

50376
1993
22

50376
1993
22

N° d'ordre : 1059

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le titre de

DOCTEUR EN CHIMIE

spécialité : spectrochimie, molécules, solides, réactivités

par

Eric THERSSEN



Etude de la dévolatilisation de charbons pulvérisés
dans une flamme plate de propane.

soutenue le 22 Janvier 1993 devant la Commission d'Examen

Président du Jury
Directeur du travail
Rapporteurs

Membres

L.R. SOCHET
L. DELFOSSE
A. GARO
P. JOULAIN
P. FLAMENT
L. GOURICHON

Université de Lille I
Université de Haute Alsace
Université de Rouen
Université de Poitiers
Institut Français du Pétrole
CERCHAR



**A mes parents
A toute ma famille**

A Mylène

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué à l'Université des Sciences et Technologies de Lille Flandres-Artois au Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion (U.R.A. CNRS 876) dirigé par Monsieur L.R. Sochet, Directeur de Recherches au CNRS. Je lui exprime toute ma gratitude pour son accueil au sein du laboratoire et lui prie d'accepter mes remerciements pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de thèse.

Je suis très reconnaissant à Madame A. Garo, Professeur à l'Université de Rouen, ainsi qu'à Monsieur P. Joulain, Directeur de Recherches au CNRS à l'Université de Poitiers, de l'honneur qu'ils m'ont fait en jugeant ce travail.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur L. Gourichon, Ingénieur au CERCHAR, d'avoir bien voulu examiner ce document et de faire partie de ce jury.

J'adresse tous mes remerciements à Monsieur P. Flament, Ingénieur à l'Institut Français du Pétrole, d'avoir accepté de participer au jury et d'examiner mon travail.

J'adresse mes plus chaleureux remerciements à Monsieur L. Delfosse, Professeur à l'Université de Haute Alsace, pour avoir dirigé mes recherches et dont les compétences scientifiques et les qualités humaines m'ont permis de mener à bien mes travaux.

Je tiens à remercier très chaleureusement tout le personnel technique du laboratoire. Je remercie tout particulièrement Mademoiselle M. Lemenu pour l'aide qu'elle m'a apportée avec un sérieux exemplaire, Mademoiselle C. Baillet pour nos discussions fructueuses et ses amicaux encouragements, Monsieur G. Maille pour ses qualités de souffleur de verre et pour l'ingéniosité dont il a fait preuve dans la construction du banc d'essai, Messieurs B. Lhoyez et J.J. Ledee dont les compétences en électronique ont facilité mes expérimentations, Messieurs M. Clément et H. Trullard pour l'accomplissement de pièces mécaniques, Mesdames C. Calonne, B. Bailleuil et V. Berte pour leur aide au niveau du secrétariat et de la dactylographie, Messieurs M. Navrez et P. Bartier pour l'aide qu'ils m'ont apportée.

Je remercie tous les chercheurs du laboratoire pour les conseils qu'ils ont pu me donner.

Que tous mes camarades du laboratoire soient assurés de ma sympathie, en espérant notre amitié se prolonger après notre passage au sein du laboratoire.

Je remercie également Monsieur J.M. Salomez, Directeur de la plate-forme du CERCHAR, de m'avoir accueilli dans ses locaux ainsi que tous les ingénieurs, techniciens et secrétaires de la plate-forme sur qui j'ai toujours pu compter. Que Monsieur P. Maïssa, chef de la division "Procédés", soit assuré de toute ma gratitude pour l'accueil qu'il m'a réservé au sein de son équipe.

Un grand merci à toute ma famille pour les encouragements et l'aide qu'ils m'ont donnés.

Enfin, je tiens à remercier la région Nord Pas-de-Calais et le CERCHAR qui ont cofinancé ma bourse de thèse.

Etude de la dévolatilisation de charbons pulvérisés dans une flamme plate de propane.

Des tests normalisés, tels que l'analyse immédiate ou l'analyse élémentaire, sont utilisés pour caractériser les charbons. Il s'avère que ces analyses sont insuffisantes pour prédire le comportement des charbons pulvérisés en flamme industrielle, notamment la stabilité et la souplesse de réglage des paramètres de combustion.

Aussi, un banc de dévolatilisation a été développé afin de tester des charbons pulvérisés dans des conditions de flammes industrielles (grande vitesse de chauffe et températures élevées). Les particules de charbon sont injectées (5 g/h) dans une flamme plate de propane à 1400°C. Les semi-cokes sont récupérés à différents temps de pyrolyse. L'histoire thermique des particules suivie par pyrométrie optique bichromatique révèle que les particules subissent un échauffement thermique très important ($6 \cdot 10^6$ K/s) et atteignent une température maximale de 1100 °C. Pour huit charbons (indice de matières volatiles sur pur allant de 16 à 57 %), nous avons mesuré les fractions dévolatilisées de charbon, de carbone, d'hydrogène et d'azote. Dans chaque cas, la fraction dévolatilisée de charbon est supérieure et proportionnelle à l'indice de matières volatiles.

L'évolution de la texture des grains lors de la pyrolyse a été étudiée par observation en microscopie électronique et par mesure de la surface microporeuse. On note que les particules de charbon subissent un changement morphologique important pendant leur dévolatilisation : apparition de larges cavités et augmentation de la surface microporeuse.

La réactivité des semi-cokes a été caractérisée en mesurant la surface des sites actifs à la chimisorption de l'oxygène. Nous avons observé que cette surface dite "active" décroît avec l'avancement de la dévolatilisation.

Les résultats du test de dévolatilisation ont été utilisés pour interpréter le comportement des charbons pulvérisés en flamme de 3,5 MW, notamment en terme de stabilité et de souplesse de réglage des paramètres de combustion. La prédiction des émissions d'oxydes d'azote à partir des résultats du banc de dévolatilisation a donné des résultats encourageants.

La modélisation de la cinétique de dévolatilisation a été effectuée avec cinq modèles différents. Un bon accord a été trouvé entre les valeurs calculées et celles mesurées dans le cas des modèles de S.Badzioch et de D.B.Anthony. La température de référence de la constante de vitesse correspond au pic de température de l'histoire thermique des particules. Nous avons montré que la constante de vitesse de dévolatilisation des quatre charbons bitumineux testés est proportionnelle à l'indice de matières volatiles.

**CHARBON - DEVOLATILISATION
COMBUSTION - PYROMETRIE
TEXTURE - REACTIVITE
CINETIQUE - OXYDES D'AZOTE**

A study of the devolatilization of pulverized coals in a flat flame of propane

Standart tests, like proximate and ultimate analysis, are used to characterize coal properties. It appears that the results of this analysis can't predict pulverized coals behaviour in industrial flame, especially stability and adjustment flexibility of the combustion parameters.

Thus, a devolatilization bench has been developed in order to test pulverized coals in industrial flames conditions (high heating rate and high temperatures). Coal particles are injected (5 g/h) in a flat flame of propane at 1400°C. The chars are collected at different pyrolysis time. Thermal history monitored by two colors optic pyrometry has shown that particles undergo very important heating (6.10^6 K/s) and reach a peak temperature of 1100°C. For height coals (volatile matter falling under 16 to 57 % d.a.f), we have measured fractions of coal, carbone, hydrogen and nitrogen devolatilized. In any case, devolatilized fraction of coal is greater and proportional to the volatile matter content.

Grains texture evolution during pyrolysis has been studied by electronic microscopy and by measurement of microporous surface. We found that coal particles undergo dramatic morphological changing during their devolatilization : appearance of large cavities and increase of microporous surface.

The char's reactivity with oxygen has been followed by the active surface area (A.S.A.) measurement. We observed that the A.S.A. decreases with the progress of the devolatilization.

Devolatilization test results have been used to explain the behaviour of pulverized coals in a 3,5 MW flame, especially the stability and the adjustment flexibility of the combustion parameters. Prediction of nitrogen oxides emissions with the results of the devolatilization bench are in good agreement with measured values.

The devolatilization kinetic has been modeled using five different models. A good agreement between the experimental and calculated data is obtained with the model of S.Badzioch and D.B.Anthony. The reference temperature of rate constant coincide with the peak temperature of the non-isothermal pyrolysis. We have shown that the rate constant of the four bituminous coals is proportional to the volatile matter content.

**COAL - DEVOLATILIZATION
COMBUSTION - PYROMETRY
TEXTURE - REACTIVITY
KINETIC - NITROGEN OXIDES**

TABLE DES MATIERES

CHAPITRE I INTRODUCTION

I.1 Introduction	1
I.2 Plan du travail	
I.2.1 Etude expérimentale	1
I.2.2 Etude théorique	2
I.3 Rappels sur le charbon, sa situation	2
I.3.1 Origine du charbon	
I.3.2 Le charbon, "grosse molécule organique"	2
I.3.3 Analyses des charbons	
I.3.3.1 Analyse élémentaire	4
I.3.3.2 Analyse macérale	5
I.3.3.3 Analyse immédiate	6
I.3.4 Classification	7
I.3.5 Son intérêt énergétique	8
I.4 Conclusion	11

CHAPITRE II COMBUSTION DU CHARBON PULVERISE RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

II.1 Introduction	12
II.2 Dévolatilisation du charbon	
II.2.1 Les produits gazeux	14
II.2.1.1 Influence de la température et de la vitesse de chauffe	
a-Dévolatilisation lente	15
b-Dévolatilisation rapide	15
II.2.1.2 Influence de la nature du charbon	17
II.2.1.3 Influence de la taille des particules	18
II.2.1.4 Influence de l'environnement gazeux	19
II.2.2 Les goudrons	20
II.2.3 Le résidu solide	20
II.3 Transformation des produits gazeux, liquides, et solides de pyrolyse	
II.3.1 Formation des suies	21
II.3.2 Oxydation homogène et hétérogène	
II.3.2.1 Combustion des produits gazeux et des goudrons	22
II.3.2.2 Combustion hétérogène du coke	23
II.4 Ignition du charbon pulvérisé	24
II.5 Conclusion	25

CHAPITRE III CONSTRUCTION DU BANC D'ESSAI

III.1 Technologie industrielle de combustion des charbons sous forme pulvérisée	26
III.2 Combustion des charbons pulvérisés en flamme industrielle au CERCHAR	26
III.3 Nos objectifs pour le banc d'essai	30
III.4 Construction du brûleur	
III.4.1 Rappels sur les flammes plates	31
III.4.2 Description du brûleur	32
III.5 Système d'alimentation de charbon pulvérisé	
III.5.1 Rappels, les essais	34
III.5.2 L'alimentation en charbon pulvérisé	35
III.5.3 L'ensemenceur	35
III.6 La récupération des résidus de pyrolyse	
III.6.1 Le collecteur	40
III.6.2 Le cyclone	41
III.6.3 Nettoyage des échantillons sous flux d'air	44
III.7 Présentation du banc d'essai	45
III.8 Conclusion	46

CHAPITRE IV CARACTERISATION DU CHAMP REACTIONNEL

IV.1 Mesure du champ de température	
IV.1.1 Etablissement de la carte de température	49
IV.1.2 Correction des pertes par radiation	50
IV.1.3 Perturbation due à la présence du thermocouple	53
IV.1.4 Résultats	53
IV.2 Détermination du champ de vitesse par simulation	
IV.2.1 Présentation du logiciel Fluent	55
IV.2.2 Caractéristiques de Fluent	55
IV.2.3 Application du logiciel à notre cas de figure	56
IV.3 Détermination des temps de séjour des particules	
IV.3.1 Détermination du profil de vitesse des gaz sur l'axe	58
IV.3.2 Calcul du temps de séjour	58
IV.4 Conclusion	59

CHAPITRE V MESURE DE LA TEMPERATURE DES PARTICULES

V.1 Rappels sur le rayonnement thermique des flammes	
V.1.1 Equation de transfert	60
V.1.2 La température de surface de la particule	61
V.2 La pyrométrie bichromatique	
V.2.1 Principe de la pyrométrie bichromatique	62
V.2.2 Le charbon, corps gris ?	63
V.3 Présentation du pyromètre bichromatique	
V.3.1 La tête de mesure	65
V.3.2 Traitement du signal	65
V.3.3 Conclusion sur les caractéristiques de notre pyromètre	67
V.4 Etablissement du profil de température de la flamme de charbon pulvérisé	
V.4.1 Conditions opératoires	67
V.4.2 Les résultats	70
V.5 Modélisation de l'échauffement des particules	
V.5.1 Le bilan thermique et la simulation numérique	72
V.5.2 Résultats de la simulation	76
V.6 Conclusion sur les mesures de température par pyrométrie optique sur notre banc d'essai	77

CHAPITRE VI CARACTERISATION DES ECHANTILLONS

VI.1 Analyse immédiate, élémentaire et granulométrique	
VI.1.1 Analyse immédiate	78
VI.1.2 Analyse élémentaire	79
VI.1.3 Analyse granulométrique	79
VI.2 Etude de la texture	
VI.2.1 Introduction	80
VI.2.2 Etablissement de l'isotherme d'adsorption	
VI.2.2.1 La méthode volumétrique	81
VI.2.2.2 Description de l'appareillage	82
VI.2.3 Détermination de la surface spécifique par adsorption d'azote à -196°C	
VI.2.3.1 Le bain thermostaté	86
VI.2.3.2 Tracé de la transformé B.E.T.	86
VI.2.4 Détermination du volume microporeux par adsorption de CO ₂ à 15°C	
VI.2.4.1 Le bain thermostaté	87
VI.2.4.2 Equation de Dubinin-Radushkevich	87
VI.2.5 Détermination de la surface et du rayon microporeux par le traitement de Walker	88
VI.2.6 Acquisition et traitement des données	88

VI.3 Détermination des surfaces actives	
VI.3.1 Introduction	89
VI.3.2 Montage expérimental	89
VI.3.3 Etalonnage du réacteur	91
VI.3.4 Détermination de la surface active	93
VI.4 Conclusion	93

CHAPITRE VII PRESENTATION DES RESULTATS ET DISCUSSIONS

VII.1 Etude expérimentale de la pyrolyse	
VII.1.1 Les charbons utilisés	94
VII.1.2 Exploitation des résultats du test de dévolatilisation	
VII.1.2.1 Schématisation de la dévolatilisation du charbon	96
VII.1.2.2 Calcul de la fraction dévolatilisée de charbon	97
VII.1.2.3 Caractérisation des matières volatiles	98
VII.1.3 Résultats expérimentaux	
VII.1.3.1 Influence de la granulométrie	99
VII.1.3.2 Evolution des fractions dévolatilisées en fonction du temps	100
VII.1.3.3 Pyrolyse pour un même temps de séjour dans le milieu réactionnel	105
VII.1.4 Recherche de corrélation	
a-Evolution de la fraction dévolatilisée du charbon en fonction de son rang	107
b-Evolution des fractions dévolatilisées de carbone, d'hydrogène et d'azote avec le rang du charbon	108
c-Pourcentage de carbone, d'hydrogène et d'azote dans les volatils	110
d-Signification du rapport N_h/N_c dév vis à vis du rang du charbon	111
e-Evolution du rapport N_h/N_n dév avec le rang du charbon	112
f-Evolution du rapport carbone sur azote dévolatilisés en fonction du rapport carbone sur azote dans le charbon	112
g-Influence du pourcentage initial d'azote dans le charbon sur celui d'azote dans les volatils	113
h-Comparaison des rapports C/N dans le charbon et son semi-coke	114
i-Evolution du rapport N_h/N_n dév en fonction du rapport C/N du charbon	114
j-Comparaison des rapports C/H dans les volatils et le charbon	115
VII.2 Evolution de la texture	
VII.2.1 Evolution de la texture étudiée par adsorption physique de gaz	116
VII.2.2 Evolution de la texture par prise de clichés en microscopie électronique	118
VII.3 Etude de la réactivité des semi-cokes de charbons bitumineux	
VII.3.1 Evolution de la réactivité avec le temps de dévolatilisation	128
VII.3.2 Corrélations entre la surface active et la dévolatilisation	129

VII.4 Interprétation des performances de combustion à l'échelle industrielle à partir des résultats de dévolatilisation	
VII.4.1 Principales observations des essais des charbons menés sur le Four d'Etudes des Flamme	132
VII.4.2 Stabilité et souplesse de réglage de la flamme	133
VII.4.3 Prédiction des émissions de NOx	133
VII.5 Conclusion	137

CHAPITRE VIII ETUDE THEORIQUE DE LA DEVOLATILISATION

VIII.1 Principaux modèles de dévolatilisation	
VIII.1.1 Modèle à une réaction globale d'ordre n	139
VIII.1.2 Modèle à réactions globales multiples	
a-Réactions parallèles non compétitives	141
b-Réactions parallèles compétitives	143
c-Réactions parallèles compétitives et réactions consécutives	143
VIII.1.3 Modèles cinétiques complexes	144
VIII.2 Modélisation	
VIII.2.1 L'histoire thermique des particules	144
VIII.2.2 Calcul du rendement en matières volatiles	145
a-Calcul selon les modèles de Badzioch, de Fu, de Kobayashi et d'Ubhayakar	145
b-Calcul selon le modèle d'Anthony	147
c-Résultats de la simulation des cinq modèles	147
d-Etude de la sensibilité du modèle d'Anthony	149
e-Utilisation des fractions dévolatilisées d'hydrogène pour ajuster la cinétique de dévolatilisation selon le modèle de Badzioch	152
VIII.3 Conclusion	155

CONCLUSION GENERALE	156
----------------------------	-----

Annexes I Références bibliographiques	159
--	-----

Annexes II Distributions granulométriques	169
--	-----

Annexes III Données de la dévolatilisation, de l'adsorption physique et de la chimisorption	174
--	-----

Annexes IV Listing des programmes informatiques	180
--	-----

Annexes V Traitement des données de l'adsorption physique	203
--	-----

chapitre I

INTRODUCTION

CHAPITRE I INTRODUCTION

I.1 Introduction

Le charbon est actuellement confronté à une concurrence acharnée de la part du pétrole et du gaz naturel. Sa place, au moins en France, comme source d'électricité est réduite par la croissance du nucléaire. Pourtant si l'on considère son abondance et sa répartition uniforme à la surface du globe, le charbon reste toujours un combustible d'avenir.

Sous une forme pulvérisé, il est utilisé dans les centrales thermiques ou chez les cimentiers, par exemple. Dans tous ces cas, sa mise en oeuvre passe par l'obtention d'une flamme de charbon pulvérisé. Les nombreux programmes de recherches tendent à optimiser le rendement d'un tel procédé en ayant toujours le souci de minimiser les quantités de polluants atmosphériques rejetés.

Le Centre d'Etudes et de Recherches des CHARbons (CERCHAR) possède un Four d'Etudes des Flammes qui permet d'étudier le comportement des combustibles solides pulvérisés dans des conditions de chauffes industrielles. Cependant, de tels outils nécessitent la mise en oeuvre de grandes quantités de charbon pulvérisé et ne permettent pas de répondre à toutes les questions posées, notamment la souplesse de réglage des paramètres de combustion qui est fonction de la qualité du combustible. La souplesse de réglage dépend de la stabilité du front de flamme, fonction de la quantité de matières volatiles produite pendant la phase de dévolatilisation du charbon.

Aussi, le besoin s'est fait sentir de disposer d'un banc d'essai de laboratoire capable de recréer les conditions thermiques d'une flamme industrielle. Ayant un rôle de complémentarité vis à vis du Four d'Etudes des Flammes, il aidera à prévoir le comportement d'un charbon pulvérisé dans des conditions de chauffe industrielle. C'est la détermination du rendement de dévolatilisation des particules qui semble pouvoir nous apporter beaucoup d'enseignement.

I.2 Plan du travail

I.2.1 Etude expérimentale

Notre premier objectif est de concevoir un dispositif expérimental capable de dévolatiliser du charbon pulvérisé pendant des temps connus et de récupérer les semi-coques produits.

Ce banc d'essai de laboratoire, souple dans son utilisation, devra présenter une large gamme de conditions expérimentales. Les conditions paramétriques de fonctionnement devront être bien définies en caractérisant notre champ réactionnel en terme de température et de concentration des gaz ainsi que de vitesses des particules.

Les nombreuses études précédentes sur la dévolatilisation du charbon pulvérisé ont mis en évidence les controverses existantes au sujet des vitesses de pyrolyse des charbons, controverses intimement liées à la difficulté d'estimer correctement la température des particules. Aussi, il nous a semblé primordial d'intégrer à notre dispositif un moyen de suivre l'histoire thermique des particules par une méthode appropriée de mesure de température sans contact.

Les charbons et les semi-cokes seront caractérisés par leur analyse immédiate et élémentaire ainsi que par leur texture et leur réactivité vis à vis de l'oxygène.

Ainsi, le comportement des charbons testés pendant leur dévolatilisation sera complètement défini.

I.2.2 Etude théorique

Les résultats expérimentaux seront la base d'une étude théorique de modélisation de la cinétique de dévolatilisation des charbons étudiés. Nous testerons différents modèles existants afin de retrouver le plus fidèlement possible nos résultats expérimentaux. La constante préexponentielle et l'énergie d'activation de la constante de vitesse globale de dévolatilisation seront calculées pour chaque charbon testé pour tenter de classer les constantes de vitesse en fonction du rang des charbons.

I.3 Rappels sur le charbon, sa situation

I.3.1 Origine du charbon

Il y a 200-300 millions d'années, le charbon s'est formé à partir de débris végétaux qui ont donné naissance à la tourbe puis successivement à la lignite, la houille, l'anhracite, l'ultime étape étant le graphite.

Le charbon est essentiellement composé de carbone, d'hydrogène, d'oxygène, d'azote et de soufre. Le diagramme de Van Krevelen D.W. établi en 1961 (figure 1), qui classe les charbons suivant leurs rapports H/C et O/C, montre que la houille subit une décarboxylation puis une déméthanation pendant son évolution naturelle.

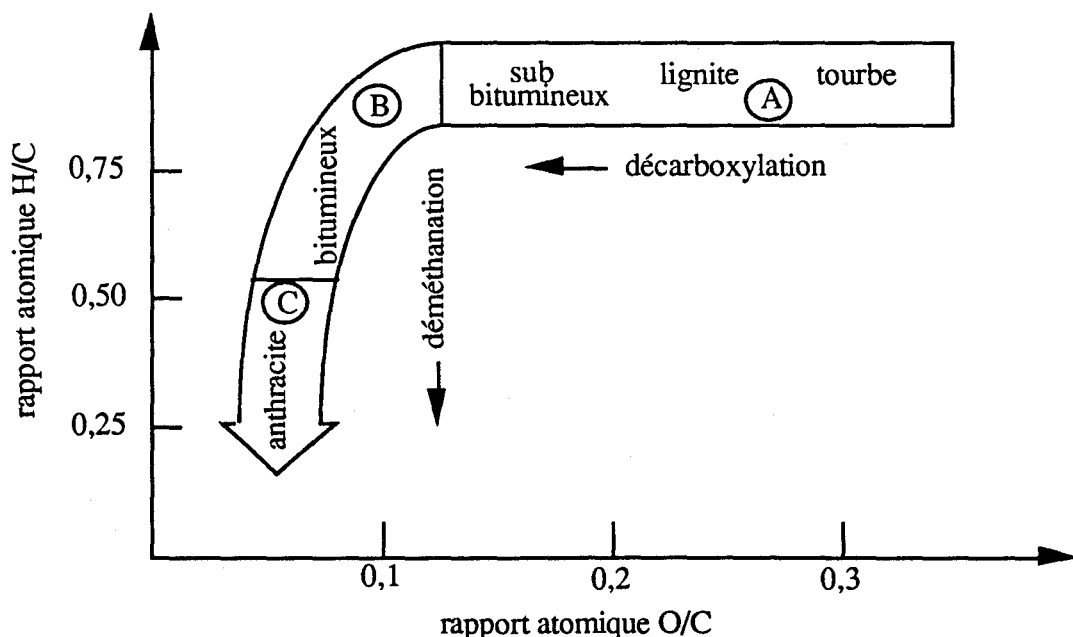


Figure 1 : évolution naturelle du charbon d'après Van Krevelen D.W. (1961).

Toute cette évolution est marquée par un enrichissement de la matière en carbone. Pour en faire état, on introduit la notion de rang pour classer les charbons selon leur degré de houillification. Un charbon de bas rang a une faible teneur en carbone, il est jeune.

I.3.2 Le charbon, "grosse molécule organique"

Malgré des méthodes d'investigations sophistiquées et modernes telles que la résonance magnétique nucléaire, la microscopie électronique et la diffraction de rayons X, on ne connaît qu'approximativement la structure chimique fine des charbons, sans doute du fait de leur diversité et de leur complexité.

De façon générale, on peut présenter la fraction organique du charbon comme une macromolécule organique fortement aromatisée. Les hétéro-atomes sont l'oxygène (éthers, groupes OH, groupes carboxyliques), l'azote (pyridines, pyrroles, amines) et le soufre principalement sous la forme de thiophène, de sulfites organiques et de mercaptans.

Les structures cycliques (aromatiques, naphthaléniques ou cycliques saturées) forment des lamelles (schématisées par des rectangles sur la figure 2).

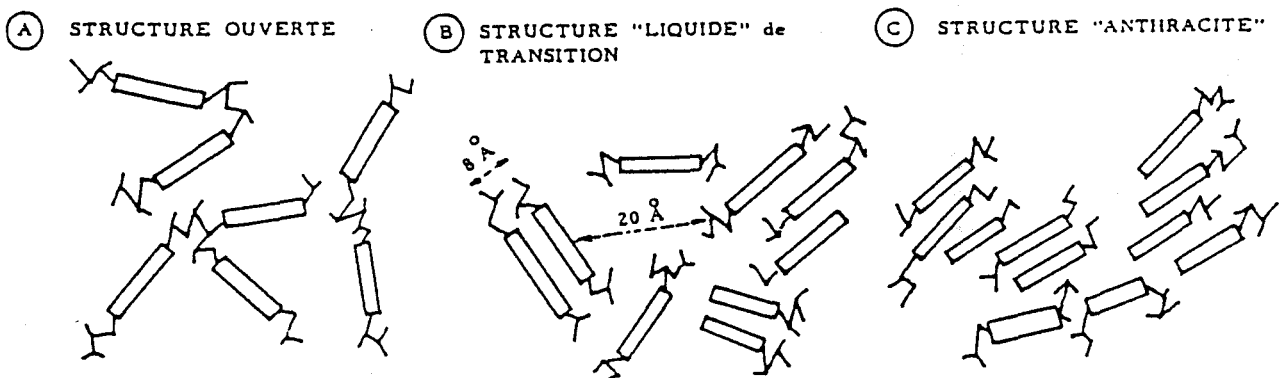


Figure 2 : schématisation de l'arrangement des structures cycliques

Les groupes fonctionnels ou aliphatiques relient les lamelles en formant des ponts. En se reportant au diagramme de Van Krevelen (figure 1), on peut suivre l'évolution du nombre d'anneaux par lamelle et de leurs orientations respectives durant l'évolution du charbon :

- (A) les lignites et les charbons sub-bitumineux présentent une structure ouverte. Les lamelles sont composées d'un petit nombre d'anneaux et sont orientées dans tous les sens.
- (B) les charbons bitumineux montrent un début d'organisation entre les lamelles, cette structure de transition est dite "liquide".
- (C) en fin d'évolution, on trouve une structure anthracitique dans laquelle les lamelles sont quasi-parallèles et composées de beaucoup d'anneaux. Les pores, plus larges dans la structure ouverte, se contractent pour atteindre quelques angströms.

I.3.3 Analyses des charbons

La composition du charbon peut être déterminée par différentes analyses suivant le domaine d'intérêt. On distingue trois sortes d'analyses différentes suivant leurs domaines d'applications :

I.3.3.1 L'analyse ultime ou composition élémentaire

L'analyse élémentaire consiste en la détermination de la composition moyenne du charbon en éléments C, H, N, O et S.

La figure 3 donne l'évolution des taux de carbone (C), d'oxygène (O) et d'hydrogène (H) en fonction du degré de houillification :

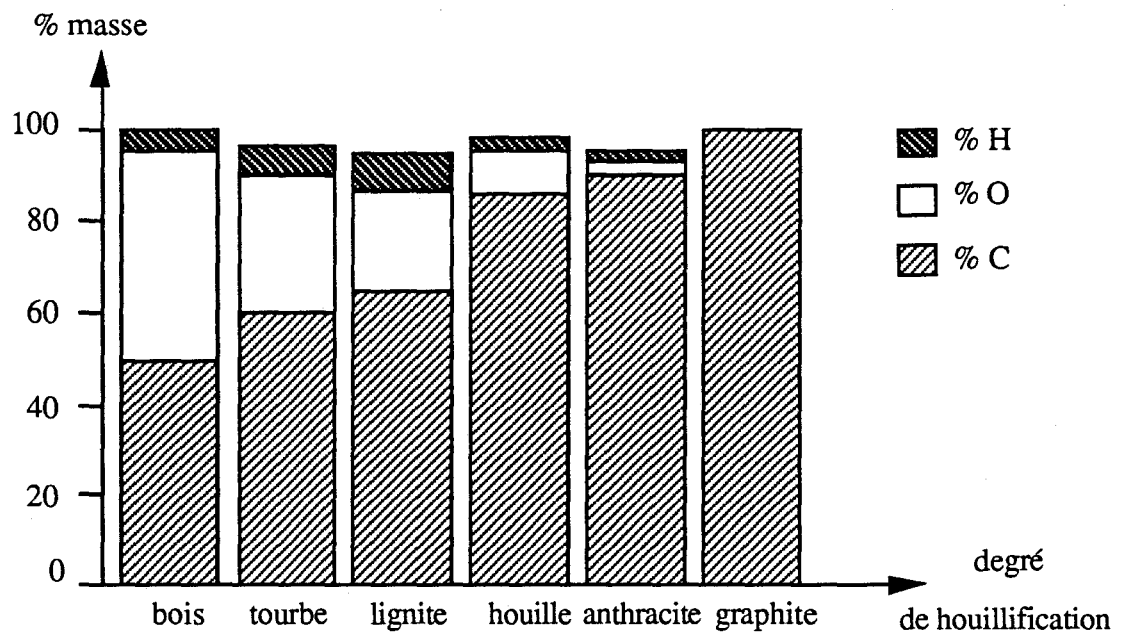


Figure 3 : composition élémentaire des charbons (hors matières minérales)

Le charbon comporte également des matières minérales dites "de constitution" (c'est à dire constitutives des tissus végétaux et donc intimement liées à la matière organique), de "dépot" (squelettes d'animaux déposés lors de la formation du charbon), ou encore "d'abattage" (fragments de roches abattues lors de l'extraction). C'est cette dernière qui est le plus souvent prédominante.

La composition des matières minérales est plus liée à l'origine géographique du charbon qu'à son rang. On y distingue des aluminosilicates (kaolinite, illite), des oxydes (silice, hématite), des carbonates (calcite, sidérite, dolomite), des sulfures et des sulfates (gypse, pyrite). Inclues dans le charbon sous la forme de micro-domaines (de quelques microns), les formes oxydées des matières minérales lors de la combustion constituent les cendres (silice, alumine, oxyde ferrique).

De nombreux métaux sont dispersés dans le charbon à des concentrations de quelques ppm (parties par million). Le baryum, le bore, le cuivre, l'étain, le manganèse, le strontium et le zinc peuvent être présents jusqu'à 0,1%.

