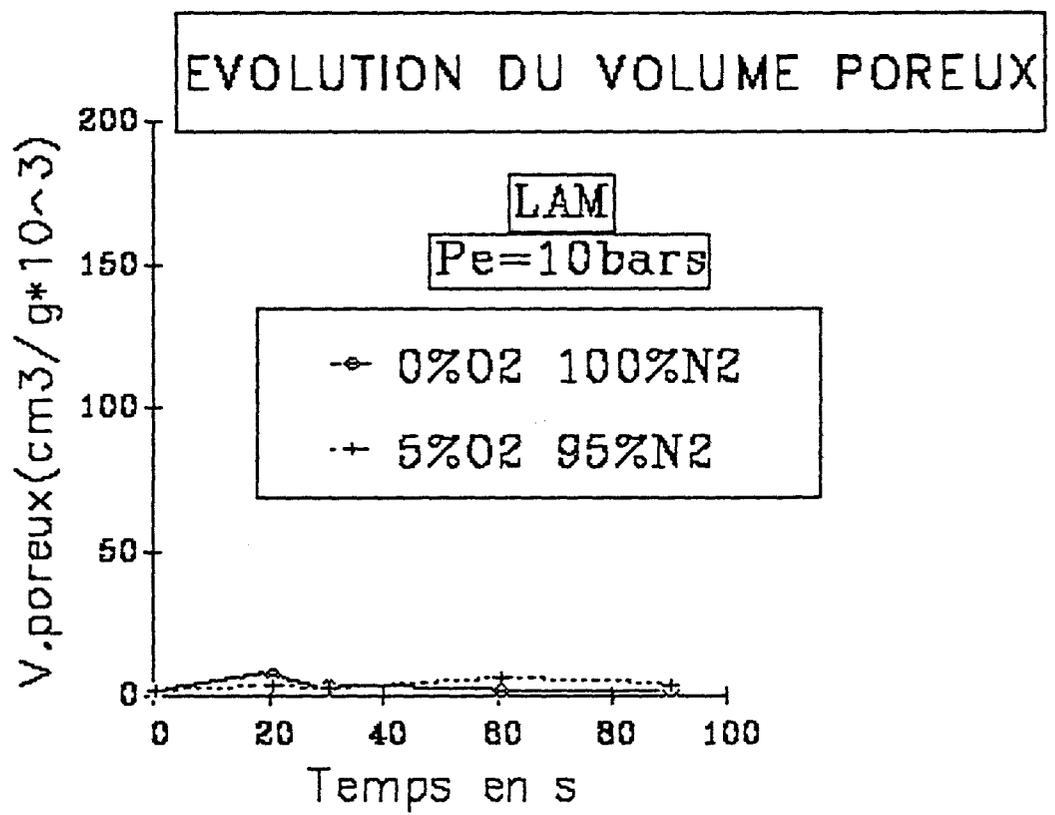


fig.II.75.

fig.II.76.

EVOLUTION DU VOLUME POREUX
INFLUENCE DE LA PRESSION

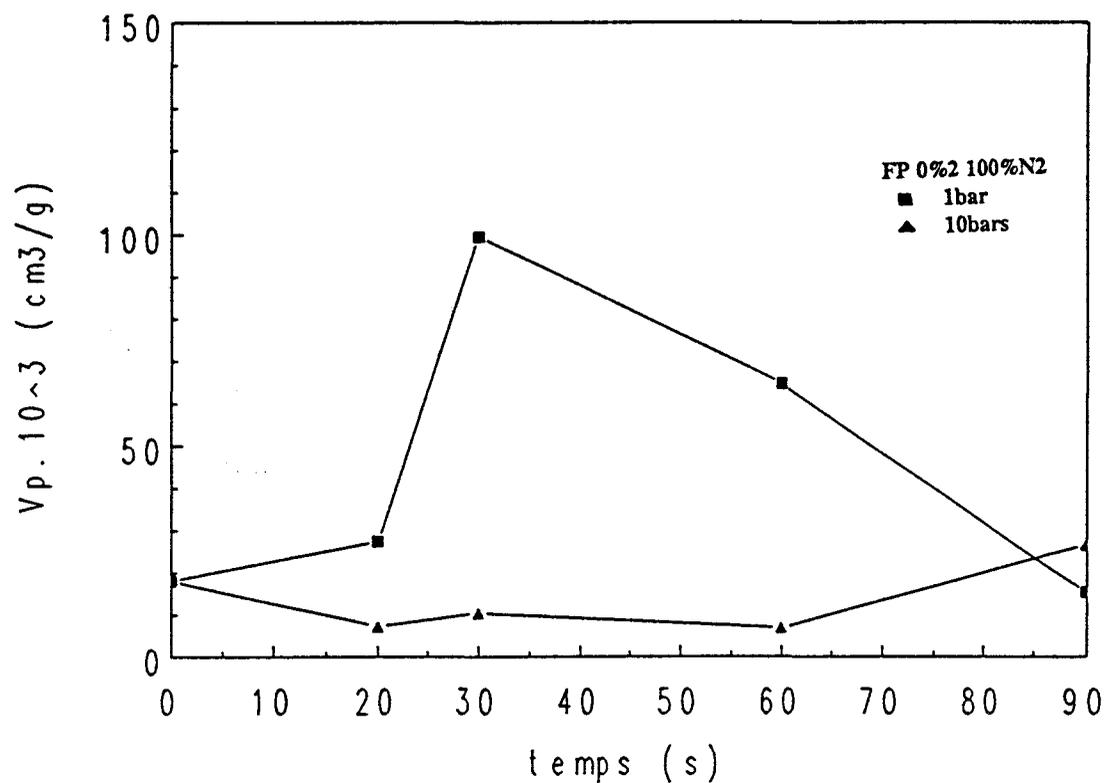


fig.II.77.

EVOLUTION DU VOLUME POREUX
INFLUENCE DE LA PRESSION

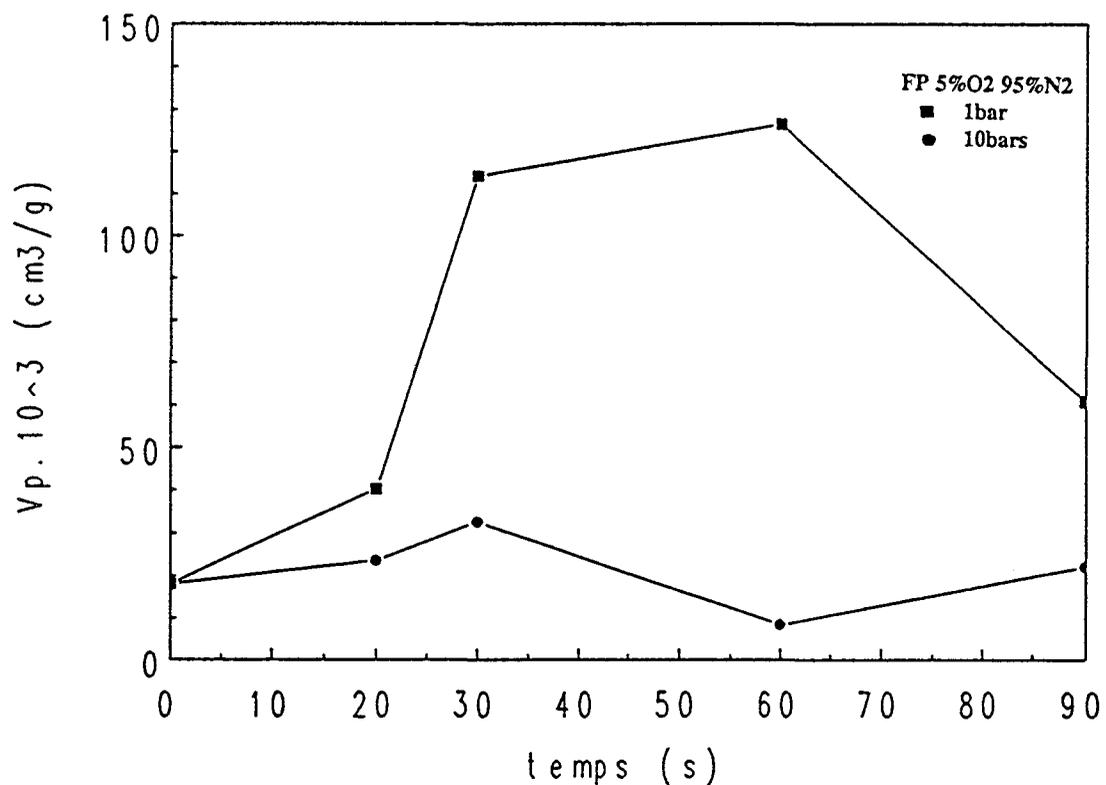


fig.II.78.

EVOLUTION DU VOLUME POREUX
INFLUENCE DE LA PRESSION

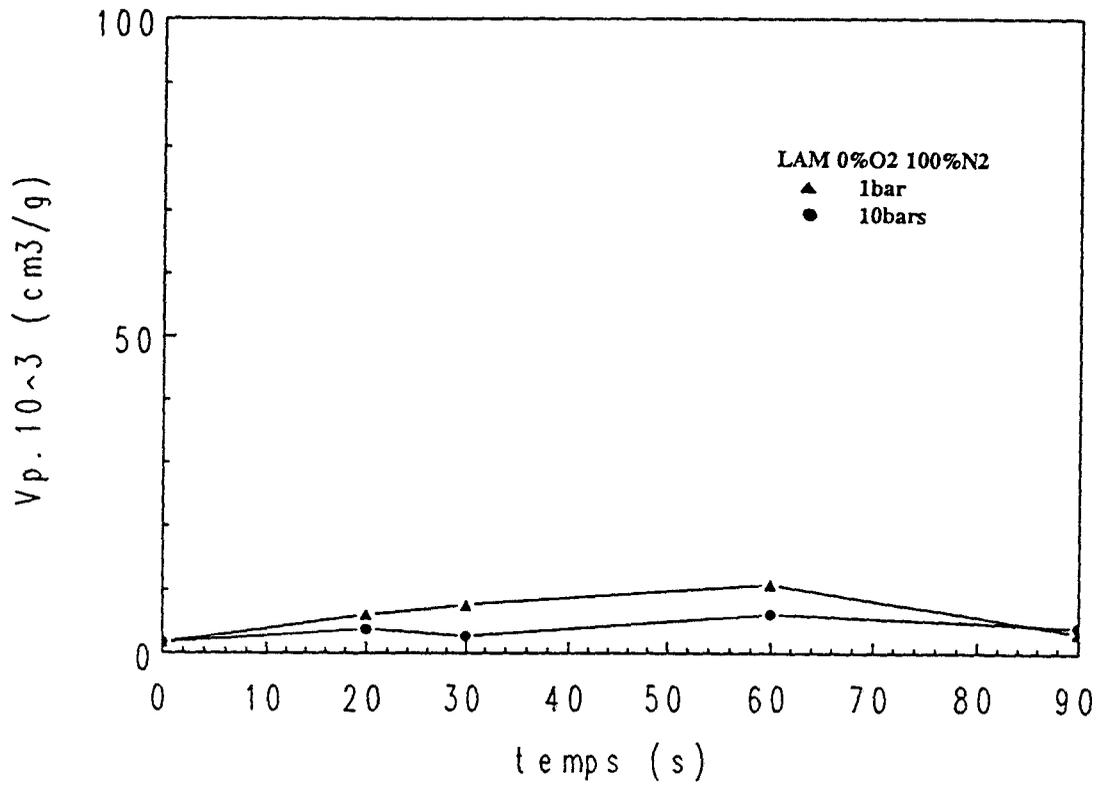
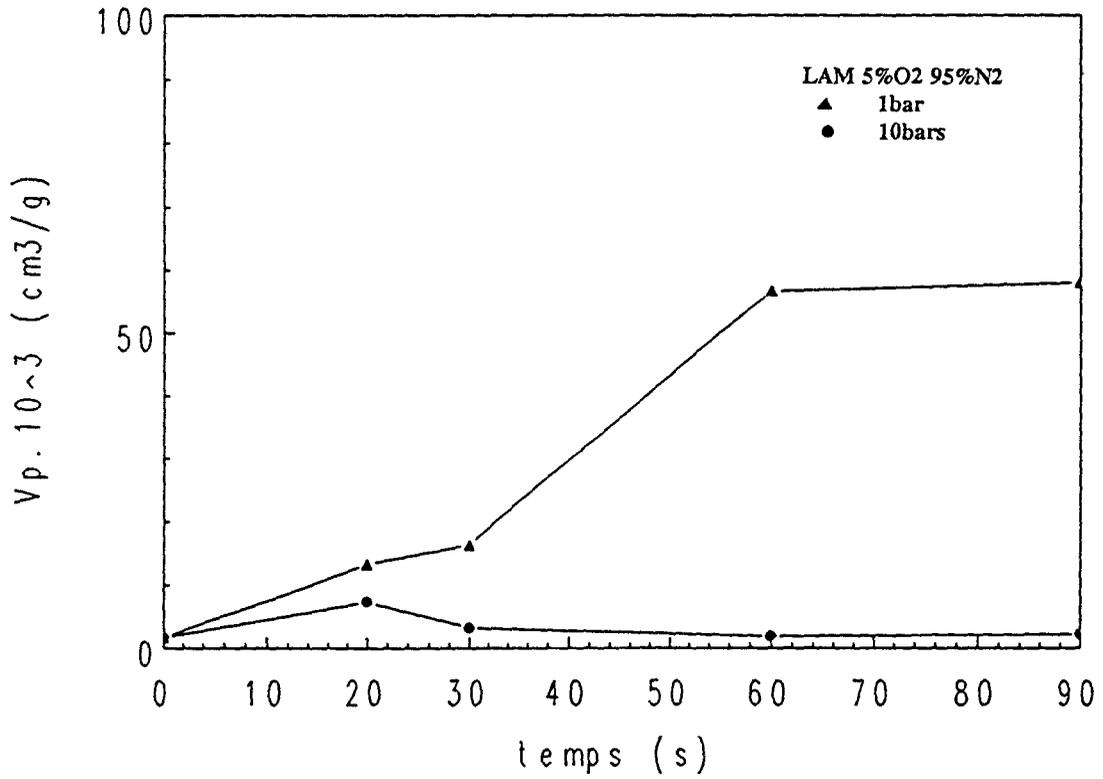


fig.II.79.

EVOLUTION DU VOLUME POREUX
INFLUENCE DE LA PRESSION



Quand on passe sous dix bars, les phénomènes observés sont globalement identiques. C'est sur le plan quantitatif que des différences apparaissent. En ce qui concerne la fragmentation, l'augmentation de pression n'a aucune influence sur la fragmentation du Flambant de Provence alors qu'elle augmente franchement celle du La Mure. Le jeu combiné de la teneur en matières volatiles, de la porosité et des propriétés mécaniques permet d'avancer une explication à ce comportement. En ce qui concerne la texture, l'augmentation de pression fait effondrer à la fois l'aire spécifique et la porosité. Pour le Flambant de Provence il est possible de suggérer l'écrasement des pores au cours d'une phase plastique. Pour le La Mure, c'est l'augmentation de la fragmentation qui libèrerait les matières volatiles aux dépens de la formation de la porosité .

Dans le chapitre suivant, nous allons tenter d'établir un modèle simple qui permettra peut être de retrouver les quelques tendances que nous venons de mettre en évidence expérimentalement.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II:

- (1) WHITE A., DAVIES M.R and JONES S.D.
Reactivity and characterisation of coal maceral concentrates.
Fuel, vol.68, april (1989) pp.511-519
- (2) MERIAUX E.
Contribution à la l'étude pétrologique des houilles du bassin du Nord et du
Pas de Calais .(avril et mai 1969) Ann. Mines Belgique. 117 p.
- (3) VAN KREVELEN D.W.
Coal typology, chemistry, physics and constitution. Elsevier. Publ.
Comp.Amstredam, London, New york, Princeton 514 p.(1961)
- (4) CHIRONE R., MASIMILLA
Comb. and flame 77,79 (1989)
- (5) CHIRONE R., MASSIMILLA
Powder and tech. (cf.biblio chap I (17))
- (6) CRANSTON R.W and INKEY F.A.
The determination of pore structure from nitrogen adsorption isotherms.
Adv.Catal.9 143 (1957)
- (7) FKYERAT M., HOSSEINI E., DELFOSSE L., AND DELEBARRE A.
23rd Symp.(int.) on comb pp.1223-1230 (1990)

CHAPITRE III

Essai de modélisation

INTRODUCTION

La mise au point d'un modèle rendant compte des phénomènes de fragmentation doit faire intervenir un nombre très important de paramètres. La complexité de l'ensemble est suffisante pour qu'il faille dans un premier temps renoncer à intégrer l'ensemble des faits observés dans un modèle général. Dans ce qui suit, nous décrivons donc la modélisation, non pas de la fragmentation elle-même, mais de l'établissement du champ de pressions à l'intérieur de la porosité, champ de pressions qui est évidemment à l'origine du champ des forces de rupture. Nous avons déjà suggéré dans les chapitres précédents que ces forces ont différentes origines selon les types de charbons envisagés, certaines de ces forces pouvant avoir d'autres causes que la pression des matières volatiles (dilatations, relaxations etc). Notre modèle sera donc relativement limité aux conséquences du phénomène chimique de la dévolatilisation, couplé au transfert thermique et au transfert de matière au sein du grain, au travers de la porosité.

Les modèles de transferts thermiques au sein des charbons sont maintenant bien connus (1). En ce qui concerne la dévolatilisation elle-même, un certain nombre de tentatives ont déjà été entreprises dans la littérature. Parmi les modèles les plus simples, nous trouvons ceux qui négligent les phénomènes de transport. Ces modèles sont évidemment assez fiables tant que le rayon de la particule demeure relativement petit. C'est le cas des modèles de Kobayashi et al. (2) et plus récemment de Fu et al (3), fondés sur une cinétique globale d'ordre 1 et mettant en jeu soit une seule réaction, soit deux réactions compétitives. Quant à Anthony et al (4), ils considèrent que la dévolatilisation est la résultante d'une série de réactions parallèles dont les énergies d'activation sont distribuées suivant une gaussienne. Howard et al (5), et la Nauze (6), ont tenu compte de l'influence du transport tout en supposant la vitesse de réaction infinie. Dans ces conditions, ils montrent que la vitesse de départ des matières volatiles est uniquement gouvernée par le transport, et qu'elle est proportionnelle à la racine carrée du diamètre particulaire. Remarquant que les énergies d'activation associées à la pyrolyse des macromolécules constituant le charbon sont relativement élevées, un certain nombre d'auteurs en concluent que la dévolatilisation est loin d'être instantanée. La remarque est fréquemment faite qu'il est nécessaire de coupler cinétique et transferts thermiques (7)(8) (9). Il en résulte des modèles assez complexes, incluant le concept des distributions gaussiennes d'énergies d'activation de Anthony et al, et les processus de transport. (10)(11).

Beaucoup plus rares sont les travaux qui aboutissent à une estimation du champ de forces à l'intérieur des grains. Nous ne pouvons citer que ceux de Chirone et al (12) qui aboutissent effectivement à une explication plausible de la fragmentation fondée sur un développement de la pression. Dans ce qui suit, nous nous appuyons sur le modèle de Chirone comme point de départ, nous proposons une ébauche de calcul simple du champ de pressions au sein de particules non plastiques en fonction du temps. Nous pourrions ainsi tenter de dégager certaines tendances et dire quels sont les paramètres déterminants dans ces processus.

I. HYPOTHESES DU MODELE

Les hypothèses suivantes serviront de base au développement théorique qui suivra .

- Géométrie :

La particule de charbon, initialement supposée sphérique, conserve sa forme et son rayon initial R pendant le processus de dévolatilisation jusqu'à la première fragmentation.

-Description de la porosité :

-Porosité initiale :

La porosité est supposée distribuée uniformément dans le volume de la particule, entraînant ainsi l'uniformité de la masse volumique $\rho(c,0)$. Elle est caractérisée par θ_0^v représentant le rapport du volume libre sur le volume total de la particule.

-Modélisation de cette porosité initiale

Le volume libre est supposé uniformément réparti dans toute la particule sous forme de cônes identiques, de sommets, le centre de la sphère, non connectés entre eux, et débouchant sur la surface de la particule. Ces cônes sont supposés uniformément répartis dans tout le volume et constituent des canaux permettant l'écoulement des matières volatiles.

Si a_{p0}^s représente le rayon de l'ouverture (supposée circulaire) du cône en surface, le nombre N_c de cônes qui s'ouvrent en surface est donné par la relation suivante :

$$N_c = 4 \cdot \frac{R^2 \cdot \theta_0^v}{a_{p0}^s}$$

Un cône de sommet 0 découpe sur chaque sphère intérieure de rayon r ($0 < r < R$) une surface supposée circulaire de rayon :

$$a_p(r) = a_{p0}^s \cdot \frac{r}{R}$$

Nous pouvons ainsi définir, pour chaque sphère interne, une porosité de surface, notée θ_0^s , définie comme étant la fraction de surface libre pouvant être traversée par le gaz.

La distribution et la géométrie des pores choisies assurent l'égalité entre la porosité volumique et la porosité surfacique avant le début de la dévolatilisation:

$$\theta_0^v = \theta_0^s \quad \forall r$$

Cette relation, tout en assurant l'uniformité des deux types de porosités avant la dévolatilisation, permet à la particule de conserver, dans ce modèle, la symétrie sphérique pendant la dévolatilisation.

- Développement de la porosité

L'évolution de la porosité au cours de la dévolatilisation est prise en compte en considérant que le nombre de cônes et leur répartition restent inchangés. Le volume libre supplémentaire apparu par dévolatilisation est affecté à la croissance du rayon a_p de chaque surface découpée par les cônes sur chaque sphère interne de rayon r . Ce processus d'augmentation de a_p est local, dépendant ainsi de r et conduisant à une déformation des cônes suivant le rayon.

- Echauffement de la particule

La particule, isolée, reçoit uniformément le flux rayonnant émis par les parois du four à 850°C. La surface de la particule émet comme un corps gris d'émissivité $\epsilon=0,85$.

Le grain de charbon est situé dans un flux laminaire d'azote (Débit de 20l/h dans les conditions standard) avec lequel s'effectue un échange convectif.

La conduction de la chaleur à l'intérieur du grain est prise en compte, permettant le calcul d'une température locale et instantanée $T(r,t)$.