I.3.3.2 L'analyse macérale ou pétrographique

En observant au microscope en lumière réfléchie la section polie d'un grain de charbon, on peut distinguer des micro-domaines d'aspects différents appelés "macéraux". Ils présentent des niveaux distinctifs de gris (différentes nuances) lorsque la teneur en carbone est inférieure à environ 90% comme l'illustre la figure 4 :

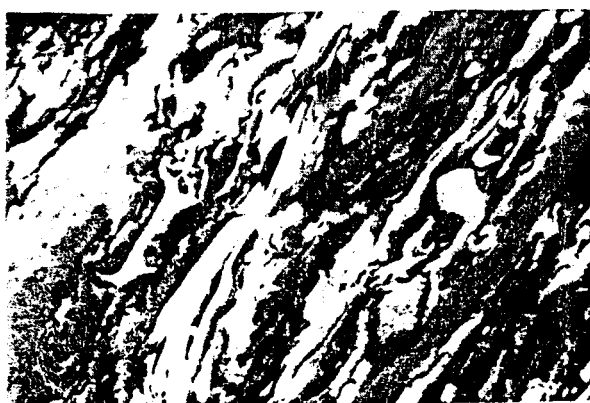


Figure 4 : vitrinite, exinite et inertinite. Charbon de Freyming-obj.50-immersion d'huile, lumière réfléchie (Document CERCHAR).

La vitrinite, qui apparaît gris moyen, est le composant principal des charbons européens et nord-américains. Elle provient de la coagulation des tissus végétaux en l'absence d'air. D'aspect homogène, de teneur en matières volatiles moyenne, c'est elle qui participe le plus au gonflement des grains lors de la pyrolyse.

L'exinite, le moins réfléchissant, apparaissant noir et d'aspect hétérogène, il s'est formée à partir de débris végétaux (autres que le bois), comme les spores, les parois cellulaires ou le pollen. Son indice de matières volatiles est élevé (voir définition au I.3.3.3). Elle se décompose à des températures moins élevées que les autres macéraux pour former les gaz et les goudrons.

L'inertinite, qui apparaît gris clair ou blanc, provient des parois cellulaires carbonifiées. De très haute teneur en carbone, elle est le composant principal des charbons de l'hémisphère-sud. Elle tire d'ailleurs son nom de sa faible réactivité.

La réflectance des macéraux, en particulier celle de la vitrinite, évolue avec le processus de houillification. La mesure du **pouvoir réflecteur de la vitrinite** s'avère ainsi un critère de rang particulièrement pratique. De plus, cette mesure permet d'identifier les lots constitués du mélange de différents charbons et d'évaluer la proportion des différents constituants.

I.3.3.3 L'analyse immédiate

Elle découle de préoccupations industrielles (carbonisation, sidérurgie, production d'énergie). Elle est basée sur une série de tests normalisés qui définissent le taux de cendres, l'indice de matières volatiles, le taux de carbone fixe, et d'humidité. Il existe différentes normes pour l'analyse immédiate, notamment la norme A.S.T.M (American Standart for Testing Materials) ou la norme française. Nous rapellerons le principe de cette analyse dans le chapitre VI sur la caractérisation des semi-cokes.

Dans le domaine industriel, on utilise l'analyse immédiate pour choisir les charbons et pour optimiser les réglages des procédés. L'indice de matières volatiles est un critère sensible pour classer les charbons selon leur rang.

On peut mettre en évidence la relation entre le rang du charbon et son taux de carbone. La figure 5 nous indique l'évolution des paramètres de l'analyse immédiate avec le rang du charbon.

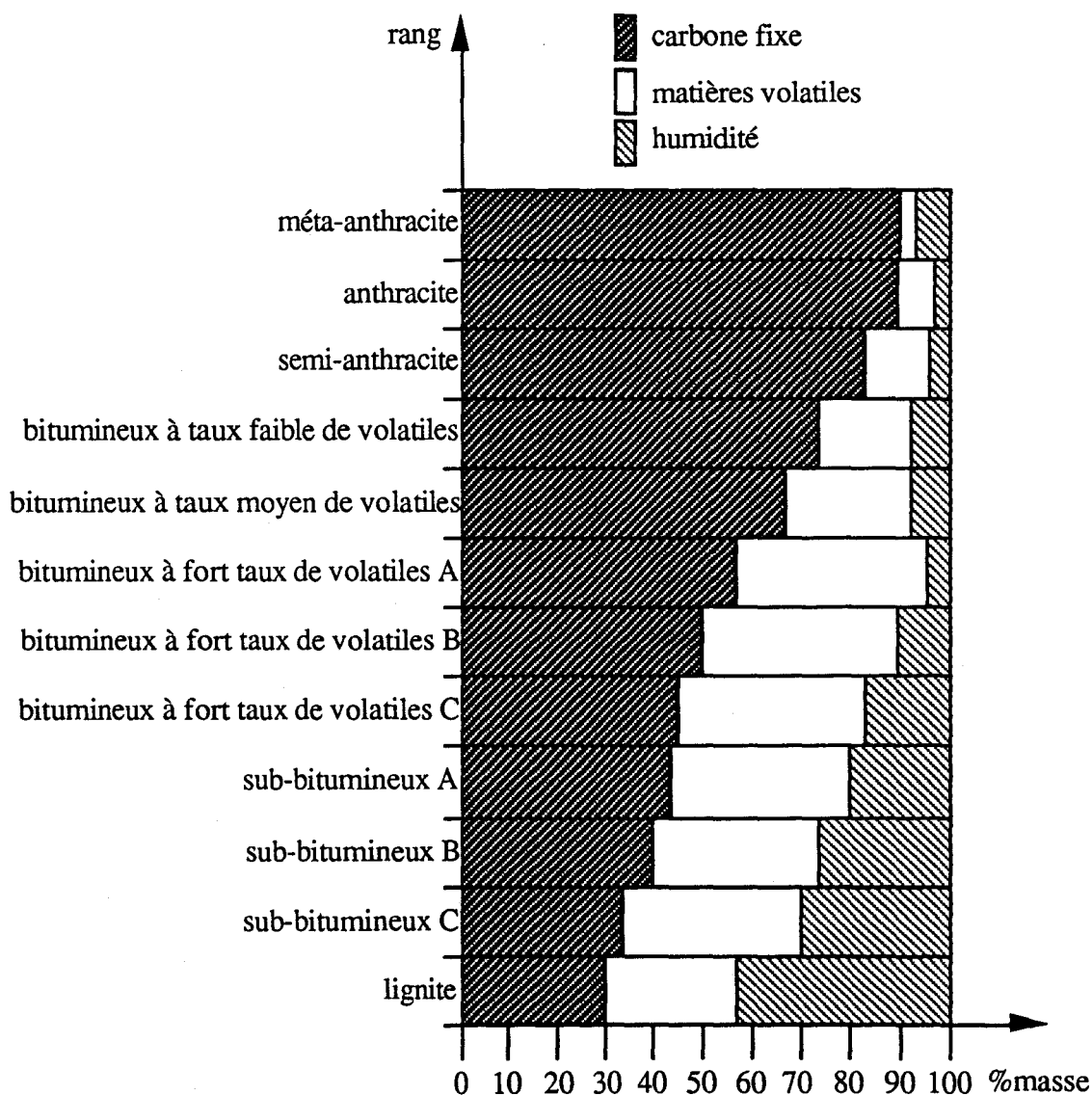


Figure 5 : analyse immédiate en fonction du rang du charbon.

On note que l'indice de matières volatiles ne varie pas toujours inversement au degré de houillification. Les valeurs maximales correspondent aux classes des charbons bitumineux. Par contre, un enrichissement constant en carbone va dans le sens de la houillification et donc d'une augmentation du rang du charbon.

I.3.4 Classification du charbon

Il existe de nombreuses classifications du charbon mais aucune ne rend complètement compte de sa diversité. Le tableau 1 nous donne un aperçu de certaines classifications existantes.

①	②	③	SYSTEMES DE CLASSIFICATION					④
M.V.	P.R.	C	FRANCE ④	ALLEMAGNE	USA D 388-66	URSS 8180-59	INTERNAT 1956 ⑦	⑧
			④					
			④					
			④					POUVOIR CALORIFIQUE Kcal/Kg
			④					
								⑨
								HYDROGENE

- ① Matières volatiles (960%) sur charbon pur et sec
- ② Pouvoir réflecteur, courbe ALPERN 1969
- ③ Carbone d'après PATTEISKY et TEICHMULLER 1957, KÖTTER 1960
- ④ Norme NF 10001 (houilles) IG en unités arbitraires
- ⑤ Norme du Donetz (houilles)
- ⑥ Norme du Kouznets (houilles)
- ⑦ D'après la classification de Genève
- ⑧ D'après PATTEISKY et TEICHMÜLLER 1957
- ⑨ D'après ERGUN et al. 1960, FRANCIS 1961

Tableau 1 : comparaison des différentes normes.

I.3.5 Intérêt énergétique du charbon

En France, le charbon est considéré comme "démodé". Cette vision est sans doute due à la faiblesse de ses ressources houillères (mais encore exploitables), aux dures conditions d'exploitation de la plupart de ses gisements et aux images passéistes des régions minières du Nord et de l'Est.

La position de la France, où l'énergie nucléaire occupe une place importante dans le bilan énergétique, n'est pas le reflet de la répartition mondiale des sources d'énergie primaire comme en témoignent les valeurs constatées et les prévisions pour l'an 2000 (voir tableau 2) :

année	1950	1960	1973	1984	2000
charbon + lignite	57	44	26	30	37
pétrole brut	30	36	50	39	30
gaz naturel	9	14	18	20	18
électricité primaire (hydraulique + nucléaire)	4	6	6	11	15
total (Mtep)	1740	2930	5640	7180	10300

Tableau 2 : consommation mondiale d'énergie primaire (%)
d'après les cahiers de l'utilisation du charbon (1989).

On distingue les ressources potentielles totales (estimation de l'ensemble des gisements dans le monde) et les réserves prouvées récupérables (exploitables dans les conditions techniques actuelles). Les chiffres avancés sont révisés périodiquement et doivent être considérés comme des ordres de grandeur. Cependant, on peut s'assurer de l'énorme supériorité du charbon vis à vis des autres formes d'énergie non renouvelable, pétrole, gaz naturel et uranium (tableau 3).

	production cumulée 1985-2020	réserves prouvées au 1/1/1985
Charbon	93 à 106	651
Pétrole	118 à 126	97
Gaz naturel	63 à 71	74
Uranium	20 à 25	34

Tableau 3 : comparaison des consommations estimées et des réserves d'énergie prouvées (Gtep)
d'après "Horizons Energétiques Mondiaux" (1989).

Il est très significatif d'exprimer les réserves prouvées récupérables en années de consommation au rythme actuel comme sur le tableau 4 :

	année de consommation
Charbon	230
Pétrole	30
Gaz naturel	50

Tableau 4 d'après les cahiers de l'utilisation du charbon (1989).

Position du pétrole : les chocs pétroliers de 1973, 1979 et 1981 ont alerté les économies mondiales de l'effet d'un pétrole cher. Les quatre cinquièmes des réserves prouvées sont concentrées dans les pays du Moyen-Orient. Des tensions politiques pourraient être très brutales et conduire à des événements tels que ceux survenus en août 1990 dans le golfe Arabo-Persique.

Les prévisions de consommation cumulée de 1985 à 2020 sont supérieures aux réserves mondiales de pétrole estimées comme l'indique le tableau 3.

L'industrie nucléaire est en perte de vitesse depuis les accidents des centrales de Tchernobyl et Three Miles Island. Les mesures de sécurité des centrales sont de plus en plus élevées entraînant des coûts de construction et d'exploitation proportionnels. Notons qu'il n'a pas été construit de centrale nucléaire aux Etats-Unis depuis 1978.

Le gaz naturel a connu un rapide développement depuis 1960. Cependant, les réserves mondiales prouvées sont estimées à 50 ans au rythme actuel de consommation (voir tableau 4) et beaucoup de régions auront rapidement des problèmes d'approvisionnement.

Le charbon présente des réserves prouvées suffisantes pour au moins les deux prochains siècles (voir tableau 4). Le tableau 5 suivant montre qu'elles sont réparties assez uniformément sur toute la planète.

	ressources totales	réserves prouvées récupérables
U.R.S.S	4600	166
Etats-Unis	2700	192
Chine	1440	99
Australie	650	36
Europe de l'Ouest	435	92
Europe l'Est	150	46
Canada	380	6
Afrique du Sud	180	33
Inde	100	14
Amérique latine	45	6
Autres pays	20	4
TOTAL	10700	694

Tableau 5 : ressources totales et réserves récupérables (Gtep)
d'après les cahiers de l'utilisation du charbon (1989).

Il ne faut pourtant pas écarter le problème du rejet de polluants. En rappelant que le CO₂ contribue à l'effet de serre, voici (dans le tableau 6) les quantités de dioxyde de carbone rejetées par mégajoule pour les trois combustibles précédemment cités :

	kg CO ₂
Charbon	24
Pétrole	20
Gaz naturel	14

Tableau 6 : quantité de CO₂ émise par la production d'un mégajoule d'après Gibbons (1989).

Il apparaît que le charbon est un émetteur important de CO₂, sans oublier son aptitude à former pendant sa combustion d'autres produits gazeux reconnus comme source de pollution comme les oxydes d'azotes et les produits soufrés ainsi que des poussières. Ceci est valable pour le pétrole et à un degré moindre pour le gaz .

I.4 Conclusion

On peut dire que le charbon s'avère plus difficile à mettre en oeuvre que les autres sources d'énergie précédemment citées mais présente l'avantage d'être abondant et présent uniformément à la surface du globe. Le charbon peut être un véritable matériau d'avenir qui devra inévitablement prendre la relève des autres énergies non renouvelables alors épuisées.

Actuellement, le pétrole est de plus en plus réservé à la production de carburants alors que le charbon est utilisé surtout comme source d'énergies thermiques (centrales, foyers industriels, chauffages).

Aussi, ses utilisations font intervenir les procédés de cokéfaction, de combustion et de gazéification ; dans ces domaines, les progrès enregistrés ces dernières années sont encourageants et vont dans le sens d'une amélioration du rendement énergétique et surtout d'une diminution des rejets de polluants.

chapitre II

RAPPELS

BIBLIOGRAPHIQUES

CHAPITRE II LA COMBUSTION DU CHARBON PULVERISE RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

II.1 Introduction

La technique de combustion du charbon sous forme pulvérisée s'est développée au début du siècle. Elle s'effectue par mise en suspension du charbon finement broyé (65 à 85 % en poids de particules inférieures à 75 microns) dans une partie de l'air de combustion (air primaire) et injection du mélange air-charbon dans la chambre de combustion.

La combustion du charbon pulvérisé est extrêmement complexe. Elle fait intervenir dans un milieu à trois phases (gazeuse, liquide et solide) des phénomènes étroitement interactifs : écoulements complexes, transferts thermiques (convectifs et radiatifs) et réactions chimiques dont les mécanismes ne sont que très partiellement élucidés.

La combustion d'une particule de charbon pulvérisé peut se décrire schématiquement comme la succession de 2 phases qui peuvent cependant coexister dans la réalité :

- **l'oxydation des matières volatiles en phase homogène** après l'échauffement et la dévolatilisation du grain. Durant cette phase, la particule s'échauffe par conduction et rayonnement au sein du milieu réactionnel. Sous l'effet de la température les liaisons de certains composés tels que H_2O , CO_2 , CO , C_nH_m , HCN , NH_3 , etc, se rompent et donnent naissance à un "nuage" de matières volatiles. Leur oxydation s'accompagne de la formation de polluants gazeux (NO_x , SO_x , $HCl...$) et solides (suies),

- **l'oxydation du semi-coke en phase hétérogène gaz-solide**. Les réactions conduisent également à la formation de polluants gazeux et laissent un résidu à haute teneur en matières minérales (cendres).

Alors que la durée de la première phase est de l'ordre de 100 ms, la combustion du semi-coke nécessite souvent plus d'une seconde. C'est la combustion du semi-coke (perte par imbrûlés solides) qui influence le rendement d'une installation.

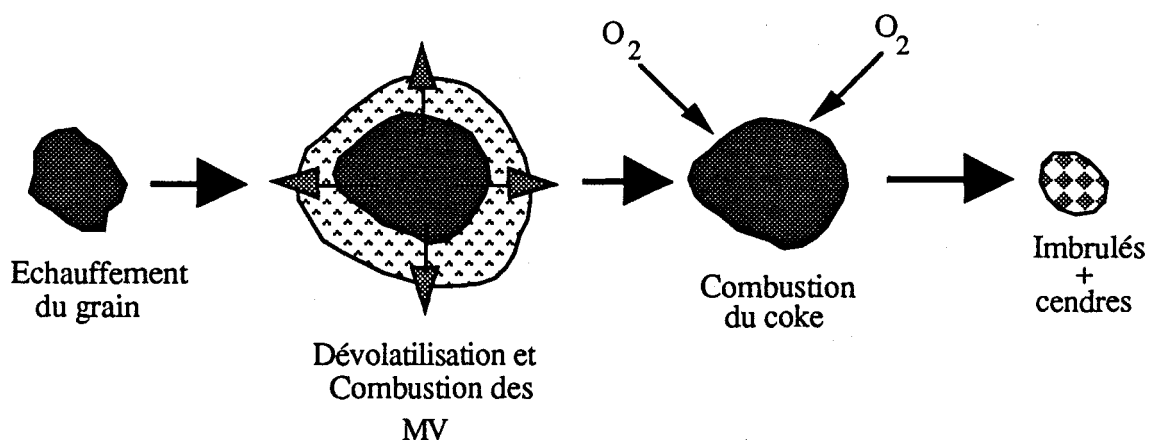


Figure 6 : schéma de combustion d'un grain de charbon.

Bien qu'étant un phénomène rapide, la dévolatilisation et la combustion des matières volatiles n'en sont pas moins très importantes tant pour la stabilisation du front de flamme, que pour le rendement de combustion du charbon et la production des polluants gazeux.

Concernant ce dernier point, il a été largement démontré que les espèces volatiles azotées (HCN et NH₃ en particulier) libérées lors de la dévolatilisation sont à l'origine de la formation des oxydes d'azote suivant le mécanisme du NO-combustible (De Soete G.G., 1982).

Ainsi, la flamme de charbon pulvérisé est le siège de différents mécanismes chimiques qui peuvent s'avérer consécutifs, parallèles, ou compétitifs. Ces processus impliquent des réactions rapides en phases gazeuses (la combustion des produits gazeux de pyrolyse, formation d'oxydes d'azote) ainsi que des réactions hétérogènes plus lentes (oxydation du semi-coke, réduction des oxydes d'azote).

Le caractère compétitif se manifeste de différentes manières :

- compétition entre phénomènes chimiques et physiques. Par exemple, l'oxydation du semi-coke peut être contrôlée par un régime chimique ou diffusionnel. La cinétique est alors plus ou moins dépendante de la température.

- compétition entre deux mécanismes différents, par exemple l'ignition hétérogène et homogène (relative aux problèmes de stabilisation de la flamme industrielle). On peut aussi assister à la compétition entre la formation d'oxydes d'azotes en phase homogène et leur réduction par voie hétérogène sur les particules de cokes, de suies et de cendres,

- compétition au sein d'un même mécanisme. La pyrolyse du charbon peut emprunter différentes voies réactionnelles.

Pour présenter la combustion d'une particule de charbon pulvérisé lorsqu'elle entre dans une atmosphère chaude et oxydante, nous allons mettre en évidence plusieurs étapes :

- 1-la dévolatilisation du charbon avec la formation de produits gazeux, de goudrons et du résidu solide (semi-coke),

- 2-la transformation partielle des produits gazeux et liquides de pyrolyse en suies ainsi que leur oxydation en phase gazeuse et la combustion hétérogène du résidu solide.

Le caractère compétitif des oxydations homogènes et hétérogènes pose le problème de l'ignition que l'on explicitera dans le paragraphe II.3.

II.2 Dévolatilisation du charbon

Lorsque la température du grain de charbon est supérieure à 400°C environ, sa fraction organique pyrolyse formant des matières volatiles qui s'échappent de la particule. Cette dévolatilisation donne naissance à des produits gazeux ou volatils, à des produits liquides ou goudrons et à un résidu carboné. Ces différents produits poursuivent leur évolution au sein de la flamme en participant à de multiples processus de combustion comme ceux décrits précédemment. On saisit mieux l'importance de la dévolatilisation lorsqu'on la situe dans le processus plus général de la combustion. Aussi nous allons insister particulièrement sur tous

les aspects de la dévolatilisation en essayant d'énumérer les facteurs susceptibles de l'influencer.

II.2.1 Les produits gazeux

Les gaz produits par pyrolyse sont, soit des volatils précoces ou bien des volatils tardifs dérivant d'une pyrolyse ultérieure à haute température des goudrons (qui produisent aussi des suies cénoosphériques).

Les volatils précoces sont du monoxyde de carbone, du gaz carbonique, de l'hydrogène, de la vapeur d'eau et des hydrocarbures légers provenant de la pyrolyse des groupes fonctionnels situés à la périphérie des lamelles (voir figure 7).

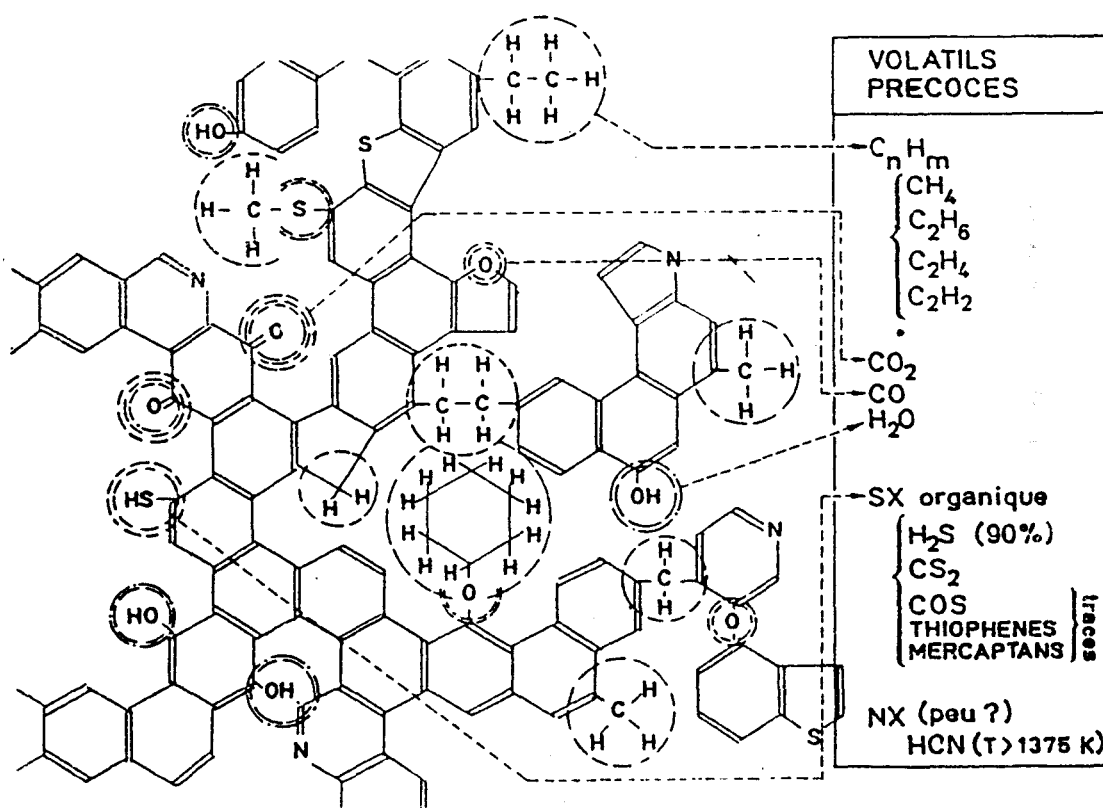


Figure 7 : représentation simplifiée de la structure chimique de la partie organique d'un charbon bitumineux d'après De Soete G.G. (1982).

La vitesse d'émission des produits volatils par une particule soumise à la pyrolyse dépend :

- de la vitesse réactionnelle de la pyrolyse primaire à l'intérieur du charbon (donc de la vitesse de chauffe qui détermine la distribution de la température dans le grain),
- de la diffusion des gaz et de la convection forcée dans les pores,

- des réactions de pyrolyse secondaires (réactions des produits primaires avec des réactifs gazeux ou des constituants de la matrice à l'intérieur des pores et sur, ou près de, la surface extérieure de la particule) qui changent la nature des espèces libérées.

Mazumdar B.K. (1973) a montré l'importance des réactions secondaires provoquées par le contact prolongé des matières volatiles avec le résidu carboné. Aussi, le dosage des espèces chimiques précédemment citées est difficilement interprétable car on est actuellement incapable de distinguer les produits primaires des éventuels produits secondaires.

En résumé, la quantité et la composition des gaz peuvent dépendre de la nature du charbon, de la taille des particules, de la température de pyrolyse et de la vitesse de montée en température.

II.2.1.1 Influence de la température et de la vitesse de chauffe

La perte de masse utilisée pour quantifier la dévolatilisation dépend de l'histoire thermique du grain, ce qui amène à distinguer deux types d'études expérimentales.

a-la dévolatilisation lente où la vitesse de chauffe est de quelques dizaines de Kelvins/minute, la durée de dévolatilisation de l'ordre de l'heure, le contact des matières volatiles avec le résidu carboné prolongé. Les méthodes utilisées sont :

- le lit fixe,
- l'analyse thermogravimétrique,
- l'analyse thermique différentielle.

La mesure de l'indice de matières volatiles lors de l'analyse immédiate (A.S.T.M., norme française ou autre) fait partie des dévolatilisations lentes (voir § VI.1.1 pour les conditions de l'analyse immédiate).

b-la dévolatilisation rapide où la vitesse de chauffe peut atteindre 10^6 Kelvins/seconde, la durée de dévolatilisation est inférieure à la seconde ; l'éjection des matières volatiles hors du grain de charbon est rapide. Pour atteindre de grandes vitesses de chauffe, on utilise les méthodes suivantes :

- lit fluidisé,
- injection du charbon pulvérisé dans un four,
- chauffage par laser, plasma,
- injection de charbon pulvérisé dans une flamme de gaz.

Le rendement en matières volatiles s'obtient :

- soit par bilans massiques (par pesée de la quantité initiale de charbon et de celle de semi-coke récupérée),
- soit en utilisant les cendres comme traceur,
- soit en effectuant des bilans sur l'analyse des gaz dévolatilisés.

Ubhayakar S.K. (1976) a utilisé les deux dernières méthodes, et note que le bilan sur l'analyse des gaz est moins précis.

On ramène le rendement en matières volatiles final V^* à la valeur standart V_{st} déterminée par le test normalisé utilisé pour déterminer l'indice de matières volatiles (tous deux calculés sur la base d'un charbon sec et sans cendres) :

$$V^* = Q \cdot V_{st}$$

Ce rapport Q est élevé pour les charbons bitumineux, faible pour les charbons de bas rang et pour les anthracites.

Une augmentation de la vitesse de chauffe diminue les temps de réaction mais décale la pyrolyse vers les hautes températures (De Soete G.G., 1982). Le rendement final en matières volatiles est influencé par la température finale de la particule de charbon comme l'ont montré Anthony D.B. (1974), Kobayashi H. (1976), Ubhayakar S.K. (1976) et Fu W. (1989).

L'influence de la température sur la vitesse de dévolatilisation se manifeste au niveau de la température d'activation θ (énergie d'activation/constante des gaz parfaits, exprimée en Kelvin) qui dépend de la nature des liaisons chimiques à rompre, du groupe fonctionnel intéressé et de son entourage (effets de résonance, effets stériques). Une augmentation de la température permet d'accéder à des températures d'activation plus élevées.

Par exemple, on observe un effet de la température plus important sur la formation d'hydrocarbures légers ($27000 < \theta < 35000$ K) que sur celle de CO , CO_2 , et H_2O ($11000 < \theta < 23000$ K) comme le montre le tableau 7 :

% de matières volatiles dans le charbon	produits de pyrolyse							
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	nC ₄ H ₁₀	H ₂ O	CO	CO ₂
10				31200		16800 à 17100	13600 (20600)	13300 (22900)
19		20600 à 21600		29900		16100 à 16800	13300 (20100)	13000 (21100)
29				29300		15800 à 16700	12800 (19100)	11600 (19900)
39,5	26900 à 34700	30000 à 31200	30200	28400	29800	15600 à 16600	11100 (16600)	11000 (18600)

Tableau 7 : température d'activation de la formation de certaines espèces gazeuses dans la pyrolyse lente (1 à 2,5 K/min) de charbons bitumineux ; Température d'activation exprimée en Kelvin.

D'après les valeurs publiées par Jüntgen H. (1979) et par Klein J. (1971).

Le rapport C/H des produits gazeux de pyrolyse lente ou rapide diminue avec l'avancement de la dévolatilisation (Smooth L.D., 1979, Jüntgen H., 1979), corrélativement à l'augmentation du rapport C/H du résidu carboné (Kobayashi, 1976).

Nelson P.F. (1986) a étudié l'influence de la température (de 400°C à 1050°C) sur la formation des volatils gazeux produits par la pyrolyse rapide d'un charbon sub-bitumineux. Aux basses températures (400°C à 600°C), on obtient de larges molécules complexes et de petites quantités de matériaux aliphatiques piégés par adsorption physique dans la structure microporeuse. Vers 550°C à 600°C, les longues chaînes polyméthyléniques se décomposent pour former des oléfines légères telles que l'éthylène et le propylène. De 600°C à 1050°C, les quantités de benzène et de naphthalène vont en augmentant alors que les espèces substituées alkyls vont en diminuant. Les composés phénoliques apparaissent mais se décomposent par décarbonylation pour former du CO. Aux plus hautes températures, les hydrocarbures aromatiques polycycliques composant les goudrons deviennent prédominants.

Les résultats de Niksa S. (1984) indiquent qu'une élévation de la vitesse de chauffe augmente la quantité des volatils et leur vitesse d'apparition particulièrement pour les produits condensables. Il a aussi observé qu'en dessous de 600°C, la perte de masse lors de la dévolatilisation présente deux stades : le premier sans et le deuxième avec libération de liquides goudronneux. Aux hautes températures (1000°C), on n'observe plus que le deuxième stade.

II.2.1.2 Influence de la nature du charbon

De nombreux auteurs tels que Blair D.W. (1976), Suuberg E.M. (1978), Solomon P.R. (1978) ont mesuré les quantités des différentes espèces chimiques formées pendant la dévolatilisation. On peut constater l'influence du rang du charbon sur la composition des matières volatiles. Les charbons de bas rang comme les lignites produisent principalement des gaz (CO, CO₂, et quelquefois H₂O) qui peuvent consommer jusqu'à 95% de l'oxygène constitutif. L'azote est émis sous la forme HCN.

Dans les travaux de Mac Lean W.J. (1981), Suuberg E.M. (1978), on peut noter que les charbons bitumineux forment des goudrons, la structure de ces grosses molécules étant proche de celle du charbon. L'azote constitutif est inclus dans les hétérocycles.

Dans le tableau 8, nous voyons que le rapport (CO + CO₂) / (hydrocarbures légers) est plus élevé pour les charbons de bas rang comme les lignites dont le taux d'oxygène est important (voir diagramme Van Krevelen, 1961). Les quantités totales de (CO + CO₂ + H₂O) et d'hydrocarbures, obtenus par pyrolyse lente, augmentent avec la teneur en matières volatiles (Klein J., 1971 et Hanbaba P., 1967).

charbon	analyse élémentaire (% masse)					fraction massique CO + CO ₂	
	C	H	O	S	N	CH ₄ +C ₂ H ₂ +C ₂ H ₄ +C ₂ H ₆ dans les produits de pyrolyse	
						à 1000°C	à 1400°C
Arkwright (bitumineux)	78,14	5,08	4,12	2,21	1,61	0,541	0,684
Illinois seam 6 (bitumineux)	68,0	4,8	12,0	4,6	1,2	0,941	4,08
Wyodak (sub-bitumineux)	68,0	5,0	17,5	0,7	0,9	4,674	4,203

Tableau 8 : relation entre le rapport (CO+CO₂) / hydrocarbures légers dans les produits de pyrolyse rapide de charbons et la teneur en oxygène de ceux-ci.
D'après la publication de Blair D.W. (1976).

Alors que la composition et la quantité des produits de pyrolyse dépendent de la nature du charbon, Solomon P.R. (1982) a conclu que la cinétique de pyrolyse est insensible au rang du charbon. Mais cette hypothèse est en désaccord avec les résultats de l'IFRF (Morgan M.E., 1987 et 1988) qui montrent que les charbons à haut indice de matières volatiles mettent plus de temps à se dévolatiliser complètement. En effet, Il faut travailler sur une large gamme de charbon qui va de l'antracite à la lignite pour observer de telles différences dans les cinétiques.

II.2.1.3 Influence de la taille des particules

La taille des particules et la vitesse de chauffe sont liées. Pour un charbon bitumineux à haute teneur en matières volatiles, le tableau 9 nous indique l'intervalle des diamètres en dessous desquels on est en régime chimique (où la vitesse n'est pas contrôlée la diffusion) pour différentes vitesses de chauffe :

vitesse de chauffe (K/min)	diamètre (micron)
3 10	1800 à 7000
4 10	400 à 1500
5 10	110 à 400
6 10	50 à 150
6 5 10	20 à 90

Tableau 9 d'après Koch V. (1968) et Schwandtner D. (1971)

A titre indicatif, pour des tailles de particules (<100 microns) et de vitesses de chauffe (10^5 K/s) rencontrées dans les conditions industrielles, on devrait s'attendre à un régime de pyrolyse essentiellement chimique.

Dans la gamme des particules obtenues par broyage industriel (<100 microns), l'effet de la taille des particules ne semble pas être d'une grande importance sur le déroulement de la pyrolyse rapide, seuls certains auteurs ont pu déceler une influence sur la nature des produits de pyrolyse. Pour les lignites, la perte en masse n'est pas fonction de la pression, de la vitesse de chauffe, et de la taille des particules (50-1000 microns) ; pour les charbons bitumineux, ce n'est pas exactement le cas, ceci étant probablement dû aux réactions secondaires des volatils avec le résidu carboné, qui entrent en compétition avec l'éjection des matières volatiles (Anthony D.B., 1974).

Pour des particules de tailles importantes (plusieurs centaines de microns jusqu'à plus d'un millimètre), l'émission des volatils est contrôlée par les phénomènes de transport (diffusion et convection forcée dans les pores). Pour des diamètres supérieurs au millimètre, la vitesse de pyrolyse devient totalement contrôlée par la conductivité thermique au sein de la particule (Jüntgen H., 1979).

II.2.1.4 Influence de la nature de l'environnement gazeux

En considérant les réactions secondaires des produits primaires de pyrolyse à la surface externe de la particule, se pose le problème de l'influence de l'environnement gazeux sur la nature des produits de pyrolyse. Expérimentalement, lors de la dévolatilisation rapide, le choix d'une atmosphère neutre ou oxydante n'affecte ni la vitesse de pyrolyse ni la nature de ses produits (Ubhayakar S.K., 1976)

II.2.2 Les goudrons

Dans les travaux de Mac Lean W.J. (1981), on voit que les charbons bitumineux et sub-bitumineux produisent des goudrons lors de leur pyrolyse. De masse moléculaire élevée et à caractère aromatique, ils restent liquides jusqu'à 1000 K environ. Les goudrons, subissant ultérieurement des réactions de pyrolyse, donnent des volatils dits "tardifs" et des suies céosphériques.

La fraction de goudrons dans les volatils dépend du rang du charbon. Freihaut J.D. (1982) a observé que cette fraction atteint 20 % pour les lignites et 80 % pour les charbons bitumineux. De plus, la fraction massique d'azote constitutif dans le goudron est similaire à celle du charbon.

Blair D.W. (1976) a montré que, jusqu'à 85% des espèces azotées libérées pendant la pyrolyse, se retrouvent dans les goudrons sous la forme d'hétérocycles.

Chauvin R. (1979) montre bien, dans le cas du charbon gras de Lens, que le rendement en goudrons est nettement plus important en pyrolyse rapide qu'en pyrolyse lente.

Les effets du rang du charbon (basés sur les données de l'analyse élémentaire C, H, O et S du charbon) et de la pression ont été utilisés pour prédire la quantité maximale de goudrons obtenue expérimentalement pendant la phase de dévolatilisation lors de la combustion du charbon (Ko G.H., 1988). Un bon accord entre les résultats prédits et expérimentaux a été obtenu pour tous les charbons et toutes les pressions.

Solomon P.R. (1980) a trouvé une corrélation positive entre la quantité de goudrons formés lors de la pyrolyse rapide et la teneur en hydrogène aliphatique du charbon. Plus tard, il a remarqué que la formation des suies en combustion se corrèle avec la quantité de goudrons obtenu en pyrolyse ce qui suggère que les goudrons sont les précurseurs les plus importants des suies (Solomon P.R., 1988). De plus, les analyses élémentaires sur les goudrons indiquent qu'ils ont une composition similaire à celle du charbon d'origine.

Enfin, la pyrolyse secondaire et l'oxydation des goudrons dans les flammes de charbon sont très mal connues du point de vue cinétique.

II.2.3 Le résidu solide (semi-coke)

Le résidu solide, ou semi-coke, obtenu après la dévolatilisation ne correspond pas à celui généré lors de l'analyse immédiate pour la détermination du "carbone fixe". La dévolatilisation étant un phénomène progressif fonction de nombreux paramètres, le résidu carboné a subi une évolution physique et chimique importante qui lui confère une identité propre aux conditions expérimentales utilisées.

D'un point de vue chimique, le semi-coke a toujours des rapports H/C et O/C inférieurs à ceux du charbon d'origine. Par contre, le rapport N/C ne diminue pas de façon substantielle. De façon générale, la pyrolyse répète la carbogénèse (voir figure 1).

D'un point de vue physique, le grain subit des changements morphologiques. On peut parfois observer un gonflement et une augmentation de la porosité. Certains charbons

bitumineux passent par une phase plastique (Charon O., 1988) et se déforment pour donner des coquilles creuses dites "cénosphères" (Froelich D., 1984 et Hertzberg 1982).

La porosité du semi-coke constitue un critère de caractérisation, aussi nous développerons cet aspect dans le chapitre VI sur la mesure des surfaces spécifiques des semi-cokes.

II.3 Transformation des produits gazeux, liquides et solides de pyrolyse

Les produits de la pyrolyse rapide (volatils précoces et tardifs, goudrons, coke) peuvent suivre essentiellement deux voies réactionnelles compétitives comme le montre la figure 8.

on distingue essentiellement :

- la formation de suies,
- l'oxydation homogène et hétérogène.

II.3.1 Formation des suies

Malgré le fait que la quantité d'air utilisée dans les flammes industrielles de charbon pulvérisé puisse brûler tous les produits volatils, leur montée en température est plus rapide que leur mélange avec l'air. Aussi, inévitablement on assiste à la formation de suies en phase gazeuse ainsi que de suies cénosphériques par craquage en phase liquide des goudrons. La présence de suies entourant la particule a deux conséquences principales : elles participent aux transferts thermiques par rayonnement, et elles peuvent réduire par voie hétérogène les espèces azotées organiques ayant pour conséquence une diminution des émissions d'oxydes d'azotes.

Elles sont de très petites tailles (inférieures au micron) mais peuvent s'agglutiner pour former des chapellets de suies agglomérées dans les résidus de volatils lourds, autour et dans la particule de semi-coke (Seeker W.R., 1981).

Ubhayakar S.K. (1976), en comparant les mesures des pourcentages dévolatilisés établis par analyse des gaz et par bilan massique utilisant le taux de cendres comme traceur, suggère qu'une fraction des volatils subit un craquage pour former des suies et de l'hydrogène dans la phase gazeuse et à l'intérieur de la particule. Ce phénomène augmente avec la fraction de charbon dans le gaz vecteur (à l'injection).

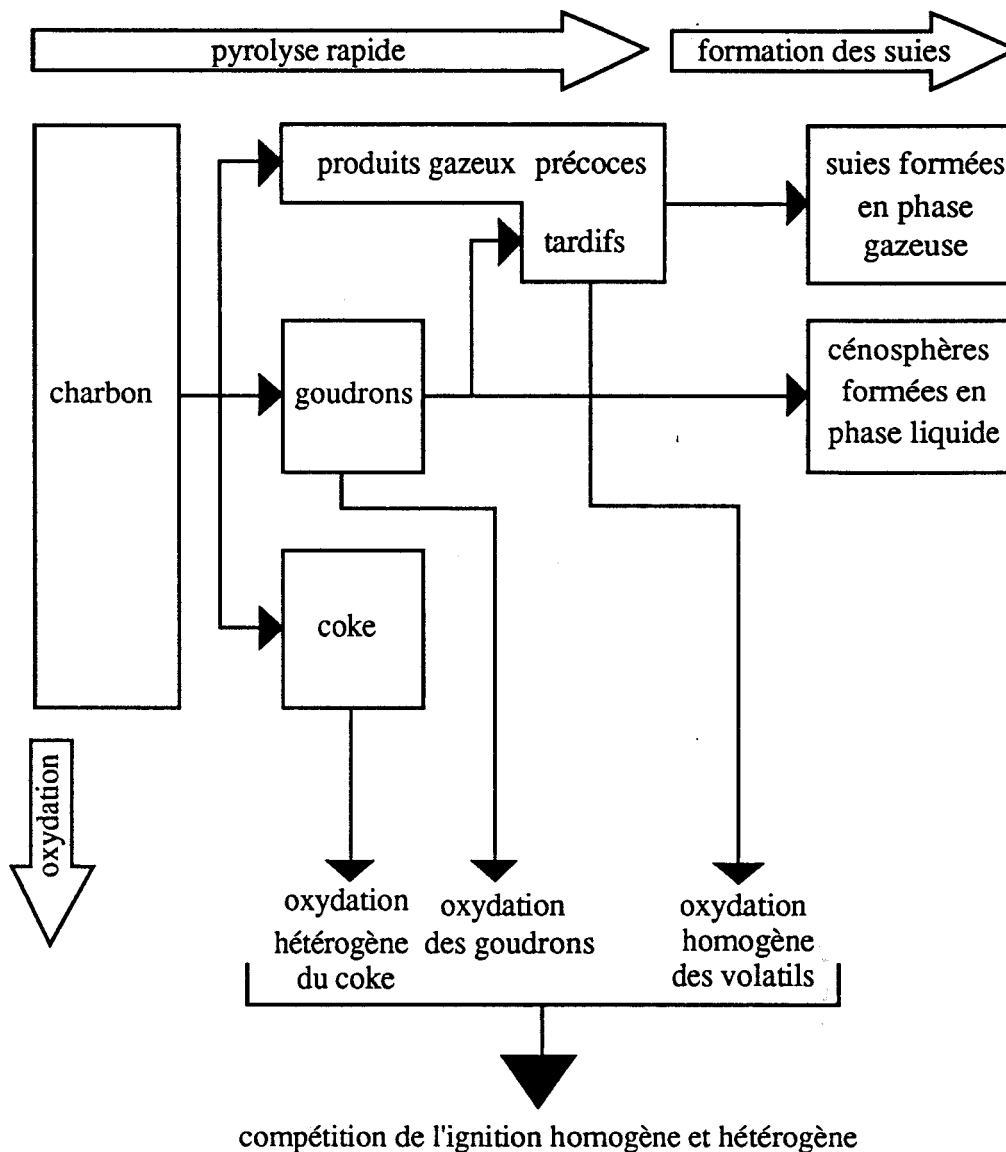


Figure 8 : schéma simplifié de la combustion du charbon
d'après De Soete G.G. (1982).

II.3.2 Oxydation homogène et hétérogène

II.3.2.1 Combustion des produits gazeux et des goudrons

La combustion des espèces gazeuses se produit par leur mélange avec l'air, selon une cinétique complexe (oxydation rapide des hydrocarbures). Le mécanisme comporte des réactions en chaînes mettant en jeu un grand nombre de réactions élémentaires ayant des constantes de vitesse mal connues. Pour cette raison, on utilise des approximations qui conduisent à deux catégories principales de modèles :

- les modèles à réactions globales d'oxydation pour décrire la transformation de l'ensemble des combustibles gazeux (même des goudrons) en CO et H₂O, ou en CO et H₂. C'est la combustion de CO en CO₂ qui contrôle la vitesse globale d'oxydation des volatils,

- les **modèles sélectifs** utilisant des réactions spécifiques d'hydrocarbures apparaissant en quantité importante (méthane, éthane, propane, éthylène, acétylène, ...).

II.3.2.2 Combustion hétérogène du coke

Suivant la nature du milieu réactionnel, la combustion du coke peut se dérouler à la surface externe du grain et dans les pores des particules de charbon. Aussi est-elle souvent contrôlée par les phénomènes de diffusion à travers la couche limite et à l'intérieur des pores.

Suivant les valeurs relatives des vitesses réactionnelles et de diffusion, on peut mettre en évidence trois régimes comme Wicke E. (1956) l'a schématisé sur la figure 9 :

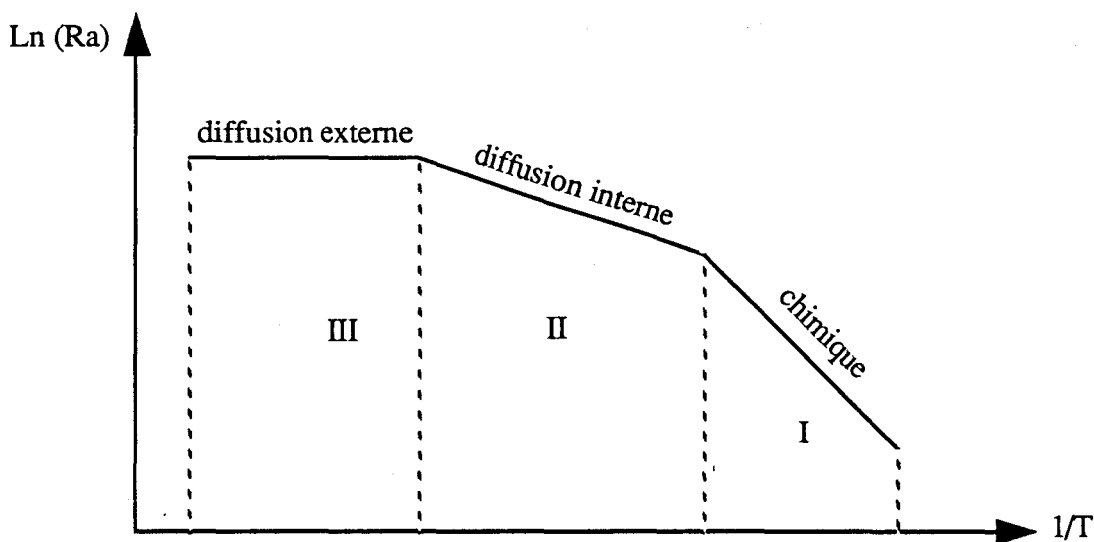


Figure 9 : zones de réaction selon E. Wicke (1956).

- dans la zone I, le régime est **chimique**. La vitesse réactionnelle est petite devant la vitesse de diffusion de l'oxygène à l'intérieur des pores. La combustion a lieu sur toute la surface développée de la particule.

- dans la zone II, le régime est **diffusionnel interne**. La vitesse réactionnelle a augmenté, c'est la diffusion dans les pores qui contrôle la vitesse.

- dans la zone III (haute température), le régime est **diffusionnel externe**. La vitesse réactionnelle et la vitesse de diffusion dans les pores sont grandes par rapport à la vitesse de transport de l'oxygène à travers la couche limite entourant le grain. La combustion s'effectue à la surface externe du grain de charbon. La cinétique globale est contrôlée par la vitesse de diffusion de l'oxygène dans la couche limite.

La réactivité du coke avec l'oxygène peut être caractérisée par sa surface active : cette surface active est représentée par l'ensemble des atomes de carbone susceptibles de donner une réaction de chimisorption avec l'oxygène. Cet aspect sera développé ultérieurement dans le chapitre VI concernant la caractérisation des semi-coques produits au moyen de notre banc de dévolatilisation.

II.4 Ignition ou inflammation du charbon pulvérisé

Lorsqu'on injecte une particule de charbon dans une atmosphère chaude et oxydante, on assiste au bout d'un certain temps à l'inflammation du grain. Aussi, on peut définir deux grandeurs qui sont le délai et la température d'inflammation, tous deux influencés par l'environnement thermique du grain. Plus précisément, l'inflammation peut intervenir par un processus en phase gazeuse, par une réaction hétérogène ou peut prendre un caractère mixte. Différents paramètres tels que la nature du charbon, la vitesse de chauffe et la taille des particules peuvent influencer l'ignition vers un processus prépondérant comme le montre la figure 10 :

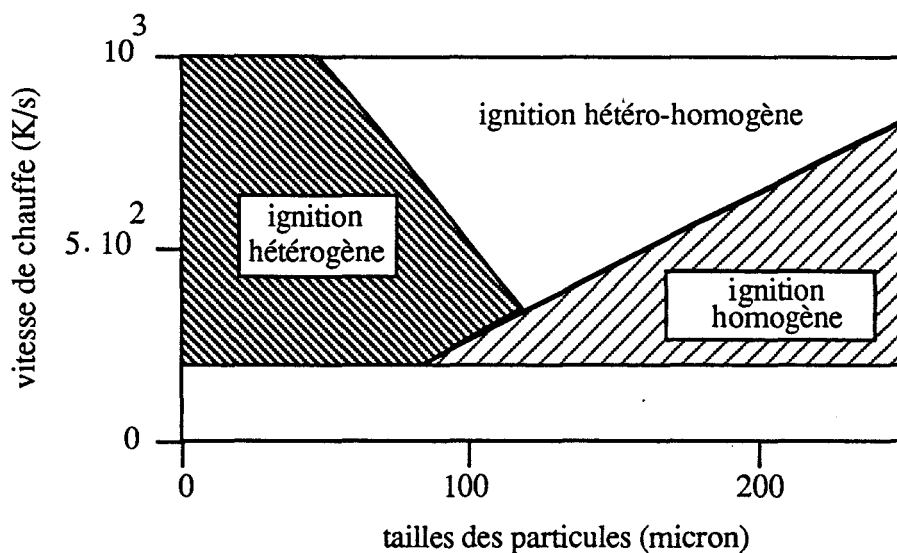


Figure 10 : régime d'ignition en fonction de la vitesse de chauffe et de la taille des particules d'après Stahlherm D. (1973a et 1973b).

- **l'ignition hétérogène** : l'ignition du charbon, par oxydation de la matrice solide, arrive avant le début de la dévolatilisation (ou avant un degré d'avancement important). C'est le cas des petites particules (<100 microns) et pour des vitesses de chauffe modérées. Les charbons de haut rang (anthracites) s'enflamment par processus hétérogène de part les faibles quantités de volatils qu'ils sont susceptibles de produire. Suuberg E.M. (1978), dans son modèle de combustion, indique que la combustion à la surface de la particule peut précéder l'établissement de la flamme de volatils à l'écart de la particule,

- **l'ignition homogène** : lorsque la dévolatilisation est suffisamment avancée, les volatils gazeux se mélangent avec l'air pour s'enflammer. L'oxydation homogène est exothermique, la chaleur dégagée chauffe le solide carboné qui s'enflamme à son tour une fois que l'oxygène a atteint la surface du solide. L'ignition en phase gazeuse est basée sur un mécanisme en chaînes ramifiées. Les charbons bitumineux à haut rendement en matières volatiles favoriseront l'ignition homogène car le flux important de volatils empêche l'oxygène de diffuser jusqu'à la surface de la particule.

- **l'ignition hétéro-homogène** : l'inflammation des volatils et l'oxydation hétérogène surviennent simultanément. Saito M. (1991a, 1991b) a observé la rotation des particules de charbons durant la première phase de leur combustion. La fréquence de rotation est de l'ordre de 3000-5000 cycles/s. Kang S. (1988), qui a observé de tels phénomènes, attribue cette rotation à l'éjection des volatils par un petit nombre de macropores orientés de manière aléatoire. La vitesse angulaire de rotation dépend de la vitesse de chauffe et de la taille des particules. Ce phénomène entraîne une combustion hétérogène simultanément à la dévolatilisation sans doute du fait des turbulences gazeuses causées par cette rotation, ce qui permet au gaz oxydant d'accéder à la particule.

II.5 Conclusion

A titre de synthèse de cette étude bibliographique de la combustion du charbon pulvérisé, nous pouvons dégager certains points qui nous serviront ultérieurement à la réalisation du banc d'essai.

Malgré que la dévolatilisation soit un phénomène rapide (100 ms) par rapport à la combustion du coke (plusieurs secondes), elle n'en reste pas moins déterminante si l'on considère la participation des produits de pyrolyse aux différents phénomènes de combustion. L'évaluation de la quantité et de la nature des produits de dévolatilisation semble alors primordiale dans l'étude du comportement des charbons lors de leur combustion dans les foyers industriels.

La température de dévolatilisation liée à la vitesse de chauffe, la nature du charbon liée à son rang, la taille des particules reliée aux phénomènes de diffusion et de transferts thermiques, la nature du milieu réactionnel que l'on peut associer aux problèmes des réactions secondaires, tous ces paramètres peuvent avoir une influence sur le rendement et la nature des produits de pyrolyse, et sur l'aspect du semi-coke qui aura subi des changements morphologiques importants.

L'influence des paramètres les plus importants (température, nature des charbons) doit être étudiée sur des bancs d'essai capables de contrôler les conditions expérimentales que le chercheur s'est fixées. Les enseignements tirés de ces essais pourraient être pris en compte pour tenter d'optimiser les installations de plus grandes dimensions. Aussi, notre banc d'essai devra recréer au mieux les conditions régnant dans une flamme industrielle notamment les vitesses élevées de chauffe de l'ordre de 10^4 - 10^5 K/s. Sa souplesse d'utilisation devra lui permettre de tester rapidement plusieurs charbons de granulométrie différentes.

L'analyse systématique (analyse élémentaire et immédiate) de nos charbons et semi-cokes correspondants pourraient mettre en évidence des corrélations pertinentes entre les résultats d'analyse.

L'étude plus théorique des comportements des charbons en fonction des paramètres (température et temps) pourraient nous permettre d'accéder aux constantes de vitesse et aux énergies d'activation de la cinétique de dévolatilisation.

chapitre III

CONSTRUCTION DU BANC D'ESSAI

CHAPITRE III CONSTRUCTION DU BANC D'ESSAI

Le banc d'essai doit être capable de répondre aux questions posées sur des installations de plus grandes dimensions. Avant de décrire sa construction, nous allons faire un bref rappel des technologies industrielles existantes en matières de combustion de charbon pulvérisé. Une description du brûleur du CERCHAR ainsi que du comportement des charbons étudiés permet de fixer nos objectifs quant aux réponses que l'on va tenter d'apporter.

III.1 Technologie industrielle de combustion des charbons sous forme pulvérisée

Le charbon est brûlé sous forme pulvérisée principalement dans les grandes installations de combustion telles que les centrales thermiques.

Le charbon est, dans un même appareil séché et finement broyé (généralement 80% de passant à 80 microns). Il est ensuite transporté par air et injecté dans le foyer. Les principales technologies de combustion du charbon pulvérisé rencontrées sont au nombre de quatre :

1-chauffe frontale : la chambre est de section rectangulaire avec des brûleurs situés en simple ou double façade, sur plusieurs rangées. Ils sont circulaires avec des alimentations concentriques en charbon et en air. Chaque brûleur produit une flamme relativement individualisée.

2-chauffe tangentielle : la chambre est de section carrée. Les brûleurs sont situés aux quatre angles sur plusieurs rangées (péniche). Ils sont conçus pour diriger les flux de charbon et d'air tangentiellement à un cylindre imaginaire dont l'axe de révolution est au centre du foyer. Ils produisent ainsi une flamme commune en forme de vortex ascendant avec une recirculation interne en vortex descendant.

3-chauffe en double U : les brûleurs sont situés dans la partie haute du foyer qui forme une double voûte et débitent vers le bas, de telle sorte que les flammes forment un double U. Ces unités sont situées dans le Bassin minier du Nord de la France qui produisait des charbons à faible indice de matières volatiles.

4-foyer à cendres fondues : la flamme est confinée dans le bas du foyer de telle sorte que les cendres s'écoulent à l'état fondu au fond de celui-ci.

Les deux premières technologies prédominent très largement.

III.2 Combustion des charbons pulvérisés en flamme industrielle au CERCHAR

Dans le cadre des missions qui lui sont confiées, le CERCHAR poursuit un programme de caractérisation des charbons en vue de l'amélioration de leur combustion en pulvérisé. A cet effet, des tests de combustion en simulation de chauffe frontale sont menés sur le Four d'Etudes des Flammes équipé d'un brûleur à combustion étagée.

Les caractéristiques des charbons étudiés sont données dans le tableau 10 suivant :

Charbon Origine	Freyming France	Ankerkohlen Afrique du sud	Rietspruit Afrique du Sud	Stewarton Australie
H ₂ O Analyse (%)	1,51	1,22	0,96	0,66
Cendres (%sec)	6,21	15,25	16,61	9,18
M.V. (%sec)	34,84	26,35	25,06	25,48
P.C.S. (kJ/kg)			27480	31868
P.C.I. (kJ/kg)	30500	26987	26734	30610
Carbone (%sec)	76,65	69,9	67,73	77,46
Hydrogène (%sec)	5,16	3,91	3,88	4,31
Oxygène (%sec)	9,90	8,46	9,28	6,54
Azote (%sec)	1,28	1,78	2,06	2,09
Soufre (%sec)	0,80	0,7	0,44	0,42
Carbone (%pur)	81,73	82,48	81,22	85,29
Hydrogène (%pur)	5,50	4,61	4,65	4,75
Oxygène (%pur)	10,56	9,98	11,13	7,20
Azote (%pur)	1,36	2,10	2,47	2,30
Soufre (%pur)	0,85	0,83	0,53	0,46
Pouv.comb. (m ³ /kg)	7,89	7,00	6,76	7,83

Tableau 10 : caractéristiques des quatre charbons bitumineux étudiés au CERCHAR

Les tests à "échelle pilote", menés sur le Four d'Etudes des Flammes équipé d'un brûleur à combustion étagée, ont pour but de caractériser des flammes d'une puissance d'environ 3,5MW.

Le Four d'Etudes des Flammes : Il s'agit d'un four cylindrique à paroi refroidie de 1,5 m de diamètre et 8 m de long. La puissance thermique maximale admissible est de 6 MW (environ 725 kg/h de charbon flambant de type Freyding). Une centrale d'acquisition permet de d'enregistrer en continu le fonctionnement du pilote et d'établir des bilans thermiques et massiques en régime permanent.

Le brûleur à combustion étagée (figure 11) : Un des principes de contrôle des émissions de NO_x consiste à fractionner l'air de combustion au niveau du brûleur pour diminuer la température de combustion et agir sur l'oxydation des espèces volatiles azotées.

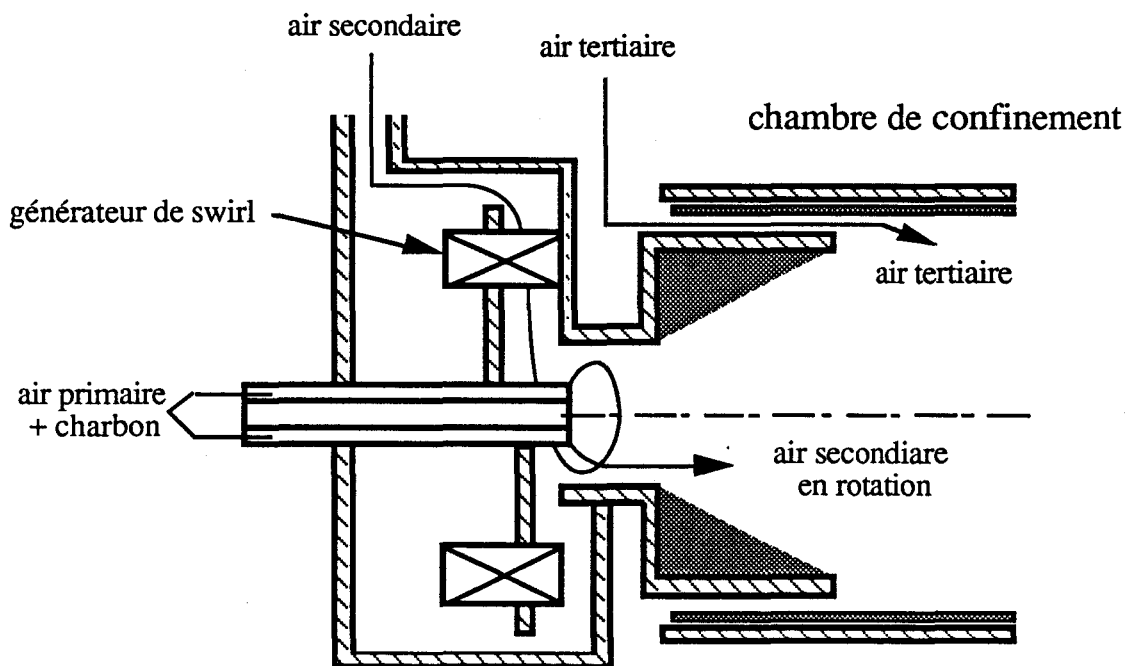


Figure 11 : schéma de principe du brûleur CERCHAR à combustion étagée.

Le contrôle de la stoechiométrie du premier étage de combustion, zone géométrique où se stabilise le front de flamme, permet d'agir sur les mécanismes réactionnels de formation/destruction des oxydes d'azotes. Un dispositif de mise en rotation de l'air de combustion dans le premier étage (swirl) permet de réinjecter les fumées de combustion à teneur élevée de NO dans la zone où se produit la dévolatilisation des grains. Les composés azotés issus de la dévolatilisation des grains (NH_3 et HCN) réagissent avec le radical NO en l'absence d'oxygène et conduisent ainsi à la destruction du polluant et la formation d'azote moléculaire.

La combustion s'effectue en chauffe indirecte, c'est à dire qu'il existe un stockage du produit broyé avant combustion. Cette solution permet de contrôler la distribution granulométrique des charbons et donc de produire des broyats identiques.

La diversité des combustibles et donc de leur comportement, oblige cependant à modifier les paramètres de réglage de la combustion ; un même réglage des paramètres de combustion pourrait s'avérer favorable à un charbon et défavorable à un autre. Les conclusions seraient alors incorrectes. Ainsi le champ aérodynamique de la flamme, la stoechiométrie primaire sont ajustés afin d'obtenir des flammes stables. L'étude porte ensuite sur deux sortes de flamme, la première présentant un compromis taux de combustion-émission réduite de polluants azotés (NO_x) acceptable, et la seconde émettant peu de NO_x .

Les observations principales des essais effectués sur quatre charbons d'origine et de qualité peu différentes sont résumées ci-après.

On rappelle, dans le tableau 11, les réglages principaux obtenus avec les flammes présentant un compromis "rendement de combustion-émission de NO_x " (Rend- NO_x) acceptable et le plus "faible niveau d'émission de NO_x " (B- NO_x). Les performances retenues sont le taux de combustion et les émissions de NO_x . L'excès d'air (qui représente le surplus d'air par rapport au besoin stoechiométrique) de l'ordre de 22% est identique pour chaque type de flamme et chaque charbon.

	FREYMING		ANKERKOHLEN		RIETSPRUIT		STEWARTON	
	Rend-NO _x	B-NO _x	Rend-NO _x	B-NO _x	Rend-NO _x	B-NO _x	Rend-NO _x	B-NO _x
stoechio. primaire (%)	0,7	0,53	0,45	0,35	0,5	*	0,6	0,4
taux de combustion (%)	98,8	97,2	96	*	97,7	*	95,5	95,3
NO _x (mg NO ₂ /Nm ³ à 6% O ₂)	770	680	685	660	900	*	790	530

Tableau 11 : réglages et performances des flammes Rend-NO_x et B-NO_x

Remarque : Dans le cas du Stewarton, le taux de combustion de la flamme Rend-NO_x est peut être sous estimé. L'examen des résultats obtenus lors de la recherche de ce réglage font apparaître un taux de combustion avoisinant 98% pour un réglage pratiquement identique.