Les grandeurs physiques nécessaires au calcul de la diffusivité thermique sont locales et instantanées. En effet, la chaleur massique du charbon est liée à la température locale :

$$C_p = A_0 \cdot \ln(A_1 \cdot T)$$

Avec $A_0 = 943,3$ (Joule/ kg / K)

$$A_1 = 0,01 \text{ (K}^{-1}\text{)}$$

La conductivité thermique est, elle aussi, fonction de la température (13) par

$$\lambda = 0,233 \text{ W / m / K} \quad \text{pour } T < 723 \text{ K}$$

$$\lambda = 9,13 \cdot 10^{-13} \cdot T^4 \quad \text{pour } T > 723 \text{ K}$$

La masse volumique du charbon (ρ_c) varie localement au cours du temps en fonction du pourcentage local de dévolatilisation .

L'enthalpie de dévolatilisation libérée par unité de temps au sein de la particule, faible devant le flux conductif transféré, n'est pas prise en compte .

- Phénomène de dévolatilisation

Nous devons distinguer la création des volatils (vitesse Γ), le transport des volatils et leur sortie de la particule caractérisée par la vitesse de dévolatilisation.

- Modèle de formation des volatils

Le modèle multi réactionnel, proposé par ANTHONY et HOWARD (4), dans lequel l'énergie d'activation est représentée par une fonction de distribution continue $f(E)$, permet le calcul du pourcentage de dévolatilisation V selon :

$$V = V^* \cdot \left[1 - \int_0^{\infty} \exp\left(-\int_0^t k(E) \cdot dt\right) \cdot f(E) \cdot dE \right]$$

Si nous supposons une distribution gaussienne et le facteur de fréquence indépendant de E , nous pouvons écrire :

$$V = V^* \cdot \left[1 - \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left\{ -k_0 \cdot \int_0^t \exp\left(-\frac{E}{Rg \cdot T}\right) \cdot dt - \frac{(E - E_0)^2}{2 \cdot \sigma^2} \right\} \cdot dE \right]$$

La dérivée de $V(r,t)$ par rapport au temps fournit l'expression de la vitesse locale Γ de création des volatils .

$$\Gamma(r,t) = -\frac{V^*}{\sigma \cdot \sqrt{2 \cdot \pi}} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-k_0 \cdot \int_0^t \exp\left(-\frac{E}{Rg \cdot T}\right) \cdot dt - \frac{(E - E_0)^2}{2 \cdot \sigma^2} \right] \cdot \left[-k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{Rg \cdot T}\right) \right] \cdot dE$$

(Equation 1)

-Nature des volatils

Les volatils sont, dans le modèle, représentés par une molécule de masse molaire moyenne $M=34$ g/Mol. Cette masse correspond aux volatils détectés par Chirone et all.(12).

-Transport des volatils

Les volatils sont transportés vers la surface de la particule et quittent la particule suivant deux mécanismes distincts:

- Un mécanisme diffusionnel lié à l'existence d'un gradient de fraction massique des volatils au sein de la particule

- Un mécanisme d'écoulement lié à l'existence d'un gradient de pression au sein des canaux parcourus par les gaz.

Le mécanisme de diffusion est régi par la loi de FICK reliant la densité de flux des volatils au gradient de fraction massique .

$$G_v = \rho_g \cdot \frac{D_k}{\tau} \cdot \frac{\partial y}{\partial r}$$

Cette diffusion est supposée monodimensionnelle suivant les rayons de la particule. Le milieu poreux est assimilé à un milieu homogène équivalent caractérisé par la tortuosité τ et la porosité de surface θ^S .

Le mécanisme d'écoulement choisi est celui du flux de POISEUILLE représentant l'écoulement d'un fluide visqueux dans un capillaire cylindrique, en régime permanent. Les canaux, en forme de cônes, sont en effet assimilés localement, sur une longueur infinitésimale dr , à des cylindres. La faible vitesse de dévolatilisation permet, quant à elle, de faire l'hypothèse d'un régime quasi stationnaire. Ce mécanisme est régi par la loi de POISEUILLE exprimant la densité massique de flux gazeux en fonction du gradient de pression (pression totale au sein de la particule).

$$G_m = - \frac{P \cdot a_p^2 \cdot M}{8 \cdot \eta \cdot R_g \cdot T} \cdot \frac{\partial P}{\partial r}$$

Cette expression caractérise l'écoulement gazeux dans les canaux, écoulement concernant à la fois l'azote et les matières volatiles .

- Régime de dévolatilisation

Comme déjà signalé pour le mécanisme d'écoulement, l'hypothèse d'un régime quasi stationnaire de diffusion est formulée .

II. EQUATIONS

II.1 Echauffement de la particule

$$\text{div}(\lambda_c \cdot \text{grad}T) - \rho_c \cdot C_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = 0 \quad (\text{Equation 2})$$

- Conditions aux limites :

- En surface : ($r=R$)

Le flux net reçu par la particule par convection et rayonnement est égal au flux conductif en surface, à tout instant.

$$\varepsilon \cdot \sigma_s \cdot (T_w^4 - T_{(r=R)}^4) - h_c \cdot (T_{(r=R)} - T_g) = \lambda_c \cdot \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=R}$$

Le coefficient d'échange convectif h_c est calculé en annexe II

- Au centre

La symétrie sphérique interdit un flux conductif

au centre donc $\left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=0} = 0$ quand $r=0$ quel que soit le temps .

- Conditions initiales

L'instant $t=0$ est choisi au moment où la particule est introduite dans le four dont les parois sont à 850°C . Le gaz de balayage est lui aussi à 850°C .

$$T(r,0) = 20^\circ\text{C}$$

II.2 Transport des matières volatiles

II.2.1 Ecoulement de POISEUILLE

Un bilan effectué sur la quantité de gaz constituant un système ouvert situé entre deux sphères de rayon r et $r+dr$ conduit en régime quasi stationnaire et en présence d'une source liée à la création des matières volatiles, à :

$$\frac{a_p^2}{8.\eta} \left[\theta^s \left(\frac{dP}{dr} - \frac{P}{T} \frac{dT}{dr} \right) + P \left(\frac{d\theta^s}{dr} + 2 \frac{\theta^s}{r} \right) \right] \frac{dP}{dr} + \frac{a_p^2 \cdot P \cdot \theta^s}{8.\eta} \cdot \frac{d^2P}{dr^2} + \frac{Rg \cdot T \cdot \rho_{(c,0)} \cdot \Gamma}{M} = 0$$

(Eq.3)

- Conditions aux limites

- En surface ($r=R$)

$$P=Pe \text{ (Pression externe imposée)}$$

- Au centre ($r=0$)

$$\frac{dP}{dr} = 0$$

- Conditions initiales : à $t=0$

$$P=Pe \text{ quel que soit } r$$

II .2.2 Diffusion des matières volatiles

Un bilan effectué sur la quantité de matières volatiles formant un système ouvert situé entre deux sphères de rayon r et $r+dr$ conduit, en régime quasi stationnaire et en tenant compte d'un flux diffusif et d'un flux de POISEUILLE traversant les sphères de rayon r et $r+dr$, à :

$$\frac{a_p^2 \cdot M \cdot \theta^s}{8.\eta \cdot Rg} \cdot \frac{d}{dr} \left(\frac{y \cdot P \cdot r^2}{T} \cdot \frac{dP}{dr} \right) + \frac{De \cdot M}{Rg} \cdot \frac{d}{dr} \left(\frac{P \cdot r^2}{T} \cdot \frac{dy}{dr} \right) + \Gamma \cdot r^2 \cdot \rho_{(c,0)} = 0$$

(Equation 4)

De représente la diffusivité équivalente du charbon

définie par $De = \frac{D_k}{\tau} \cdot \theta^s$

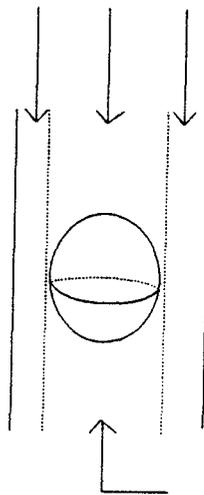
En annexe III, nous avons établi que les matières volatiles diffusent suivant le régime de diffusion de KNUDSEN (caractérisé par la

diffusivité D_k), compte tenu d'un libre parcours moyen supérieur au diamètre moyen des pores .

- Conditions aux limites

- En surface ($r=R$)

Le flux de matières volatiles est dilué par le flux d'azote traversant le réacteur. Nous considérons que la partie de flux d'azote interceptant la particule de charbon participe effectivement à la dilution en surface. Cette hypothèse simplificatrice permet de prendre en compte la dilution tout en évitant la modélisation d'une couche limite de dilution entourant le grain .



Partie du flux prise en compte

Le flux de dilution F_{dil} est donc donné par

$$F_{dil} = D_{N_2} \cdot \frac{d^2}{d_r^2}$$

D_{N_2} = Débit massique d'azote correspondant à 20 l/h
 d_r = diamètre du réacteur

La fraction massique en $r=R$ est donc :

$$y_{(r=R)} = \frac{\pi \cdot d^2 \cdot (G_v + G_m)}{\pi \cdot d^2 \cdot (G_v + G_m) + F_{dil}}$$

- Au centre ($r=0$)

$$\frac{dy}{dr} = 0$$

et

$$\frac{dP}{dr} = 0$$

- Conditions initiales

$$\begin{array}{l} t=0 \\ P=P_e \\ y=0 \end{array}$$

II .3. Emission des volatils par la particule

La quantité élémentaire dm de matières volatiles émises pendant dt est calculée à partir des flux diffusif et de POISEUILLE en surface selon :

$$dm = \pi \cdot d^2 \cdot (G_v + G_m)_{(r=R)} \cdot dt \quad (\text{Eq.5})$$

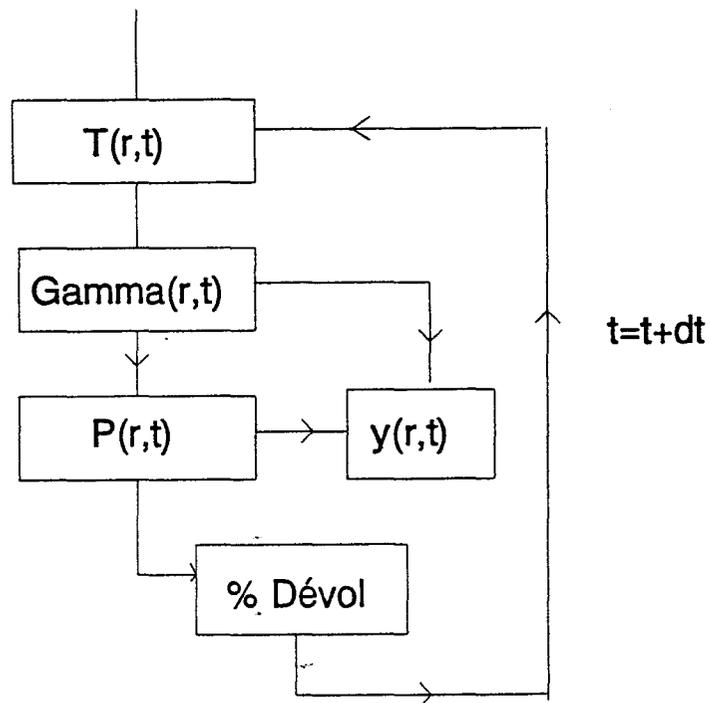
III PROCEDURE DE RESOLUTION

La résolution est effectuée en étapes distinctes :

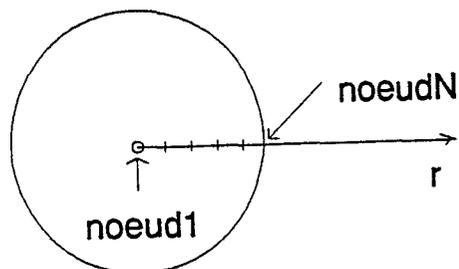
- 1) Détermination du champ de températures $T(r,t)$ par la résolution de l'équation (2) .
- 2) Détermination de la vitesse de création des matières volatiles par la résolution de l'équation (1)
- 3) Détermination du champ de pressions $P(r,t)$ par la résolution de l'équation (3)
- 4) Détermination du champ de fractions massiques $y(r,t)$ par la résolution de l'équation (4)
- 5) Détermination de l'évolution du pourcentage de dévolatilisation au cours du temps par calcul à partir de l'équation (5).

Dans l'hypothèse du régime quasi stationnaire, dans les étapes 3-4, P et y sont calculées en fonction de r , ce calcul étant répété pour des valeurs discrètes croissantes du temps entre l'instant initial et l'instant de la première fragmentation .

L'organigramme de ce calcul est résumé dans le tableau suivant :



les équations (1),(2),(3) et (4) associées aux conditions aux limites sont résolues numériquement par la méthode des différences finies. Cette méthode nécessite un maillage spatial de la particule comme indiqué sur la figure suivante .



Si N représente le nombre total de noeuds, 2 noeuds successifs sont séparés de :

$$dr = \frac{R}{(N-1)}$$

Le choix de N=30 permet d'obtenir un compromis raisonnable entre la précision demandée (obtention des ordres de grandeur) et le temps de calcul sur mini ordinateur. Une augmentation de nombre de noeuds est envisagée, nécessitant alors un calcul sur un ordinateur plus puissant .

La méthode explicite utilisée pour la résolution de l'équation (2) ne permet pas un choix arbitraire du pas de temps dt et du pas d'espace dr, ces deux grandeurs étant liées par l'inégalité $dr^2/(a \cdot dt) < 6$ pour assurer la stabilité du schéma. En annexe III des précisions sur la résolution sont apportées.

Pour N=30 noeuds, un pas de temps dt=0,5 ms convient .

Dans l'expression de Γ , l'intégrale par rapport au temps est calculée par la méthode de SIMPSON .

- Valeurs numériques utilisées :

$$R = 1 \text{ mm ou } 3 \text{ mm}$$

$$Pe = 10^5 \text{ Pa ou } 10^6 \text{ Pa}$$

$$M = 34 \text{ g/Mol}$$

$$\tau = 3$$

$$\eta = 1,66 \cdot 10^{-5} \text{ Pa.s}$$

$$\sigma_s = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ (SI)}$$

$$a_{p0}^s = 25 \text{ A}^\circ$$

$$R_g = 8,32 \text{ (J/Mol/K)}$$

	FP	LAM
θ_0^v	0.13	0.003
$\rho_{(c,0)}$ (kg/m ³)	1457	1536
V^* (%)	58	18
E_0 (J/mol)	229000	229000
k_0 (s ⁻¹)	1.67e+13	1.67·10 ⁺¹³
σ (J/mol)	15000	15000

La valeur de σ adoptée pour le Flambant de Provence ($\sigma=15000$ J/Mol) est voisine de celle préconisée par HOWARD (6) correspondant à un bitumineux. Devant l'absence de données concernant un anthracite, nous adoptons aussi $\sigma=15000$ J/Mol pour le La Mure. Un test de sensibilité des résultats à cette valeur sera effectué.

IV. RESULTATS

IV. 1.Echauffement de la particule

La résolution de l'équation permet la détermination de la température $T(r,t)$ au sein d'un grain de Flambant de Provence de 1 mm de diamètre. Sur la fig.III.1, est représenté le champ de températures, au sein de la particule, à différents instants. Il apparaît que 0,8s sont nécessaires pour que la particule soit à température uniforme, un gradient important se développant dans les premiers dixièmes de seconde .

La figure III.2 est relative au champ de températures à l'intérieur d'un grain de diamètre 3 mm. La taille de la particule apparaît comme un paramètre très important. En effet, il faut maintenant plus de 4,5s pour que la température devienne uniforme au sein de la particule. En conséquence, la création des volatils précédant la fragmentation a lieu au sein d'un milieu non isotherme présentant, notamment dans les 2 premières secondes, d'importants gradients thermiques.

Cette non uniformité de la température rend nécessaire une étude locale de la vitesse de création des matières volatiles avant le processus de fragmentation. Cette création des volatils apparaît donc, à priori, contrôlée par la diffusion du chaleur au sein de la particule. Cette vitesse de diffusion est, elle même, très influencée par le diamètre de la particule.

ECHAUFFEMENT DE LA PARTICULE

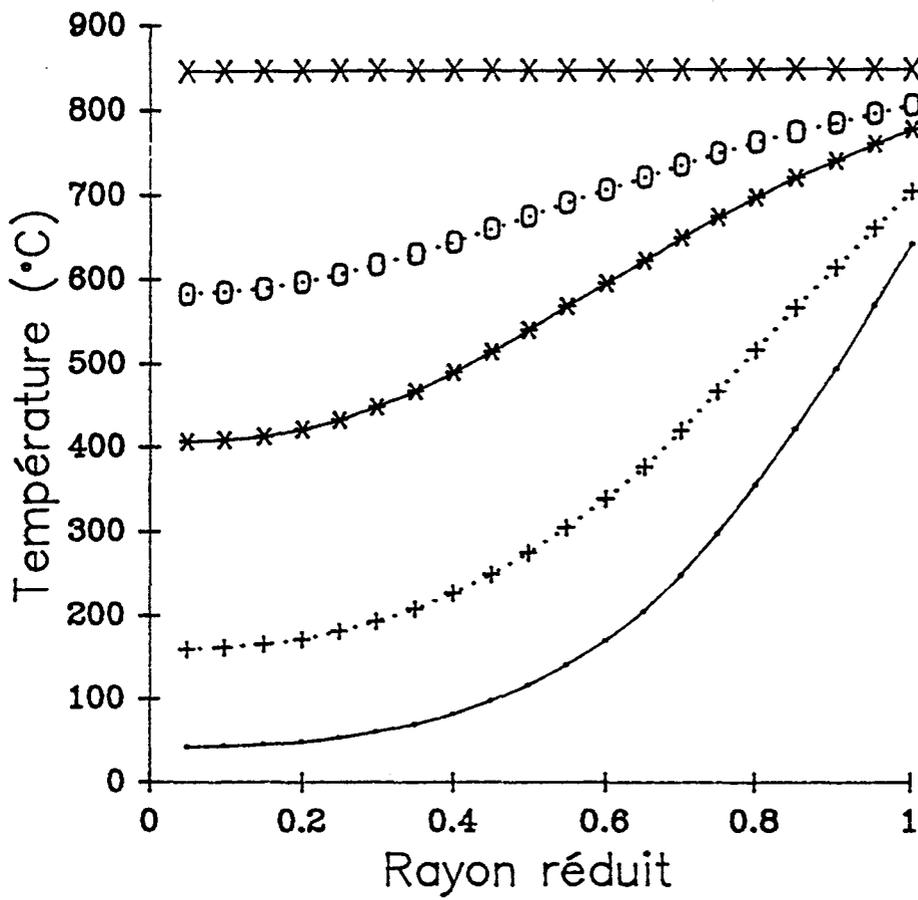
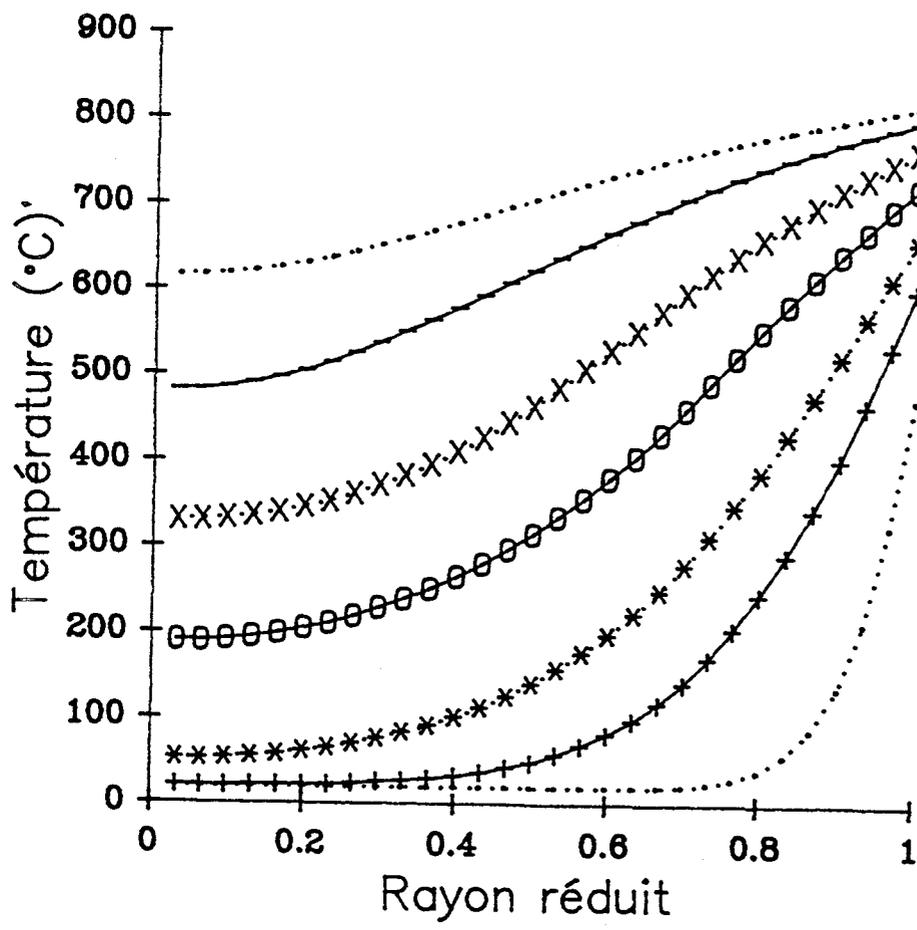


fig.III.1.