Le comportement des charbons brûlés en combustion étagée dépend fortement de leur indice de matières volatiles. Ainsi, plus cet indice est élevé, plus la plage de réglage des paramètres de combustion est étendue et la stabilisation de la flamme facile à obtenir. Les taux de combustion en fin de foyer sont sensiblement comparables, résultat relativement surprenant quand on observe l'évolution axiale du taux de combustion des charbons (figure 12 a).

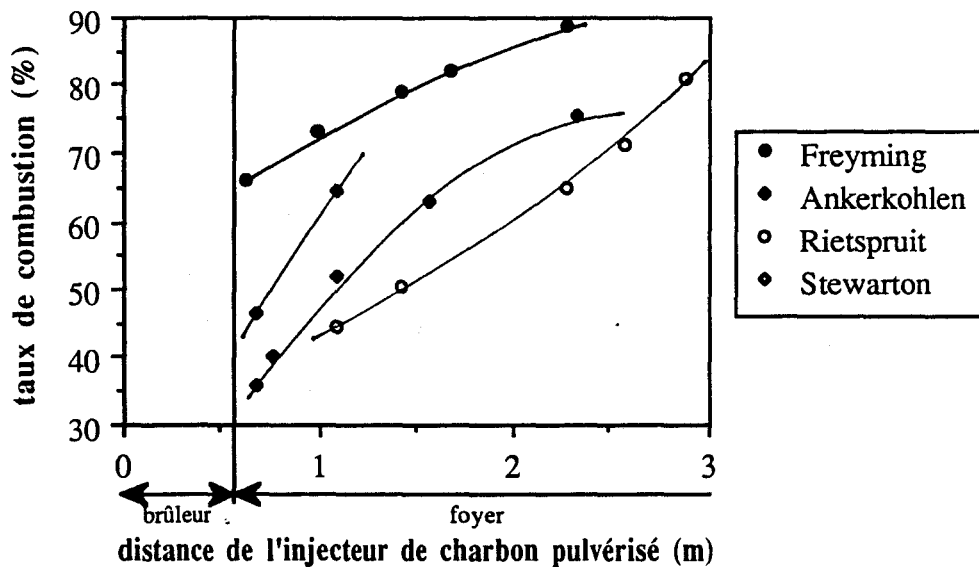


Figure 12 a : profil des taux de combustion sur l'axe du four.

Dans le cas du Rietspruit, le taux de combustion est très faible en sortie de la chambre de confinement pour ensuite atteindre rapidement une valeur proche de celle du Freyming.

Les profils axiaux de température des particules sont représentés sur la figure 12 b :

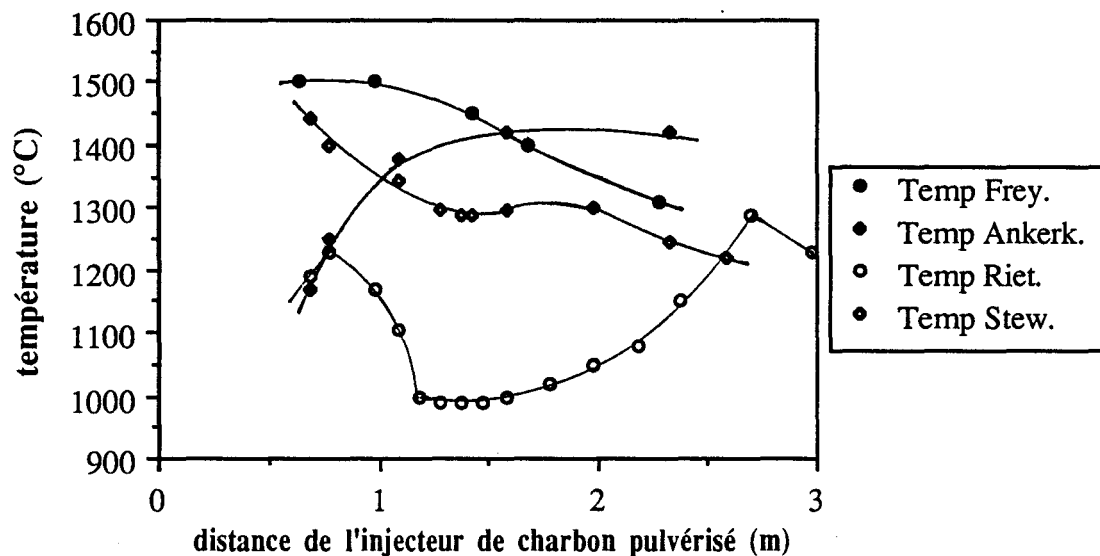


Figure 12 b : profil axiaux de température des particules.

Dans le cas du Freyming et du Stewarton, la température décroît lorsque l'on s'éloigne de l'injecteur. Dans le cas du Rietspruit, la température axiale passe par un minimum en sortie de la chambre de confinement avant d'augmenter à nouveau dans le foyer malgré le refroidissement causé par les parois.

En conclusion de ces essais, on note que les caractéristiques des charbons telles qu'elles sont données par les tests normalisés notamment l'indice de matières volatiles (voir tableau 10) sont insuffisantes pour prédire le comportement des charbons en flamme. La stabilité du front de flamme et la souplesse de réglage sont inaccessibles au moyen de ces tests, aussi la détermination du rendement de dévolatilisation des particules dans un milieu simulant la flamme industrielle semble a priori pouvoir pallier à cet inconvénient.

III.3 Nos objectifs pour le banc d'essai

Au vu des résultats obtenus dans le four d'études des flammes du CERCHAR, il apparaît important que le banc d'essai reproduise au mieux les conditions de chauffe régnant dans une flamme de charbon pulvérisé pour fournir des informations exploitables dans l'industrie.

Pour ce faire, nous avons choisi d'utiliser pour générer des gaz chauds un brûleur à gaz, choix qui nous permet de contrôler la nature du milieu réactionnel (oxydant, neutre ou réducteur) en ajustant la stoechiométrie des gaz frais.

Le banc d'essai devra être équipé d'un dispositif permettant l'injection des particules de charbon de granulométrie connue au sein des gaz brûlés.

Le contact quasi instantané des particules de charbon pulvérisé avec les gaz chauds nous procurera des vitesses de chauffe très élevées (environ 10^5 K/s avec une température maximale

de 1400°C) du type de celles rencontrées dans les flammes industrielles.

La cheminée devra permettre la mesure optique de la température des particules.

Un système d'extraction des semi-cokes hors du milieu réactionnel à des temps de séjour variables assure le suivi de l'histoire de nos particules au sein de la flamme.

Conscient des impératifs qui nous ont été fixés, nous avons imaginé et construit ce banc d'essai que l'on va décrire ultérieurement.

III.4 Construction du brûleur

III.4.1 Rappels sur les flammes plates

Dans le cadre d'études sur la dévolatilisation et la combustion du charbon pulvérisé, de nombreux auteurs tels que Beck N.C. (1990a, 1990b), Mc Lean (1981), et Jones R.B. (1985) ont utilisé un brûleur à flamme plate.

Ce type de flamme, considérée à deux dimensions, présente plusieurs avantages :

- la simulation des écoulements gazeux est aisée,
- le profil de température au dessus du brûleur est relativement plat, hormis les pertes de chaleur par les parois de la cheminée,
- le temps de séjour des particules dans la zone des gaz frais générant la flamme plate est négligeable (environ 0,1 ms).

On peut définir, de façon vectorielle, la propagation de la flamme comme sur la figure 13 suivante :

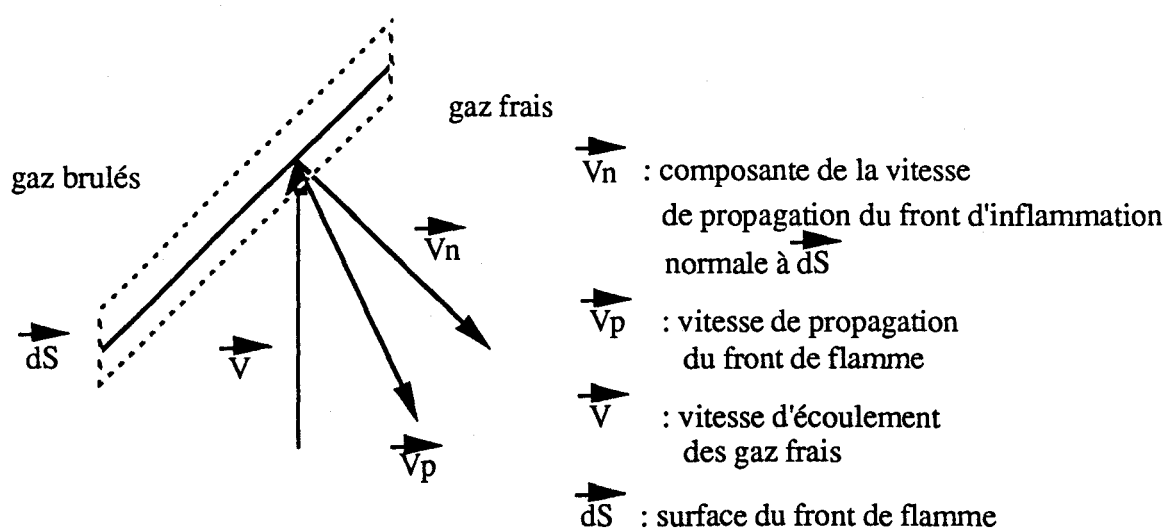


Figure 13 : schématisation vectorielle de la propagation du front de flamme

Dans le cas d'une flamme plate, la composante de la vitesse de propagation du front d'inflammation normale à dS est simplement égale au débit gazeux rapporté à la surface de la flamme plate. On obtient un écoulement dont la vitesse est constante sur toute la surface. Dans cette optique, l'utilisation de métal poreux fritté permet ainsi de stabiliser des flammes plates rapides mais on observe alors un échange de chaleur important entre la flamme et la plaque poreuse, toutes deux distantes de quelques dixièmes de millimètres.

III.4.2 Description du brûleur (figure 14)

Pour palier à ce problème de surchauffe, nous avons décidé d'utiliser un alliage fritté en inconel. Nous n'avons pas adopté un système de refroidissement par un serpentin placé au sein du poreux comme le décrit Senser D.W. (1985). Dans notre cas, tout le corps du brûleur est refroidi par une double enveloppe d'eau. Ce sont les gaz frais qui, refroidis par leur passage dans la chambre de prémélange, maintiennent le poreux à une température de fonctionnement acceptable.

Le disque de métal fritté d'un diamètre de 4 cm a une porosité de 35 %. Dans ces conditions, nous générons une flamme plate microcellulaire. D'après les travaux de Vantelon J.P. (1985), qui utilise aussi une flamme de propane, on peut noter que notre flamme se retrouve dans le domaine des flammes plates stables bleues conformément au rapport d'équivalence oxygène/propane qu'il a défini (débit de propane = 0,53 l/min STP, débit d'air = 11,9 l/min STP).

Les particules de charbon pulvérisé, transportées sous flux d'azote, sont injectées au centre du poreux, perpendiculairement à ce dernier, et parallèlement aux flux des gaz brûlés (débit d'azote = 0,24 l/min STP). Le tube d'injection de petit diamètre (1.6 mm) ne provoque qu'une petite perturbation au sein de la flamme.

Afin de pouvoir effectuer des mesures optiques près du poreux, le brûleur est complètement plat. Il est surmonté d'une cheminée en silice transparente. Cette cheminée est calorifugée sur toute sa hauteur par un manchon en isolant réfractaire. Dans le domaine spectral du visible et infra-rouge, basé sur le principe de la réflexion diffuse, il restitue 90% du rayonnement reçu.

Nous avons construit un brûleur de géométrie simple. En utilisant un logiciel approprié, on pourra facilement simuler les écoulements gazeux au dessus du poreux. De plus, sa taille réduite, sa facilité de montage et d'utilisation en font un instrument de laboratoire capable de recréer certaines des conditions paramétriques régnant dans une flamme de foyer industriel comme la vitesse de chauffe.

En ce qui concerne les gaz, on utilise un mélange de propane et d'air en proportions stoechiométriques. Des régulateurs de débits massiques assurent une alimentation constante. La neutralité de la flamme stoechiométrique a été vérifiée, à la fois en dosant par chromatographie les espèces présentes dans les gaz brûlés, et en vérifiant que l'on se trouvait réellement sur le pic de concentration de CO_2 par mesure de concentrations en dynamique avec des analyseurs infra-rouge. La neutralité de notre flamme n'est pas parfaite étant donné que l'on trouve des concentrations en oxygène dans les gaz brûlés de l'ordre du pourcent, ce qui n'est pas aberrant compte-tenu des travaux de Pauwels J.F. (1989 et 1990). De même, Fukutani S. (1991) retrouve des concentrations similaires en oxygène lorsqu'il simule la combustion d'une flamme plate stoechiométrique de méthane dans l'air. Notons que la nature du milieu réactionnel

(oxydant ou réducteur) n'a pas d'incidence sur la dévolatilisation (Ubhayakar S.K., 1976 au § II.2.1.4), aussi des écarts à la neutralité du milieu de l'ordre du pourcent sont négligeables.

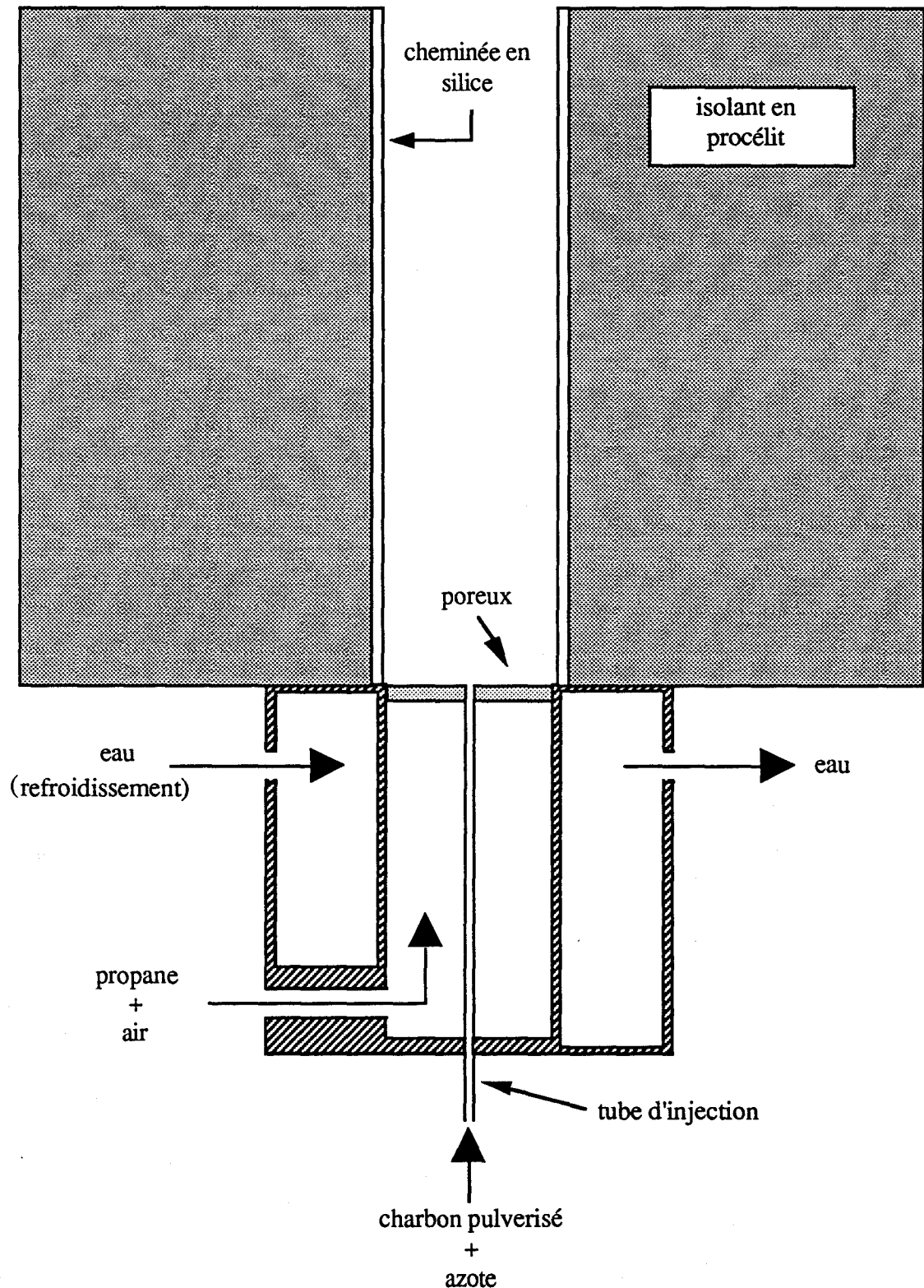


Figure 14 : le brûleur à flamme plate.

III.5 Système d'alimentation de charbon pulvérisé

III.5.1 Rappels, les essais

La construction d'un système permettant la distribution d'une poudre est très délicate. La mise au point nécessite une bonne expérience des problèmes rencontrés lors du transport des poudres, notamment :

- le comportement électrostatique,
- les phénomènes de tassement, d'agglomération, et de compression des poudres,
- l'absorption d'humidité importante des solides pulvérulents.

Parmi les nombreuses études portant sur le charbon pulvérisé, les auteurs ont opté pour différents systèmes :

- certains chercheurs comme Maloney D.J. (1984), Beck N.C. (1990 a et b) ont utilisé une vis sans fin dont la vitesse impose le débit de charbon pulvérisé. Le charbon, sorti du sillon de la vis, est entraîné dans le gaz vecteur (par exemple avec un venturi). Des essais préliminaires d'alimentation avec une vis en téflon se sont avérés infructueux (Therssen, 1988) ; nous nous sommes heurtés à des problèmes de bourrage, d'alimentation du sillon en charbon pulvérisé, de glissement du charbon par rapport au déplacement théorique du sillon ayant l'allure d'une spirale d'Archimède. Tous ces problèmes conduisant à des irrégularités de débit nous ont incité à abandonner ce procédé,

-d'autres comme Mc Lean (1981), Beiting E.J. (1986) ont eu recours à une alimentation par lit fluidisé : cette technique requiert un débit minimum de gaz vecteur, débit sans lequel la réserve de charbon pulvérisé ne serait pas fluidisée, et sans lequel l'envol des particules vers le tube d'injection serait impossible. Dans notre cas, en imposant de faibles débits, nous aurions sûrement provoqué une ségrégation sur la taille des particules. De ce fait, nous avons proscrit cette méthode,

-Habib (1986) a utilisé un ensementeur commercial constitué d'une brosse rotative qui enlève continuellement une couche de particules dont l'épaisseur est contrôlée par la vitesse de montée d'un cylindre constituant la réserve de charbon pulvérisé. Les particules sont arrachées à la brosse sous flux d'air. Cependant, les débits de gaz et de particules obtenus avec ce système sont trop importants pour notre application.

Tirant les conclusions de nos essais de mise en suspension peu fructueux, nous avons imaginé un dispositif original qui nous permet d'entraîner régulièrement une quantité de charbon pulvérisé dans un gaz vecteur pour des granulométries n'excédant pas 200 microns (limite de nos essais).

Ce dispositif est composé de deux systèmes indépendants mais complémentaires. Le premier est une alimentation de charbon pulvérisé équipée d'une roue dentée, le second est un ensementeur acoustique.

III.5.2 L'alimentation en charbon pulvérisé (figure 15)

Le charbon pulvérisé est stocké dans la trémie (contenance environ 100 g), qui force l'acheminement de tout le charbon vers la roue dentée.

Les espaces compris entre les dents jouent le rôle de "godets" qui entraînent de petites quantités de charbon. L'avantage de ce procédé est d'assurer le déplacement du volume de charbon une fois dans les "godets", ce qui n'était pas le cas avec la vis en téflon précédemment citée.

Un moteur à courant continu impose précisément la vitesse de rotation de la roue et contrôle le débit de charbon pulvérisé (le débit massique varie linéairement avec la vitesse de rotation du moteur). Les débits de charbon pulvérisé peuvent varier de quelques grammes à plusieurs dizaines de grammes par heure.

Un dispositif utilisant un électro-aimant frappe sur l'axe reliant le moteur et la roue afin de décolmater le charbon des dents à la sortie de l'appareil ; le choc provoque une vibration mécanique de tout le système qui assure le remplissage des "godets", évite le tassement du charbon, et fluidise le charbon pulvérisé pendant son transport.

III.5.3 L'ensemenceur (figure 16)

Le charbon, tombant de l'alimentation, arrive directement dans l'ensemenceur constitué d'une cloche reposant sur la membrane, fixée solidement sur l'ensemble afin d'assurer une bonne étanchéité. Il possède deux entrées et une sortie :

- une entrée centrale pour le charbon pulvérisé,
- une entrée latérale pour l'arrivée du gaz vecteur (l'azote),
- une sortie latérale pour le mélange charbon pulvérisé-gaz vecteur.

Un haut-parleur, alimenté par un générateur de fréquence, produit une vibration acoustique. La membrane métallique située au dessus du haut-parleur entre en vibration et crée un nuage de charbon pulvérisé. La tension est ajustée pour obtenir une puissance acoustique juste suffisante. La fréquence de travail est réglée pour obtenir l'agitation optimale des particules où la hauteur du nuage est maximale ; une seule fréquence remplit ces conditions, c'est la fréquence de résonance de la cavité de l'ensemenceur. Elle est de 500 hertz environ.

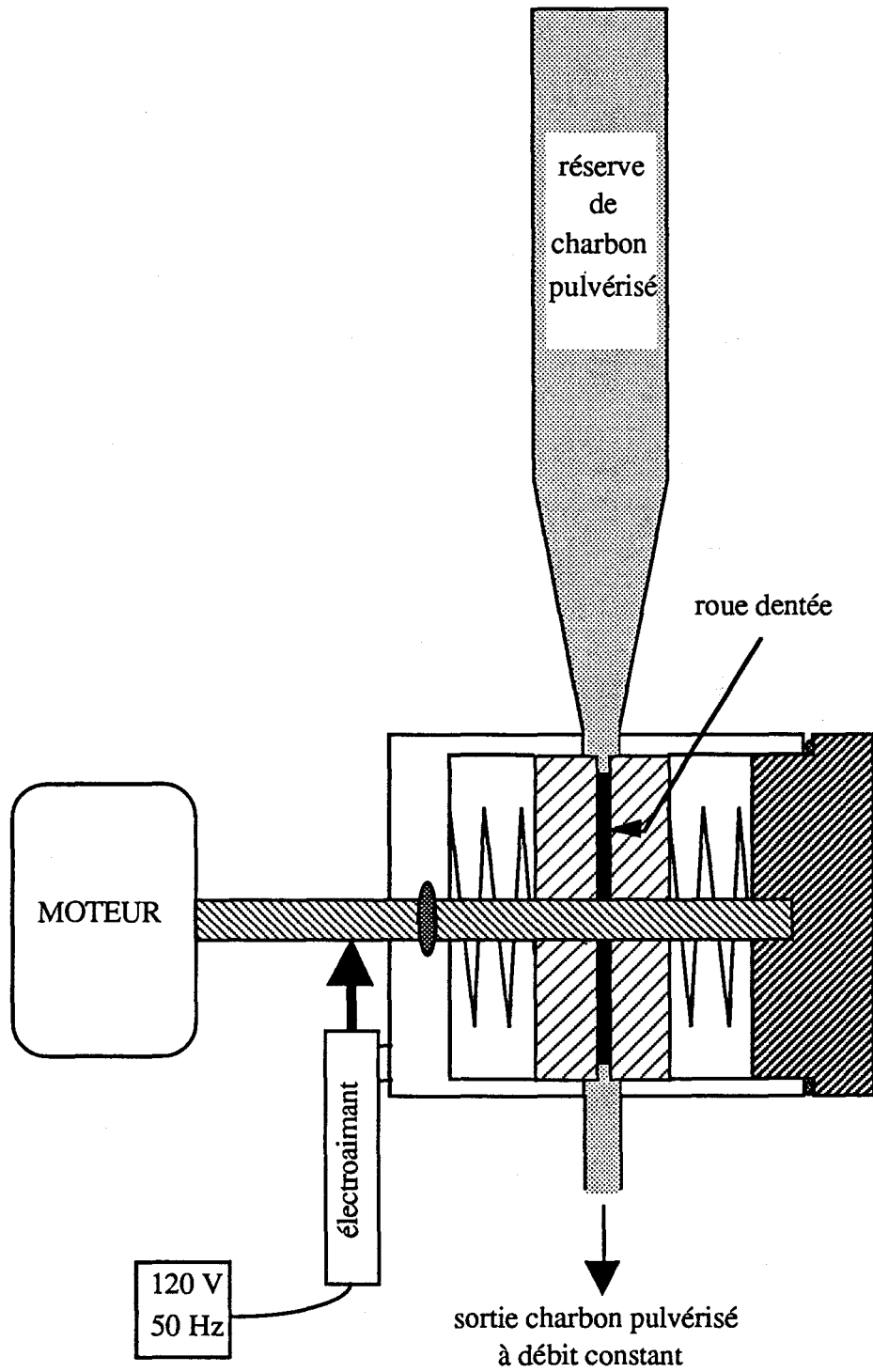


Figure 15 : l'alimentation en charbon pulvérisé.

Le tube d'injection est plongé au centre du nuage. Constituant la seule sortie possible pour le gaz vecteur, les particules s'engouffrent dans le tube et sont transportées pneumatiquement jusqu'au brûleur.

De part son originalité, sorte de "lit-fluidisé acoustique", ce procédé présente les avantages suivants :

- les paquets de charbon parfois comprimés arrivant de la roue dentée sont rapidement dispersés,
- le mélange charbon pulvérisé-gaz vecteur est homogène,
- les à-coups dans l'arrivée de charbon de l'alimentation sont atténués,
- une large gamme de débit de gaz vecteur est possible (les limites étant fixées par le diamètre de l'injecteur, la puissance du haut-parleur et la quantité de poudre à transporter) ; aussi dans certaines limites, le débit massique de charbon pulvérisé n'est pas fonction du débit de gaz vecteur.

Notre ensementeur n'opère pas de ségrégation sur la taille des particules injectées même pour des débits de gaz vecteur faibles (0,11/min). Une série de tests, basés sur l'analyse granulométrique laser (voir § VI.1.3) des charbons, n'ont pu déceler de fragmentation notable des particules lors de leur passage dans l'ensementeur. Les distributions granulométriques avant et après l'ensemencement demeurent identiques (voir annexe II).

Il ne constitue pas l'étape lente du système alimentation-ensementeur car il est capable de transférer plus de charbon qu'il n'en reçoit de la roue dentée. C'est donc le débit de charbon de l'alimentation qui s'impose à tout le système.

Une étude de Ha M.Y. (1991) sur l'influence d'un champ acoustique de grande intensité (160 dB) sur la combustion d'une particule de semi-coke nous indique qu'il n'y a pas d'effet sur les temps de combustion pour des fréquences de l'ordre de 1000 Hz. Par contre, pour des fréquences de 50 Hz, on observe une influence de l'oscillation acoustique sur la combustion. Dans notre application, notons que la pression acoustique n'atteint jamais cette valeur très élevée et que la fréquence optimale de fluidisation acoustique est toujours proche de 500 Hz. De plus, lors d'entretiens au laboratoire d'acoustique de l'U.S.T. de Lille, nous sommes arrivés à la conclusion qu'il n'y avait apparemment pas de couplage entre le brûleur et l'ensementeur étant donné le dimensionnement de notre installation (petit diamètre du tube d'injection, faible puissance du haut-parleur, fréquence utilisée).

Dans la littérature, on peut trouver une application similaire dans les travaux de Saito M. (1987), mais la fluidisation acoustique est employée sans membrane métallique et avec apport initial d'une quantité de charbon pulvérisé sur la membrane du haut-parleur.

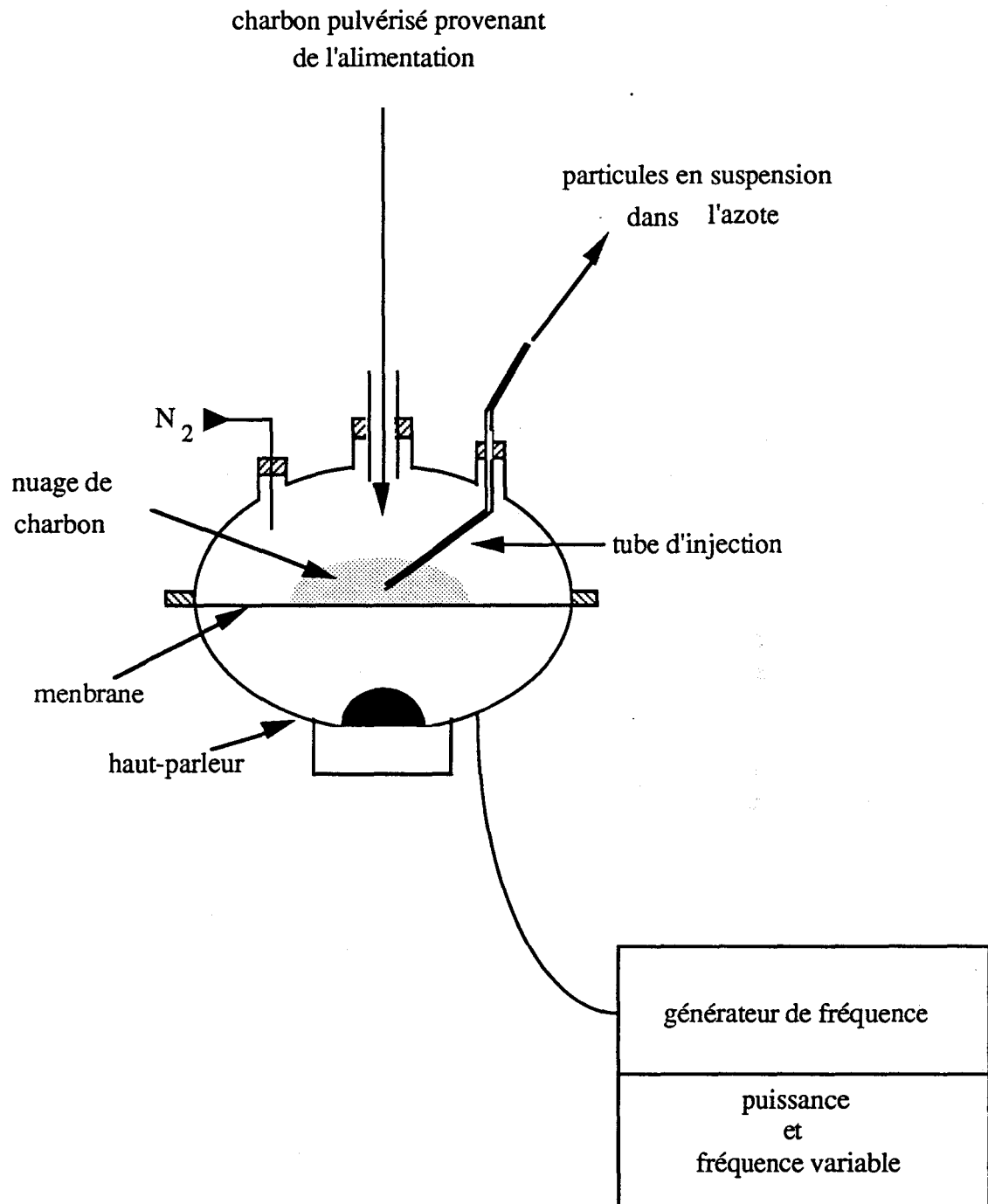


Figure 16 : l'ensemenceur.

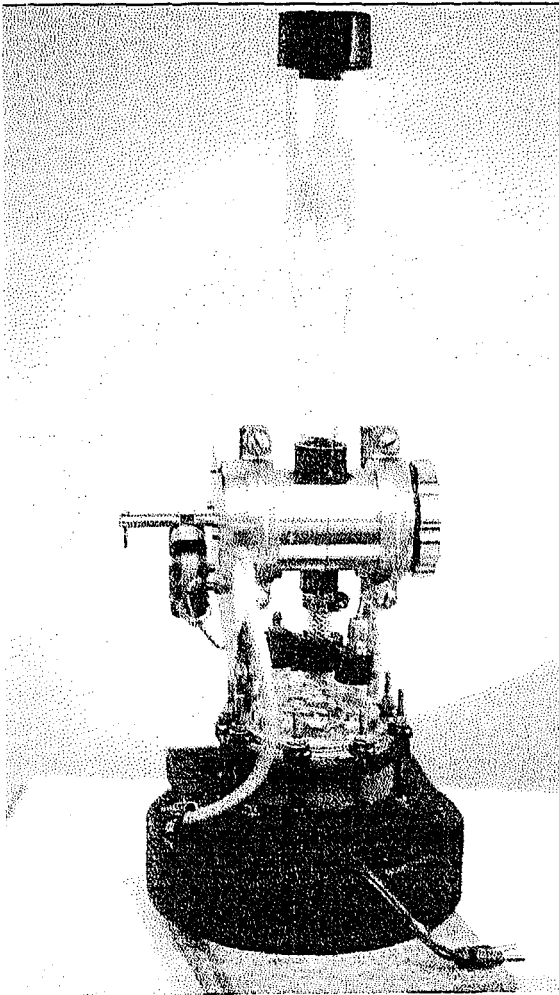


photo 1 : l'alimentation et l'ensemenceur.

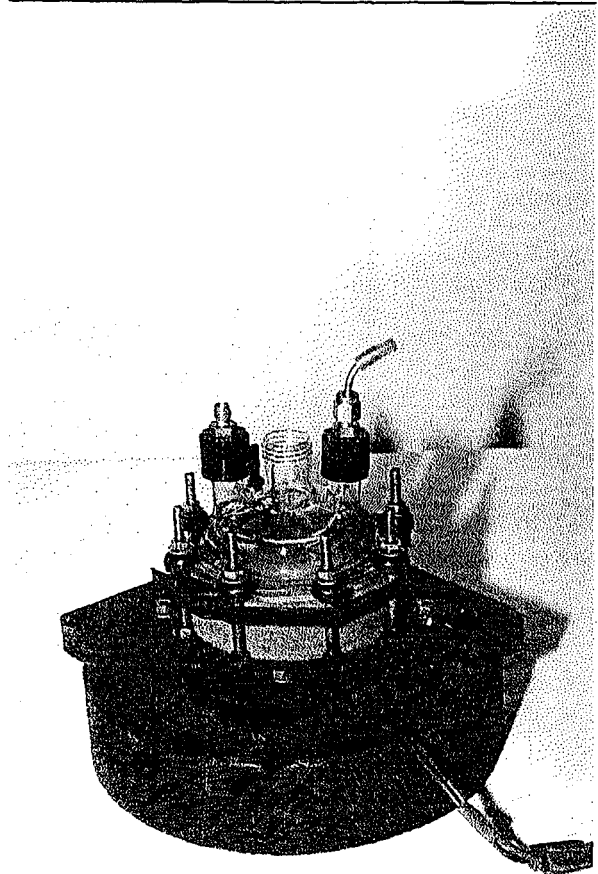


photo 2 : l'ensemenceur.

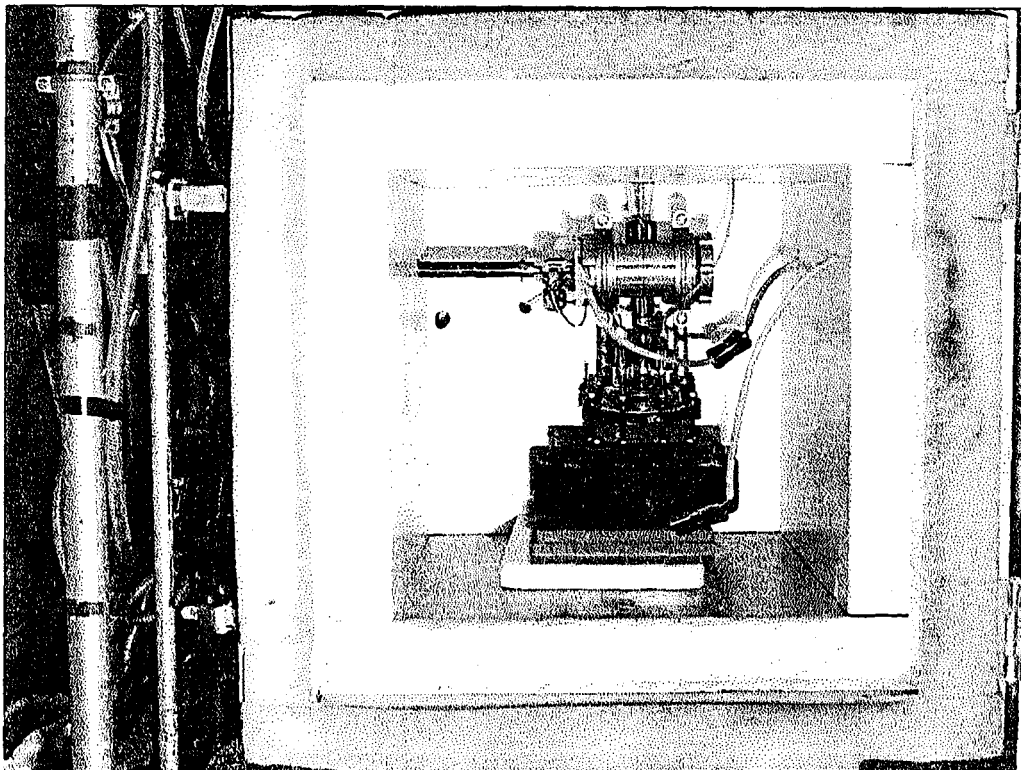


Photo 3 : système complet d'alimentation de charbon pulvérisé.

La courbe d'étalonnage du système d'alimentation (masse de charbon mise en suspension dans le gaz vecteur en fonction de l'indice du moteur) valable pour tous les charbons étudiés est donnée ci-après sur la figure 17. L'indice du moteur est directement proportionnel à sa vitesse de rotation. On a observé une légère influence de la granulométrie sur le débit d'alimentation. En effet, le décolmatage du charbon pulvérisé est plus difficile avec la tranche granulométrique inférieure (40-63 microns).

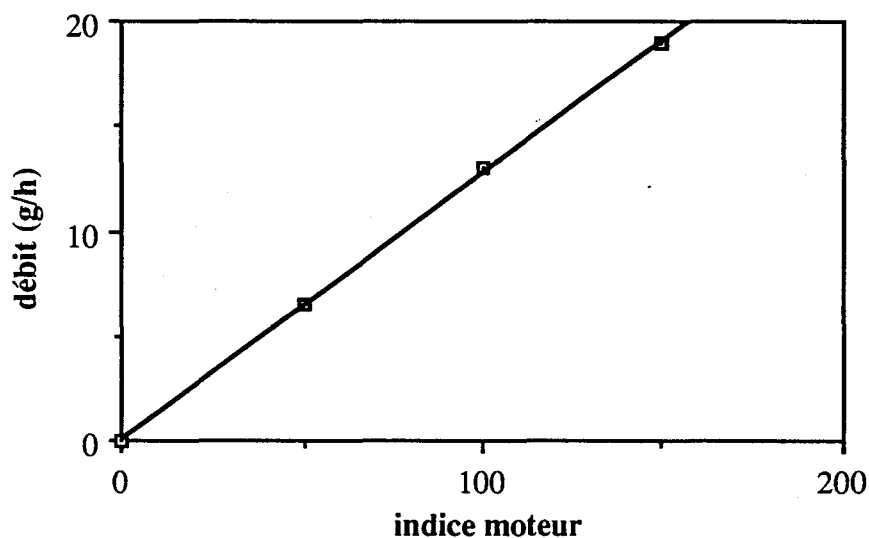


figure 17 : courbe d'étalonnage du système d'alimentation

III.6 La récupération des résidus de pyrolyse

III.6.1 Le collecteur

Les particules de semi-coke doivent être récupérées et traitées sans pour cela perturber le champ réactionnel, il faut :

- les capter en les aspirant de manière isocinétique par rapport aux gaz pour ne pas perturber le flux gazeux,
- tremper les réactions,
- ne pas changer le profil de température établi dans le réacteur.

Pour obtenir un tel résultat, nous avons dimensionné un collecteur similaire à celui de Baxter L.L. (1992) schématisé sur la figure 18 dont les caractéristiques sont les suivantes :

- il est entièrement constitué de silice,
- il présente 2 tubes concentriques :
 - celui de plus petit diamètre, sert à l'aspiration du jet de charbon pulvérisé,
 - l'autre est utilisé pour conduire de l'azote jusqu'à la base du collecteur.

Résultant d'explorations expérimentales, le débit d'azote est toujours le double du débit isocinétique aspiré dans les gaz brûlés. Ce choix est motivé par les considérations suivantes :

- l'arrivée d'azote par quatre trous opposés à la base du collecteur abaisse la température des gaz à 850°C (mesuré au thermocouple dans le collecteur, voir figure 18). Nous disposons d'un pyromètre optique bicolore (0.85 et 1.27 microns) ayant une gamme de mesure allant de 800°C à 1800°C. Des essais de visée sur les particules après la trempe à l'azote ont indiqué une température "bloquée" sur la limite inférieure. Les particules de semi-coques ont un coefficient d'émissivité important (environ 0.8) ce qui entraîne de fortes pertes thermiques par rayonnement et explique cette différence de température avec les gaz. A l'arrivée de l'azote, on voit nettement les particules de charbon pulvérisé s'éteindre,

- on peut admettre que le charbon subit une dévolatilisation lente au sein du collecteur, mais les quantités dévolatilisées pendant le parcours dans les canalisations sont négligeables devant celles mises en jeu pendant la dévolatilisation rapide dans la flamme du brûleur,

- la présence du collecteur en fonctionnement abaisse la température d'environ 30°C à 3mm au dessous de la bouche d'aspiration,

- d'après les résultats d'une simulation numérique des écoulements avec présence du collecteur (présentation de fluent au § IV.2), on peut avancer que les écoulements ne sont pas perturbés dans l'axe de la cheminée lors de l'introduction du collecteur.

Si le débit d'azote dépasse cette limite (deux fois le débit isocinétique), on peut observer que la flamme de charbon pulvérisé est perturbée (déformée) lorsqu'elle arrive sous le collecteur.

Le profil de température le long de l'axe du collecteur pour une hauteur d'aspiration de 4 cm (conditions de trempe les plus difficiles) est donné dans la figure 18.

III.6.2 Le cyclone (figure 20)

Jones R.B. (1985), Maloney D.J. (1984) et Solomon P.R. (1986) ont aussi utilisé un cyclone pour récupérer leur échantillon de semi-coke. Le cyclone a l'avantage de provoquer une perte de charge qui ne varie quasiment pas dans le temps par comparaison avec un filtre classique (papier, poreux, ou mousse). De plus, Jones R.B. (1985) pense que l'on peut distinguer les suies des particules de semi-coke car :

- les suies sont des particules de petits diamètres (inférieurs à 5 microns pour les agrégats de suies et submicroniques pour les suies uniquement),

- le cyclone peut être suffisamment sélectif, c.a.d. dimensionné pour capter les particules dont le diamètre est supérieur à cette limite,

- les suies peuvent être distinguées du semi-coke par analyse granulométrique laser, étant donné que nos charbons sont tamisés avant dévolatilisation (granulométrie supérieure à 40 microns).

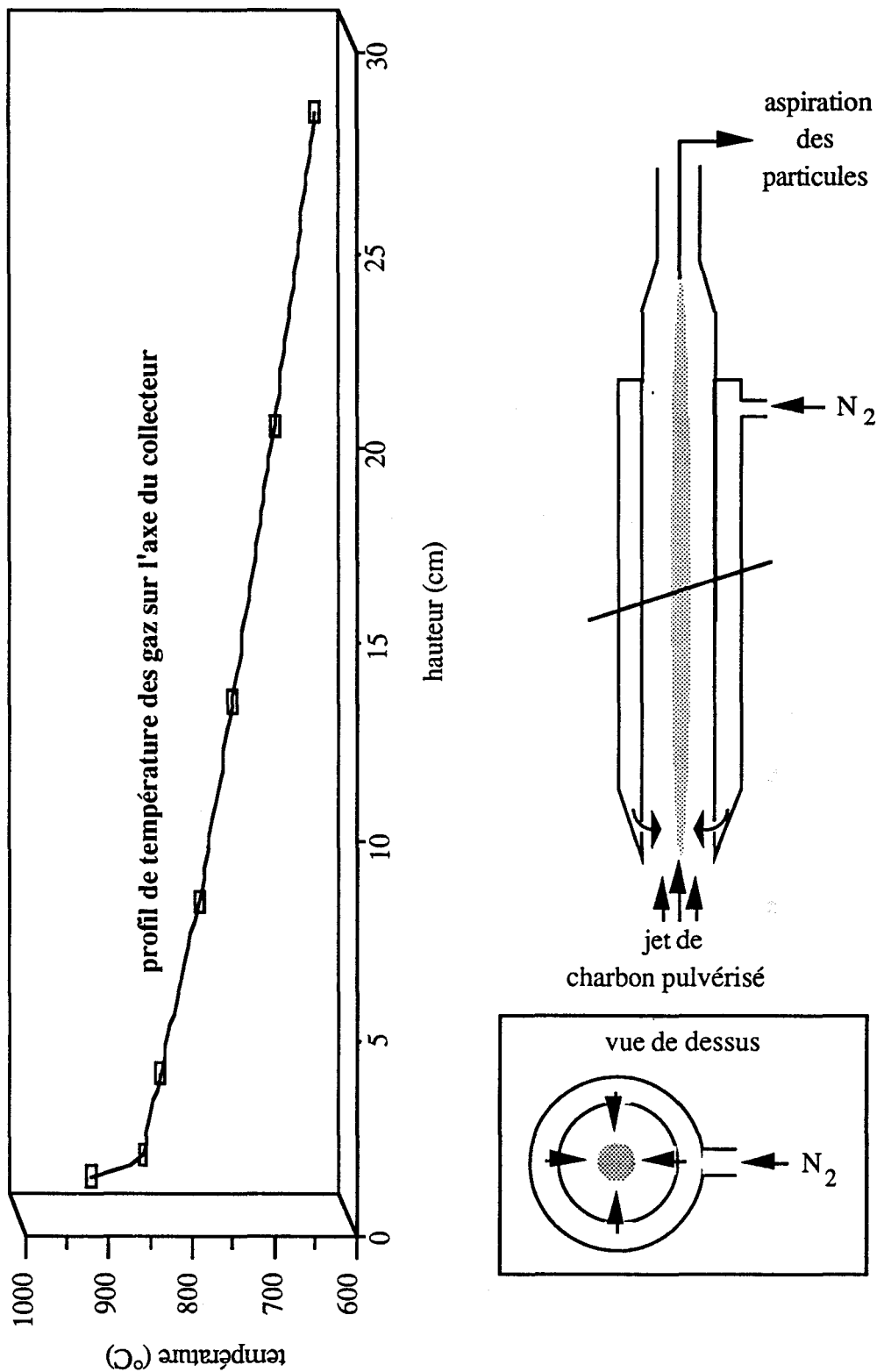


Figure 18 : le collecteur.

Nous avons choisi d'utiliser un aérocyclone fonctionnant en aspiration pour récupérer nos échantillons. En nous inspirant des travaux de Smith W.B. (1979), nous avons construit trois cyclones en verre branchés en série. Les différentes théories empiriques existantes sont difficilement applicables avec rigueur :

- la masse volumique des semi-coques varie avec le degré de dévolatilisation,
- la température des cyclones n'est pas bien homogène,
- les vitesses d'entrée des particules ne sont pas précisément connues du fait des irrégularités de la verrerie et des problèmes d'encrassement.

Néanmoins, afin de dimensionner approximativement nos cyclones, nous avons utilisé un programme de calcul qui nous donne les courbes d'efficacité du cyclone en fonction du débit. Ce programme a été établi sur la base des travaux de Zanker A. (1884) et Koch W.H. (1977). Il permet d'étudier l'évolution du rapport V_i/V_s en fonction du débit (V_i = Vitesse d'introduction, V_s = Vitesse de sédimentation), ce rapport devant passer par 1,3 pour optimiser le cyclone en se fixant le débit d'entrée (Q) et les côtes du cyclone (voir figure 19).

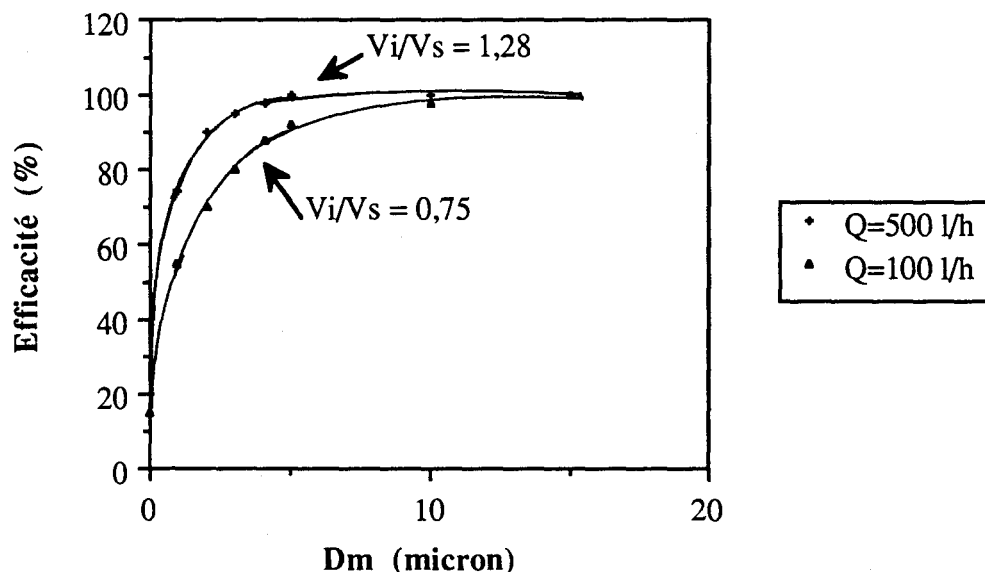


figure 19 : courbes d'efficacité du cyclone pour deux débits d'entrées.

Trois cyclones branchés en série captent la quasi-totalité des particules. Seul, le premier cyclone est chauffé pour éviter la condensation de l'eau. On récupère uniquement l'échantillon retenu par le premier cyclone. A chaque expérience de dévolatilisation, une analyse granulométrique laser sera effectuée sur l'échantillon de semi-coke récupéré dans le premier cyclone afin de s'assurer que la séparation a été efficace (des analyses granulométriques et immédiates sur les résidus captés par les autres cyclones seront effectuées de manière moins systématique pour s'assurer aussi de la séparation des semi-coques et des suies). Les résultats de ces analyses sont en annexe II.

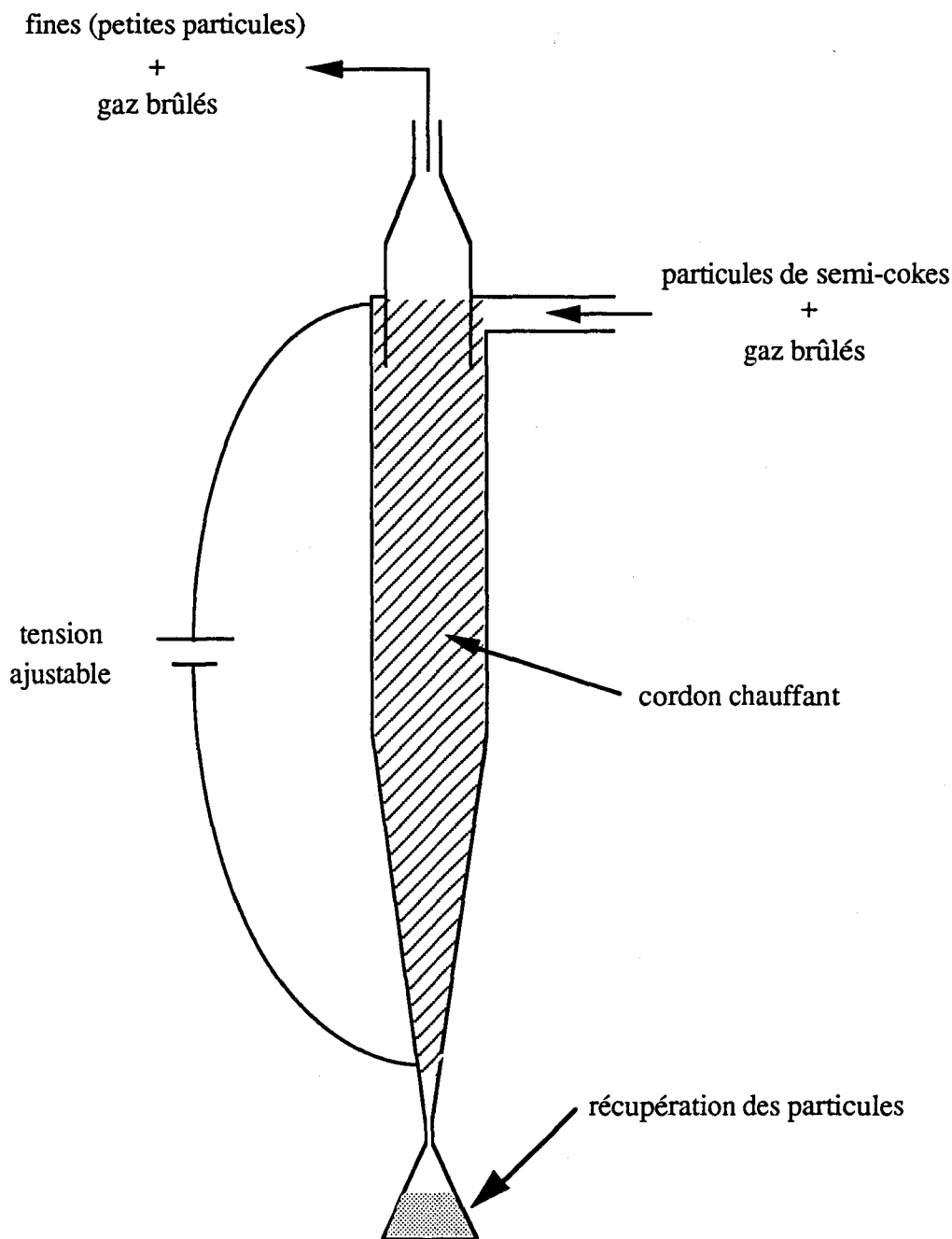


Figure 20 : le cyclone.

III.6.3 Nettoyage des échantillons sous flux d'air

Malgré la séparation des particules de semi-cokes des gaz et des fines particules (suies et fragments des particules de semi-cokes), certains échantillons comportent une faible quantité de suies et de volatils lourds qui se sont recondensés sur les parois du cyclone et qui sont tombés dans l'échantillon. De visu, on a remarqué la présence de telles particules, de tailles variables, mais qui présentent une particularité commune : elles sont très légères et s'envolent au moindre souffle. Fort de cette constatation, nous avons imaginé un dispositif capable de séparer les particules de masse volumique très différentes comme le montre la figure 20 :

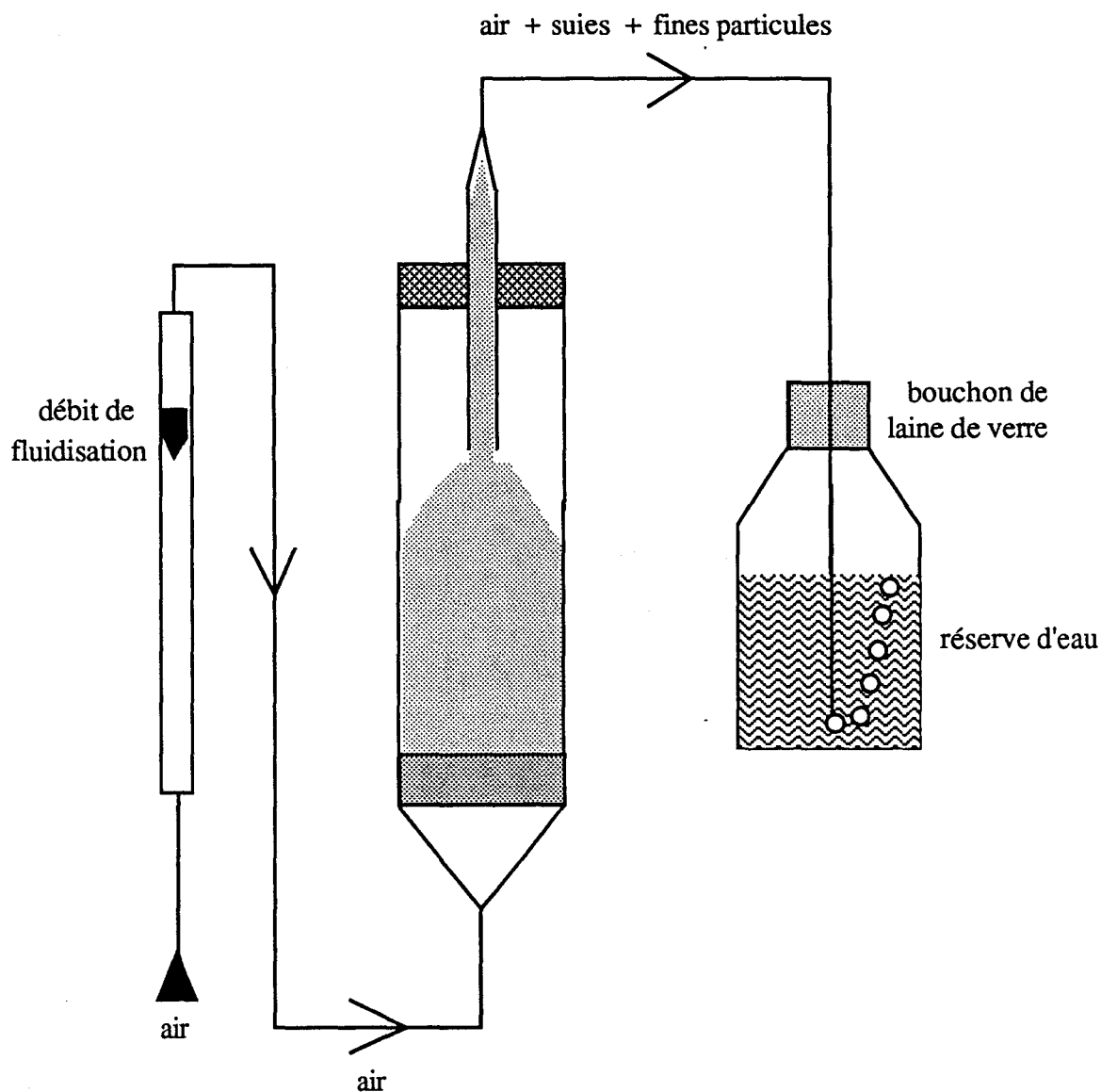


Figure 21 : nettoyage des échantillons sous flux d'air.

L'analyse granulométrique des échantillons avant et après traitement montre bien un appauvrissement en fines particules. Des exemples de courbes de distributions granulométriques sont consignées en annexe II dans le cas du Freyming 80-100 microns. On note que les fines particules de diamètre inférieure à 12 microns sont éliminées lors du nettoyage sous flux d'air.

Dans le cas du Freyming, ce nettoyage a été très efficace et nous a permis de corriger des fractions dévolatilisées faussées par défaut, du fait de la présence dans l'échantillon de suies et de matières volatiles "lourdes" recondensées (voir annexe III).

III.7 Présentation du banc d'essai (figure 22)

En résumé, le banc d'essai peut être simplement présenté en décrivant l'histoire des particules de charbon, ainsi que le trajet des gaz.

Le charbon pulvérisé tombe de l'alimentation à débit constant. Il forme un nuage sur la membrane de l'ensemenceur puis est entraîné par le flux d'azote dans l'injecteur.

Sous transport pneumatique, il est acheminé jusqu'au brûleur pour être injecté au sein de la flamme plate de propane.

Il est extrait de la flamme grâce au collecteur. On le sépare des gaz avec un cyclone chauffé (300°C)

Les fines particules, les suies, les goudrons sont captés en utilisant deux cyclones non chauffés et un filtre constitué de laine de pyrex.

On récupère l'eau de combustion à l'aide de deux réfrigérants branchés en parallèle, et par abaissement brutal de la température à -30°C dans un piège froid. L'humidité résiduelle est absorbée dans un desséchant constitué de silicagel.

Les gaz secs, exempts de particules, sont aspirés par une pompe à membrane (équipée intérieurement de téflon) :

- une partie des gaz est refoulée à l'entrée du premier cyclone,
- l'autre est rejetée sous la hotte, ce débit correspond à celui aspiré au sein de la flamme par le collecteur (aspiration isocinétique des gaz brûlés) additionné du débit d'azote utilisé pour la trempe de la flamme de charbon pulvérisé.

Les débits gazeux sont régulés à l'aide de débitmètres massiques afin d'opérer dans des conditions d'équilibre dans tout le banc d'essai.

III.8 Conclusion

Nous disposons d'un outil expérimental qui nous permet d'étudier le comportement d'une poudre dans une flamme de gaz (dans notre cas, il s'agit de charbon pulvérisé).

Ce banc d'essai peut présenter une large gamme de conditions expérimentales ; on peut faire varier :

- la richesse de la flamme de propane ainsi que sa température (par dilution à l'azote),
- la nature du gaz vecteur pour l'injection des particules de charbon (gaz inerte pour la dévolatilisation, ou enrichi en oxygène pour la combustion),
- la vitesse d'injection des particules dans la flamme pour faire varier la gamme des temps de séjour,
- la vitesse de rotation de la roue dentée pour ajuster le débit de charbon pulvérisé,
- le débit de pompage, de refoulement sous la hotte et d'injection d'azote dans le bas du collecteur qui permettent de régler le débit isocinétique d'aspiration du collecteur ainsi que les conditions de trempe de la flamme de charbon pulvérisé.

Les conditions paramétriques de fonctionnement peuvent être bien définies en caractérisant notre champ réactionnel (flamme de gaz + cheminée en silice transparente) en termes de température et de concentration.

L'histoire thermique des particules peut être suivie par des moyens optiques appropriés.

La taille de l'installation, sa souplesse d'utilisation, et les petites quantités mises en jeu en font un instrument de laboratoire facile à mettre en oeuvre qui pourrait donner des informations transposables à des installations de plus grandes dimensions.