$d=1\text{mm}$

- $t=0.1\text{s}$
- + $t=0.2$
- * $t=0.4$
- o $t=0.5$
- * $t=0.8$

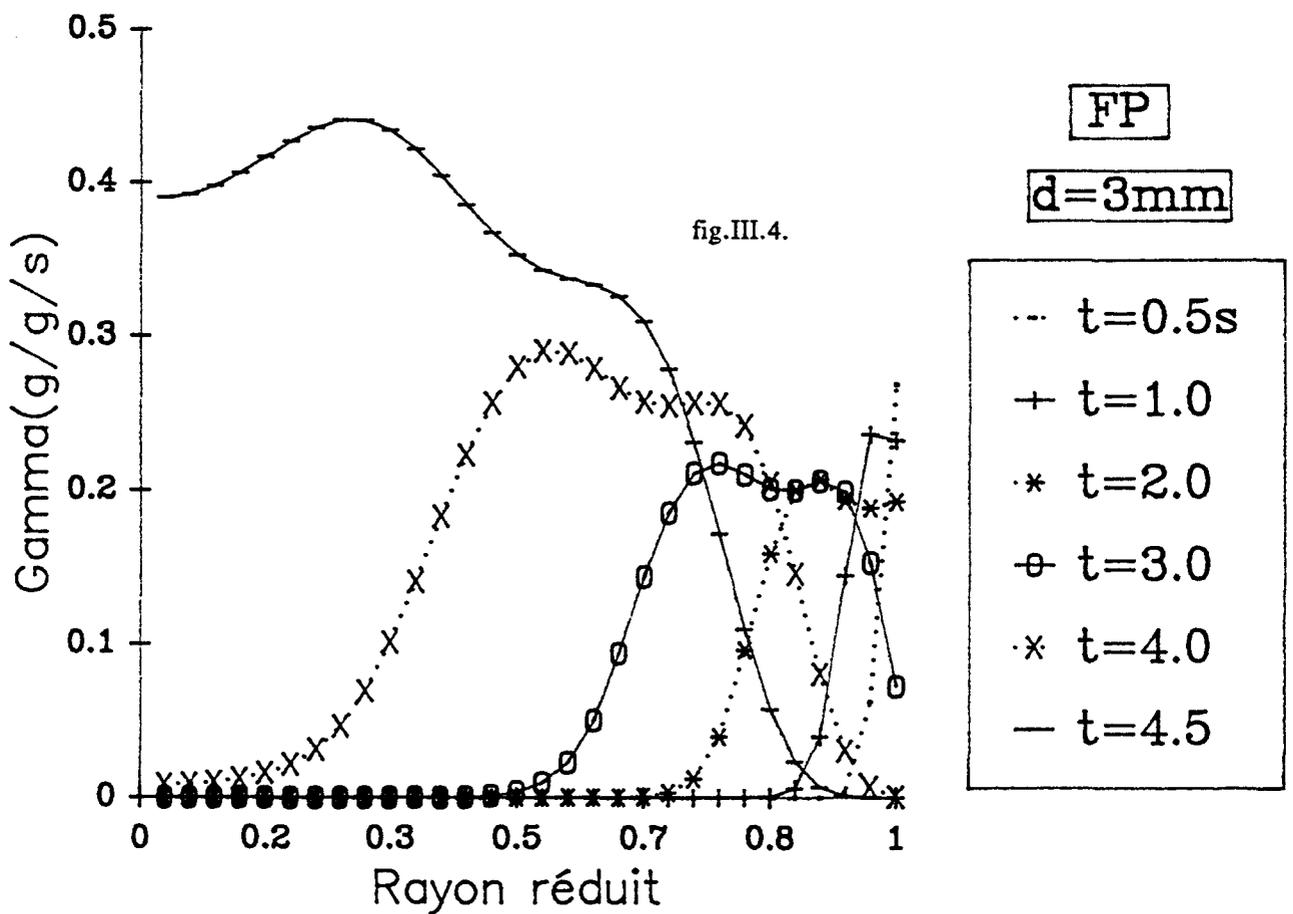
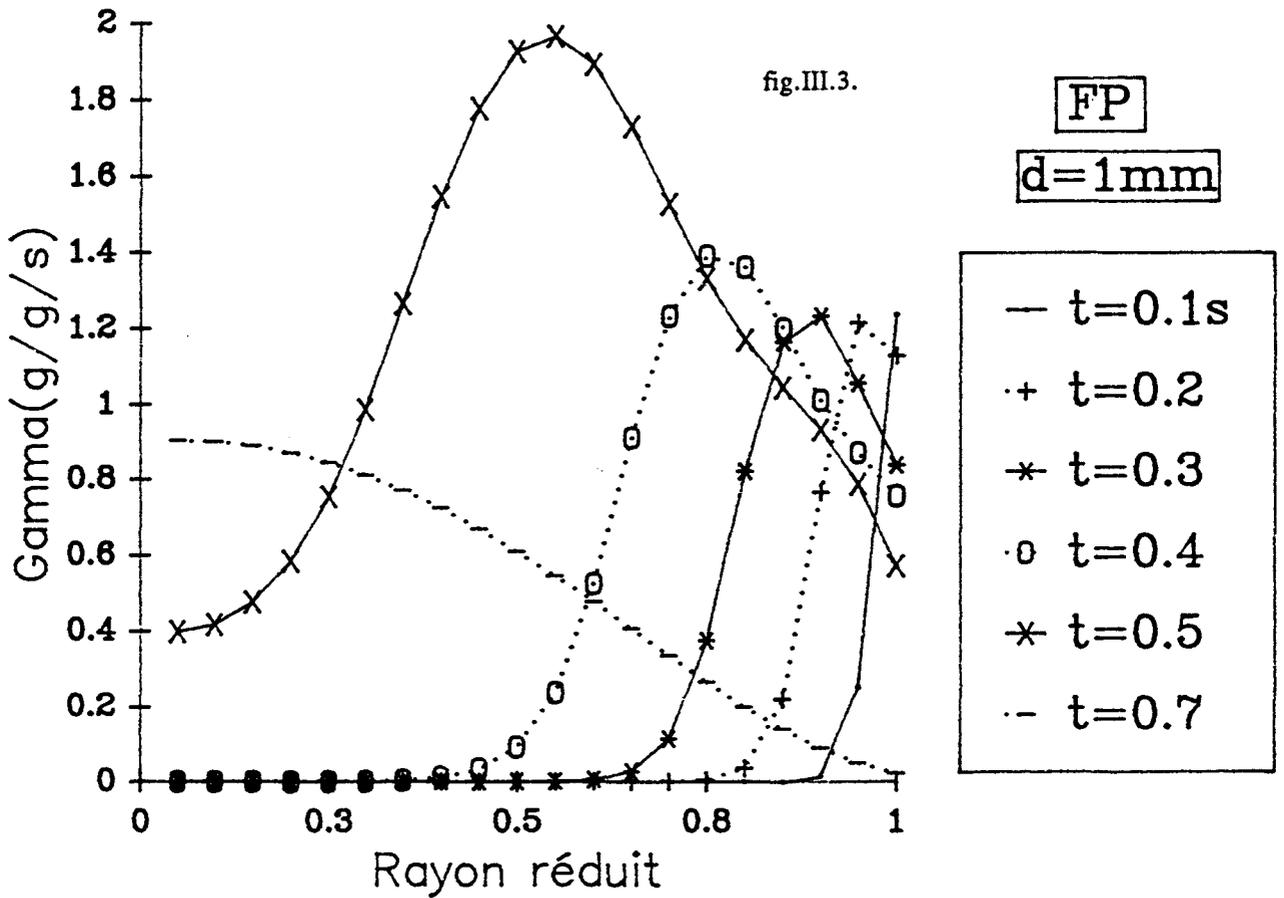


$d=3\text{mm}$

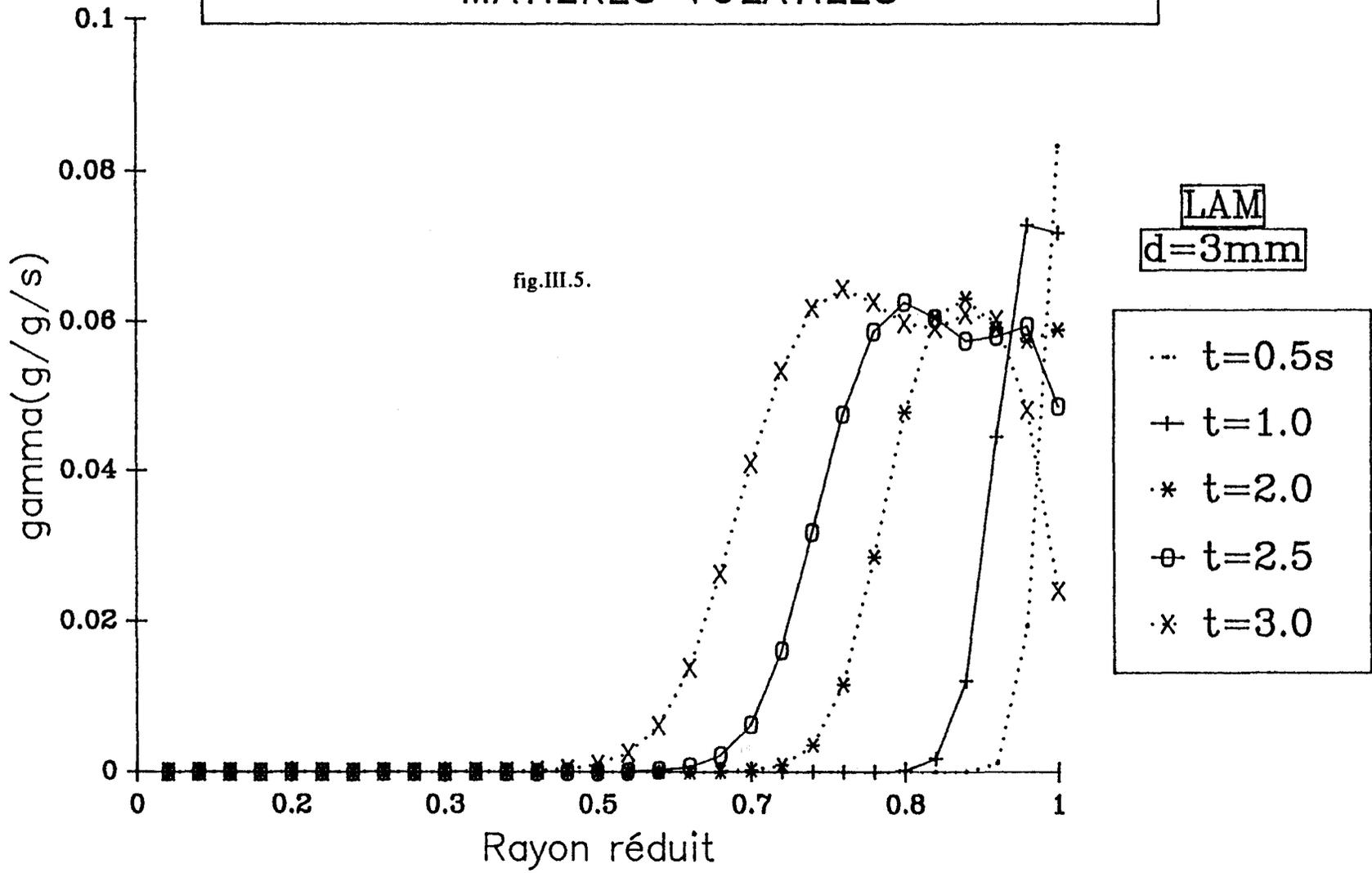
- $t=.1\text{s}$
- + $t=.5$
- * $t=1.0$
- o $t=2.0$
- x $t=3.0$
- $t=4.0$
- $t=4.5$

fig.III.2.

VITESSE LOCALE DE CREATION DES MATIERES VOLATILES



VITESSE LOCALE DE CREATION DES MATIERES VOLATILES



L'ordre de grandeur du temps caractéristique t_c nécessaire à la diffusion de la chaleur au sein de la particule peut être évalué par le calcul du rapport R^2 / a , R (rayon de la particule), étant la dimension caractéristique de la particule. La valeur de a (diffusivité) est de l'ordre de $6 \cdot 10^{-7}$ (m^2/s).

$R_1=0.5mm$,	$t_{c1}=0,4s$
$R_2=1.5mm$,	$t_{c2}=4,0s$

Les valeurs trouvées caractérisent bien le phénomène observé et leur rapport $(R_2 / R_1)^2 = 9$ montre bien le rôle joué par le diamètre. Multiplier le diamètre par 3 revient à multiplier par 9 le temps nécessaire à la chaleur pour diffuser.

IV.2. Vitesse de création des matières volatiles :

L'équation est utilisée pour le calcul de $\Gamma(r,t)$, pour un grain de diamètre 1mm. Il est à noter (fig.III.3) que la fonction $\Gamma(r)$ passe par un maximum à l'intérieur de la particule, ce maximum résultant de 2 effets antagonistes : l'effet de la température qui, lorsqu'elle croît, augmente Γ et l'effet de la quantité de matières volatiles restante qui, en diminuant, diminue Γ .

Au bout de 0,7s, le maximum de Γ est atteint au centre de la particule, où la fraction dévolatilisée est la plus faible, la température étant alors pratiquement uniforme dans la particule.

Concernant une particule de diamètre 3 mm (fig.III.4), la vitesse de création des matières volatiles présente les mêmes variations, tout en atteignant des valeurs plus faibles liées à la plus faible vitesse de chauffe.

La conséquence de la diffusion de chaleur au sein du grain de charbon est donc la propagation d'une "vague de création de matières volatiles" (7) vers le centre de la particule. La vitesse de création des matières volatiles est d'autant plus petite que le temps caractéristique t_c est grand. Ce résultat confirme le rôle important joué par la diffusion de chaleur.

La figure III.5 présente la vitesse locale de création des volatils à différents instants (jusqu'à $t=3s$) pour un grain de La Mure de diamètre 3 mm. Rappelons que pour le La Mure, le pourcentage maximal de dévolatilisation est 18% et la porosité volumique initiale est 0.003. L'allure de la fonction $\Gamma(r)$ est comparable à celle observée pour le Flambant de Provence. Les valeurs obtenues pour Γ sont par contre plus faibles pour le La Mure. Ceci est dû à la valeur de V^* plus petite (0,18 au lieu de 0,58). l'échauffement de la particule est en effet peu modifié, puisque la masse volumique est peu différente de celle du Flambant de Provence.

DEVELOPPEMENT DE LA POROSITE LOCALE DE LA PARTICULE

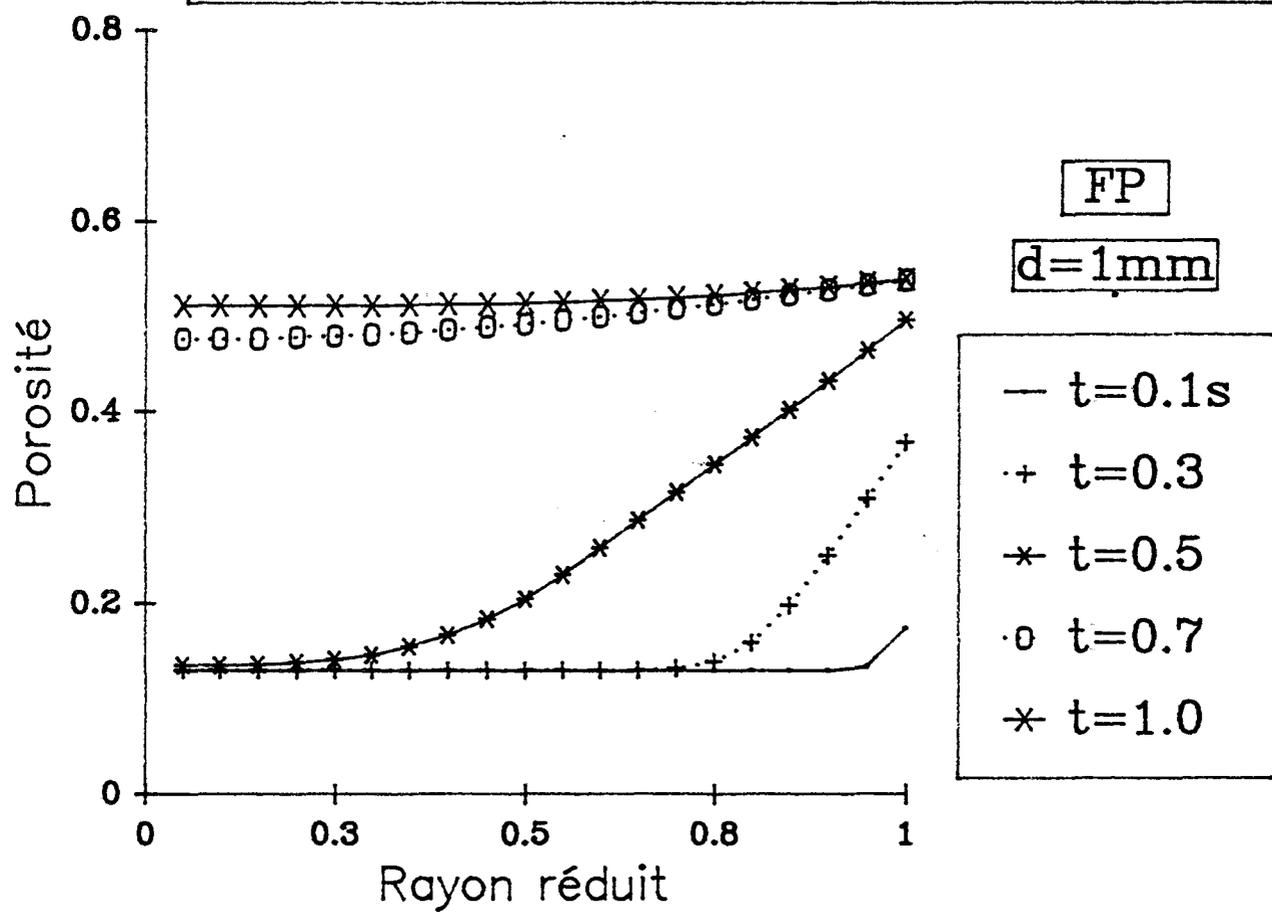


fig.III.6.

IV.3. Etude du développement de la porosité volumique

Pour un diamètre de particule de 1 mm, la figure III.6 présente l'évolution de la porosité volumique locale au cours du temps. La non uniformité de la vitesse de production des volatils entraîne la non uniformité de cette porosité pendant la phase de création des volatils. On peut noter une évolution très rapide de la porosité en surface, en accord avec l'évolution plus rapide de la température en cet endroit.

IV.4. Calcul de champ de pressions à l'intérieur de la particule :

IV.4.1. Détermination de l'ordre de grandeur :

Pour une pression extérieure de 1 bar, le champ de pressions à l'intérieur d'un grain de Flambant de Provence de 1 mm de diamètre est représenté sur la fig.III.7.

Pendant environ 0,5 s, la pression apparaît uniforme sur une grande partie du grain, un gradient s'établissant seulement au voisinage de la surface. Cette augmentation de la pression et cette uniformité sont dues au remplissage des pores par les matières volatiles et à leur transport et leur diffusion à travers tous les canaux. La pression atteint 500 bars à 0,4 s.

L'augmentation de température à l'intérieur de la particule liée à la difficulté qu'éprouvent les matières volatiles pour quitter le grain provoque ensuite l'augmentation de pression vers le centre. Au contraire, la diminution de la vitesse de création des volatils en surface entraîne une baisse de la pression au voisinage de la surface. Au bout d'une seconde, la pression est pratiquement inférieure à 20 bars sur l'ensemble de la particule.

Notons que l'ordre de grandeur des pressions atteintes est en accord avec celui obtenu par CHIRONE et al.(12). Concernant une particule de diamètre 3mm, fig.III.8 il apparaît que les pressions atteignent un ordre de grandeur comparable à celui obtenu précédemment, au bout d'un temps plus élevé correspondant à la faible vitesse de création des volatils.

Ces résultats, mettant en évidence l'influence des phénomènes de transport sur la répartition des volatils au sein du grain, ne sont représentatifs du phénomène observé que pendant les premiers instants, le phénomène de fragmentation intervenant sans doute rapidement.

Il apparaît donc que le champ de pressions a une allure différente de celle du champ de températures. Le phénomène de transport par écoulement et diffusion au sein du milieu poreux tend en effet à uniformiser rapidement la pression, sauf en surface où la pression externe provoque l'apparition d'un gradient.

Si la répartition des pressions et leurs valeurs finales ne sont pas contrôlées par le phénomène de diffusion de la chaleur, il apparaît que la vitesse d'augmentation des pressions est elle aussi liée au temps caractéristique t_c .

CHAMP DE PRESSIONS INTERNES

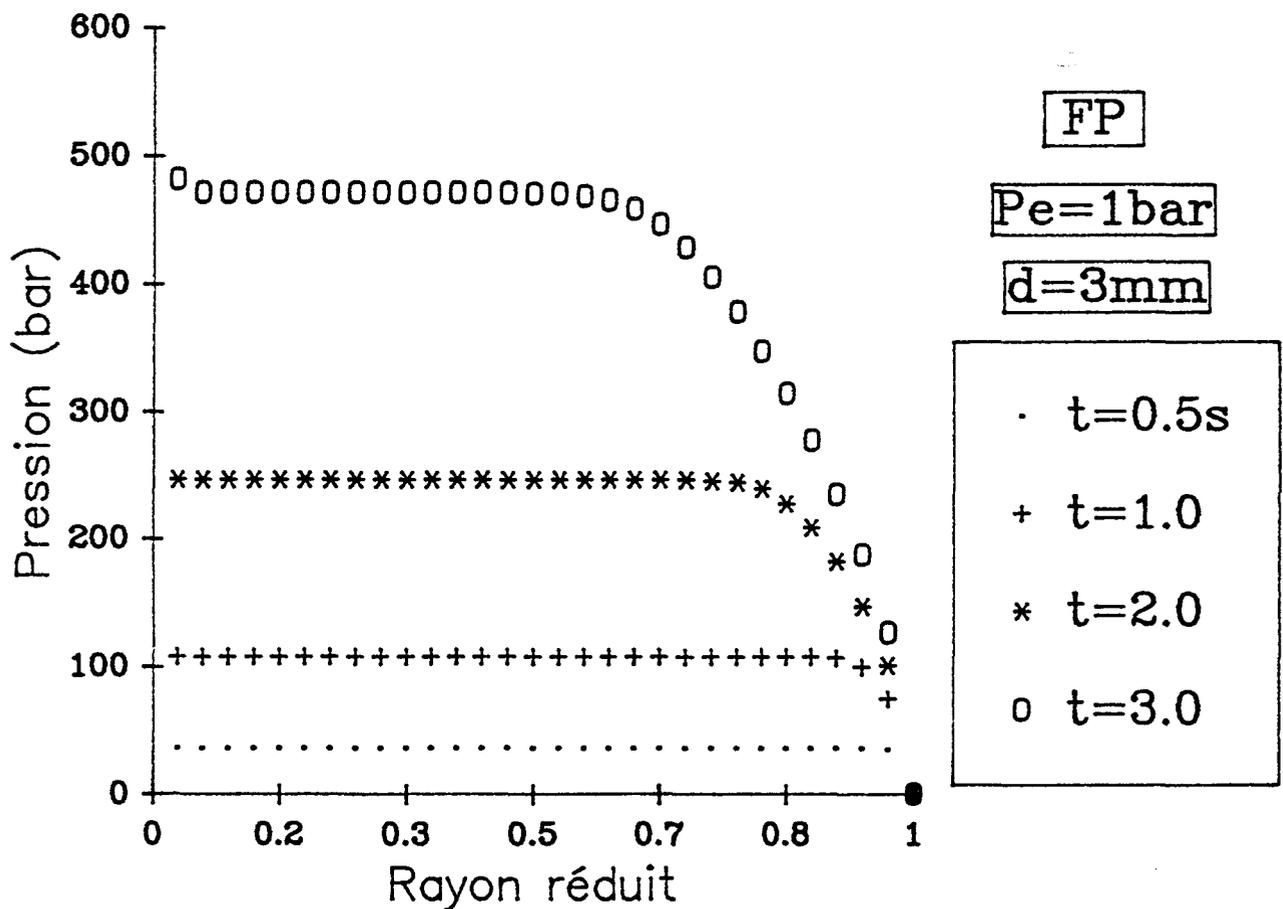
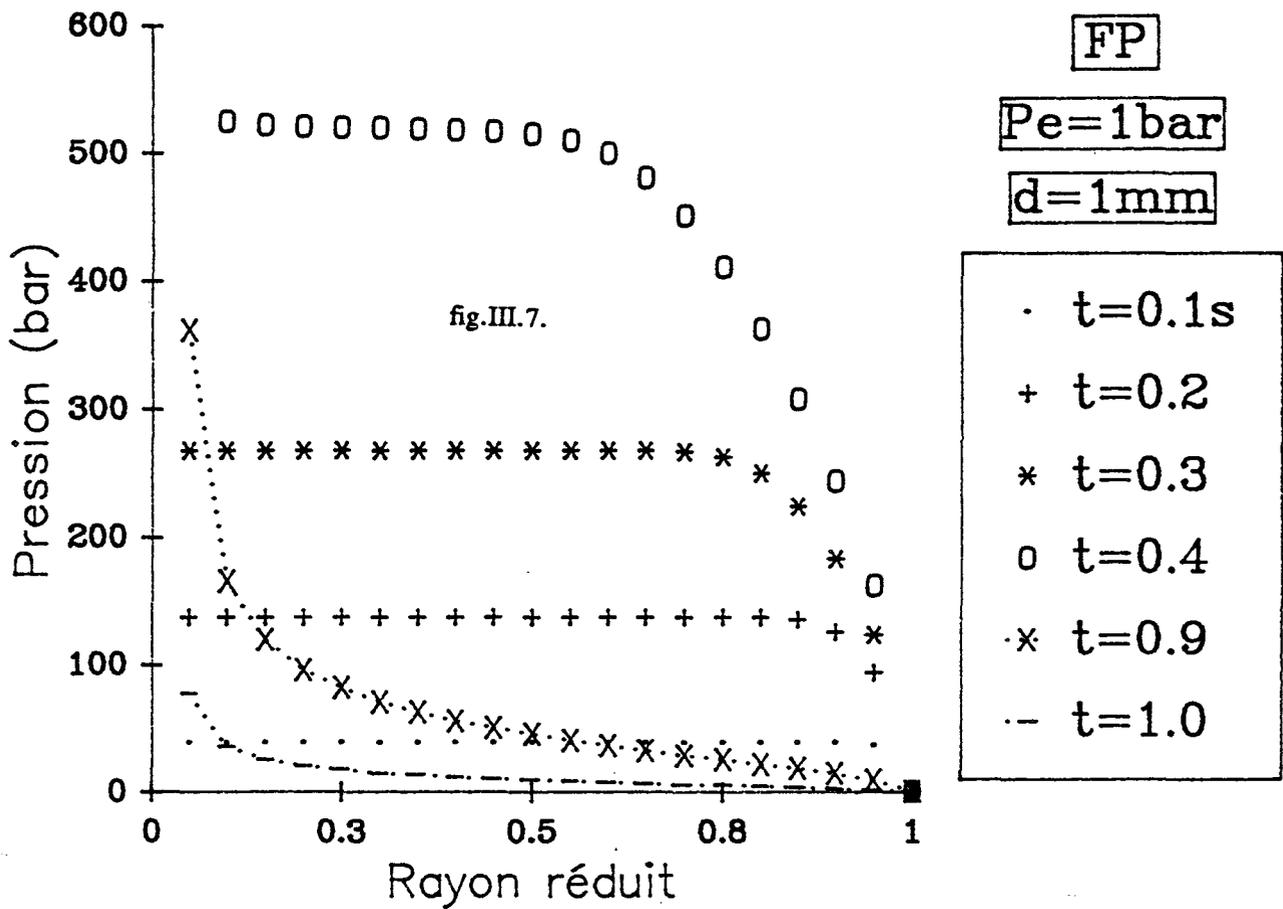


fig.III.8.

CHAMP DE PRESSIONS INTERNES

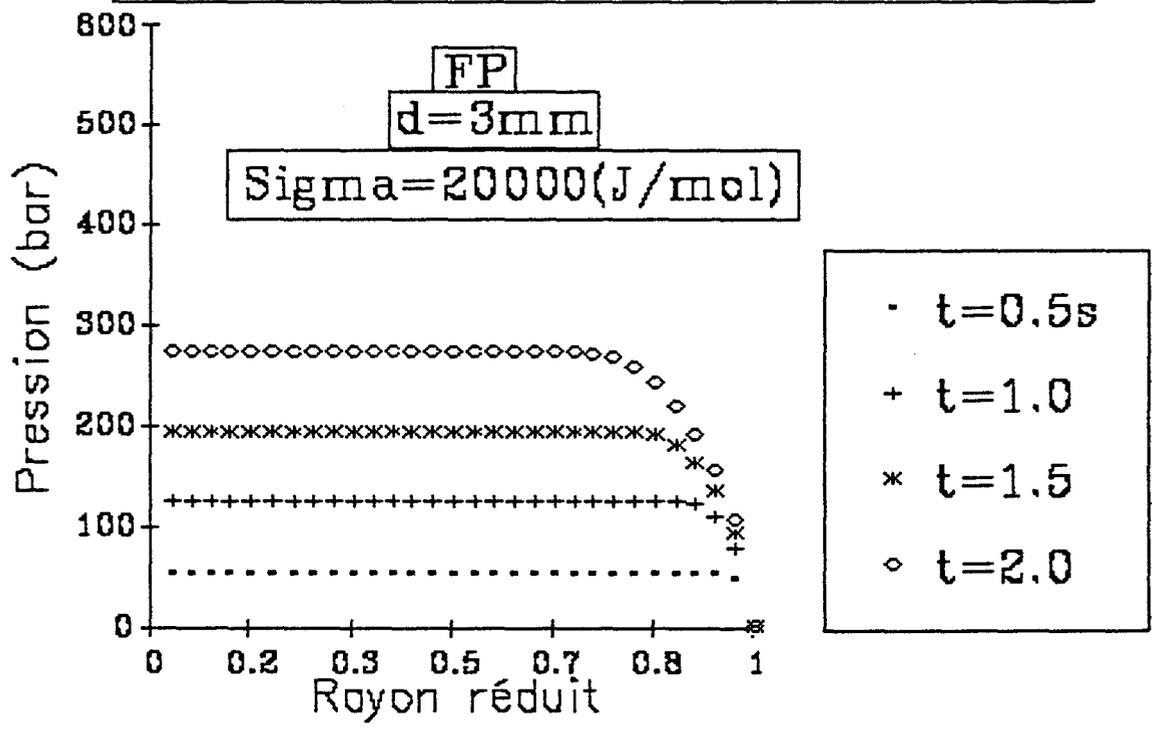


fig.III.10.

d=1 mm P=500 bars à t= 0,4 s

d=3 mm P=500 bars à t= 3,0 s

L'uniformité des pressions dans une grande partie de la particule ne permet pas de localiser sur le rayon un point de rupture préférentiel.

IV.4.2. Influence de σ

Nous examinons l'influence de l'écart type σ sur le champ de pressions (fig.III.10). Une faible influence est mise en évidence.

IV.4.3. Influence de la pression extérieure

L'ordre de grandeur des pressions calculées, très supérieures à la pression externe, rend inexistant l'effet de la pression extérieure. Ce résultat est confirmé par le modèle pour une pression extérieure de 10 bars.

En ce qui concerne le La Mure, le champ de pressions figurant sur la figure III.9 montre que les pressions atteintes identiques sont supérieures à celles obtenues avec le Flambant de Provence. (à 3 s, 700 bars au lieu de 500 bars).

IV.5. Etude du phénomène de dévolatilisation

Ce phénomène correspond à la sortie des volatils dans le milieu extérieur. Un calcul préliminaire a été effectué, correspondant à une situation fictive où le phénomène de transport des volatils à l'intérieur du grain ne jouerait aucun rôle. Les volatils sont ainsi supposés quitter le milieu réactif dès leur création. Ce calcul permet l'obtention d'une limite supérieure de la vitesse à laquelle se déroule ce phénomène.

IV.5.1. Dévolatilisation sans phénomène de transport des matières volatiles :

La connaissance de $\Gamma(r,t)$ permet le calcul de d^2m , quantité élémentaire de volatils créés dans un volume dV pendant dt . L'intégration sur le volume total V permet la connaissance, à chaque instant, du pourcentage de dévolatilisation, dans l'hypothèse où toute la matière créée quitte le milieu. Ces calculs sont menés dans l'hypothèse où la fragmentation n'intervient pas. Sur la figure III.11, figurent les pourcentages de dévolatilisation pour le Flambant de Provence, pour des diamètres de 1 et 3 mm. Le pourcentage maximum de dévolatilisation (58%) est atteint au bout de 5s pour une particule de diamètre 1 mm. Pour une particule de diamètre 1 mm, le taux maximum de dévolatilisation est obtenu au bout de 0,8s. Nous retrouvons ainsi l'influence du paramètre t_c . Nous pouvons remarquer que les limites atteintes sont légèrement différentes des 58% théoriques, ceci étant dû à un problème numérique lié au trop faible nombre de noeuds utilisé dans le maillage.

PHENOMENE DE DEVOLATILISATION

EXPERIENCE

FP

$1 < d < 2.5 \text{mm}$

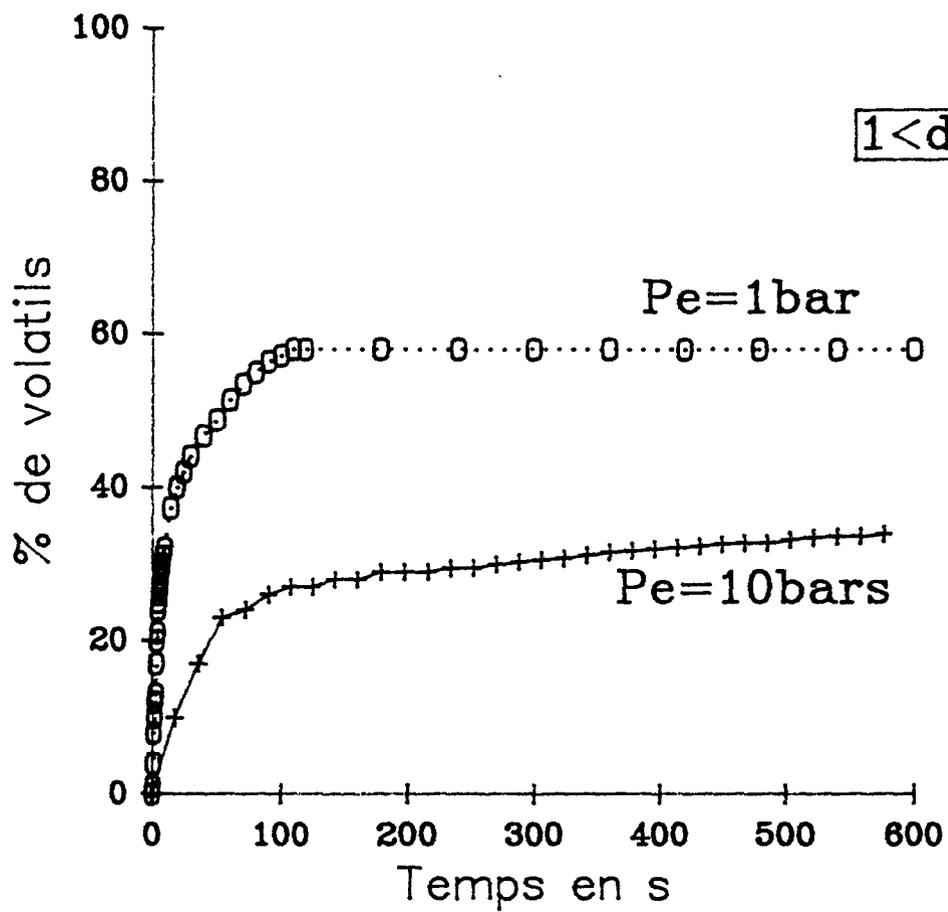
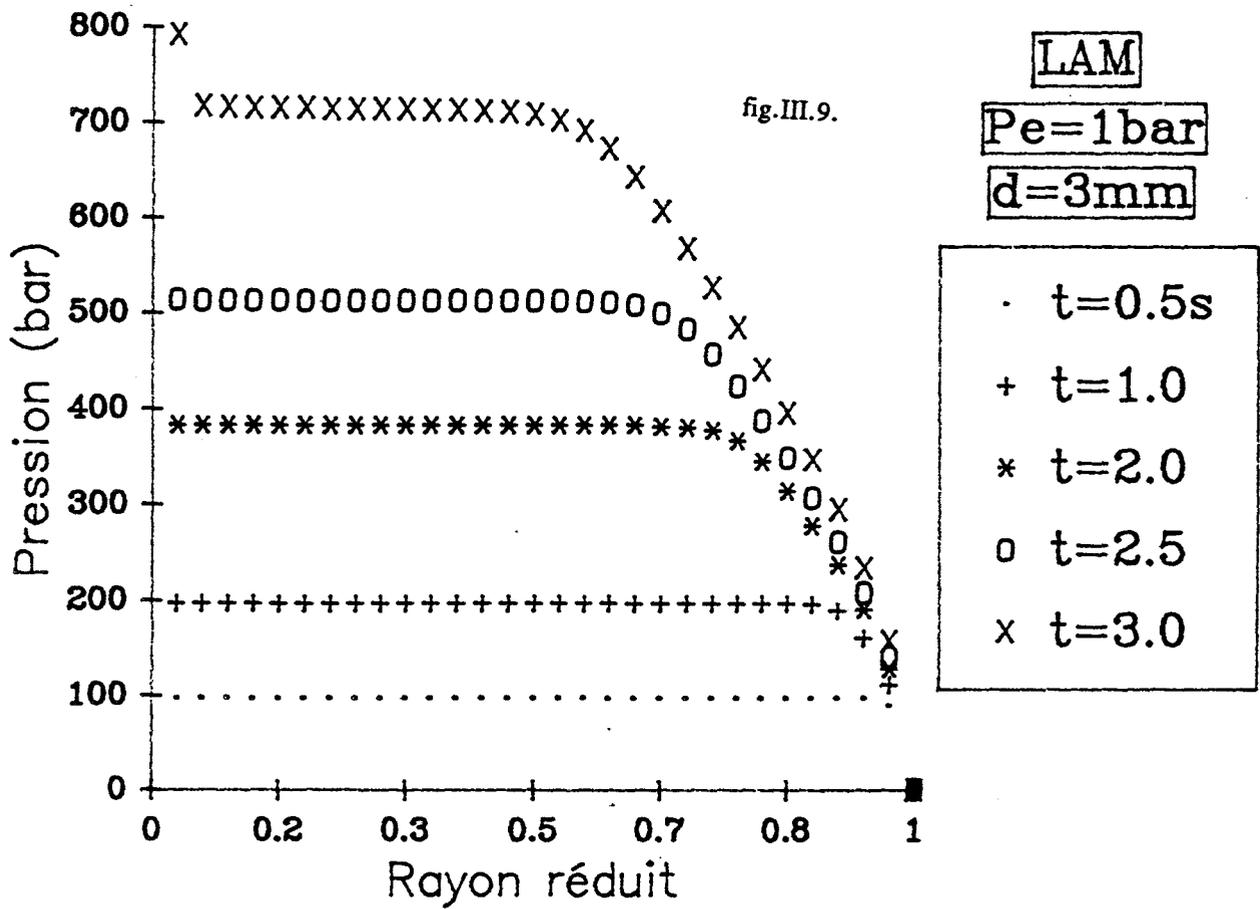
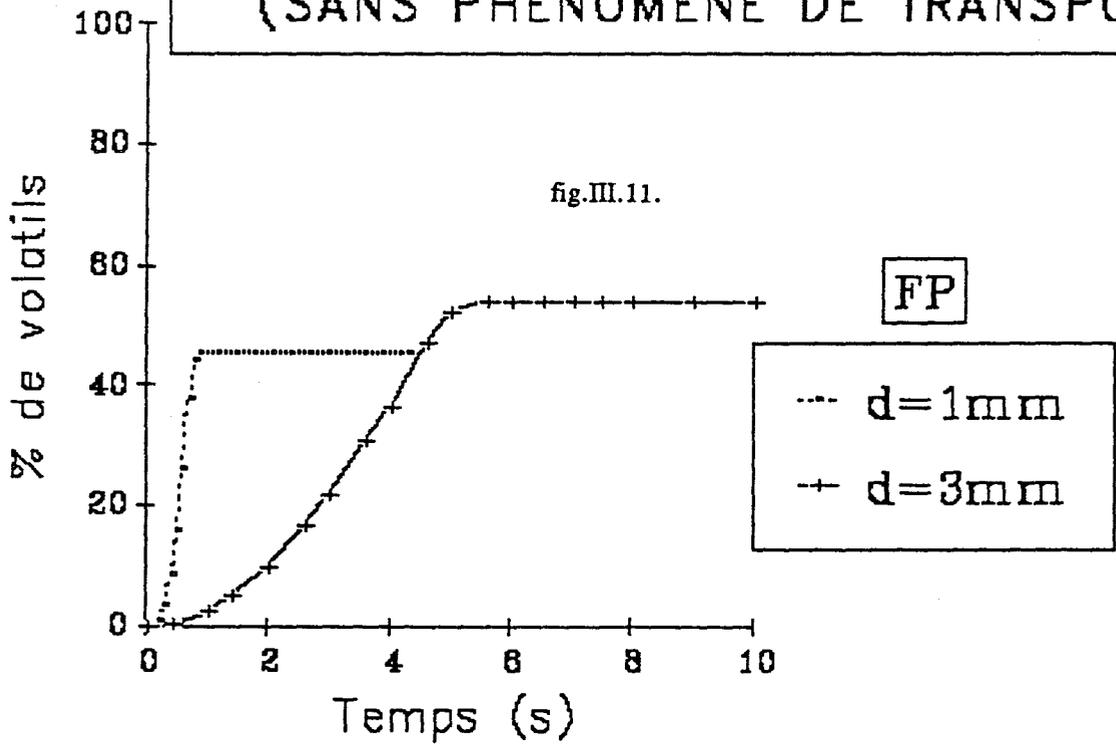


fig. III.12.

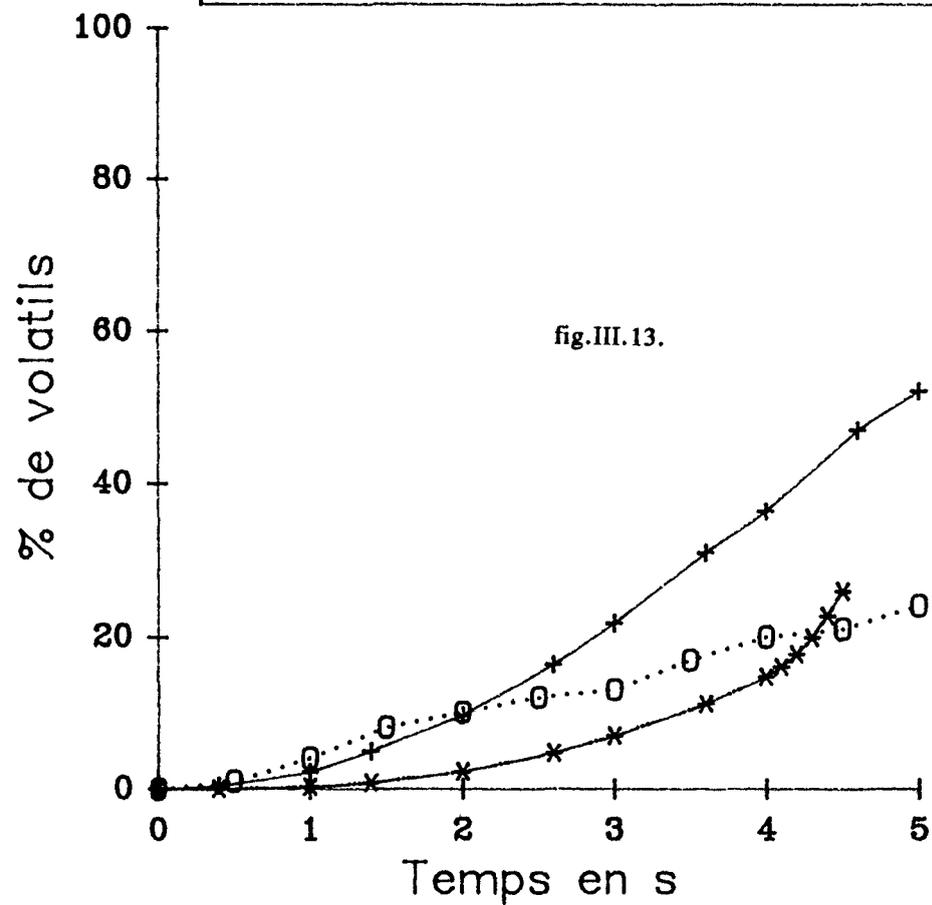
CHAMP DE PRESSIONS INTERNES



POURCENTAGE DE DEVOLATILISATION (SANS PHENOMENE DE TRANSPORT)