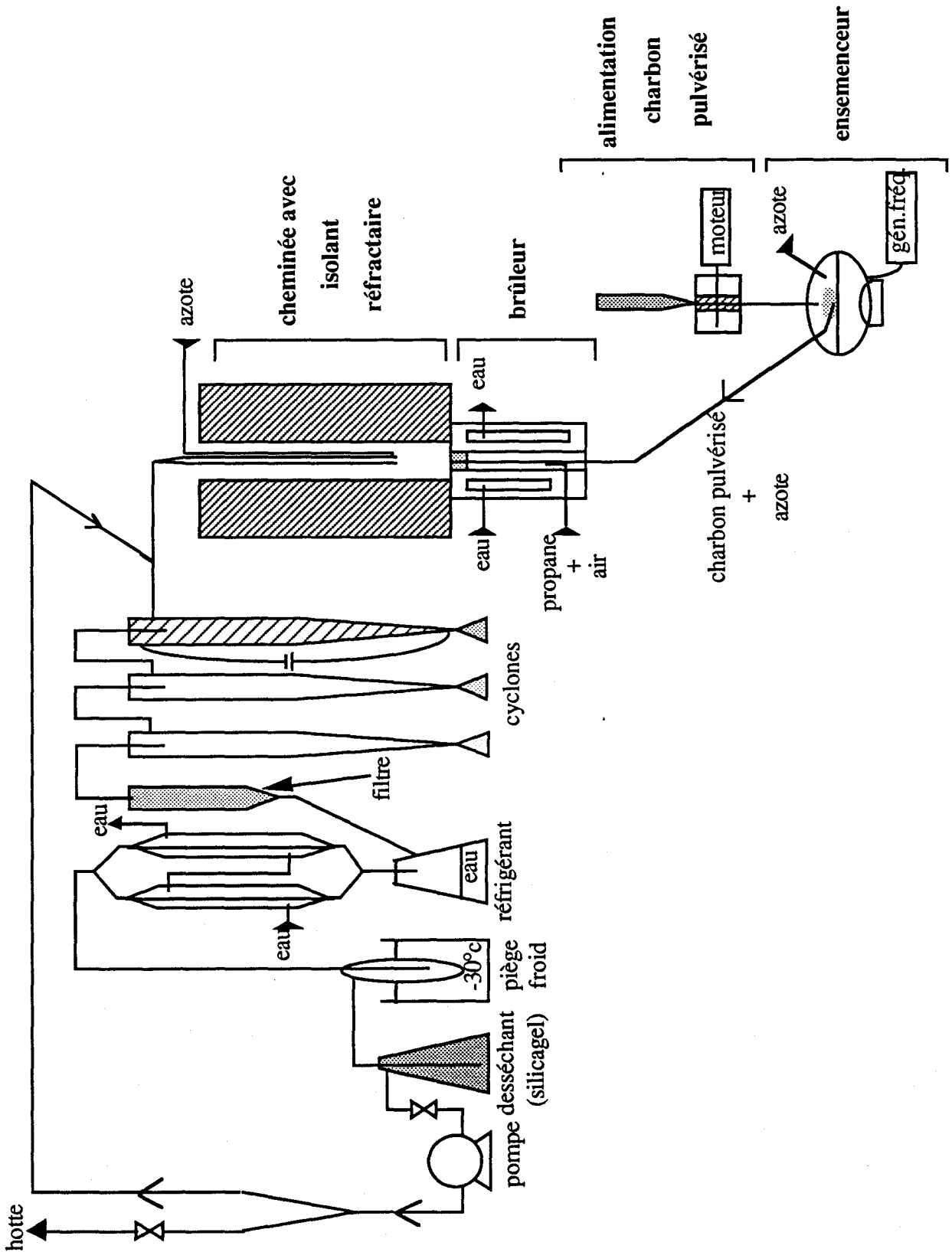


Figure 22 : schéma du banc d'essai

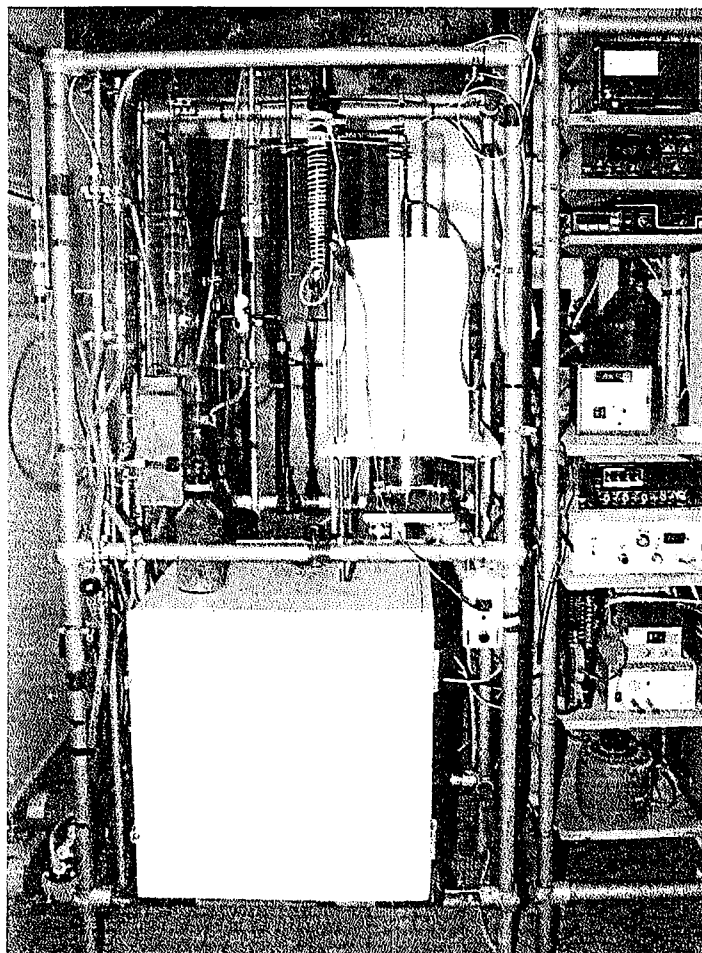


Photo 4 : banc de dévolatilisation.

chapitre IV

**CARACTERISATION
DU CHAMP
REACTIONNEL**

CHAPITRE IV CARACTERISATION DU CHAMP REACTIONNEL

Afin d'exploiter pleinement le banc d'essai, et de modéliser les écoulements gazeux dans la cheminée, il nous faut caractériser notre réacteur (flamme de gaz + cheminée) en terme de température.

IV.1 Mesure du champ de température

Premièrement, nous avons établi la carte de température par mesure au thermocouple dans les conditions expérimentales de la dévolatilisation du charbon pulvérisé (respect des débits pour la flamme de propane ainsi que pour le transport des particules).

Deuxièmement, nous avons considéré les pertes par radiation pour obtenir la température réelle des gaz.

IV.1.1 Etablissement de la carte de température

On mesure la température en utilisant un thermocouple de type B (Pt/Rh 30% , Pt/Rh 6%) de 250 microns relié à un voltmètre. Ce type de thermocouple permet de mesurer des températures limites pouvant atteindre 1800°C (les températures de fusion du platine et du rhodium sont respectivement de 1769°C et de 1966°C).

Ce thermocouple n'a pas besoin de soudure froide, on n'effectue pas de compensation électrique pour la jonction de référence à 0°C puisque sa force électromotrice n'est que de quelques microvolts à cette température. Les fils de compensation sont en cuivre, leurs soudures avec les fils du thermocouple doivent être maintenues à la même température sinon on crée une différence de potentiel supplémentaire qui fausserait nos mesures.

Le couple doit être recouvert d'un film protecteur mince pour l'isoler du milieu ambiant. En effet, le métal peut jouer le rôle de catalyseur pour certaines réactions de recombinaisons qui, se faisant à la surface de la jonction, augmenteraient localement la température. D'autre part, les couples Pt-Rh peuvent être contaminés à haute température, notamment par l'hydrogène atomique, entraînant une modification de la courbe d'étalonnage.

Kent J.H. (1970) préconise un recouvrement qui donne de bons résultats. Il est obtenu en trempant le couple dans un mélange de 6 à 8% d'oxyde de béryllium/chlorure d'yttrium dissous dans de l'acide chlorhydrique concentré et en l'introduisant rapidement dans la flamme d'un bec Bunsen. Le chlorure d'yttrium, plus soluble que son oxyde, est transformé en oxyde dans la flamme et forme avec l'oxyde de béryllium une céramique (pour obtenir un revêtement homogène, répéter une centaine de fois l'opération).

A l'aide d'un bras manipulateur ayant 3 degrés de liberté selon les 3 directions de l'espace, on peut introduire le thermocouple par le dessus de la cheminée et mesurer la température en différents points du réacteur (définis par une hauteur (h) et un rayon (r) du poreux), comme cela est décrit sur la figure 23. Le brûleur et sa cheminée présentent une symétrie de révolution autour de leur axe commun. Il suffit de tracer la carte de température sur un plan de coordonnées (r, h). L'origine est le point d'injection du gaz vecteur dans la flamme de propane.

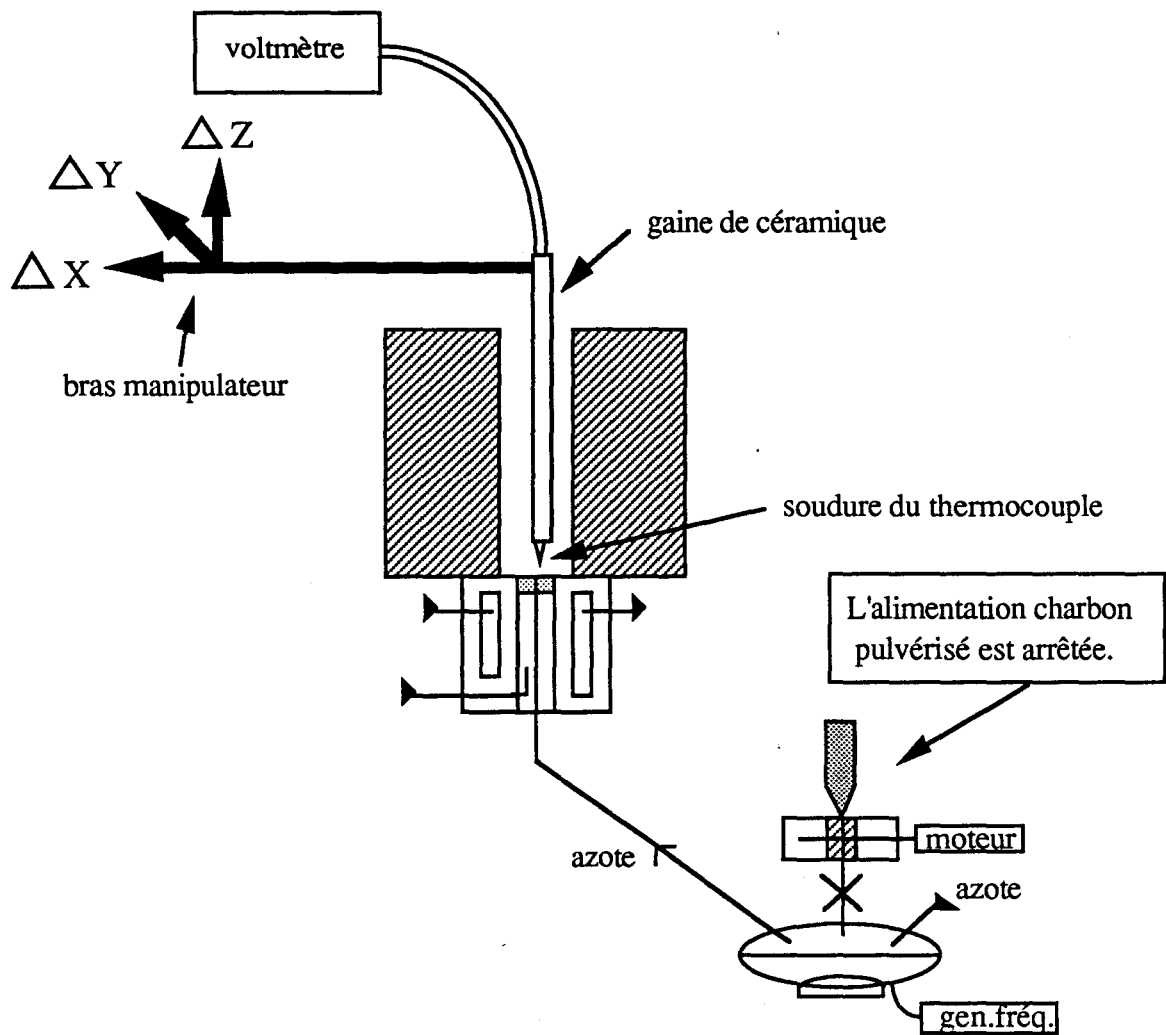


Figure 23 : montage pour l'établissement de la carte de température

IV.1.2 Correction des pertes par radiation

La température mesurée par le couple doit être corrigée car elle est déterminée par défaut en raison des pertes par radiation. De visu, le thermocouple rougit dès 1000 K environ. Les pertes ne sont plus négligeables.

Le bilan thermique à l'équilibre (basé sur une unité de longueur du fil de thermocouple) postule que l'énergie reçue par le couple provenant du flux de gaz est égale à l'énergie perdue par radiation :

$$B.(T_g - T_c) = A.(T_c^4 - T_o^4)$$

avec

$$B = \alpha.\Pi.d$$

$$A = \sigma.\epsilon.\pi.d$$

où α = coefficient d'échange de chaleur
 d = diamètre du fil (de la jonction)
 ϵ = coefficient d'émissivité du couple thermoélectrique
 σ = constante de Stéphan-Boltzmann
 T_g = température des gaz
 T_c = température du thermocouple
 T_o = température de la paroi froide qui absorbe l'énergie rayonnée

L'écart de température $dT=T_g-T_c$ peut être déterminé par la méthode de compensation électrique préconisée par Wagner H.G. (1960) : elle consiste à comparer la température du couple sous vide et dans la flamme lorsqu'on y fait passer un courant électrique.

L'appareil utilisé a été construit au laboratoire. Il permet de chauffer le thermocouple par effet Joule sous un courant alternatif mesurable de 8000 Hz et de connaître simultanément la composante continue de la force électromotrice du couple (voir la figure 24) :

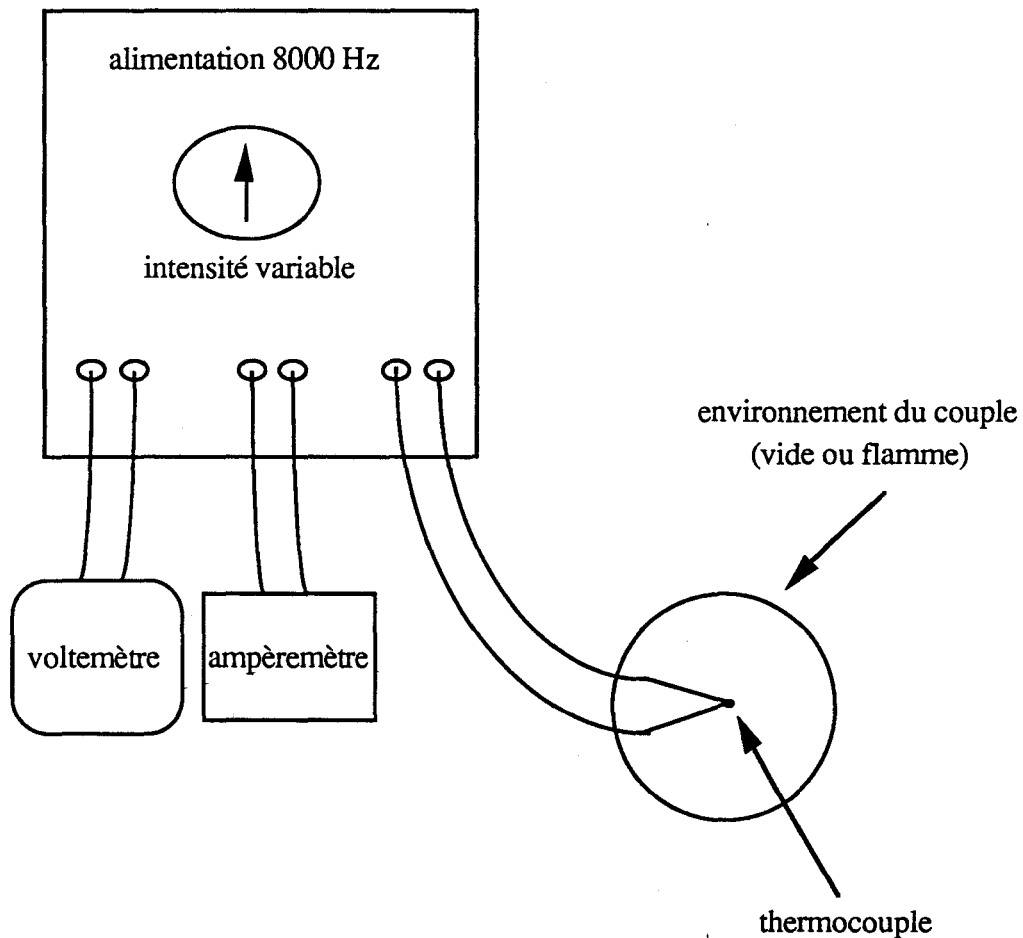


Figure 24 : schéma de montage pour la correction des pertes par radiation

Dans le vide (2.10^{-5} mbar) :

L'énergie électrique fournie par unité de longueur au thermocouple est égale à la perte de chaleur par radiation.

$$(Ri^2)_{\text{vide}} = A.(Tc^4 - To^4)$$

avec R : résistance du couple par unité de longueur

On peut tracer la courbe $i^2 = f(Tc)$ qui a une allure parabolique (figure 25).

Dans la flamme :

En chaque point, l'énergie électrique plus l'énergie apportée par les gaz chauds est égale à la perte par radiation.

$$(Ri^2)_{\text{flamme}} + B.(Tg - Tc) = A.(Tc^4 - To^4)$$

On peut tracer la courbe $i^2 = f(Tc)$ en chaque point (figure 24).

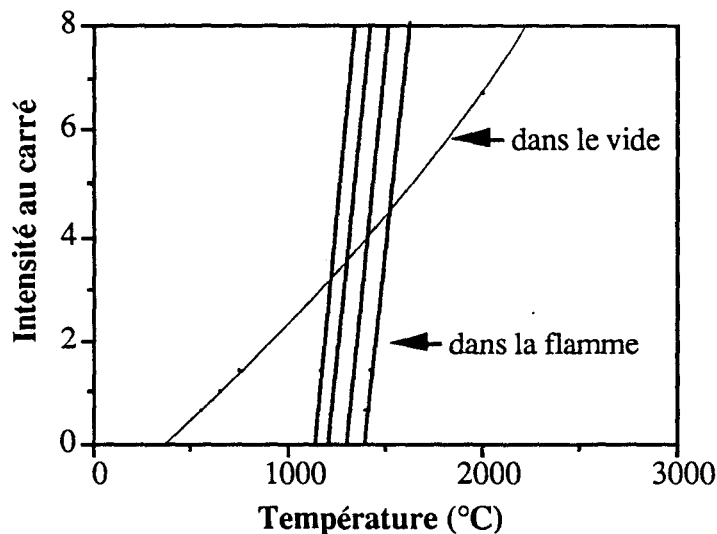


Figure 25 : courbes $i^2 = f(T)$ dans le vide et dans la flamme

Aux intersections de la courbe obtenue sous vide et de celles obtenues en différents points de la flamme, les températures sont égales donc les pertes par radiation aussi. On peut écrire :

$$(Ri^2)_{\text{flamme}} + B(Tg - Tc) = (Ri^2)_{\text{vide}}$$

Les intensités étant identiques (les résistances aussi) :

$$B(Tg - Tc) = 0 \quad \text{c.a.d. que } Tg = Tc$$

On peut maintenant tracer la courbe Tréelle des gaz = $f(T)$ (due par le couple) comme sur la figure 26.

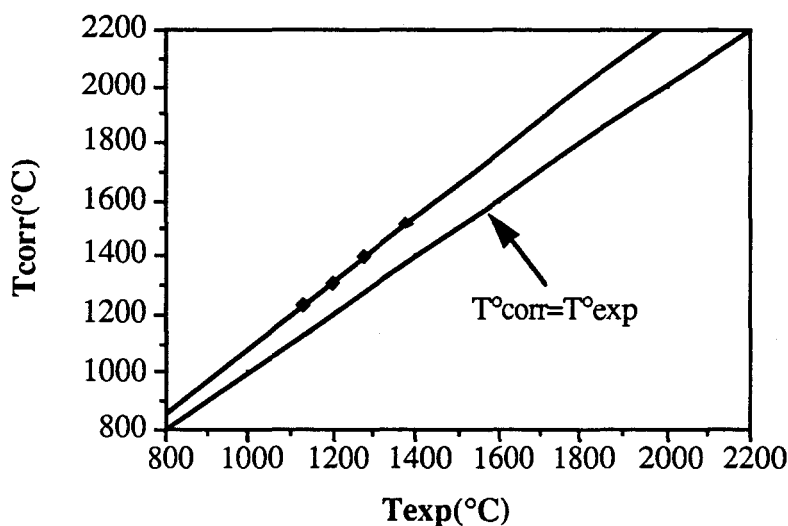


Figure 26 : température corrigée en fonction de la température expérimentale

On notera que les pertes par radiation peuvent donner des écarts allant jusqu'à 200°C.

IV.1.3 Perturbation due à la présence du thermocouple

Le profil des vitesses d'écoulement des gaz est perturbé par la présence du thermocouple. Le couple constitue aussi un puit de chaleur qui produit une déformation des surfaces isothermes (Da Cruz F.N., 1988).

La température mesurée localement par le thermocouple correspond en réalité à la température vraie de la flamme régnant à quelques dizaines de millimètres en aval de la position du couple (Friedman R., 1953), distance qui est négligeable vis à vis des dimensions du brûleur et de la précision sur les coordonnées des profils isothermes de la carte de température.

IV.1.4 Résultats

La carte de température (figure 27) nous apporte directement quelques renseignements quant aux caractéristiques thermiques de notre réacteur (flamme+cheminée) :

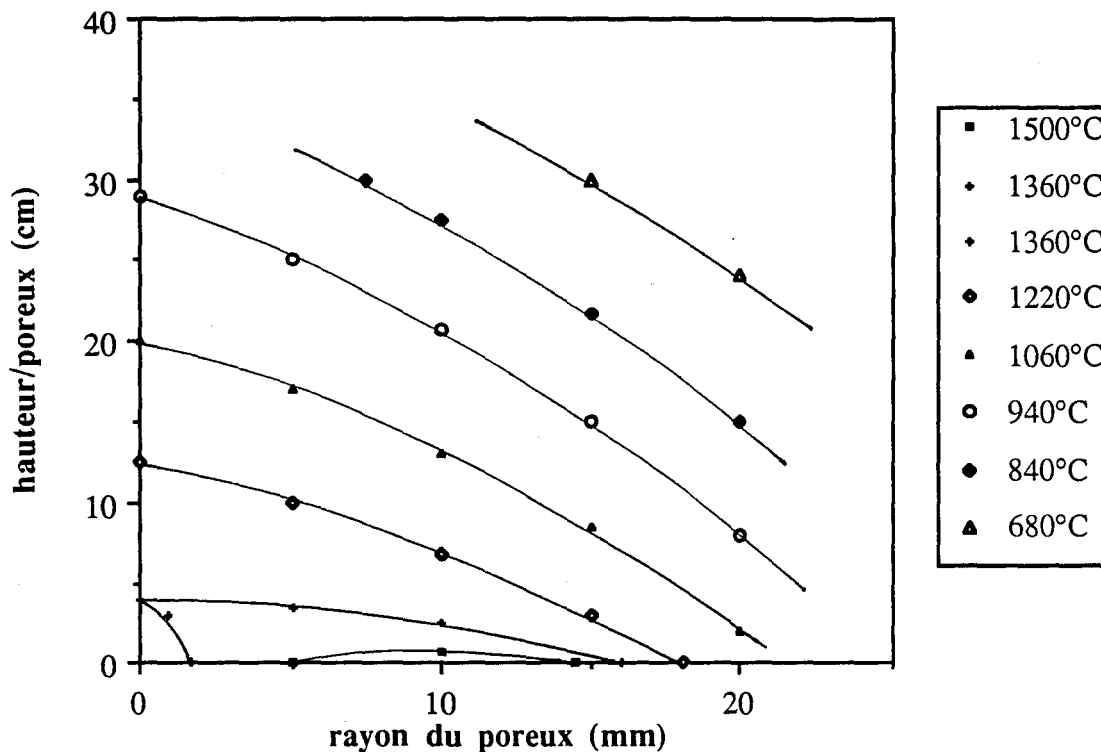


Figure 27 : carte de température expérimentale des gaz

On observe un gradient thermique important sur la hauteur et sur le rayon. La température des gaz chute fortement près de la paroi du fait du transfert thermique des gaz avec la cheminée en silice malgré la présence de l'isolant en alumine réfractaire.

Voici le profil de température des gaz sur l'axe de la cheminée (figure 28) :

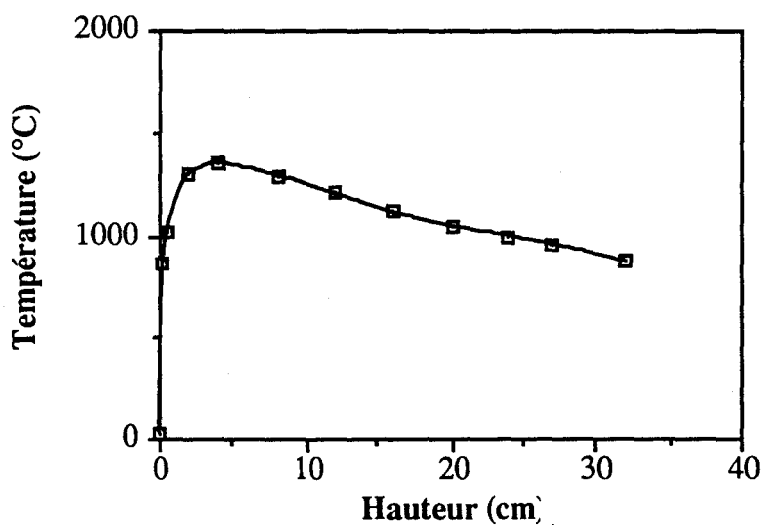


Figure 28 : profil axial de température des gaz

La vitesse de chauffe des gaz est très élevée. On peut avancer un chiffre de l'ordre de $5,9 \cdot 10^6$ C/s calculé en prenant la tangente à l'origine du profil de température des gaz sur l'axe. Après avoir atteint le pic de température (1350°C), les gaz se refroidissent assez rapidement

sans créer une zone isotherme importante. Cette caractéristique se retrouve dans les flammes industrielles car les chambres de combustion sont garnies de tubes d'échange de chaleur.

IV.2 Détermination du champ de vitesse par simulation

La détermination de la vitesse des gaz sur l'axe du brûleur n'a pu être effectuée expérimentalement (température très élevée des gaz, faible diamètre de la cheminée).

Etant donné la configuration géométrique très simple du brûleur, nous avons décidé de déterminer le champ de vitesse des gaz par simulation des écoulements gazeux au moyen du code de calcul FLUENT exploité par le CERCHAR. Ce programme de calcul est fondé sur le même modèle que celui développé par Smith P.J. (1981) pour modéliser les réacteurs à charbon pulvérisé.

IV.2.1 Présentation du logiciel Fluent

Fluent est un logiciel de simulation des écoulements subsoniques à frontière fixe qui résout les équations de conservation de masse, de quantité de mouvement, d'énergie et de mélange dans le cas d'écoulements laminaires ou turbulents. Deux modèles de représentation de la turbulence sont disponibles :

- le modèle k- ϵ ,
- un modèle de contraintes algébriques.

Les équations qui régissent ces phénomènes sont loin d'être simples et rares sont les sociétés qui proposent sur le marché des produits finis similaires à Fluent. Les programmes jusqu'alors développés dans les laboratoires de recherches étaient souvent spécifiques et donc restreints à leur domaine d'application.

Le logiciel est accessible à des utilisateurs non spécialistes des problèmes numériques, mais possédant cependant des connaissances en mécanique des fluides.

IV.2.2 Caractéristiques de Fluent

Les maillages

La première phase lors de la simulation numérique d'un phénomène représenté par des équations aux dérivées partielles est la discrétisation de ces équations donc le maillage du domaine à étudier. Fluent dispose de trois maillages : un maillage cartésien, un maillage polaire, et un maillage plus élaboré permettant d'étudier des domaines de géométrie plus compliquée.

Les simulations

Fluent modélise les écoulements stationnaires ou non, laminaires, turbulents pour les fluides newtoniens, avec transferts thermiques couplés ou non (conduction-convection), avec réactions chimiques (dont la combustion), et en systèmes diphasiques (avec une seconde phase dispersée composée de particules ou de gouttelettes).

La présentation des résultats

Une série d'utilitaires de tracé en deux ou trois dimensions et en couleur permet de visualiser les résultats de calcul (vecteurs vitesses, lignes de courant, profils, contours, et trajectoires de particules).

Les contours ou les profils peuvent représenter les composantes de la vitesse (u,v,w), la concentration d'une phase particulière, la fraction massique d'une espèce chimique, la pression, la densité, la température, et beaucoup de critères relatifs à la turbulence et à la dissipation d'énergie.

Le modèle de turbulence

Le logiciel est fondé sur la résolution des équations de transport dont la forme générale en coordonnées cartésiennes est la suivante :

$$\frac{\delta \rho \phi}{\delta t} + \frac{\delta(\rho u \phi)}{\delta x} + \frac{\delta(\rho v \phi)}{\delta y} + \frac{\delta(\rho w \phi)}{\delta z} - \frac{\delta}{\delta x} \left(r \phi \frac{\delta \phi}{\delta x} \right) - \frac{\delta}{\delta y} \left(r \phi \frac{\delta \phi}{\delta y} \right) - \frac{\delta}{\delta z} \left(r \phi \frac{\delta \phi}{\delta z} \right) = S \phi$$

$$\frac{\delta \rho \phi}{\delta t} + \underbrace{\text{div}(\rho u \phi)}_{\text{convection}} - \underbrace{\text{div}(r \phi \text{grad } \phi)}_{\text{diffusion}} = \underbrace{S \phi}_{\text{source}}$$

avec ρ = masse volumique
 ϕ = scalaire
 t = temps
 u, v, w = composantes de la vitesse
 x, y, z = variables d'espace
 $r \phi$ = coefficient de diffusion du scalaire ϕ

La résolution des équations de transport de k et ϵ permettra de calculer la viscosité turbulente puis la contrainte de Reynolds de façon à résoudre les équations de Navier-Stokes en régime turbulent. L'avantage du modèle k - ϵ est d'être très stable et peu coûteux en temps de calcul.

IV.2.3 Application du logiciel à notre cas de figure

De géométrie simple, le maillage a fidèlement respecté les formes et dimensions du brûleur.

Les conditions limites ont été définies comme suit :

- le profil expérimental de température à 1 mm de hauteur du poreux est utilisé pour fixer les températures d'entrée des gaz (figure 29),

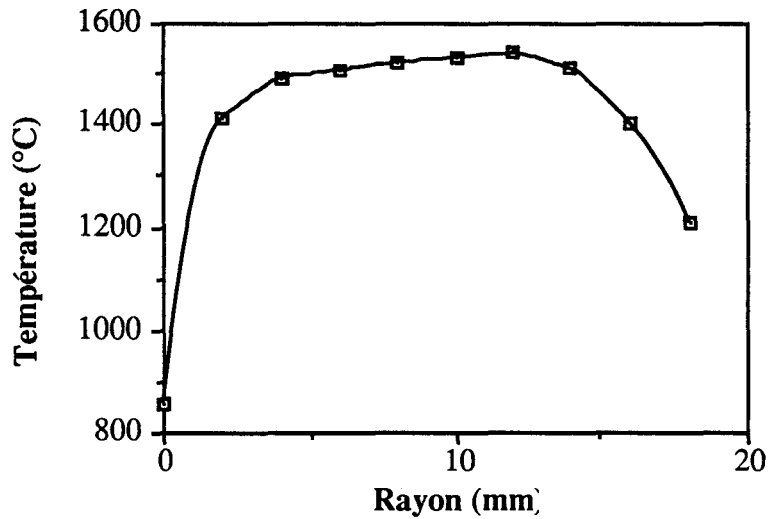


Figure 29 : profil de température sur le rayon à 1 mm du poreux

- les débits d'alimentation en gaz rapportés à la section du poreux et corrigés par les températures nous ont permis d'imposer les vitesses d'entrée des gaz,

- la composition des gaz entrant par le poreux est celle des gaz brûlés (CO_2 , CO , H_2O , et N_2) d'une flamme de propane stoechiométrique avec l'air. Nous avons repris les données de Brillant M. (1989) qui a utilisé Fluent pour modéliser les écoulements d'une flamme de propane similaire dans le brûleur de 3MW du CERCHAR.