PHENOMENE DE DEVOLATILISATION

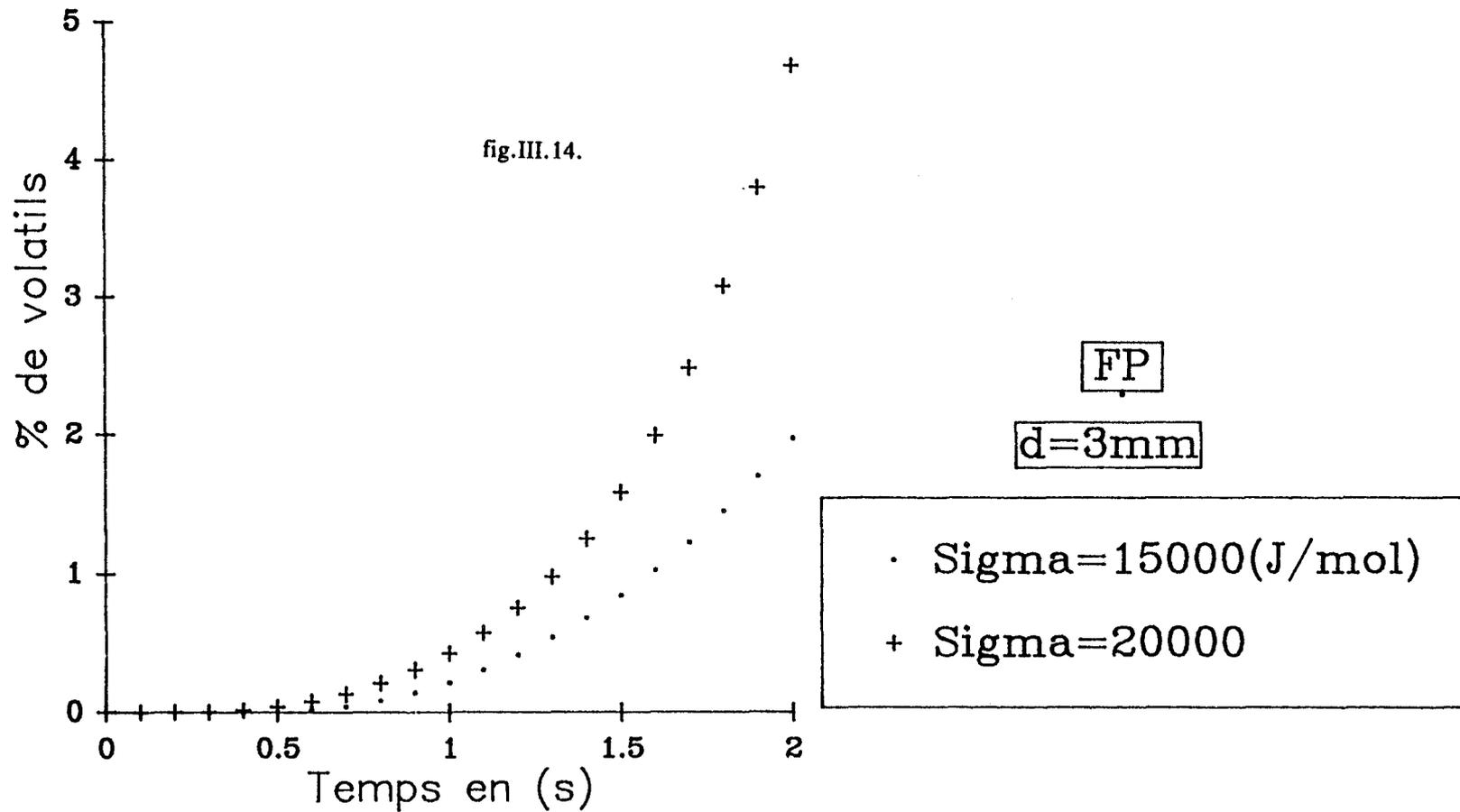


FP
Pe=1bar
d=3mm

- o Expérience
- + Sans transport
- * Avec transport

PHENOMENE DE DEVOLATILISATION AVEC TRANSPORT DE MATIERE

INFLUENCE DE L'ECART TYPE



IV.5.2. Dévolatilisation prenant en compte le phénomène de transport des volatils:

a). Résultats expérimentaux:

Sur la figure III.12, sont rappelés les résultats expérimentaux correspondant à l'évolution du pourcentage de dévolatilisation en fonction du temps pour deux pressions externes: 1 et 10 bars. Ces résultats concernent le Flambant de Provence dont le diamètre des particules est compris entre 1 et 2,5 mm.

Ces courbes montrent l'influence de la pression. Sous 1 bar, le pourcentage de dévolatilisation atteint en 100 s sa valeur limite alors que sous 10 bars, nous constatons une dévolatilisation assez rapide pendant les 100 premières secondes suivie d'une dévolatilisation se déroulant à la faible vitesse pratiquement constante.

b). Résultats obtenus à partir du modèle:

Sur la figure III.13, nous pouvons comparer les résultats expérimentaux aux résultats théoriques, avec ou sans transport, pour une particule de diamètre 3 mm. Nous constatons que, en considérant le phénomène de transport des matières volatiles, la dévolatilisation calculée est plus lente que la dévolatilisation expérimentale pendant les 4 premières secondes. Ceci est certainement lié au fait que la fragmentation, que le modèle ne prend pas en compte, rend moindre l'importance du phénomène de transport, les fragments représentant des particules plus petites. Ceci peut expliquer, la fragmentation intervenant certainement très tôt, que la courbe correspondant au phénomène de dévolatilisation sans prendre en compte le phénomène de transport soit proche, pendant les 3 premières secondes, de la courbe expérimentale.

Nous constatons aussi que, pendant les premières secondes, la courbe obtenue par le modèle avec transport représente assez bien le phénomène observé, ce qui n'est pas le cas avec le modèle ne prenant pas en compte le transport et qui conduit à une vitesse de dévolatilisation trop élevée.

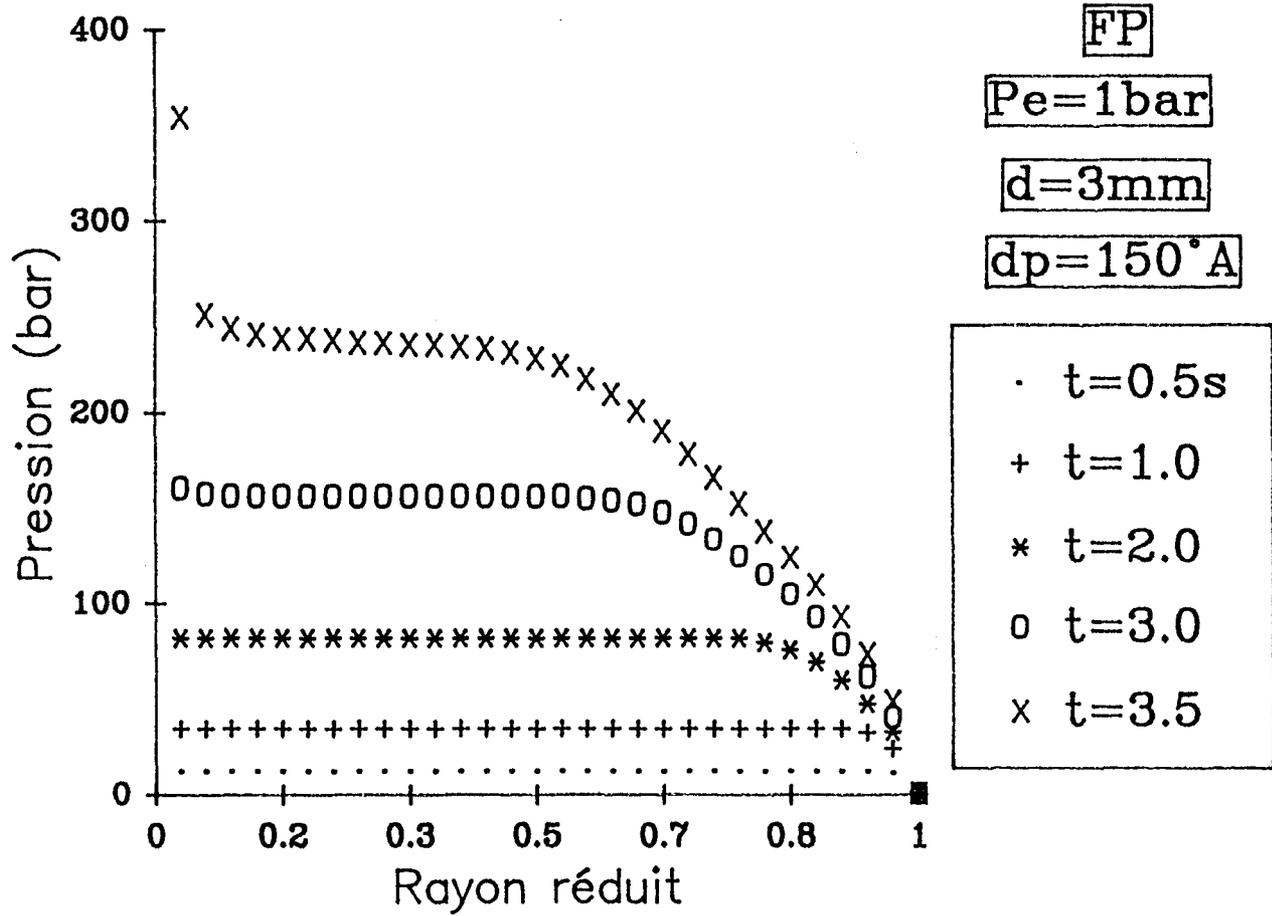
La prise en compte du phénomène de transport, même sans considérer le phénomène de fragmentation, permet une évaluation raisonnable du phénomène de dévolatilisation.

c). Influence de σ

Sur la figure III.14 est examiné l'influence de σ , calculée par le modèle sur le phénomène de dévolatilisation pendant les deux premières secondes pour le Flambant de Provence de diamètre 3 mm. Cette influence apparaît importante, une augmentation de σ de 15000 à 20000 J/Mol augmente la vitesse de dévolatilisation. La valeur de σ ne peut être ajustée à partir des résultats expérimentaux, le modèle ne pouvant rendre compte du phénomène de fragmentation.

fig.III.15.

CHAMP DE PRESSIONS INTERNES



IV.6 . Etude de l'influence du diamètre des pores.

Le diamètre d'ouverture des pores a été fixé à 50 Å dans tous les calculs précédents. Des clichés en microscope électronique ont montré l'existence de pores de diamètre d'ouverture plus important, pouvant atteindre 150Å. Nous étudions donc l'influence de ce diamètre sur le champ de pressions internes et sur le phénomène de dévolatilisation.

IV.6.1. Champ de pressions internes :

Pour une pression externe de 1 bar, des particules de Flambant de Provence de diamètre 3mm, la figure III.15 montre que l'augmentation du diamètre d'ouverture des pores en surface diminue nettement la valeur de la pression. A l'instant $t=3$ s, le passage de 50Å à 150Å pour le diamètre des pores diminue la pression de 500 à 150 bars à l'intérieur de la particule. Ce résultat apparaît logique, compte tenu du volume plus important offert au gaz.

IV.6.2. Phénomène de dévolatilisation:

L'augmentation du diamètre des pores augmente très sensiblement la vitesse de dévolatilisation (fig.III.16). Ceci apparaît cohérent avec un transport plus aisé des volatils au sein du milieu poreux.

V. ETUDE CRITIQUE DU MODELE:

Ce modèle simple constitue une approche dans la compréhension du mécanisme de transport intervenant dans le phénomène de dévolatilisation le rôle important joué par la diffusion de la chaleur qui contrôle la vitesse de création des volatils déjà signalé dans la littérature, est confirmé.

Le modèle de transport des volatils contrôlé par le gradient local de pression (écoulement de POISEUILLE) et par le gradient de fraction massique des volatils(diffusion) permet l'obtention de l'ordre de grandeur des pressions à l'intérieur de grain. Le mode de transport prédominant est l'écoulement de POISEUILLE, la diffusion ne jouant un rôle que pendant le remplissage des pores par les volatils entraînant rapidement une fraction massique des volatils voisine de 1 à l'intérieur du milieu poreux.

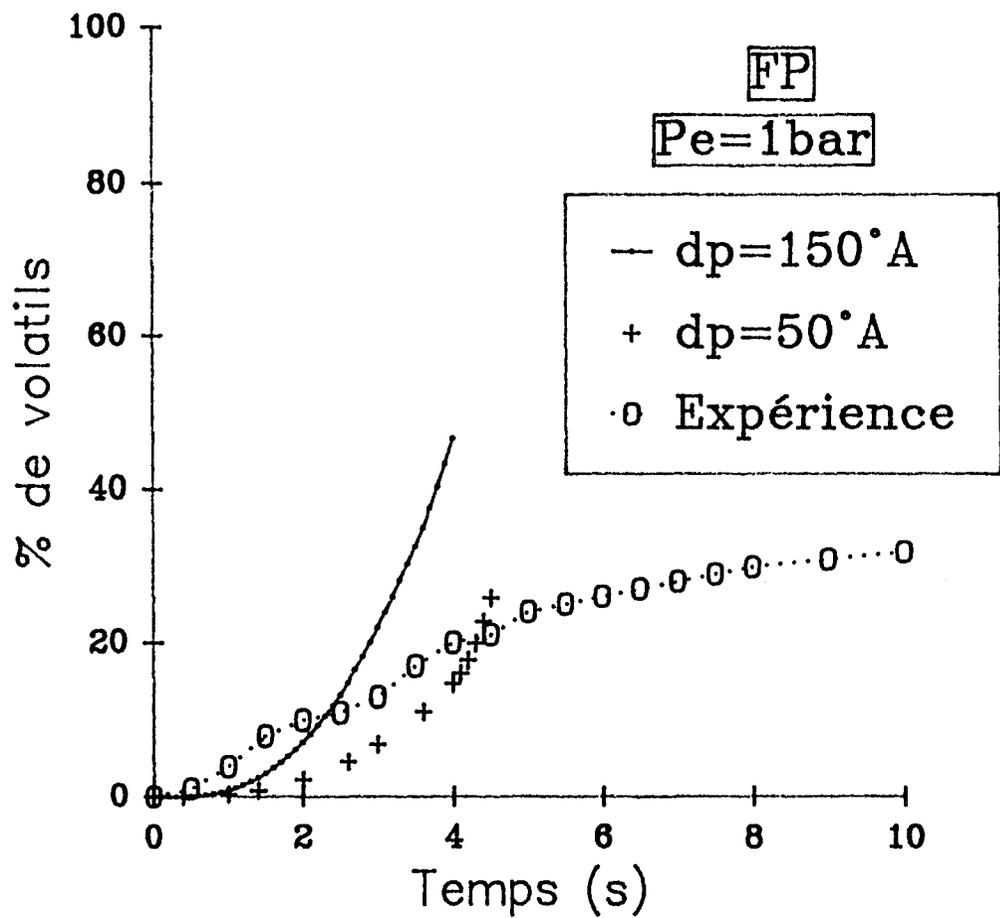
L'importance du diamètre d'ouverture des pores est mise en évidence dans le cas du modèle de pores adopté. Ce modèle de pores a permis la prise en compte de manière simple de l'écoulement des volatils.

Ce modèle pourrait être affiné en tenant compte de connexions introduisant un réseau tridimensionnel.

Une des principales lacunes du modèle développé est de ne pouvoir rendre compte du phénomène de fragmentation. Il ne peut être considéré comme applicable que pendant la phase de dévolatilisation qui précède les premières fragmentations. Il montre tout de même que la pression externe ne peut jouer un rôle important sur

fig.III.16.

POURCENTAGE DE
DEVOLATILISATION AVEC
TRANSPORT



l'écoulement des matières volatiles avec les hypothèses utilisées dans ce travail. L'expérience montre clairement une influence de la pression externe sur la vitesse de dévolatilisation, nous sommes amenés à envisager une influence différente de la pression, par exemple au niveau d'une déformation de la particule pendant son échauffement conduisant à des contraintes internes importantes précédant la fragmentation.

Ce modèle, intéressant sur le plan mécanisme du transport des volatils, doit donc être complété pour pouvoir rendre compte du phénomène de fragmentation.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III :

- (1) S.CORBEL, P.GILOT et G. PRADO
Etude du gradient thermique à l'intérieur d'un grain de charbon pulvérisé pendant son chauffage rapide.
Entropie . N°: 157/158.p73.78.(1990)
- (2) H.KOBAYASHI, J.B.HOWARD and A.F.SAROFIM
16th Symp. (international) on comb. The Combustion Institute
pp.411-425(1977).
- (3) W. FU, Y.ZHANG, H.HAN, and Y. DUAN
Combustion and flame (70) , 253-256.(1987)
- (4) ANTHONY, D.B, HOWARD J.B., HOTTEL H.C and MEISSNER H.P.
15th symposium (international) on combustion. The combustion institute.
p.1307(1976)
- (5) HOWARD J.B, and ESSENHIGH R.H,
Ind. Eng.Chem, Process.Des.Dev. 6,74 (1967)
- (6) LA NAUZE R.D. (Fuel 61 ,771 (1982))
- (7) X.PHUOC , P.MATHUR
Combustion and Flame 85, 380-388.(1991)
- (8) MALONEY D.J, MONAZAM E.R., WOODRUFF S.D and LAWSON
Comb.and flame 84:210-220 (1991)
- (9) LO EWENBARG M AND LEVENDIS Y.A
Combustion and flame 84: 47-65 (1991)
- (10) N. DEVANATHAN and S.C.SAXENA
2^{sd} annual Pittsburg coal conf. pp.605-24(1985)
- (11) PARIKH RS and M AHALINGAM R.
Ind.Eng.chem.Res.26,2378-84 (1987)
- (12) Thèse CHIRONE Tesi di Dottorato di Ricerca in Ingegneria chimica.
(Università de Napoli). (1987)
Frammentazione primaria di carbone durante la combustione in letto fluido.
- (13) SYNO and SYRED
Journal of the Institute of Energy, december 1990, 63 pp. 195-202

CONCLUSION GENERALE

Au cours de ce travail, nous avons donc tenté d'approcher au moyen d'une technique expérimentale simple, le problème de la fragmentation primaire de divers charbons. Cette approche s'est faite dans un premier temps en utilisant des charbons de granulométrie comprise entre 0,5 et 1mm. Ces charbons consistaient en deux charbons européens, (le flambant de Provence (Gardanne) et l'anhracite de La Mure) et deux charbons gondwaniens (Le Rietspruit et le Ulan).

Nous avons d'abord essayé de suivre par les techniques habituelles de l'observation minéralogique, le devenir des différents macéraux constitutifs de chaque échantillon, au fur et à mesure de la réaction de pyrolyse. Cette démarche était motivée par l'idée que les processus de fragmentation, impliquant nécessairement les propriétés mécaniques du matériau doivent être influencées par celles des macéraux eux mêmes. Dans les conditions paramétriques utilisées, les macéraux restent identifiables pendant une quinzaine de secondes, l'inertinite étant le macéral qui semble posséder la plus grande durée de vie, ce qui paraît logique. L'examen de la fissuration que nous avons pu quantifier en adaptant la méthode de comptage classique utilisée en minéralogie, s'est révélé instructif. Il a été montré qu'un système de fissures se développe particulièrement à partir de la collinite et qu'il a tendance à se propager aux autres macéraux. Le nombre de fissures compté à un instant donné s'avère en gros proportionnel à la teneur de l'échantillon en collinite. Cette corrélation s'améliore encore si on fait arbitrairement intervenir le rang du charbon en divisant la teneur en collinite par son pouvoir réflecteur lui même lié au rang.

La fragmentation a été étudiée ensuite au moyen d'une technique pondérale basée sur le tamisage des fractions récupérées. Bien que nous ayons montré ensuite que ce tamisage déformait quelque peu les distributions en augmentant légèrement le nombre des particules les plus fines, il reste possible de conclure de ces expériences que les deux charbons européens examinés ont une plus grande tendance à la fragmentation que les charbons gondwaniens. Ceci est en accord avec nos observations sur la fissuration sauf si l'on considère une inversion de tendance entre les deux échantillons gondwaniens. Ceci montre simplement que la teneur en vitrinite et son rang ne peuvent à eux seuls suffire à rendre compte du phénomène de la fragmentation. Toujours avec cette même granulométrie et ces quatre charbons, nous avons ensuite remplacé notre technique pondérale par une technique micro et macro photographique suivie de comptage. Dans ce cas l'apparition de distributions nettement polymodales nous a permis de conclure que dans chacun des cas environ 20% en nombre des particules obtenues après quelque dizaines de secondes de réaction ont un diamètre égal au rayon des particules mères. Si l'on considère un modèle de rupture simple conservant la symétrie sphérique il s'en suit qu'en moyenne les particules initiales concernées se scindent en six fragments. Entre 45 et 65% en nombre se trouvent avoir un diamètre égal au dixième du diamètre de départ. Il faut cependant remarquer que cela ne représente pas une fraction massique élevée. En ce qui concerne la rupture en fragments de diamètre égal au rayon de la particule mère, il nous semble pouvoir suggérer que cela nécessite l'intervention de forces s'appliquant près du centre de la particule. Dans l'hypothèse que ces forces sont des forces de pression, cela nécessite une pénétration significative de la vague de dévolatilisation associée au front de monté en température.

Nous sommes ensuite passés à une tranche granulométrique supérieure, de diamètre compris entre 1 et 2,5 mm. Globalement les phénomènes observés sont les mêmes, avec une tendance à la disparition du caractère polymodal des distributions obtenues. Avec cette tranche, nous avons plus particulièrement insisté sur l'effet de la présence d'oxygène éventuelle et sur celui de la pression extérieure. Pour ce dernier point, nous avons étudié la dévolatilisation du charbon, oxydante ou non, dans une thermobalance sous pression pouvant atteindre 10 bar. En ce qui concerne le rôle de l'oxygène, nous avons mis en évidence son action promotrice sur le mécanisme de la fragmentation primaire. Ceci est particulièrement net avec l'anhracite de La Mure mais semble masqué par le dégagement des matières volatiles plus abondantes du flambant de Provence. Nous avons levé ce doute en soumettant à une atmosphère oxygénée, un gardanne partiellement dévolatilisé; Dans ce cas, l'action promotrice de l'oxygène sur la fragmentation s'est fait nettement sentir.

L'influence de la pression extérieure sur la fragmentation fait apparaître des différences sur le plan quantitatif. Aucune influence n'est observée sur la fragmentation du flambant de Provence alors que celle ci est nettement augmentée dans le cas du La Mure. Des considérations générales sur la nature des deux charbons nous ont permis d'avancer l'hypothèse que le La Mure posséderait plutôt un mécanisme de rupture procédant par relaxations mécaniques et élargissement de fissures, ce qui entraîne la coopération possible des forces de pression extérieures, alors que le flambant de Provence posséderait plus volontiers un mécanisme de rupture dû au dégagement des matières volatiles au sein de la porosité. Ceci entraînerait, et le calcul de simulation le confirme, des pressions internes sans commune mesure avec la pression externe fut elle de dix bar, rendant ainsi nulle son influence.