- le gaz d'injection des particules dans notre cas est de l'azote

En ajustant le transfert de chaleur global de la paroi de la cheminée, on obtient la même carte de température que celle tracée expérimentalement (figure 30). Dans ces conditions, on considère que le profil de vitesse sur l'axe correspond à la réalité étant donné que le profil de température simulé est identique au profil expérimental.

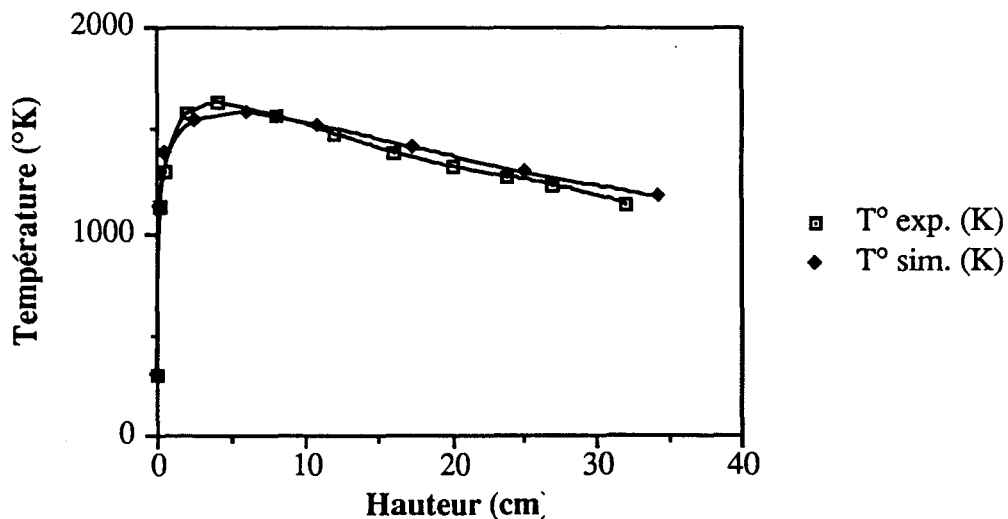


Figure 30 : profil de température expérimental et simulé sur l'axe de la cheminée

La carte de température obtenue par simulation est identique à celle expérimentale.

IV.3 Détermination du temps de séjour des particules

IV.3.1 Détermination du profil de vitesse des gaz sur l'axe

Le logiciel Fluent permet de calculer la vitesse des gaz. Lorsqu'il fait intervenir une seconde phase (solide), il peut calculer la trajectoire des particules mais considère pour cela que la vitesse des particules est égale à la vitesse moyenne des gaz dans chaque cellule ou bien que les particules sont éjectées avec une vitesse initiale.

Ce modèle n'est valable que si la fraction volumique en particules est inférieure à 10%. Ceci découle des considérations inhérentes au modèle diphasique : il n'y a pas de forces d'interaction entre les particules (pas de collisions) et le volume des particules n'est pas pris en compte dans la résolution de l'équation de la phase continue (le volume de la cellule n'est pas ajusté par la présence des particules).

Dans notre cas, étant données les faibles densités de particules transportées dans les gaz (0.03% à l'injection pour 5 g/h de débit de charbon pulvérisé), nous considérons que le modèle est applicable et que la vitesse des particules correspond à celle des gaz, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de glissement des particules par rapport au gaz. On peut ainsi tracer le profil de vitesse des particules en fonction de la hauteur (voir figure 31) :

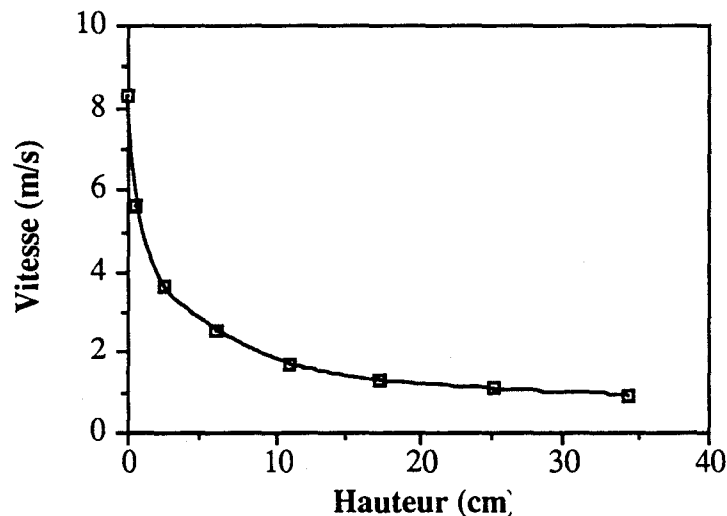


Figure 31 : profil de vitesse des gaz sur l'axe de la cheminée

IV.3.2 Calcul du temps de séjour

Le profil de vitesse en fonction de la hauteur est entré dans un programme de traitement "GRAPHPAD". Ce logiciel nous permet d'obtenir le profil de vitesse inverse. Une intégration graphique nous donne le temps de séjour en fonction de la hauteur (figure 32) :

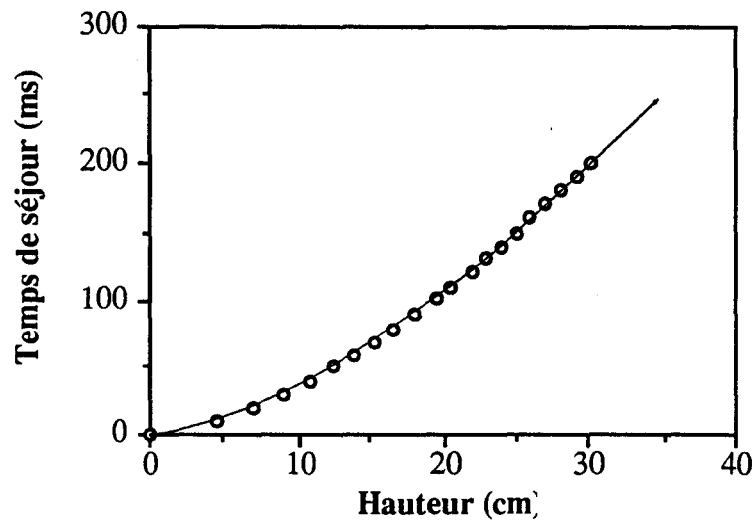


Figure 32 : temps de séjour des particules en fonction de la hauteur

IV.4 Conclusion

Le champ réactionnel est caractérisé en terme de température et de vitesse des gaz. Le temps de séjour des particules au sein du réacteur est accessible si l'on connaît la hauteur du collecteur par rapport au poreux. Cette information nous permet de travailler à des temps de dévolatilisation connus et de suivre l'évolution des semi-cokes formés au cours du temps.

chapitre V

**MESURE
DE LA
TEMPERATURE
DES
PARTICULES**

CHAPITRE V MESURE DE LA TEMPERATURE DES PARTICULES

Il nous a semblé primordial d'intégrer à notre dispositif un moyen de mesurer directement la température des particules lors de leur dévolatilisation. Dans le même sens, Solomon P.R. (1986) a insisté sur la nécessité de mesurer directement la température des particules de semi-coke pendant leur pyrolyse afin de résoudre les controverses existant au sujet des vitesses de pyrolyse des charbons.

Les récents travaux de Maloney D.J. (1991) ont montré l'importance de la mesure expérimentale de la température des particules pendant la dévolatilisation. Par pyrométrie, il a suivi l'histoire thermique des particules de charbon (115 μ m) pendant leur dévolatilisation lorsqu'elles sont soumises à un échauffement de l'ordre de 10^5 K/s. Il s'avère que les particules de charbon s'échauffent plus rapidement (50%) que le modèle ne le prédit, modèle communément utilisé dans le calcul du transfert thermique au sein du charbon (modèle de la particule sphérique soumise aux trois transferts de chaleur conduction-convection-rayonnement). La raison de cette sous-estimation de la température semble résider dans la méconnaissance des propriétés thermodynamiques et de transfert de chaleur du charbon. De plus, le suivi de l'évolution de la forme géométrique de la particule par caméra rapide indique que le modèle de la particule sphérique est loin d'être réaliste et conduit aussi à de larges erreurs qui se répercutent sur la cinétique de dévolatilisation.

V.1 Rappels sur le rayonnement thermique des flammes

Une flamme de charbon pulvérisé peut être considérée comme flamme éclairante par la présence d'un grand nombre de particules rayonnantes. Son rayonnement est composé du :

- rayonnement continu des particules solides. Tous les corps émettent un rayonnement continu dont l'intensité croît avec la température,

- rayonnement discret des gaz, se présentant sous la forme de spectres de bandes localisés dans l'infrarouge qui sont dues aux transitions des molécules entre les niveaux de vibration-rotation. Les principales étant celles du CO₂ à 2,7 microns et 4,3 microns et celles de H₂O à 1,4 microns ; 1,9 microns ; 2,7 microns et 6,3 microns.

V.1.1 L'équation de transfert

Avant de présenter les méthodes optiques de mesure de température, il faut expliciter l'équation de transfert appliquée au cas d'une flamme de charbon pulvérisé. L'équation de transfert d'un faisceau monochromatique, de longueur d'onde λ , traversant un nuage de particules schématisé sur la figure 33 :

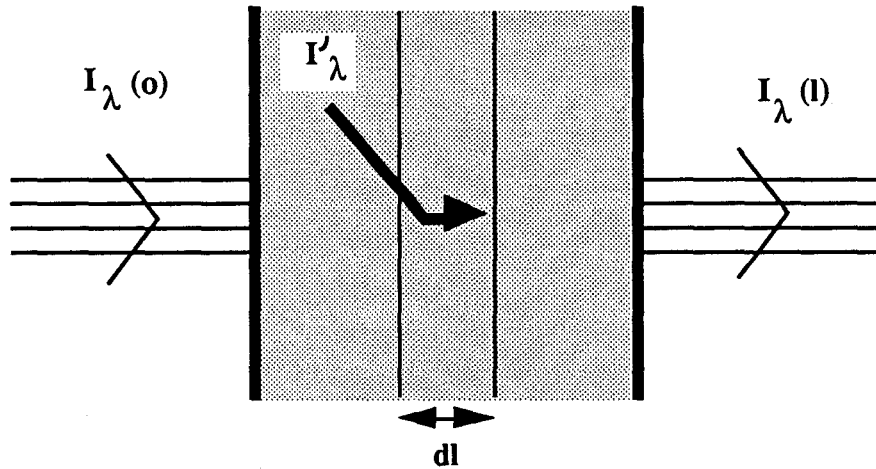


Figure 33 : transmission d'un faisceau monochromatique à travers un nuage de particules

s'écrit :

$$dI_{\lambda} = - (K_a + K_s) \cdot I_{\lambda} \cdot dl + K_a \cdot I_{\lambda, T}^{\circ} \cdot dl + \int \frac{K_s}{4\pi} \cdot I'_{\lambda} \cdot p(\theta) \cdot d\omega' \cdot dl$$

Le premier terme de droite représente l'extinction, le second l'augmentation de l'intensité par émission thermique ($I_{\lambda, T}^{\circ}$ étant l'intensité du corps noir à la température T) de la tranche dl . Le terme intégral représente l'augmentation de l'intensité par diffusion "dans l'axe" (in axis), I'_{λ} est l'intensité provenant de la direction θ qui se trouve dans l'axe. $p(\theta)$ est la fonction de phase des particules diffusantes. Les coefficients K_a et K_s sont relatifs aux propriétés d'absorption et d'extinction du nuage.

Nous présentons cette équation de transfert afin de saisir l'importance du phénomène de diffusion dans l'axe. On reviendra ultérieurement sur cet aspect (§ V.3.3) lors du choix de nos conditions de mesure de la température des particules.

V.1.2 La température de surface de la particule

La particule de charbon lors de sa dévolatilisation (ou de sa combustion) est entourée par différentes enveloppes gazeuses ou liquides (goudrons pour les charbons bitumineux) ou solides (suies), enveloppes résultant de l'éjection des produits volatils lors de l'échauffement du grain et de leurs transformations secondaires (voir § II.1).

Aussi, on ne peut définir une température de flamme unique. La figure 34 nous donne la configuration simplifiée d'une particule pendant sa dévolatilisation où l'on peut distinguer trois températures différentes (figure 33) :

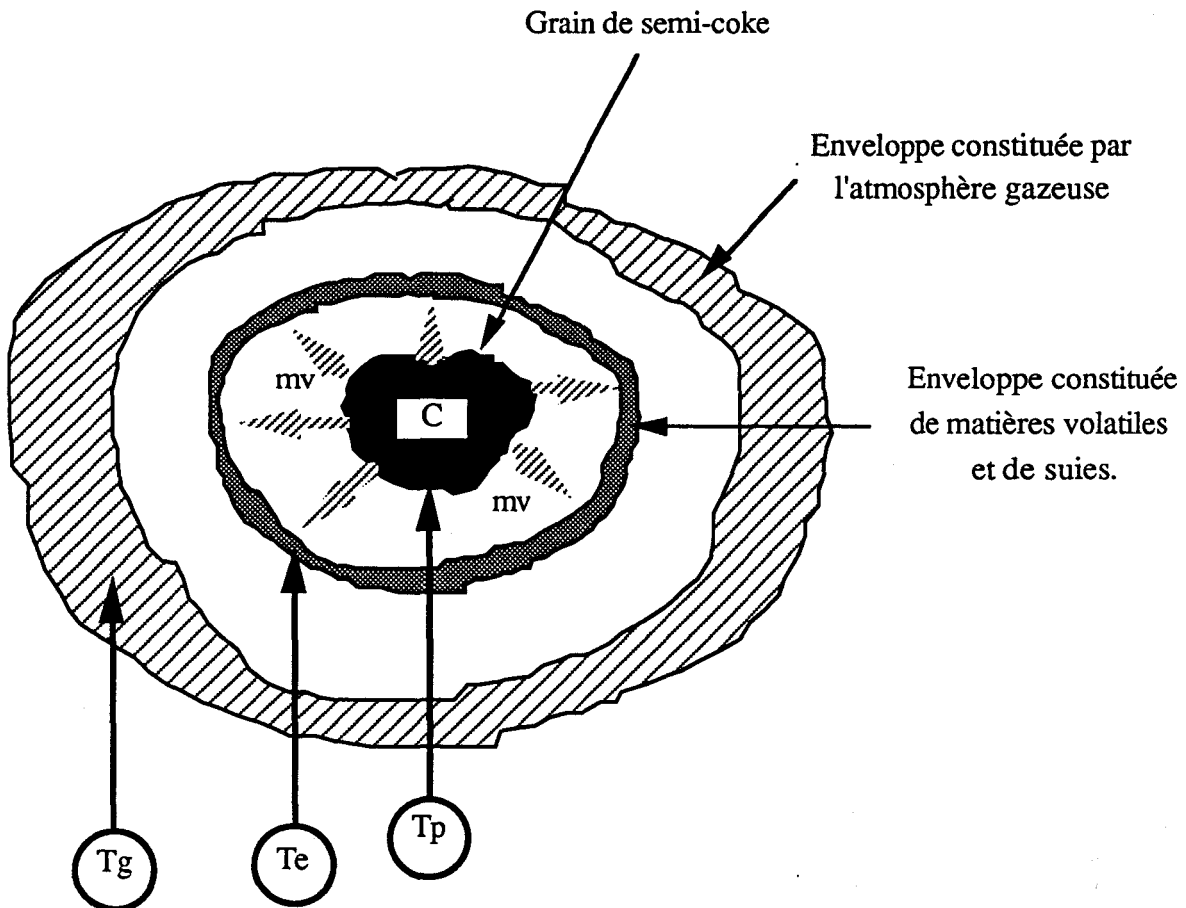


Figure 34 : schéma simplifié d'une particule en dévotilisation d'après Habib Z.G., 1986

- T_p : la température de surface de la particule,
- T_e : la température de l'enveloppe entourant la particule,
- T_g : la température de l'atmosphère gazeuse.

Il faut pouvoir distinguer ces températures. Il existe plusieurs méthodes optiques pour étudier le rayonnement thermique d'une flamme, et c'est la validité des hypothèses sur lesquelles elles sont fondées qui déterminera leur fiabilité. La résolution du problème de la diffusion est primordiale car elle joue un rôle non négligeable dans le traitement de la mesure comme le montre l'équation de transfert précédemment citée.

Nous avons choisi la pyrométrie à deux couleurs qui s'avère la méthode la plus utilisée pour la mesure de température de particules discrètes formant une suspension diluée.

V.2 La pyrométrie bichromatique

V.2.1 Principe de la pyrométrie bichromatique

Nous allons nous intéresser uniquement au rayonnement émis par la surface d'une particule. En rayonnement, tous les corps sont comparés au corps noir, corps idéal, qui absorbe tous les rayonnements incidents (quelle que soit leur longueur d'onde). On lui attribue un coefficient d'absorption $\alpha = 1$. Son émission totale ou monochromatique est toujours

supérieure à celle de tous les autres corps à la même température et pour la même surface. On le caractérise par un coefficient d'émission $\varepsilon = 1$.

La loi de Stéfán nous dit que l'émittance énergétique totale du corps noir est fonction de la puissance quatrième de la température absolue :

$$M^{\circ} = \sigma \cdot T^4 \quad \text{avec } M^{\circ} : \text{émittance totale en W.Cm}^{-2}$$

$$\sigma : \text{constante de Stéfán}$$

$$= 8,675 \cdot 10^{-12} \text{ W.Cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$$

$$T : \text{température absolue en K}$$

La relation de Planck nous indique que l'émittance monochromatique d'un corps est fonction du coefficient d'émission ε , de la température T (en K) et de la longueur d'onde λ (en cm) :

$$m_{\lambda} = \varepsilon \cdot C_1 \cdot \lambda^{-5} \cdot \left(\exp \left(\frac{C_2}{\lambda T} \right) - 1 \right)^{-1}$$

$$\text{avec } C_1 : \text{première constante de Planck}$$

$$= 0,894 \cdot 10^{-12} \text{ cal.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$C_2 : \text{deuxième constante de Planck}$$

$$= 1,4385 \text{ cm.K}$$

Pour des domaines d'application de températures inférieures à 2000°C, on peut utiliser la relation simplifiée de Wien :

$$m_{\lambda} = \varepsilon \cdot C_1 \cdot \lambda^{-5} \cdot \left(\exp - \frac{C_2}{\lambda T} \right)$$

La pyrométrie bichromatique consiste, comme son nom l'indique, à mesurer l'émittance à deux longueurs d'onde ou "deux couleurs". Le rapport des émittances monochromatiques (m_{λ_1} et m_{λ_2}) est fonction de la température T , des longueurs d'onde (λ_1 et λ_2) considérées et des coefficients d'émissivités (ε_{λ_1} et ε_{λ_2}) selon la formule suivante :

$$\frac{m_{\lambda_1}}{m_{\lambda_2}} = \left(\frac{\varepsilon_{\lambda_1}}{\varepsilon_{\lambda_2}} \right) \cdot \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right)^{-5} \cdot \exp \left(- \left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} \right) \cdot \frac{C_2}{T} \right)$$

V.2.2 Le charbon, corps gris ?

Le coefficient d'émission ε est fonction de la longueur d'onde et de la température. Dans le cas du graphite, le coefficient d'émissivité ε présente une très faible variation dans le domaine du visible et proche infrarouge et on peut l'assimiler à un corps gris (figure 35) :

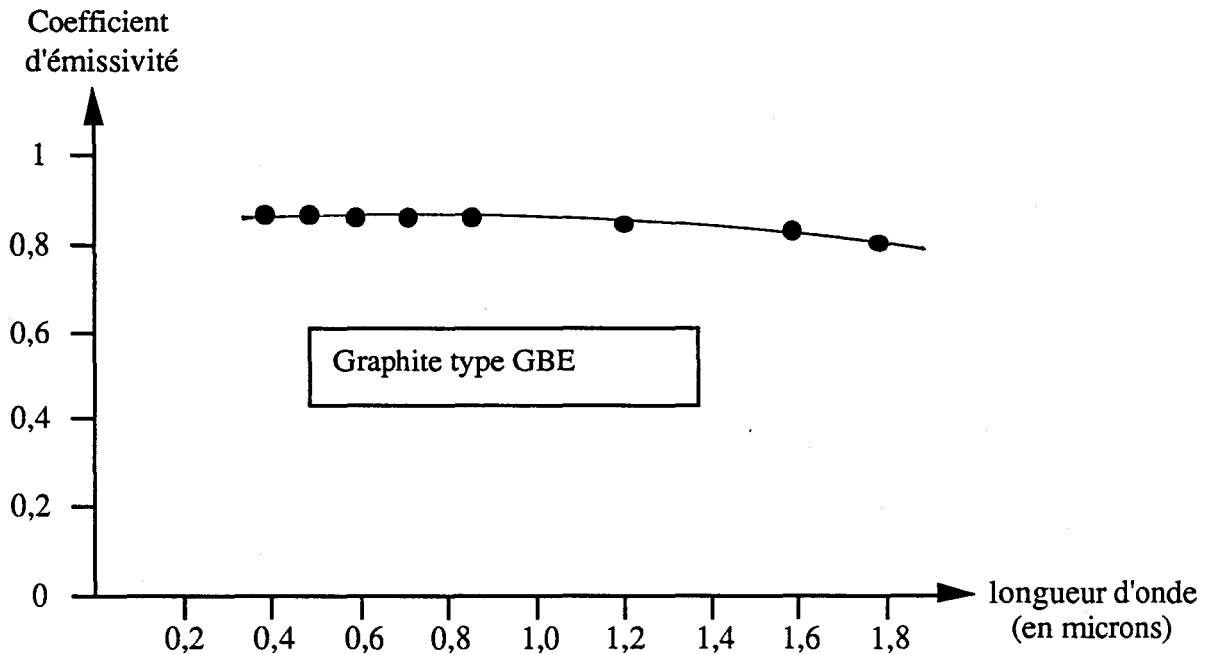


Figure 35 : coefficient d'émissivité en fonction de la longueur d'onde (Fourest B., 1978)

L'erreur introduite par le caractère non gris du graphite est négligeable (<1%) entre 1000 et 2000°C pour des longueurs d'onde distantes de 0,2 microns (B.Fourest, 1978).

Dans le même sens, Mitchell R.E. (1983) a montré que considérer le coke comme un corps gris est tout à fait légitime. Il a comparé les variations mesurées expérimentalement de l'émission spectrale en fonction de la longueur d'onde pour un coke brûlant à 1700 K, avec le calcul en considérant le coke comme corps gris. Une bonne corrélation a été obtenue.

Dans le cas de la dévolatilisation d'une particule de charbon, le caractère gris de la particule peut être mis en doute du fait de la présence de l'enveloppe de matières volatiles et de suies qui masque la particule (voir figure 34). La température mesurée serait un compromis entre la température de surface T_p et celle de l'enveloppe T_e . Afin de minimiser ce phénomène, il serait intéressant de choisir des longueurs d'onde dans l'infrarouge où le coefficient d'absorption des suies est réduit. En effet, les suies présentent un caractère monochromatique non gris. Très actives dans le visible, leur coefficient d'adsorption chute dans l'infrarouge (1 à 5 microns).

Le charbon présente une petite quantité de matières minérales (voir le paragraphe I.3.3.1) qui peuvent contenir du potassium ou du sodium. Aussi, Il faut que les deux longueurs d'onde choisies n'interfèrent pas avec les raies d'émission minérales du potassium (766,49 et 769,898 nm) et du sodium (588,995 et 589,59 nm).

Le caractère gris étant admis, c.a.d que $\epsilon_1/\epsilon_2 = 1$, on peut accéder à la température de surface avec un système étalonné en luminance suivant la formule suivante :

$$\text{Ln} \frac{m\lambda_1}{m\lambda_2} = A + \frac{B}{T}$$

V.3 Présentation du pyromètre bichromatique

Basé sur les critères précédemment cités, notre choix s'est porté sur un pyromètre bichromatique de la série TR7381B (A.O.I.P. Mesures) qui permet la mesure des températures sans contact.

Il est composé d'une tête de mesure et d'un coffret électronique.

V.3.1 La tête de mesure (figure 36)

Elle mesure le rapport des rayonnements infrarouges émis dans deux bandes étroites de longueur d'onde. De ce fait, la mesure reste valable lorsque l'image de la cible, vue par le pyromètre, est partiellement masquée par les obstacles (poussières, fumées, pulvérisations liquides, etc ...).

L'atténuation d'un hublot (cheminée en silice transparente) n'influe pas le résultat car il n'est pas sélectif (silice transparente jusqu'à 3.3 mm). De plus, le pyromètre n'est, en principe, pas affecté par des dépôts sur le hublot.

La gamme standard de température va de 800°C à 1800°C, sa résolution optique est de 200/1 pour une cible éloignée de 40 cm et plus, ses deux bandes étroites sont centrées sur 0,85 et 1,27 microns.

La mesure est aussi valable dans le cas d'objets de petites tailles dont l'image ne recouvre pas entièrement la surface utile du détecteur. Le temps de réponse du pyromètre est d'environ 10 ms. La vitesse minimale des particules est de 1 m/s, ce qui équivaut à un temps de passage de 2 ms devant le réticule. Aussi, le pyromètre voit la flamme de charbon pulvérisé telle une cible de surface homogène recouvrant complètement le réticule.

V.3.2 Traitement du signal

Le coffret électronique assure le traitement des signaux électriques issus de la tête de mesure. Il peut filtrer le signal de mesure et donner la température moyenne observée pendant un temps de réponse donné (qui est ajustable entre 2 et 70 secondes).

Cette fonction est très intéressante dans le cas d'une flamme de charbon pulvérisé car on observe des petites variations de température au pyromètre. Shaw D.W. (1991) a étudié l'origine de telles variations de température. Il en a observé de deux types :

- une forte variation périodique de température, de basse fréquence (environ 2 Hz), est due aux fluctuations de l'alimentation de charbon pulvérisé (vis sans fin),

- une variation aléatoire, de fréquence inférieure à 100 Hz, de faible amplitude (5 °C en moyenne), est attribuée aux fluctuations aléatoires de la distribution granulométrique de la flamme de charbon pulvérisé (dans le cas de la combustion, une augmentation du nombre de fines particules augmente la surface radiante mais déplace la température vers celle des petites particules qui brûlent à plus basses températures).

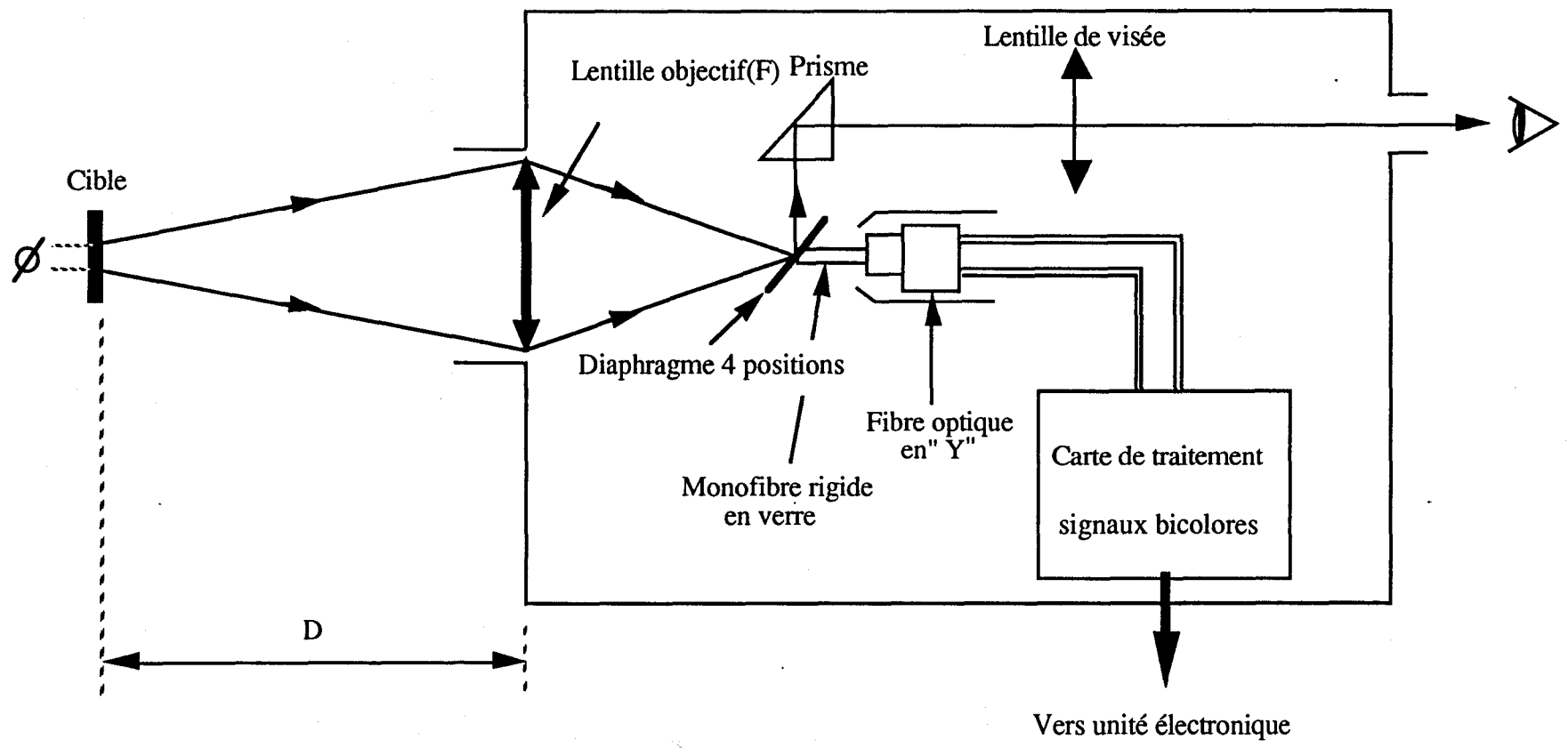


Figure 36 : schéma de principe de la tête de mesure

La précision avancée est de 1% de l'étendue de mesure de la gamme standard. Cependant, il faut relativiser cette valeur qui peut être entachée d'erreurs par toutes les sources précédemment citées. En pyrométrie optique, une imprécision ne dépassant pas 5% (50°C à 1000°C) sur les températures de particules est raisonnable.

V.3.3 Conclusion sur les caractéristiques de notre pyromètre

Notre système de mesure de température "sans contact" présente les avantages suivants :

- la mesure de la température est instantanée,
- la précision est valable du fait de la bonne sensibilité de la loi de Planck dans le spectre visible-proche IR et de l'écart suffisant entre les deux longueurs d'onde,
- les deux longueurs d'onde sont dans le proche infrarouge où le coefficient d'absorption des suies est réduit, ce qui nous permet d'accéder plus précisément à la température de surface de la particule et non pas à un compromis entre cette température de surface et la température de l'enveloppe,
- les deux longueurs d'onde étant comprises dans un intervalle de 0,4 micron, on peut s'affranchir du problème de la diffusion. En effet, pour une même particule, la nature de la diffusion varie peu entre ces deux longueurs d'onde et son effet sur $\epsilon(\lambda_1)$ et $\epsilon(\lambda_2)$ reste constant (Habib Z.G., 1986),
- les longueurs d'onde n'interfèrent pas avec les raies d'émission minérales.

V.4 Etablissement du profil de température de la flamme de charbon pulvérisé (figure 37)

V.4.1 Conditions opératoires

Mitchell R.E. (1982) a mesuré par une méthode pyrométrique la température des particules de charbon en combustion sur le brûleur de Mc Lean (1981), brûleur ayant une configuration analogue au nôtre (jet axial de charbon pulvérisé avec cheminée en silice transparente). Les résultats ont montré qu'une telle mesure de température sur le jet de charbon est possible avec cette méthode, méthode sensible pour la détermination des vitesses de dévolatilisation et combustion des combustibles pulvérisés.