L'un des objectifs de ce travail consistait aussi à apprécier l'évolution de la texture des échantillons au cours de leur transformation. Cette appréciation s'est faite par la mesure systématique des aires spécifiques par la méthode de BET à l'azote, et par le calcul des distributions poreuses et de la porosité totale en utilisant l'une des branches de l'isotherme d'adsorption. Quelle que soit la granulométrie ou le type de charbon étudié, on constate que les aires spécifiques se développent dès le début de la dévolatilisation pour ensuite passer par un maximum. Ce fait est d'ailleurs bien connu et a été très souvent signalé dans la littérature. Le La Mure est cependant très peu poreux et le développement de la porosité reste relativement faible tout au long de la transformation. L'oxygène a tendance à augmenter les aires spécifiques surtout vers la limite inférieure des mésopores. Nous n'étions malheureusement pas équipés pour mesurer la macroporosité. Un phénomène intéressant est apparu sous une pression extérieure de dix bar mais reste dans l'état actuel des choses difficilement explicable quoique expérimentalement bien établi par des expériences reproductibles. On assiste en effet à un effondrement des aires spécifiques des semi-cokes obtenus en travaillant sous une pression de dix bars. Nous ne pouvons justifier ceci que pour des charbons plastiques comme le Gardanne. Au cours de la phase plastique, on pourrait admettre le compactage des pores par les forces de pression extérieures. Encore faudrait il que le dégagement des matières volatiles ne soit pas trop rapide pour s'opposer à l'effet de la pression extérieure. Il faut de toute manière trouver un mécanisme plus général puisque nous l'avons aussi mis en évidence avec l'anhracite de La Mure. Un programme de

recherches complémentaires serait nécessaire pour trouver une explication rationnelle à ce phénomène.

Enfin une modélisation de l'établissement du champ de pression au sein d'un grain de charbon non plastique a été faite, inspirée du modèle de Chirone. Ce mécanisme utilise un modèle de milieu poreux idéal, constitué de pores coniques non connectés, s'ouvrant vers la surface. Ceci a l'avantage de conserver la symétrie sphérique. La cinétique de dévolatilisation utilisée était celle maintenant à peu près universellement adoptée de Anthony et Howard, qui consiste à utiliser un ensemble de réactions du premier ordre cinétique muni d'une distribution gaussienne des énergies d'activation. Le modèle prend en compte les variations de diverses propriétés physiques du milieu en fonction du temps, de la température et de la position sur le rayon de la particule. Nous avons retrouvé, comme dans d'autres modèles, l'existence d'une vague de dévolatilisation associée à la progression du réchauffement le long du rayon particulaire. Les phénomènes de transport ont été modélisés en associant diffusion et flux forcé, générés respectivement par les gradients de concentration et de pression. La résolution s'est faite sur la base d'un régime d'écoulement quasistationnaire.

Les résultats de calcul obtenus à partir de ce modèle simple montrent que le mode d'écoulement prédominant des matières volatiles est le flux forcé de POISEUILLE. L'influence de la taille initiale des pores est mise en évidence, les pressions atteintes étant d'autant plus basses que l'ouverture initiale des pores est importante. Il nous a donc été possible de calculer l'ordre de grandeur des pressions atteintes après quelques secondes de réaction. Cet ordre de grandeur est de quelques centaines de bar et il n'est pas influencé par la pression extérieure. Ceci confirme le fait que la fragmentation ne devrait pas dépendre de cette pression externe. Le fait que tel n'est pas le cas avec l'antracite de La Mure semble devoir faire opter pour un mécanisme différent de rupture.

Le modèle développé possède encore plusieurs lacunes. S'il est capable de conduire à une évaluation du champ de pression, il ne permet pas encore de calculer le taux de fragmentation. Le modèle de milieu poreux doit être amélioré, notamment par interconnection des pores et par la prise en compte de la fragmentation, qui dans un premier temps pourrait être introduite de manière probabiliste avec couplage à l'établissement du champ de pressions. D'autre part, nous n'avons pu considérer le phénomène d'oxydation associé quand on travaille en présence d'oxygène. Ceci devrait faire l'objet d'études ultérieures.



Annexe I

Planche I : Flambant de Provence

Photo a : 0%O₂ 100%N₂, temps de séjour=20s
Vue de l'ensemble de grains.

Photo b : 5%O₂ 95%N₂, temps de séjour=5s

Photo c : 0%O₂ 100%N₂, temps de séjour=5s

Photo d : 0%O₂ 100%N₂, temps de séjour=20s
Vue à l'intérieur d'une fissure.

Planche II : La Mure

Photo a : 5%O₂ 95%N₂, temps de séjour=20s

Photo b : 5%O₂ 95%N₂, temps de séjour=150s

Photo c : 0%O₂ 100%N₂, temps de séjour=150s

Photo d : 5%O₂ 95%N₂, temps de séjour=150s

Planche III : Reitspruit

Photo a : 0%O₂ 100%N₂, temps de séjour=150s

Photo b : 0%O₂ 100%N₂, temps de séjour=150s

Photo c : 5%O₂ 95%N₂, temps de séjour=150s

Photo d : 5%O₂ 95%N₂, temps de séjour=20s

Planche IV : Ulan

Photo a : 5%O₂ 95%N₂, temps de séjour=150s

Photo b : 5%O₂ 95%N₂, temps de séjour=150s

Photo c : 5%O₂ 95%N₂, temps de séjour=150s

photo d : 0%O₂ 100%N₂, temps de séjour=150s

Planche I : Flambant de Provence



Planche II : La Mure



Photo a :

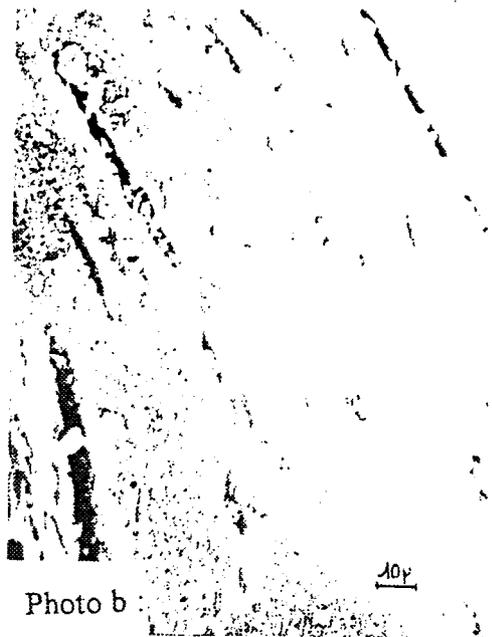


Photo b :



Photo c :



Photo d :

Planche III : Reitspruit



Photo a :



Photo b :



Photo c :



Photo d :

Planche IV : Ulan



Photo a :



Photo b :

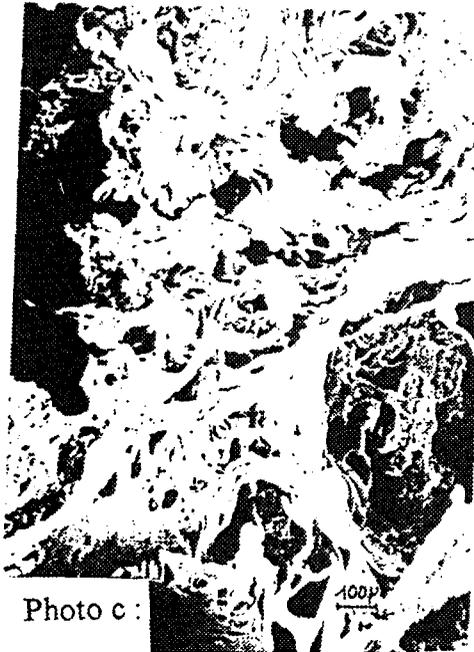


Photo c :



photo d :

Planche V

Photo a : RI, temps de séjour=5s

Cette photographie montre l'inertie à la cokéfaction de la semi-fusinite. Elle présente un pouvoir réflecteur élevé.

Photo b : RI, temps de séjour=10s

Semi-coke, produit de fusion de la collinite. Ici la cénosphère est pourvue d'une grande cavité centrale, entourée d'une paroi renfermant des pores de dimensions variables. Ces formes de fusion correspondent à des particules purement formées de collinite.

Photo c : UI, temps de séjour=5s

On observe quelques particules de semi-coke, produites après 5s de réaction. Ces formes obtenues à partir d'une dévolatilisation poussée de la vitrinite, présentent souvent une cavité centrale avec paroi plus ou moins épaisse.

Photo d : FF, temps de séjour=10s

Fusion de sporinite (mégaspore). La trace de fusion est marquée par une augmentation du pouvoir réflecteur.

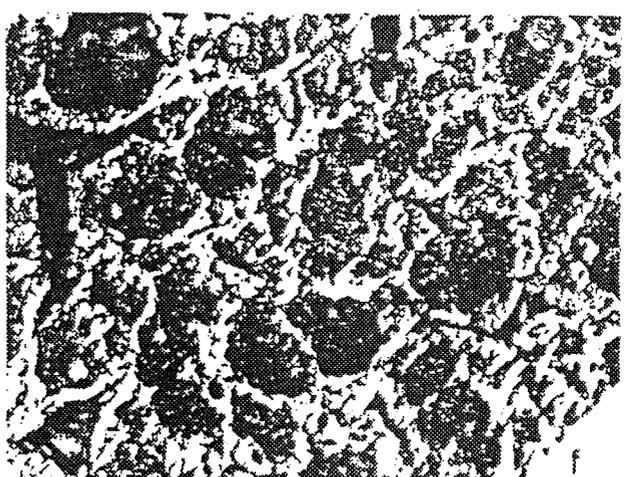
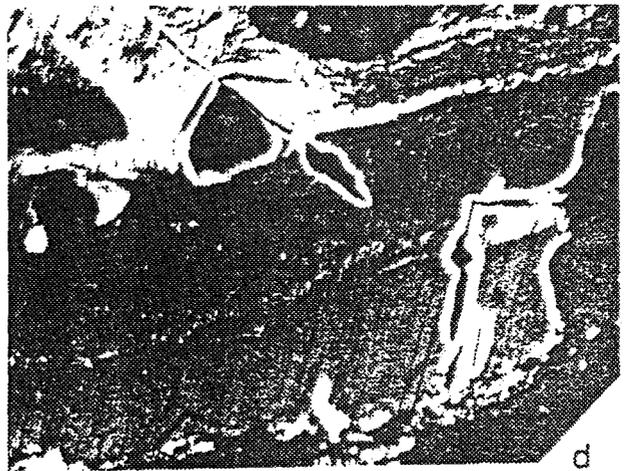
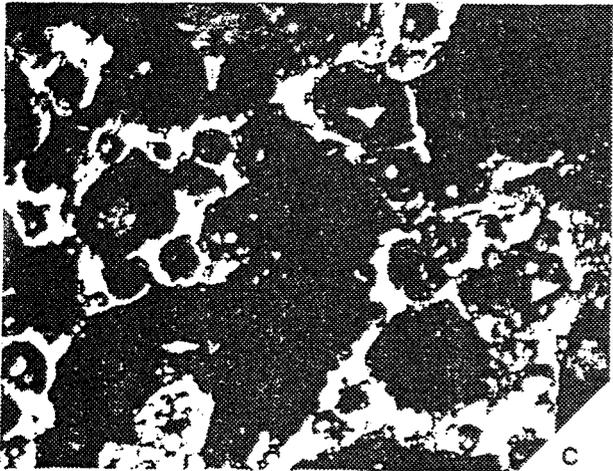
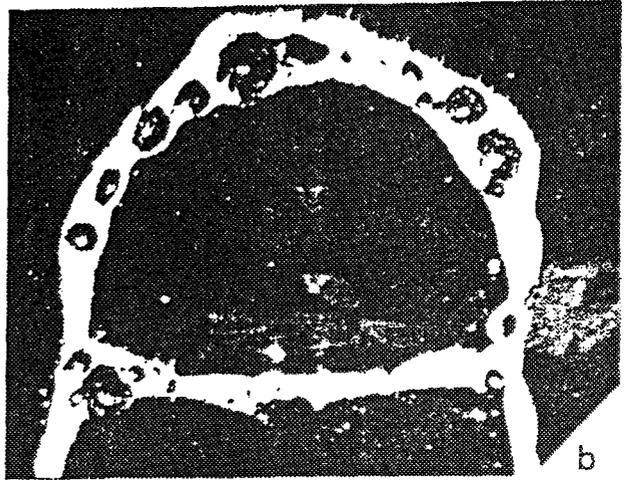
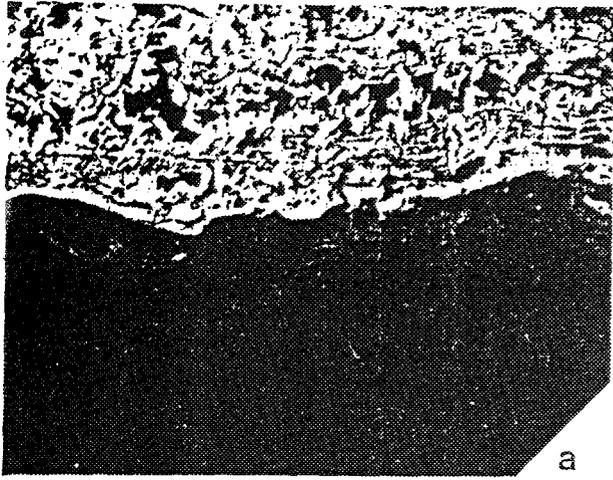
Photo e : FF, temps de séjour=10s

Développement des pores de différentes tailles au sein de la collinite. Ceci est dû à un départ des matières volatiles lors de la combustion.

Photo f : FF, temps de séjour=10s

On observe sur cette photographie, uniquement le semi-coke. Certains pores peuvent correspondre à l'emplacement des macéraux du groupe de l'exinite disparus lors de la combustion.

Planche V



50μ

Planche VI

Photo a : FP, temps de séjour=10s

L'apparition des fissures au sein de la collinite, est marquée par une augmentation du pouvoir réflecteur au niveau des ouvertures. Ces fissures montrent le début de la cokéfaction.

Photo b : FF, temps de séjour= 10s

La collinite montre l'apparition des fissures avec une augmentation du pouvoir réflecteur, qui marque également le contour de grains de charbon. Ici une fissure d'une plus grande amplitude, entraîne la fragmentation de cette particule.

Photo c : FF, temps de séjour=5s

Cette photographie montre la coalescence des fissures qui parcourent essentiellement la collinite. Ceci montre le rôle influant de la collinite dans le mécanisme de fragmentation.

Photo d : FP, temps de séjour=5s

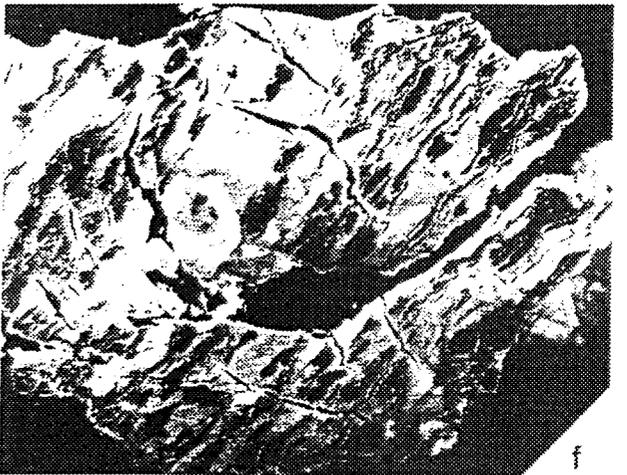
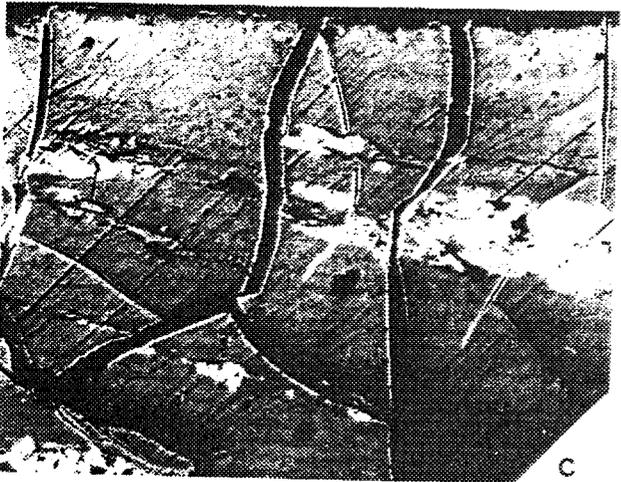
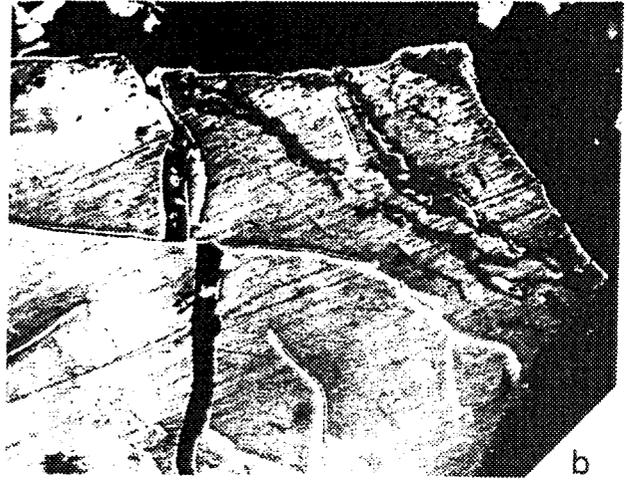
On constate au sein de la collinite, le développement des fentes dû au dégagement des matières volatiles. Perpendiculairement à ces fentes apparaissent des fissures dont l'origine est attribuée à une relaxation mécanique. Quelques grains de pyrite, sont présents dans la collinite.

Photo e : FF, temps de séjour=5s

On observe ici, un stade avancé de la cokéfaction. Le semi-coke entoure la sporinite (Mégaspore), qui présente encore un contour assez net.

Photo f : FF, temps de séjour=10s

Un grand nombre de fissures parcourent les macéraux, notamment la collinite.



50μ

fig.II.68.

VOLUME CUMULE DES PORES
F. DE PROVENCE

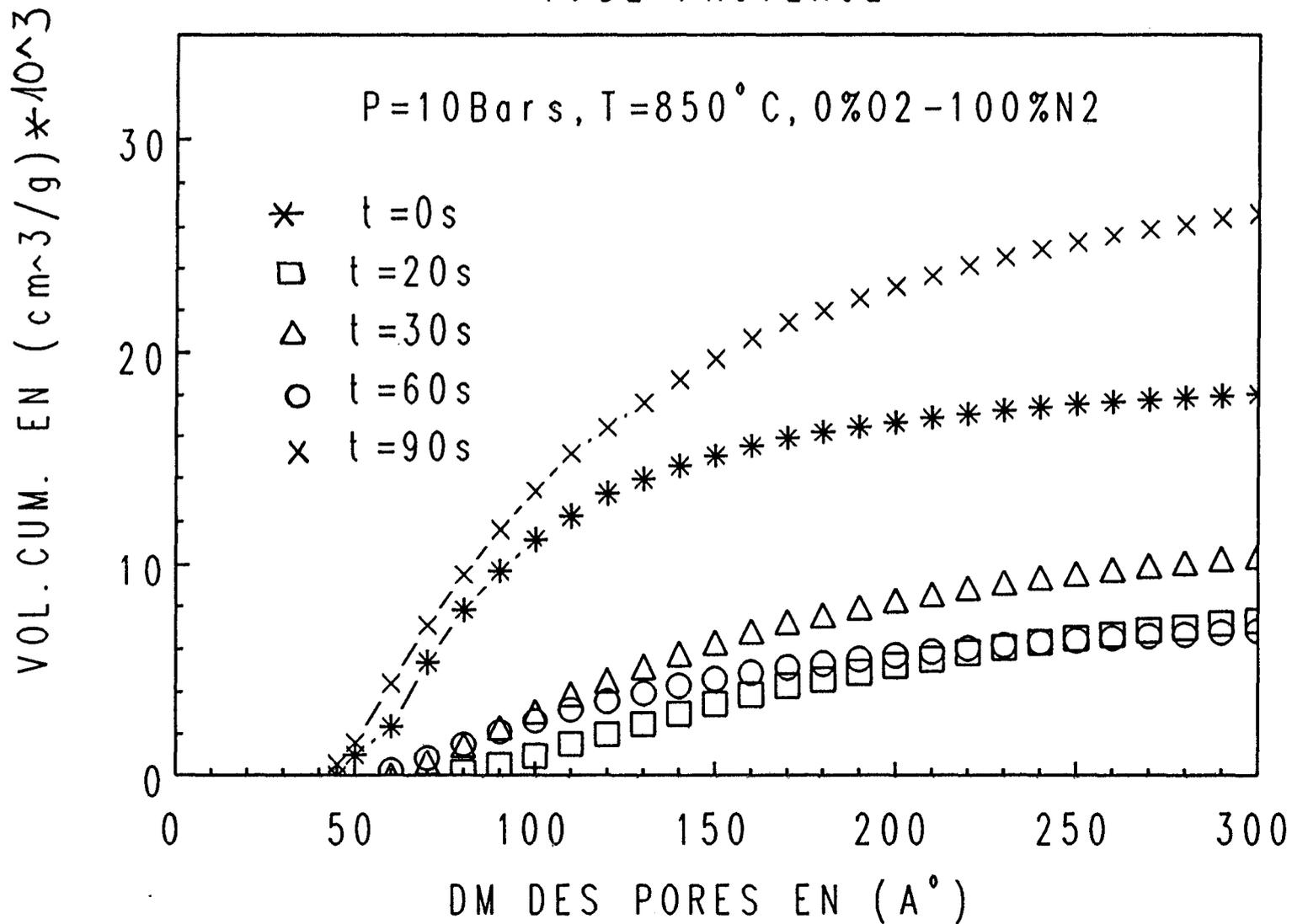


fig.II.69.

VOLUME CUMULE DES PORES F. DE PROVENCE

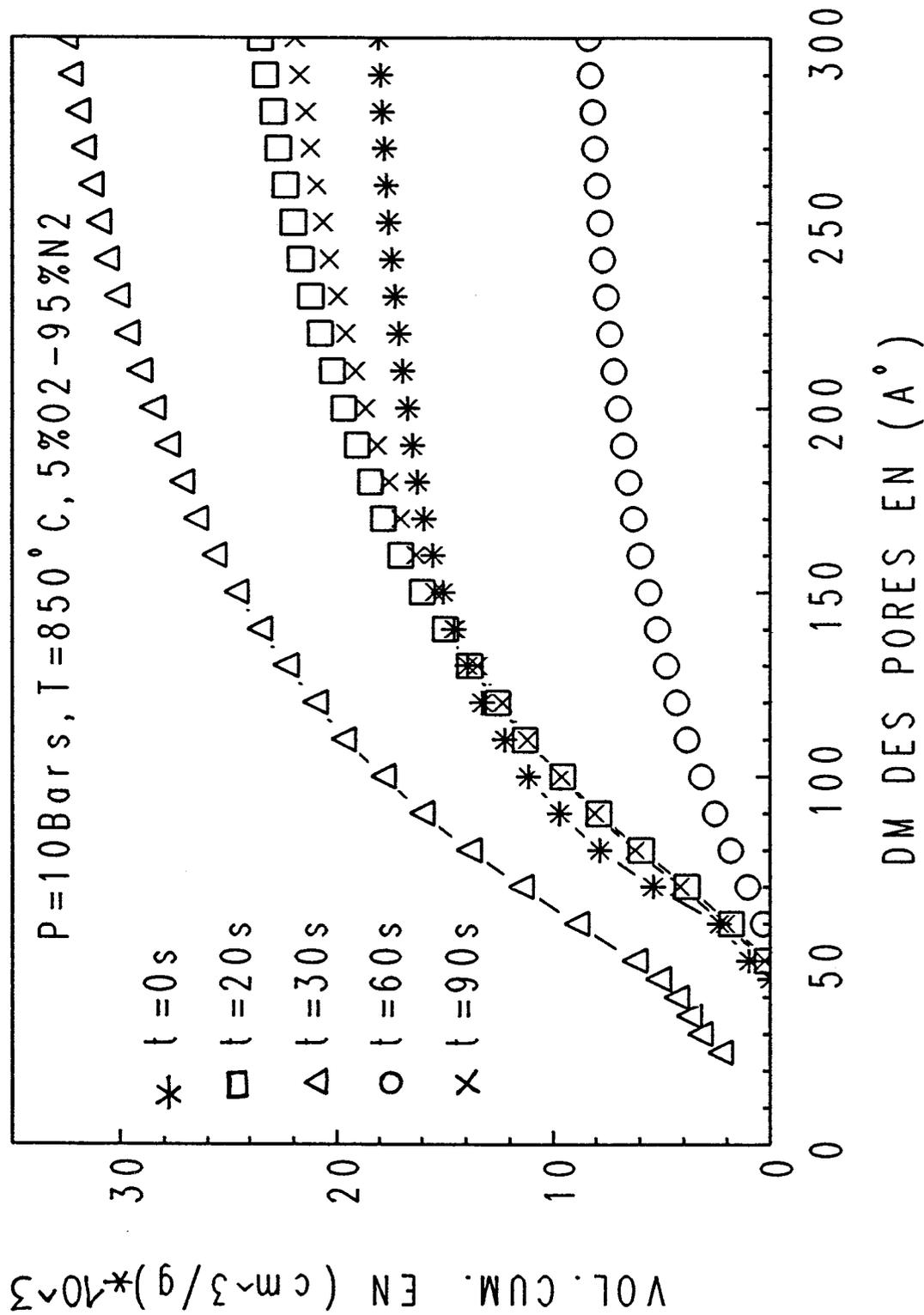


fig.II.71.

DI ST R I B U T I O N D E S P O R E S
L A M U R E , P = 1 0 B a r s , T = 8 5 0 ° C

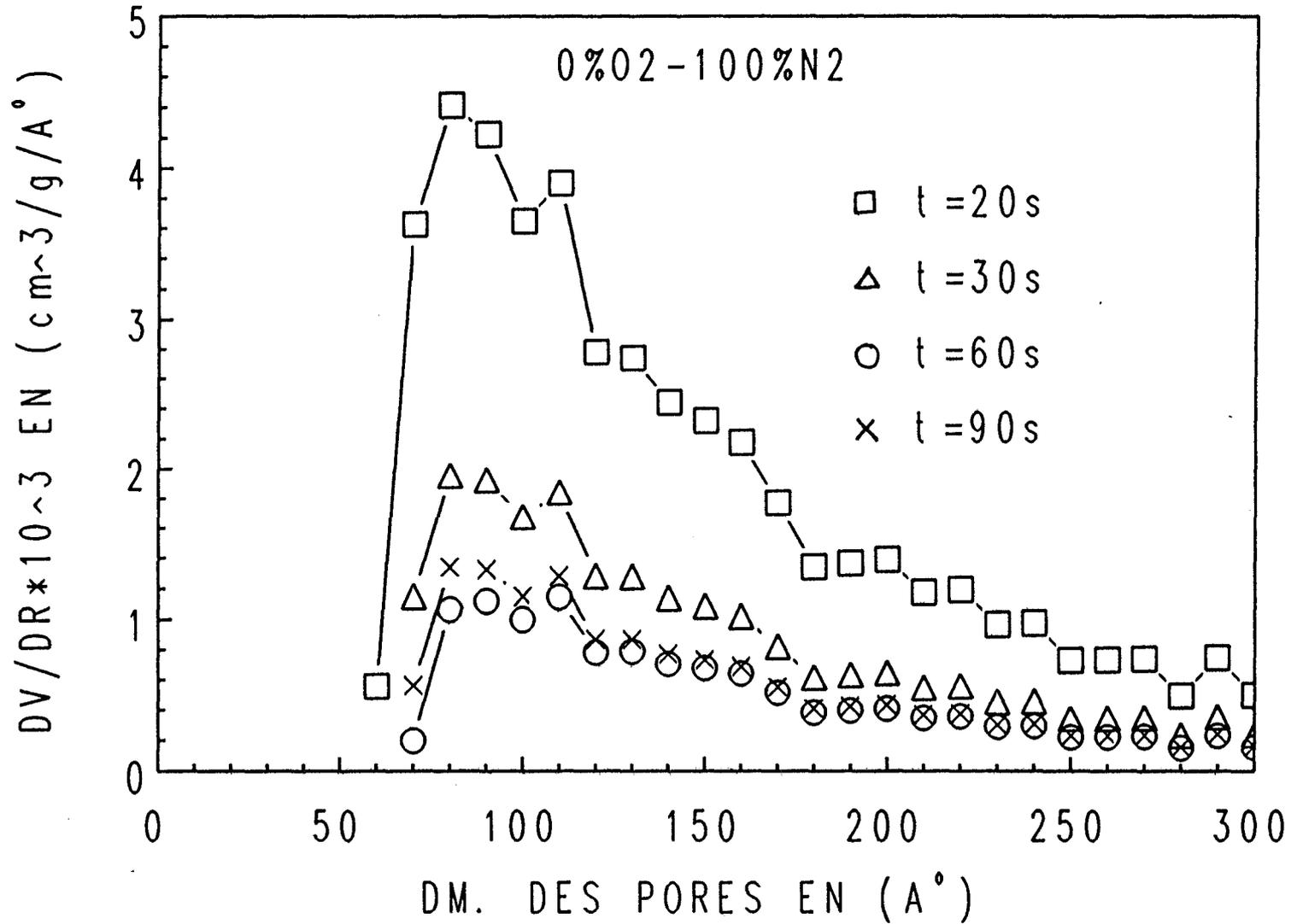


fig.II.72.

DISTRIBUTION DES PORES
LA MURE, P=10Bars, T=850°C

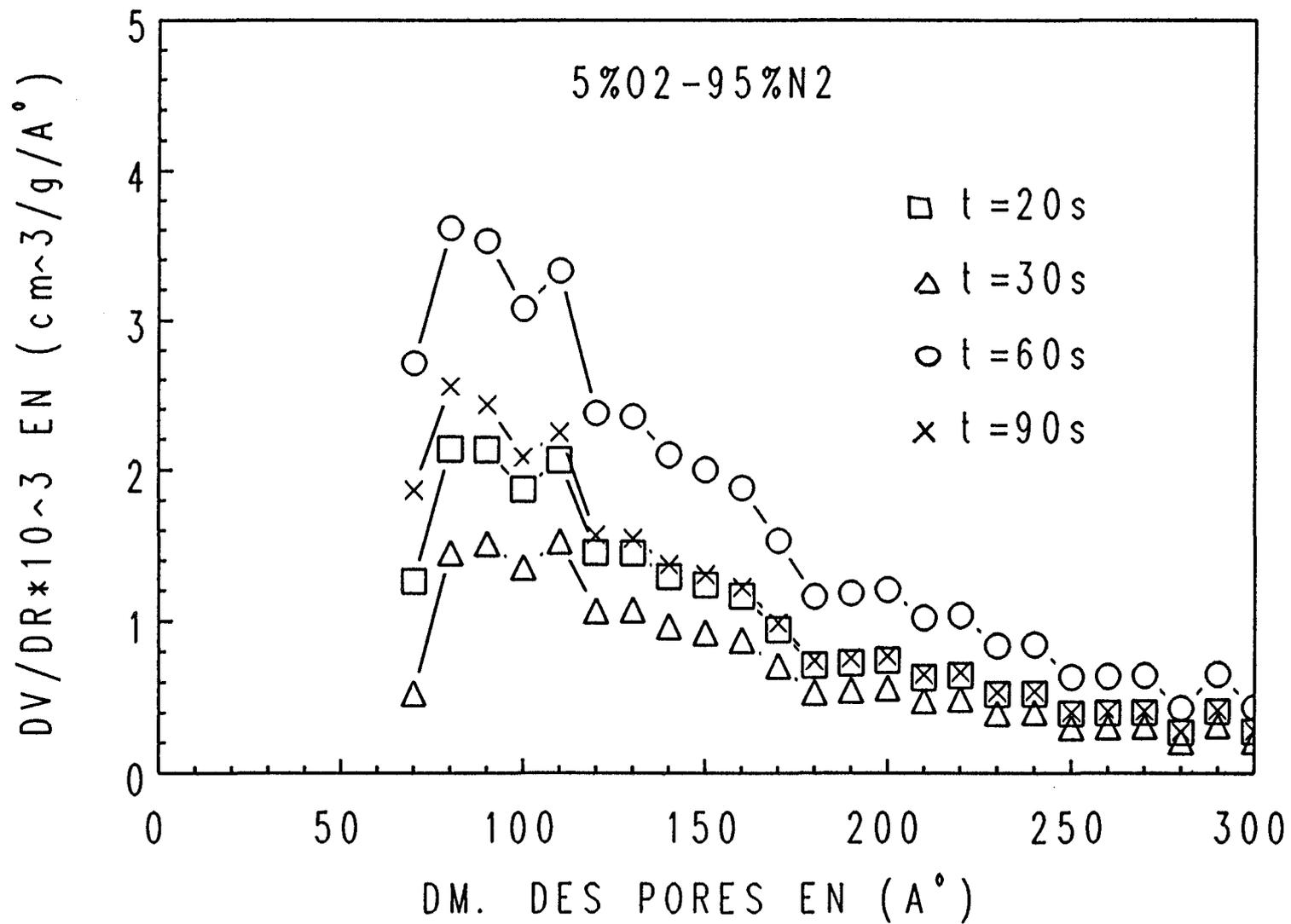


fig.II.73.

VOLUME CUMULE DES PORES
LA MURE, P=10Bars, T=850°C

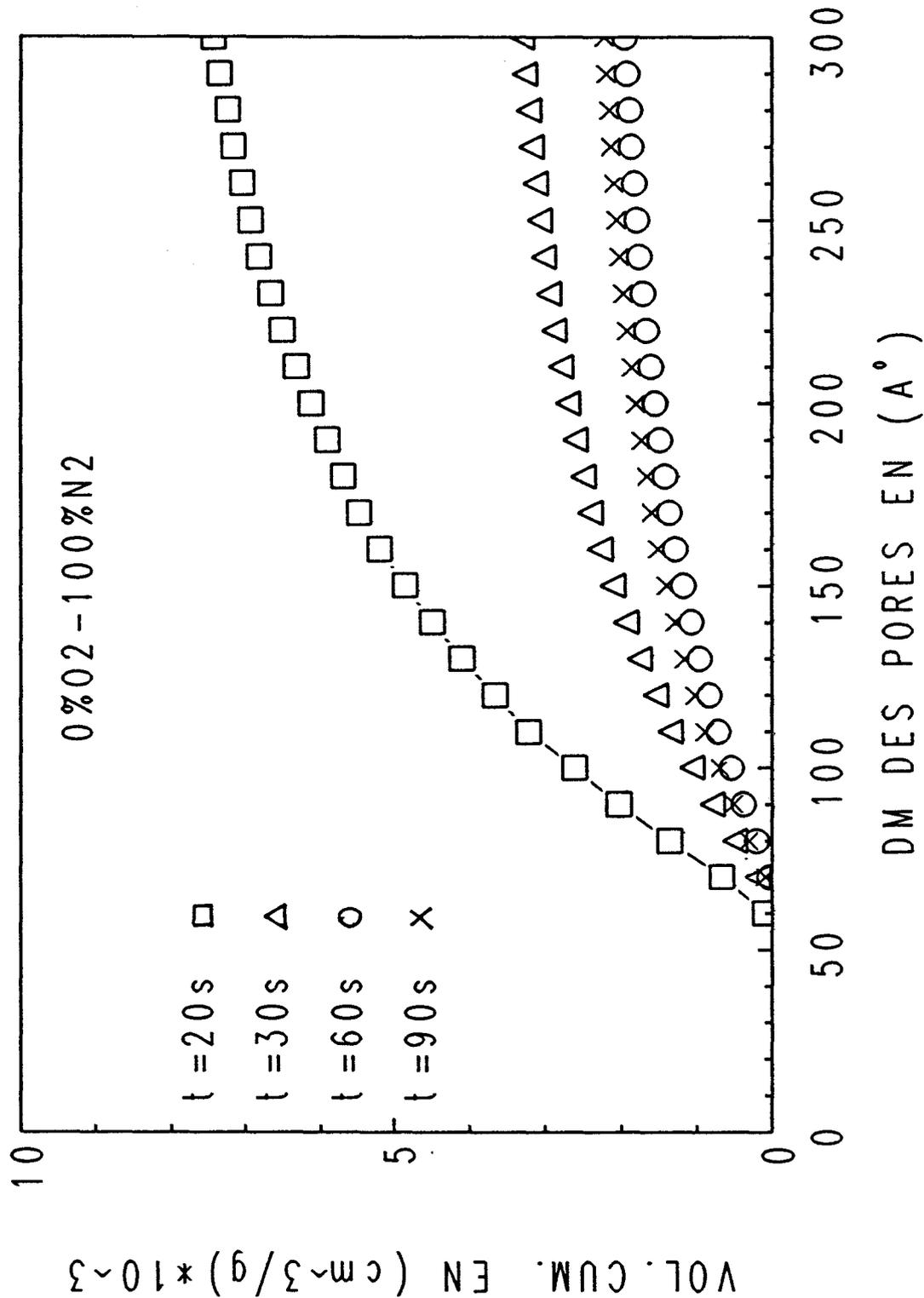
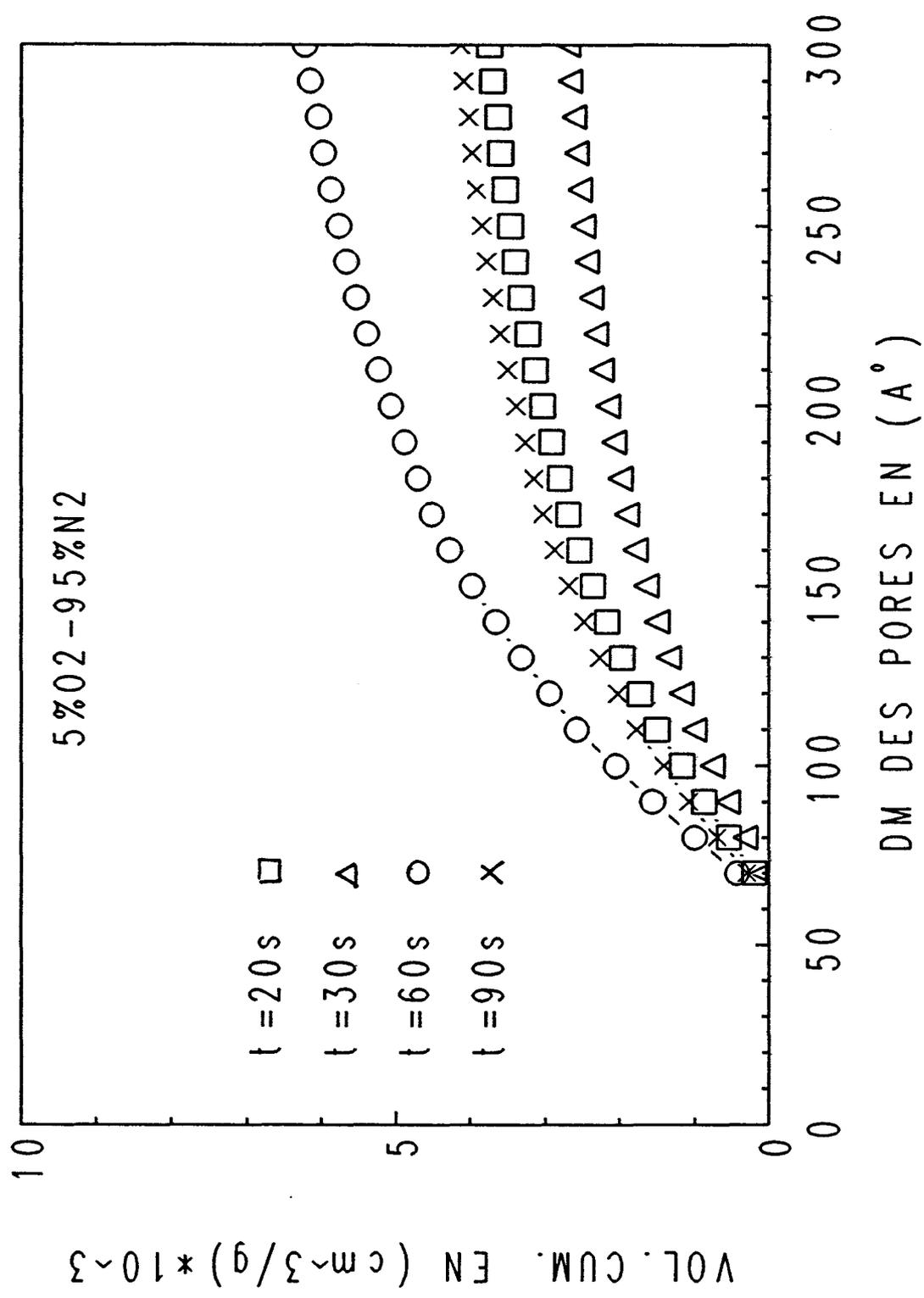


fig.II.74.

VOLUME CUMULE DES PORES
LA MURE, P=10Bars, T=850° C



Annexe II

Calcul du coefficient de transfert de chaleur par convection (h_c)

$$h_c = \frac{Nu \cdot \lambda_{air}}{d}$$

$$\lambda_{air} = -0,00153 + 0,00011 \cdot T - 6,94 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 + 3,8 \cdot 10^{-9} \cdot T^3 - 9,7 \cdot 10^{-15} \cdot T^4$$

Nu=2	Nombre de NUSSELT
λ_{air}	Conductivité thermique de l'air
d	Diamètre de la particule (m)
T	Température de la particule (K)



Annexe III

Détermination du régime de diffusion des matières volatiles dans les pores

-Calcul du libre parcours moyen des molécules de matières volatiles:

$$l = \frac{k}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sigma} \frac{T}{P}$$

$$\text{avec } \sigma = \frac{\pi \cdot (d_1 + d_2)^2}{4}$$

- l Libre parcours moyen (m)
- k Constante de Boltzmann = $1,38 \cdot 10^{-23}$
- d1 Diamètre moléculaire des volatils (m)
- d2 Diamètre moléculaire de l'azote (m)
- T Température (K)
- P Pression (Pa)

Les volatils sont représentés en moyenne par une molécule de masse molaire de 34g. L'ordre de grandeur du diamètre d'une telle molécule peut être estimé à environ 2 \AA (par exemple : molécule d'éthane).

Pour une pression d'une atmosphère, à la température de $850 \text{ }^\circ\text{C}$, nous obtenons:

$$l = 15500 \text{ \AA}$$

-Comparaison entre le libre parcours moyen et le diamètre moyen des pores:

Le diamètre moyen des pores (d_p) a été déterminé expérimentalement. Une valeur de 50 \AA est adoptée pour chaque charbon.

Nous constatons donc que $l \gg d_p$

Nous pouvons donc déduire que les matières volatiles subissent une diffusion moléculaire (ou diffusion de KNUDSEN) à l'intérieur de la particule poreuse.

Annexe IV

Méthode numérique de résolution

La méthode des différences finies est utilisée. Les équations aux dérivées partielles (eq.2,3,4) sont discrétisées en utilisant les relations suivantes dans le cas général d'une fonction $f(r,t)$:

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial r^2}\right)_j = \frac{f_{j+1} + f_{j-1} - 2 \cdot f_j}{dr^2}$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial r}\right)_j = \frac{f_j - f_{j-1}}{dr} \quad (\text{Dérivée arrière})$$

Ces dérivées sont exprimées à l'instant $t+dt$.

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_j = \frac{f_j^{t+dt} - f_j^t}{dt}$$

Annexe V


```

DEFDBL A-Z
CLS
PRINT"***** "
PRINT"***** ECHAUFFEMENT D'UNE PARTICULE DE CHARBON DANS"

PRINT "*****      UN FOUR VERTICAL A 850 °C      *****"
PRINT "              ET              "
PRINT "*****      CALCUL DE SA VITESSE DE CREATION DE VOLATILS"
PRINT "              ET              "
PRINT "*****      CHAMP DES PRESSIONS INTERNES"

PRINT "*****      TANSPORT DE MATIERE (Ecoulement+diffusion)"

PRINT "*****      1991/1992      *****"

PRINT "*****M.FKYERAT & L.DELFOSSE & P.GILOT *****"
PRINT "*****"
PRINT : PRINT

PRINT : PRINT : PRINT : PRINT : PRINT
PRINT "  APPUYER SUR UNE TOUCHE POUR CONTINUER  "
DO
LOOP WHILE INKEY$ = ""
CLS

'  L'ETUDE DU PROCESSUS DE TRANSFERT DE CHALEUR DANS UN GRAIN DE
CHARBON,CHAUFFE DANS UN FOUR A AXE VERTICAL .

** Identification des variables

'np(j)=Nouvelle pression dans le noeud j à temps t+dt (en pa)
'p(j)=pression dans le noeud j à temps t
'poro(j)=porosité, dans le noeud j à temps t
'poros(j)=porosité, en surface dans le noeud j à temps t
*****
'
'          ENTREE DES CONSTANTES
*****
em = .85:      REM      EMISSIVITE DE LA PARTICULE
f = 1:        REM      FACTEUR CORRECTIF DE RAYONNEMENT
sig = 5.67E-08: REM      CONSTANTE DE STEFAN
rozero = 1457: REM      MASSE VOLUMIQUE DU CHARBON (en kg/m3)
tg = 1123:    REM      TEMPERATURE DE REACTIF GAZEUX:tg ( en K )
tw = 1123:    REM      TEMPERATURE DE LA PAROI DU FOUR (en K)
mm = 0.034:   REM      Masse moyenne des volatils+azote (en kg)
tortuo = 3:   REM      Tortuosité
porozero = .13: REM      Porosité initiale du charbon
dp = 5E-09:   REM      Diamètre moyen des pores en m
ap0s = dp / 2: REM      Rayon moyen des pores en m
rozeron2 = 1.1653: REM      Masse volumique d'azote ... T=293 k
gn2 = .000007: REM      Flux d'azote en (m2/s)
eta = .0000166: REM      Viscosité en (Nm2s-1)

```

```

-----
'
      A0 ET A1 pour calculer Cp
-----
A0 = 943.29814975#
A1 = .010113730558#
*****
'
      ENTREE DES CONSTANTES POUR LE CALCUL DE GAMMA(r,t)
*****
v = .58:          REM 58% de m.v. dans nos conditions experimentales(FP)
e0 = 229000:     REM(en j/mol)
k0 = 1.67E+13:  REM(en s-1)
sigma = 15000:  REM(en j/mol)
pi = 3.1415927#
rg = 8.31439:   REM (en j/mol/K)
a2 = e0 - 2 * sigma
b2 = e0 + 2 * sigma

DEF fnf (e) = -k0 * EXP(-e / (rg * tp)) * EXP(-k0 * somme - ((e - e0) ^ 2) / (2 * sigma * sigma))

*****
'
      ENTREE DES DONNEES
*****
INPUT "Diamètre de la particule en mm="; d
d = d / 1000: REM d en m
INPUT "n1=(Numéro du noeud de surface)"; n1
INPUT "pas de temps en ms"; dt
INPUT "temps limite en ms="; tlim
INPUT "nombre de pas d'affichage="; nbpas
INPUT "Nombre(n2 pair)de segments découpés sur E(énergie d'activation)"; n2
INPUT "nom du fichier sur les pressions"; fp$
INPUT " nom du fichier sur les températures"; tp$
INPUT "nom du fichier sur les gamma"; g$
INPUT "nom du fichier sur les porosités"; por$
INPUT "nom du fichier sur les pourcentages de dévolatilisation"; pcent$
INPUT "pression dans le réacteur en bar="; p0: p0 = p0 * 100000

LPRINT "d(en mm)="; d * 1000
LPRINT "n1(numéro du noeud de surface)="; n1
LPRINT "pas de temps dt (en ms)="; dt
LPRINT "n2(nb de segments dans Ea)="; n2
LPRINT : LPRINT

dr1 = d / (2 * (n1 - 1))

n = d ^ 2 * porozero / ap0s ^ 2: REM n=nb de pores (forme de cone)

DIM nt(n1), tp(n1 + 1), gamma(n1), dm(n1), d2m(n1)
DIM ro(n1), dv(n1), dminitial(n1), dk(n1), poros(n1)
DIM somme(n1, n2), diff(n1), M(n1), ap(n1)
DIM poro(n1), a(n1, n1), b(n1), x(n1), p(n1), np(n1), pourcent(n1)

```

INITIALISATION

temps = 0

q = 0: somme = 0: ro = rozero

FOR j = 1 TO n1
 tp(j) = 293: nt(j) = 293
 ro(j) = ro
 poro(j) = porozero
 np(j) = p0: p(j) = p0

 FOR u = 1 TO n2
 somme(j, u) = 0
 NEXT u

NEXT j

minitale = ro * (pi / 6) * d ^ 3
mtotaledevol = 0
dv(1) = pi / 6 * dr1 ^ 3
dm(1) = ro * dv(1)
dminimal(1) = ro * dv(1)

FOR j = 2 TO n1 - 1
 dv(j) = 4 / 3 * pi * dr1 ^ 3 * ((j - .5) ^ 3 - (j - 1.5) ^ 3)
 dm(j) = ro * dv(j)
 dminimal(j) = ro * dv(j)

NEXT j

dv(n1) = 4 / 3 * pi * ((d / 2) ^ 3 - dr1 ^ 3 * (n1 - 1.5) ^ 3)
dm(n1) = ro * dv(n1)
dminimal(n1) = ro * dv(n1)

FOR j = 1 TO n1
 ap(j) = ap0s * j * dr1 / (d / 2)
 poros(j) = poro(j)
NEXT j

OPEN "o", #1, fp\$
OPEN "o", #2, tp\$
OPEN "o", #3, g\$
OPEN "o", #4, por\$
OPEN "o", #5, pcent\$

GOSUB 400

```

*****
'      ***** PROGRAMME PRINCIPAL DE CALCUL
*****

'      CALCUL PAR LA METHODE EXPLICITE
*****

10 FOR temps = temps + dt TO tlim STEP dt
  PRINT "temps="; temps

  '      ***** CALCUL AU CENTRE (j=1) *****
  t = tp(1): j = 1
  GOSUB 100
  nt(1) = 6 * tp(2) / M(1) + tp(1) * (1 - 6 / M(1))

  '      ***** CALCUL A L'INTERIEUR (1<j<n1) *****
  FOR j = 2 TO n1 - 1
    t = tp(j)
    GOSUB 100
    tempor1 = tp(j + 1) * (1 + 1 / (j - 1)) / M(j)
    tempor2 = tp(j - 1) * (1 - 1 / (j - 1)) / M(j)
    tempor3 = tp(j) * (1 - 2 / M(j))
    nt(j) = tempor1 + tempor2 + tempor3
  NEXT j

  '      ***** CALCUL A LA SURFACE (j=n1) *****
  t = tp(n1): tair = (tp(n1) + tg) / 2: j = n1
  GOSUB 100
  tempor1 = 2 * tp(n1 - 1) / M(n1)
  tempor2 = ((1 + 1 / (n1 - 1)) * 2 * dr1 / (la * M(n1)))
  tempor3 = (sig * em * (tw ^ 4 - tp(n1) ^ 4) * f + hc * (tg - tp(n1)))
  tempor4 = (1 - 2 / M(n1)) * tp(n1)
  nt(n1) = tempor1 + tempor2 * tempor3 + tempor4

  ' Calcul de la température du noeud fictif

  tf = tp(n1 - 1) + 2 * dr1 / la * (em * sig * (tw ^ 4 - tp(n1) ^ 4) + hc * (tg - tp(n1)))

  ' Calcul de la vitesse de la création de volatils et leur quantité
  *****
  h = (b2 - a2) / n2: REM pas d'énergie d'activation
  FOR j = 1 TO n1
    tp = (nt(j) + tp(j)) / 2

  'CALCUL DE GAMMA(j) par la méthode de SIMPSON (Intégration numérique)

```

REM Calcul de s1 et s2

```
s1 = 0: s2 = 0
FOR u = 1 TO n2 - 1
  u = u + 1

  e = a2 + u * h
  GOSUB 200
  s1 = s1 + fnf(e)

  e = a2 + (u - 1) * h
  GOSUB 200
  s2 = s2 + fnf(e)
NEXT u
```

REM Calcul de i1

```
i1 = (fnf(a2) + fnf(b2) + 2 * s1 + 4 * s2) * h / 3
```

REM Calcul de gamma

```
gamma = -v * i1 / (sigma * (2 * pi) ^ .5)
gamma(j) = gamma
```

REM Calcul de la masse de volatils produite pendant dt

```
d2m(j) = gamma(j) * (dt / 1000) * dminitial(j)
```

NEXT j

iteration = 0

REM **** Entrée des coefficients a(i,j) et b(i) de la matrice ****

```
w = eta * dr1 ^ 2
```

DO

```
FOR i = 1 TO n1
  FOR j = 1 TO n1
    a(i, j) = 0
  NEXT j
NEXT i
```

```
tempor1 = 1 / 4 * ap(1) ^ 2 * poros(1) * np(1) * (np(2) - np(1)) / w
tempor2 = rg * nt(1) * gamma(1) * ro(1) / mm
```

```
b(1) = -tempor1 - tempor2
```

```
tempor1 = 1 / 4 * ap(1) ^ 2 * poros(1) / w
tempor2 = (np(2) - 2 * np(1))
```

```
a(1, 1) = tempor1 * tempor2
```

```
a(1, 2) = 1 / 4 * ap(1) ^ 2 * poros(1) * np(1) / w
```

FOR j = 2 TO n1 - 2

```

tempor1 = 1 / 32 * ap(j) ^ 2 / w
tempor2 = poros(j) * (np(j + 1) - np(j - 1) - np(j) / nt(j) * (nt(j + 1) - nt(j - 1)))
tempor3 = np(j) * (4 * poros(j) / (j - 1))
tempor4 = tempor1 * (tempor2 + tempor3) * (np(j + 1) - np(j - 1))
tempor5 = ap(j) ^ 2 * np(j) * poros(j) * (np(j + 1) + np(j - 1) - 2 * np(j)) / (8 * w)
tempor6 = rg * nt(j) * gamma(j) * ro(j) / mm

```

$b(j) = -tempor4 - tempor5 - tempor6$

```

tempor1 = ap(j) ^ 2 * poros(j) / (32 * w)
tempor2 = np(j + 1) - np(j - 1)
tempor3 = ap(j) ^ 2 / (32 * w)
tempor4 = poros(j) * (np(j + 1) - np(j - 1) - np(j) / nt(j) * (nt(j + 1) - nt(j - 1)))
tempor5 = np(j) * (4 * poros(j) / (j - 1))
tempor6 = ap(j) ^ 2 * np(j) * poros(j) / (8 * w)

```

$a(j, j - 1) = -tempor1 * tempor2 - tempor3 * (tempor4 + tempor5) + tempor6$

```

tempor1 = ap(j) ^ 2 / (32 * w)
tempor2 = poros(j) / nt(j) * (nt(j + 1) - nt(j - 1))
tempor3 = 4 * poros(j) / (j - 1)
tempor4 = np(j + 1) - np(j - 1)
tempor5 = ap(j) ^ 2 * poros(j) / (8 * w)
tempor6 = np(j + 1) + np(j - 1) - 4 * np(j)

```

$a(j, j) = tempor1 * (-tempor2 + tempor3) * tempor4 + tempor5 * tempor6$

```

tempor1 = ap(j) ^ 2 * poros(j) / (32 * w)
tempor2 = np(j + 1) - np(j - 1)
tempor3 = ap(j) ^ 2 / (32 * w)
tempor4 = poros(j) * (np(j + 1) - np(j - 1) - np(j) / nt(j) * (nt(j + 1) - nt(j - 1)))
tempor5 = np(j) * (4 * poros(j) / (j - 1))
tempor6 = ap(j) ^ 2 * np(j) * poros(j) / (8 * w)

```

$a(j, j + 1) = tempor1 * tempor2 + tempor3 * (tempor4 + tempor5) + tempor6$

NEXT j

```

tempor1 = 1 / 32 * ap(n1 - 1) ^ 2 / w
tempor2 = poros(n1 - 1) * (p0 - np(n1 - 2) - np(n1 - 1) / nt(n1 - 1) * (nt(n1) - nt(n1 - 2)))
tempor3 = np(n1 - 1) * (4 * poros(n1 - 1) / (n1 - 2))
tempor4 = tempor1 * (tempor2 + tempor3) * (p0 - np(n1 - 2))
tempor5 = ap(n1 - 1) ^ 2 * np(n1 - 1) * poros(n1 - 1) * (p0 + np(n1 - 2) - 2 * np(n1 - 1)) / (8 * w)
tempor6 = rg * nt(n1 - 1) * gamma(n1 - 1) * ro(n1 - 1) / mm

```

$b(n1 - 1) = -tempor4 - tempor5 - tempor6$

```

tempor1 = ap(n1 - 1) ^ 2 * poros(n1 - 1) / (32 * w)
tempor2 = np(n1) - np(n1 - 2)
tempor3 = ap(n1 - 1) ^ 2 / (32 * w)
tempor4 = poros(n1 - 1) * (np(n1) - np(n1 - 2) - np(n1 - 1) / nt(n1 - 1) * (nt(n1) - nt(n1 - 2)))

```

```
tempor5 = np(n1 - 1) * (4 * poros(n1 - 1) / (n1 - 2))
tempor6 = ap(n1 - 1) ^ 2 * np(n1 - 1) * poros(n1 - 1) / (8 * w)
```

```
a(n1 - 1, n1 - 2) = -tempor1 * tempor2 - tempor3 * (tempor4 + tempor5) + tempor6
```

```
tempor1 = ap(n1 - 1) ^ 2 / (32 * w)
tempor2 = poros(n1 - 1) / nt(n1 - 1) * (nt(n1) - nt(n1 - 2))
tempor3 = 4 * poros(n1 - 1) / (n1 - 2)
tempor4 = p0 - np(n1 - 2)
tempor5 = ap(n1 - 1) ^ 2 * poros(n1 - 1) / (8 * w)
tempor6 = p0 + np(n1 - 2) - 4 * np(n1 - 1)
```

```
a(n1 - 1, n1 - 1) = tempor1 * (-tempor2 + tempor3) * tempor4 + tempor5 * tempor6
```

```
REM ***** Triangulation et Résolution *****
```

```
REM ***** Triangulation
```

```
FOR k = 1 TO n1 - 2
  l = 0
20  IF a(k, k) <> 0 THEN GOTO 30
  SWAP b(k), b(k + l + 1)
  FOR j = 1 TO n1 - 1
    SWAP a(k, j), a(k + l + 1, j)
  NEXT j
  l = l + 1: GOTO 20
30  FOR i = k + 1 TO n1 - 1
    b(i) = b(i) - a(i, k) * b(k) / a(k, k)
    FOR j = k + 1 TO n1 - 1
      a(i, j) = a(i, j) - a(k, j) * a(i, k) / a(k, k)
    NEXT j
  NEXT i
NEXT k
```

```
REM ***** Résolution du système triangulaire
```

```
x(n1 - 1) = b(n1 - 1) / a(n1 - 1, n1 - 1)
```

```
FOR i = n1 - 2 TO 1 STEP -1
```

```
  s = 0
```

```
  FOR k = i + 1 TO n1 - 1
```

```
    s = s + a(i, k) * x(k)
```

```
  NEXT k
```

```
  x(i) = (b(i) - s) / a(i, i)
```

```
NEXT i
```

```
REM ***** Calcul itératif des np(i)
```

```
iteration = iteration + 1
```

```
PRINT "iteration="; iteration
```

```
FOR i = 1 TO n1 - 1
```

```
  np(i) = np(i) + x(i)
```

```
NEXT i
```

```
max = ABS(x(1))
```

```

FOR i = 2 TO n1 - 1
  IF ABS(x(i)) > max THEN max = ABS(x(i))
NEXT i
LOOP UNTIL max < 1

tempor1 = mm * ap(n1) * ap(n1) * p0 / (8 * eta * rg * nt(n1))
tempor2 = (np(n1 - 1) - p0) / dr1

gvolatil = tempor1 * tempor2
dmvolatil = gvolatil * pi * d * d * dt * poros(n1) / 1000

mtotaledevol = mtotaledevol + dmvolatil
pourcent = mtotaledevol * 100 / minitiale

FOR j = 1 TO n1
  dm(j) = dm(j) - d2m(j)
  ro(j) = dm(j) / dv(j)
  poro(j) = porozero * dm(j) / dminitial(j) + (dminitial(j) - dm(j)) / dminitial(j)
  pourcent(j) = (dminitial(j) - dm(j)) * 100 / dminitial(j)
  tp(j) = nt(j)
  ap(j) = (poro(j) * dv(j) / (pi * dr1 * n)) ^ .5
NEXT j
  ap(n1) = (poro(n1) * dv(n1) / (pi * dr1 / 2 * n)) ^ .5

FOR i = 1 TO n1
  p(i) = np(i)
NEXT i

FOR j = 1 TO n1 - 1
  poros(j) = n * ap(j) ^ 2 / (4 * j * j * dr1 * dr1)
NEXT j

  poros(n1) = 4 * n * ap(n1) ^ 2 / (4 * n1 * n1 * dr1 * dr1)

q = q + 1
' IF q = nbpas THEN GOSUB 300
IF q = nbpas THEN GOSUB 400
NEXT temps
CLOSE

```

END

```

*****
'          SOUS PROGRAMMES
*****
'-----
100'          CALCUL DE M(j) POUR (j=1 to n1)

```

```

tempor1 = -.00153 + (.00011 * tair) - (6.94E-08 * tair ^ 2)
tempor2 = (3.8E-09 * tair ^ 3) - (9.7E-15 * tair ^ 4)

```

```

lair = tempor1 + tempor2: REM lair=conductivié de l'air
nu = 2: REM nusselt
hc = (nu * lair) / d: REM hc=coef.de transfert de chaleur par convection
cp = A0 * LOG(A1 * t): REM cp=Chaleur massique du charbon

```

```

IF t <= 723 THEN la = .233
IF t > 723 THEN la = 9.13E-13 * t ^ 4

```

```

diff(j) = la / (ro(j) * cp): REM diff=Diffusivité, du charbon
M(j) = (dr1 * dr1) * 1000 / (diff(j) * dt)
IF M(j) < 6 THEN PRINT "erreur sur M": END
RETURN

```

```

200 ' Calcul de l'intégrale=somme(0 à t)de exp(-e/(rg*tp))

```

```

dsomme = (EXP(-e / (rg * tp(j))) + EXP(-e / (rg * nt(j)))) * (dt / 1000) / 2
somme(j, u) = somme(j, u) + dsomme
somme = somme(j, u)
RETURN

```

```

300 ' AFFICHAGE DES RESULTATS

```

```

*** Sur Imprimante:

```

```

LPRINT USING "##### "; temps: LPRINT
FOR j = 1 TO n1
  ' LPRINT USING "##### "; tp(j) - 273
  LPRINT "gamma("; j, ")="; gamma(j)
NEXT j
LPRINT
FOR i = 1 TO n1
  LPRINT "p ("; i, ") = "; p(i) * .00001
NEXT i

```

```

LPRINT
FOR j = 1 TO n1
  LPRINT "poro("; j, ")="; poro(j)
NEXT j
LPRINT

```

```

FOR j = 1 TO n1
  LPRINT "poros"; j, "="; poros(j)
NEXT j
LPRINT

```

```

FOR j = 1 TO n1
  LPRINT "ap("; j, "="); ap(j)
NEXT j
LPRINT
FOR j = 1 TO n1
  LPRINT "pourcent("; j, ")="; pourcent(j)

```

```

NEXT j
LPRINT
LPRINT "dmvolatil="; dmvolatil
LPRINT "mtotaledevol="; mtotaledevol
LPRINT "pourcentage de volatils="; pourcent
LPRINT

*** Sur Ecran:

FOR j = 1 TO n1
    PRINT "p("; j; ")="; p(j) * .00001
NEXT j
PRINT "pourcentage de volatils="; pourcent
RETURN
' *** Sur fichier
400

PRINT #1, USING "#####.##"; temps;
PRINT #2, USING "#####.##"; temps;
PRINT #3, USING "#####.##"; temps;
PRINT #4, USING "#####.##"; temps;
PRINT #5, USING "#####.##"; temps;
PRINT #5, USING "#####.###"; pourcent;
FOR j = 1 TO n1
    PRINT #1, USING "#####"; p(j) * .00001;
    PRINT #2, USING "#####"; tp(j) - 273;
    PRINT #3, USING "##.#####"; gamma(j);
    PRINT #4, USING "#####.###"; poro(j);

NEXT j
PRINT #1, : PRINT #2, : PRINT #3, : PRINT #4, : PRINT #5,
q = 0
RETURN

```



Résumé de la thèse

Ce travail concerne le problème de la fragmentation primaire de charbons aux premiers instants suivant leur introduction en lit fluidisé. Il s'agit principalement de deux charbons européens (le flambant de Provence ou Gardanne et l'anhracite de La Mure) et de deux charbons gondwaniens (Reitspruit et Ulan).

Ces charbons ont été soumis à différents temps de réaction à 850°C en atmosphère d'azote ou légèrement enrichie en oxygène (5%), soit à la pression atmosphérique, soit sous 10 bars en thermobalance haute pression. L'étude macérale met en évidence l'établissement d'un système de fissures. Leur nombre est proportionnel à la teneur en vitrinite de l'échantillon.

La fragmentation et l'évolution des textures pour diverses coupes granulométriques ont ensuite été appréciées en fonction du temps. Les résultats montrent une tendance plus grande des charbons européens à fragmenter. L'oxygène joue en général un rôle promoteur qui semble freiné par le dégagement des matières volatiles. Deux mécanismes de rupture sont avancés. L'un serait dû au champ de pressions qui s'établit suite au dégagement des matières volatiles, le second pourrait être lié à des contraintes d'origine thermique. La pression extérieure semble n'avoir aucune influence sur le premier mécanisme (gardanne) alors qu'elle joue un rôle nettement promoteur sur le second (La Mure). On observe en outre sous pression un effondrement de la porosité et des aires spécifiques des semi cokes formés.

Enfin, un modèle simulant en symétrie sphérique et en régime quasistationnaire, l'établissement du champ de pressions au sein de particules poreuses non élastiques est présenté. Il rend compte pendant la dévolatilisation des transferts de chaleur et de matière le long du rayon particulaire. Il est discuté en fonction de divers paramètres caractérisant le charbon (taille des pores, rayon des particules, paramètres cinétiques etc...)

Mots clefs :

Charbons
Fragmentation
Pression
Modélisation
Dévolatilisation
Transferts thermiques
Transferts de masse
Texture