Le pyromètre est placé à une distance $D=40$ cm, ce qui donne un diamètre minimal de cible de 2,15 mm. Dans ces conditions, la flamme recouvre complètement le réticule et le chemin optique est libre de tout obstacle. On mesure la température des particules le long de la flamme de charbon en déplaçant la tête de mesure parallèlement à l'axe de la cheminée. La température est enregistrée sur papier à l'aide d'une imprimante reliée à la sortie analogique du coffret électronique, ce qui nous permet d'estimer une température moyennée sur tout le temps de mesure (on peut ainsi minimiser les variations précédemment citées).

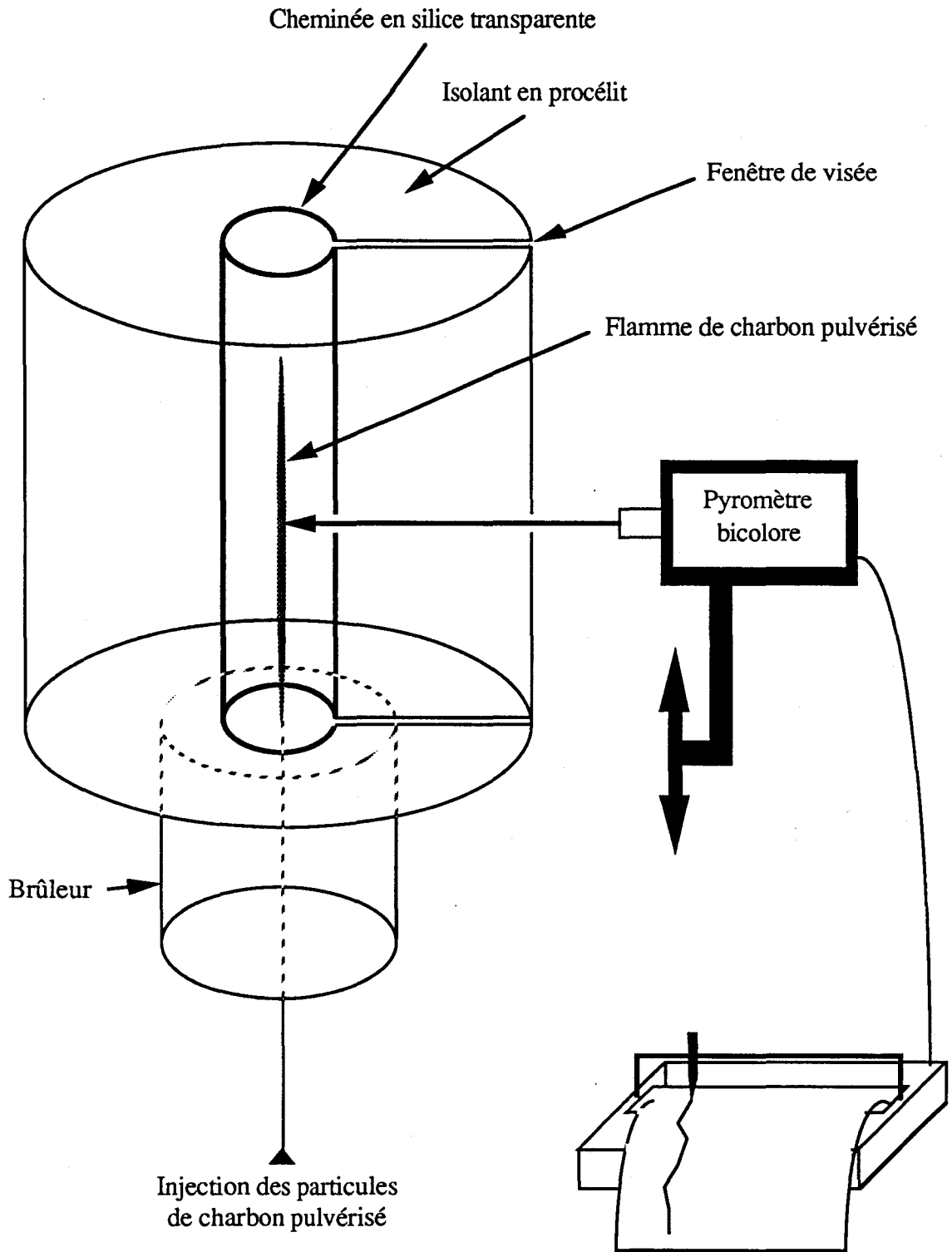


Figure 37 : mesure de la température des particules sur l'axe de la cheminée

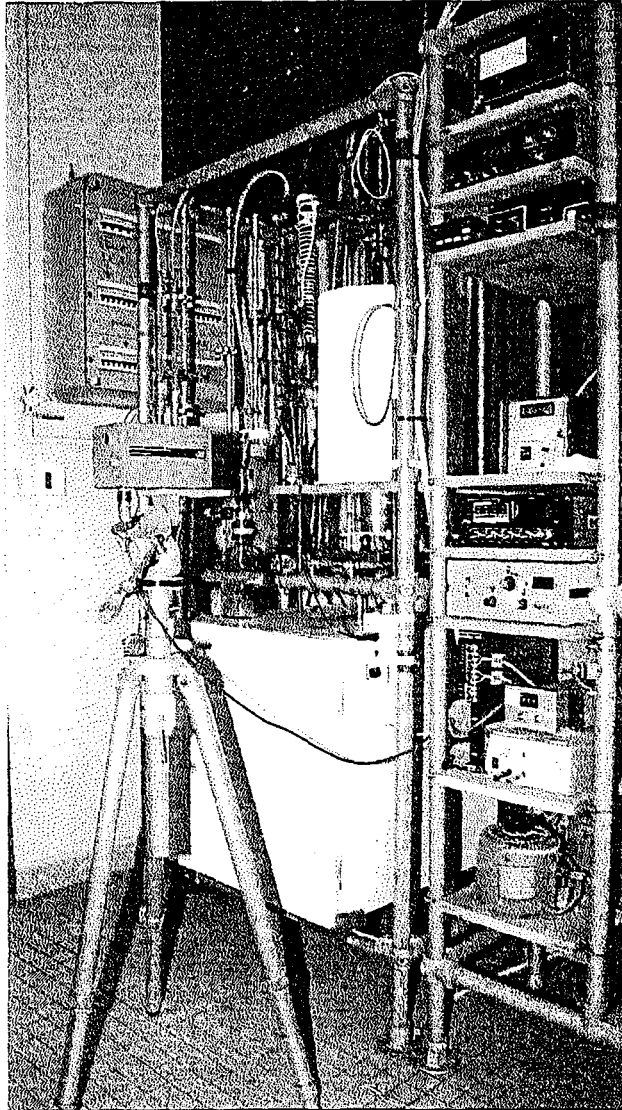


Photo 5 : dispositif de mesure de la température des particules.

V.4.2 Résultats

Pour chaque charbon dévolatilisé, le profil de température des particules sur l'axe de la cheminée a été déterminé selon le principe décrit sur la figure 37. Tous les profils de température du jet de particules sont identiques quelque soit le charbon dévolatilisé. On représente, sur la figure 38, le profil de température des particules et celui des gaz en fonction du temps de séjour.

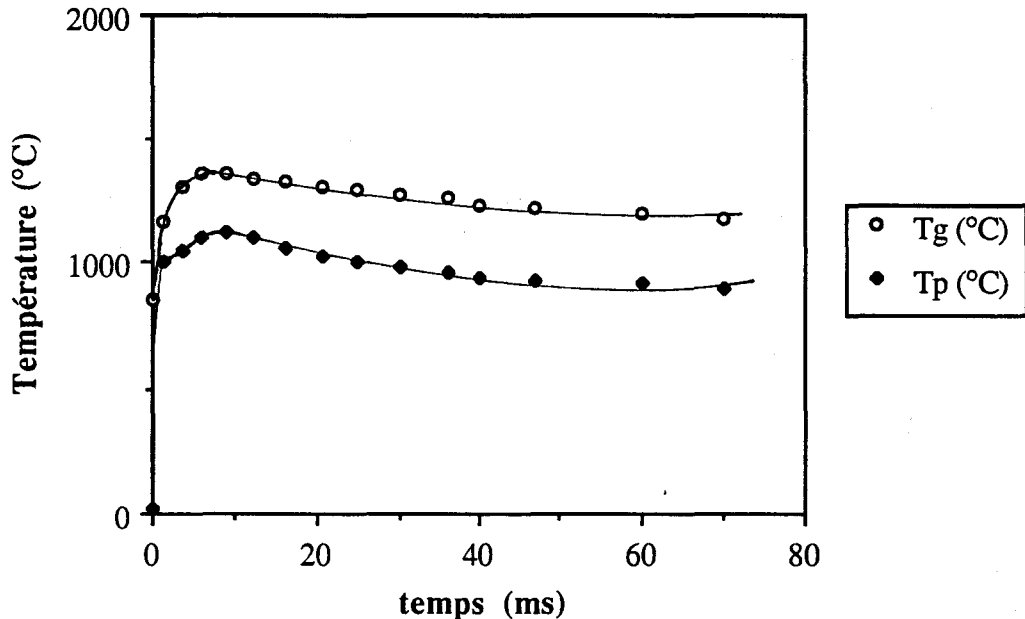


Figure 38 : profil de température des particules et des gaz en fonction du temps

On peut mettre en évidence trois périodes distinctes :

1- dans les deux premières millisecondes, la température des particules atteint celle des gaz. Les particules s'échauffent très rapidement avec une vitesse de chauffe de $5,7 \cdot 10^6$ °C/seconde (définie par la tangente à l'origine). Cette vitesse de chauffe des particules est égale à celle des gaz (voir § IV.1.4). Ceci est dû au contact immédiat des particules de charbon avec les gaz chauds, le grain s'échauffant essentiellement par transfert thermique convectif avec les gaz,

2- puis jusqu'à 9 ms, la température des grains augmente et atteint 1100°C. La différence de température entre le grain et les gaz augmente pour atteindre une valeur maximale de 240°C. Le pic de température des particules coïncide avec celui des gaz,

3- pour finir, la température des particules chute en gardant cet écart de température constant.

Remarque : on voit que cet écart de température (environ 240 °C lorsque les gaz sont à 1360°C) entre les gaz et les particules est supérieur à celui (environ 100°C lorsque les gaz sont à 1400°C) enregistré lors de la correction des pertes par radiation de notre thermocouple platine-rhodium, thermocouple qui présente un coefficient d'émissivité (environ 0,35) inférieur à celui du semi-coke (environ 0,8).

Remarque : le profil de température, établi dans le cas du charbon de Freymin 40-63 microns, nous indique un échauffement des particules légèrement plus rapide.

V.5 Modélisation de l'échauffement des particules

Nous avons pyrolysé les charbons dans une atmosphère inerte afin d'éviter toutes réactions d'oxydation des matières volatils, réactions exothermiques qui élèvent la température du milieu réactionnel et de la particule. Aussi, dans notre banc d'essai, les particules atteignent leur équilibre thermique selon le schéma de la figure 39a :

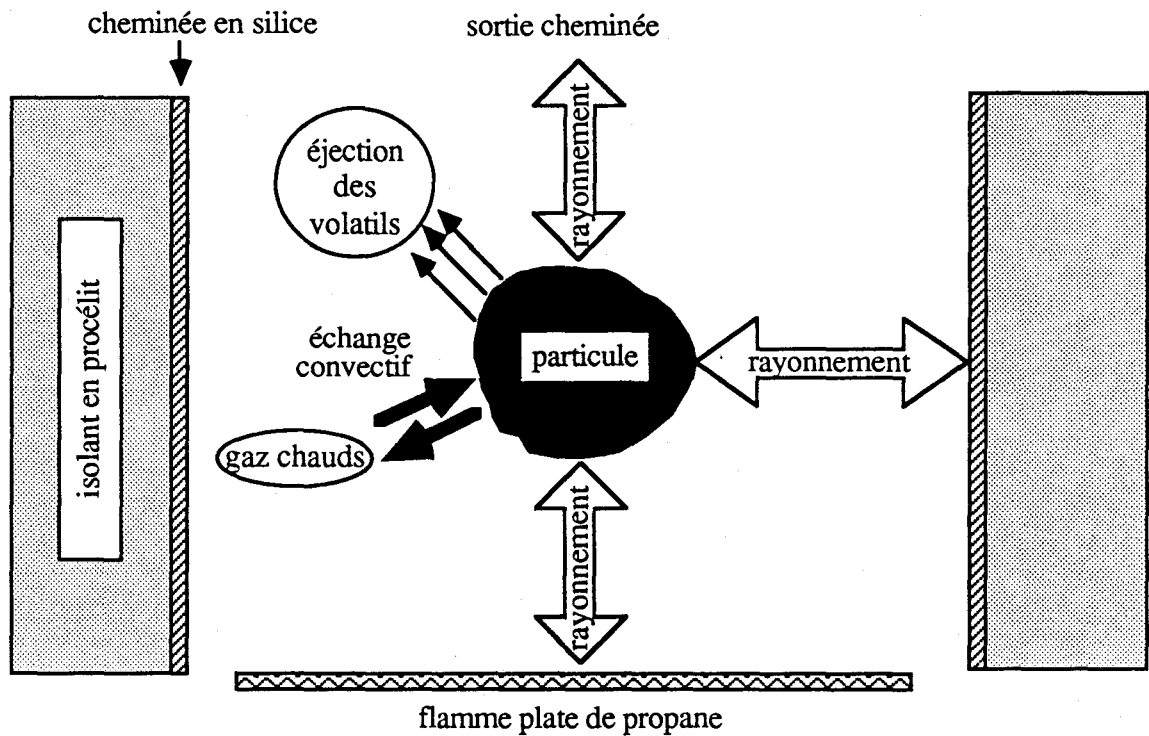


Figure 39a : schématisation des échanges thermiques intervenant lors de la pyrolyse de la particule de semi-coke.

Pour atteindre leur équilibre thermique, les particules échangent de la chaleur par flux convectif (échange de chaleur entre la particule et les gaz) et par flux radiatif (échange de chaleur entre la surface de la particule et les parois des "objets" extérieurs). Le transfert thermique par conduction au sein de la particule n'est pas pris en compte. En effet, les récents travaux de Corbel S. (1990) ont montré que l'on peut considérer le grain isotherme sur l'ensemble de son volume. Par exemple, pour une particule de 112 microns, le gradient de température interne ne dépasse pas 15 K. Aussi, pour des diamètres de particules inférieurs à 100 microns environ, le gradient thermique dans la particule et les transferts thermiques par conduction sont négligeables. Enfin, la dévolatilisation est un processus endothermique qui tend à abaisser la température de la particule. Il faut noter que la chaleur de dévolatilisation est faible par rapport aux quantités de chaleur précédemment citées.

Nous allons effectuer le bilan thermique sur un grain de charbon lors de sa dévolatilisation. L'objectif essentiel est de retrouver la vitesse de chauffe précédemment citée et de s'expliquer l'écart de température constant entre les particules et les gaz au-delà de 9 ms.

V.5.1 Le bilan thermique et la simulation numérique

Le bilan thermique de la particule lors de sa dévolatilisation sur le banc d'essai s'écrit :

$$\frac{dT_p}{dt} = (H_c + H_r + H_d) \cdot \frac{S_p}{(m_p \cdot C_{pp})}$$

avec T_p : la température de la particule.

t : le temps.

H_d : l'enthalpie de dévolatilisation. Elle est négligée vis à vis des flux de chaleur convectifs (H_c) et radiatifs (H_r). En effet, Tsai C.Y. (1984) a pris en compte l'endothermicité de la dévolatilisation dans sa modélisation des transferts thermiques au niveau de la particule. Une chute de température de 5 à 25 K, pour une chaleur de réaction de 400 cal/g, a été prédite, ce qui conforte l'idée de négliger cette chaleur de réaction.

S_p : surface de la particule supposée sphérique et de diamètre correspondant au diamètre médian (70 microns) de la distribution granulométrique 63-80 microns.

m_p : la masse de la particule (de masse volumique 1250 kg/m³).

C_{pp} : la chaleur spécifique du grain.

La chaleur spécifique est fonction de la température et obéit à la loi :

$$C_{pp} = 943,298 \cdot \ln(0,01 \cdot T_p)$$

Le flux convectif s'exprime :

$$H_c = h \cdot (T_g - T_p)$$

Le coefficient de transfert de chaleur h est égal à :

$$h = \frac{Nu \cdot \lambda}{D_p}$$

avec D_p : diamètre de la particule (70 microns). C'est le diamètre médian de la tranche granulométrique 63-80 microns.

Nu : nombre de Nusselt. Etant donné que la vitesse relative des particules par rapport au gaz est nulle, seule la convection naturelle va intervenir. Aussi, le nombre de Nusselt est égal à 2.

λ : la conductivité thermique de la couche limite entourant la particule et se trouvant à la température T_c . La composition de la couche entourant la particule au cours de la dévolatilisation est très difficile à estimer correctement. Cependant, le jet de charbon reste bien concentré dans le gaz vecteur qui est de l'azote. Aussi, on suppose que cette couche est essentiellement composée d'azote.

La conductivité thermique d'un gaz pur peut se calculer par la formule d'Eucken (Cheng A., 1986) :

$$\lambda = \eta \cdot \left(C_p + 1,25 \cdot \frac{R}{M} \right)$$

avec R : constante des gaz parfait = 8,31 J/mole.K

M : la masse molaire du gaz

η : la viscosité du gaz à la température T

C_p : la chaleur massique du gaz à la température T

La viscosité η d'un gaz pur croît avec la température selon la loi de Sutherland (R.Prausnitz, 1977) :

$$\eta_T = \eta_{T_0} \cdot \left(\frac{T}{T_0} \right)^{0,5} \cdot \left(1 + \frac{C_s}{T_0} \right) \cdot \left(1 + \frac{C_s}{T} \right)$$

avec η_T : viscosité à T (Kelvin)

η_{T_0} : viscosité à T_0 (273 K) = 1,66e-5 Pa.s (pour de l'azote)

C_s : la constante de Sutherland = 113 K (dans le cas de l'azote)

La chaleur massique s'exprime sous la forme du polynôme suivant :

$$C_p = \left(a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^3 + e \cdot T^4 \right) \cdot \frac{R}{M}$$

On distingue deux domaines de température où les coefficients du polynôme sont les suivants :

de 300 à 1000 K	$a = 2,927$
	$b = 1,488 \cdot 10^{-3}$
	$c = -5,685 \cdot 10^{-7}$
	$d = 1,010 \cdot 10^{-10}$
	$e = -6,753 \cdot 10^{-15}$

et > 1000 K	$a = 3,299$
	$b = 1,408 \cdot 10^{-3}$
	$c = -3,963 \cdot 10^{-6}$
	$d = 5,642 \cdot 10^{-9}$
	$e = -2,445 \cdot 10^{-12}$

La température de la couche limite est la moyenne arithmétique entre la température de la particule et celle des gaz entourant le grain :

$$T_c = \frac{(T_p + T_g)}{2}$$

Le flux radiatif H_r s'exprime :

$$H_r = \sigma \cdot \varepsilon \cdot (T_p^4 - T_o^4)$$

avec σ : la constante de Stéfán égale à $5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$

ε : le coefficient d'émissivité du coke pris à 0,85.

T_o : la température de la paroi avec laquelle la particule échange de la chaleur par rayonnement.

Voici l'ensemble des hypothèses que nous avons retenues dans le cas de notre banc d'essai :

- le rayon de la particule étant très petit par rapport à celui de la flamme plate de propane, nous ne prendrons pas en compte les échanges radiatifs entre la flamme de propane et les particules (Transmission de la chaleur par rayonnement par A.Gouffé, Ed. Eyrolles-Gauthier Villars, 1968). De plus, lors de son échauffement dans les deux premières millisecondes, la particule va se réchauffer principalement par convection étant données les valeurs proches des vitesses de chauffe des particules et des gaz,

- lorsqu'elle aura atteint une température suffisamment élevée, elle va rayonner sur les parois "froides" qui l'entourent. La particule entretient des échanges thermiques par rayonnement avec la cheminée (silice entourée de l'isolant réfractaire), avec la sortie de la cheminée, le collecteur placé au-dessus du jet de charbon. La présence du collecteur ne sera pas considérée du fait de son petit diamètre. La température de la paroi de la cheminée est difficile à déterminer précisément. Nous prendrons une température moyenne de 300°C .

Le profil de température des particules a été déterminé par simulation numérique sur la base des données précédemment énoncées (voir annexe IV pour le listing du programme). Voici l'organigramme simplifié que nous avons établi (figure 39b) :

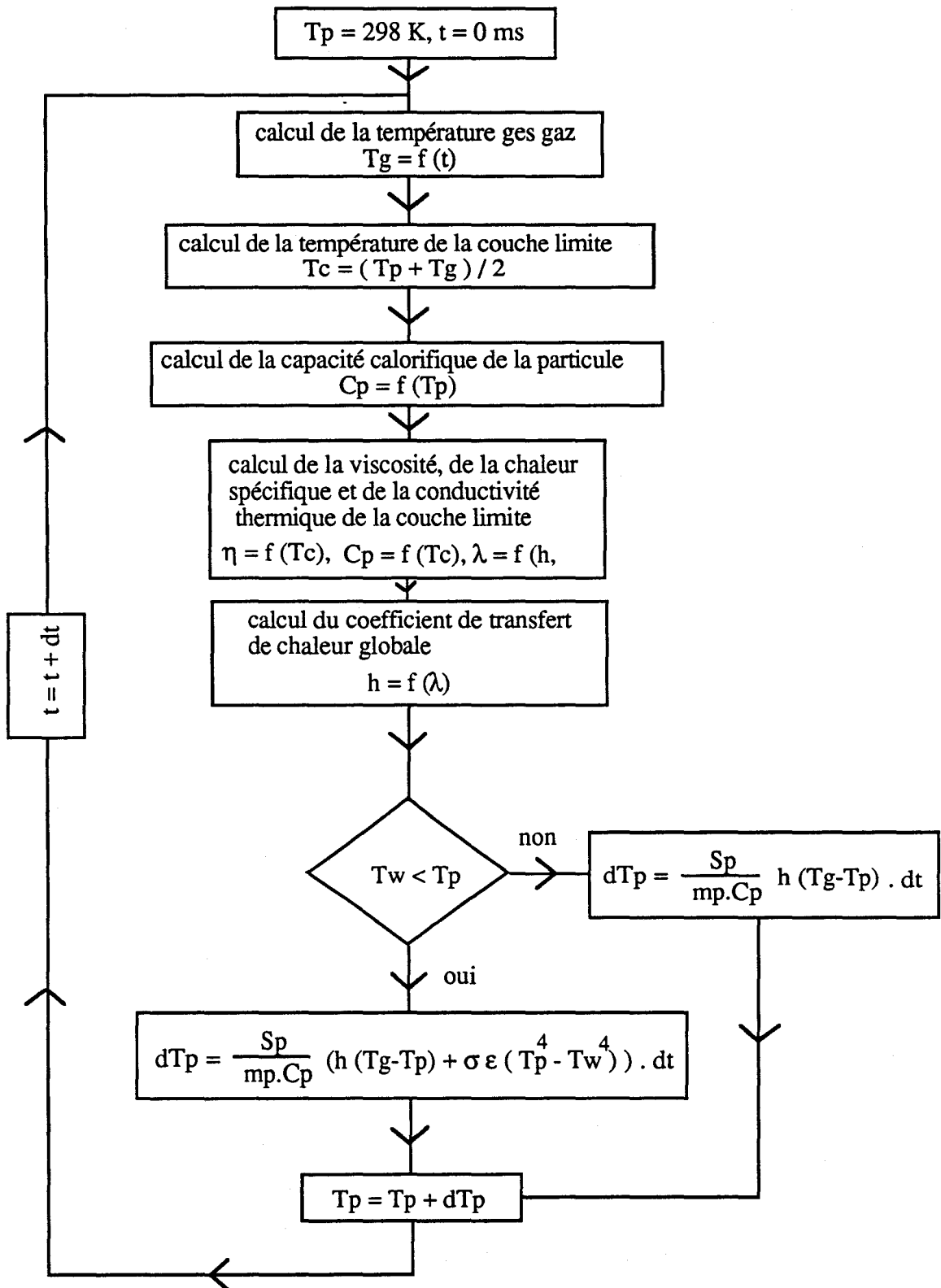


Figure 39b : organigramme de la simulation numérique du profil de température des particules.

V.5.2 Résultats de la simulation

Voici les résultats de cette simulation numérique sur la figure 40 :

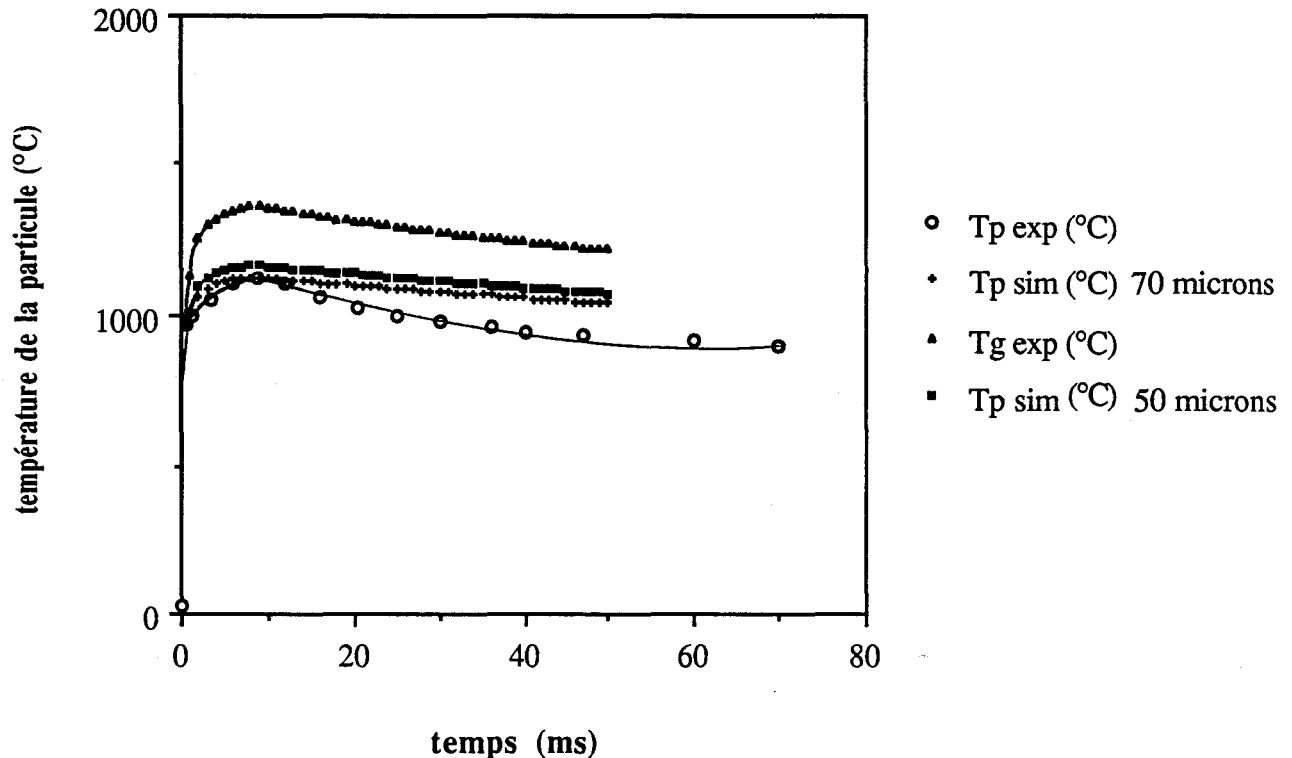


Figure 40 : comparaison des profils de température expérimental et simulé

On retrouve la vitesse de chauffe donnée par le profil expérimental obtenu par pyrométrie optique. Au-delà du pic de température des gaz (9 ms), le profil simulé se détache de celui expérimental. Les températures obtenues par simulation sont supérieures d'environ 100°C à 50 ms. Cet écart, entre les profils simulés et expérimentaux, peut trouver son explication selon différentes hypothèses :

- soit le pyromètre perd de la sensibilité lorsque la température baisse vers 900°C,
- soit le mélange du jet de gaz vecteur, avec les gaz brûlés le long de l'axe de la cheminée, change profondément la composition du gaz entourant la particule,

La dévolatilisation des particules de charbon induit des changements morphologiques importants (voir les clichés de microscopie électronique). Aussi, nous avons tenté de prendre en considération ces modifications de la surface des particules en intégrant un facteur multiplicatif à la surface du grain. L'écart final entre la température mesurée et celle simulée reste inchangé avec un doublement de la surface des grains après 9 ms.

Etant donné la simplicité du modèle, les résultats de cette simulation sont satisfaisants car ils répondent aux deux questions posées, à savoir la grande vitesse de chauffe d'environ $6 \cdot 10^6 \text{°C/s}$ obtenue essentiellement par convection et l'important écart de température entre les particules et les gaz au-delà du pic de température.

Remarque : on retrouve bien l'influence de la granulométrie sur l'échauffement des particules à leur injection dans les gaz chauds. Une diminution du diamètre des particules va dans le sens d'une augmentation des transferts convectifs vis à vis de ceux radiatifs lors de l'échauffement.

V.6 Conclusion sur les mesures de température par pyrométrie optique sur le banc d'essai

Après une étude des propriétés radiatives des particules de charbon lors de leur dévolatilisation, nous avons choisi un pyromètre optique bichromatique (0,85 et 1,27 microns) qui permet la mesure instantanée de la température de surface des grains avec une bonne précision.

Selon les conditions opératoires précédemment décrites, nous avons établi le profil de température du jet de particules selon la hauteur de cheminée.

Les résultats sont identiques quel que soit le charbon dévolatilisé. Cependant, une légère influence de la granulométrie est mise en évidence par un échauffement plus rapide des petites particules.

L'échauffement des particules est de l'ordre de grandeur de celui des gaz (environ $6 \cdot 10^6$ °C/s). Les particules perdent de la chaleur par rayonnement, ce qui abaisse leur température par rapport à celle des gaz d'environ 240°C.

Une modélisation des transferts thermiques au niveau de la particule de charbon lors de sa dévolatilisation conforte les résultats expérimentaux quant à l'échauffement très rapide des grains (influencé par la taille des particules) et à l'écart de température important entre les particules et les gaz.

chapitre VI

**CARACTERISATION
DES
ECHANTILLONS**

On a vérifié la validité de notre étalonnage en retrouvant les pourcentages de CO et CO₂ du mélange étalon.

VI.3.4 Détermination de la surface active

On considère que le complexe formé à la surface consiste en un atome d'oxygène par atome de carbone situé "en arête". Cet atome de carbone se trouve sur le plan de Miller (100) et présente une surface de 0,083 nm².

Dans ces conditions, la surface active Sa est définie comme suit :

$$Sa = N_o.S_o. \frac{N_{avo}}{m_o}$$

avec No : nombre de moles d'oxygène désorbées
 So : encombrement d'un atome d'oxygène (0,083 nm²)
 N_{avo} : nombre d'Avogadro
 m_o : masse de l'échantillon (g)

Le nombre de moles d'oxygène désorbées est égal à :

$$2.NCO_2 + NCO$$

La surface active est obtenue par la relation :

$$Sa \text{ (en m}^2\text{/g)} = 49966. \left(\frac{2.NCO_2 + NCO}{m_o} \right)$$

Remarque : des essais de reproductibilité sur des prises d'essai de masses différentes (de 480 à 210 mg) d'un même échantillon ont donné une variation maximale de l'ordre du pourcent.

VI.4 Conclusion

Sur chaque charbon et semi-coke préparé, les pourcentages de carbone, d'hydrogène, d'azote, de matières volatiles et de cendres ont été déterminés.

C'est sur cette base de données que l'on va effectuer les calculs de dévolatilisation du charbon et des éléments C, H et N.

L'étude de la texture des semi-cokes apportera des informations supplémentaires à l'évolution des grains pendant leur dévolatilisation.

La mesure des surfaces actives des semi-cokes caractérise la réactivité de ces derniers vis à vis de l'oxygène. La surface active, étant un paramètre significatif pendant la pyrolyse des charbons, son évolution pourra nous aider dans l'interprétation de la dévolatilisation des charbons.

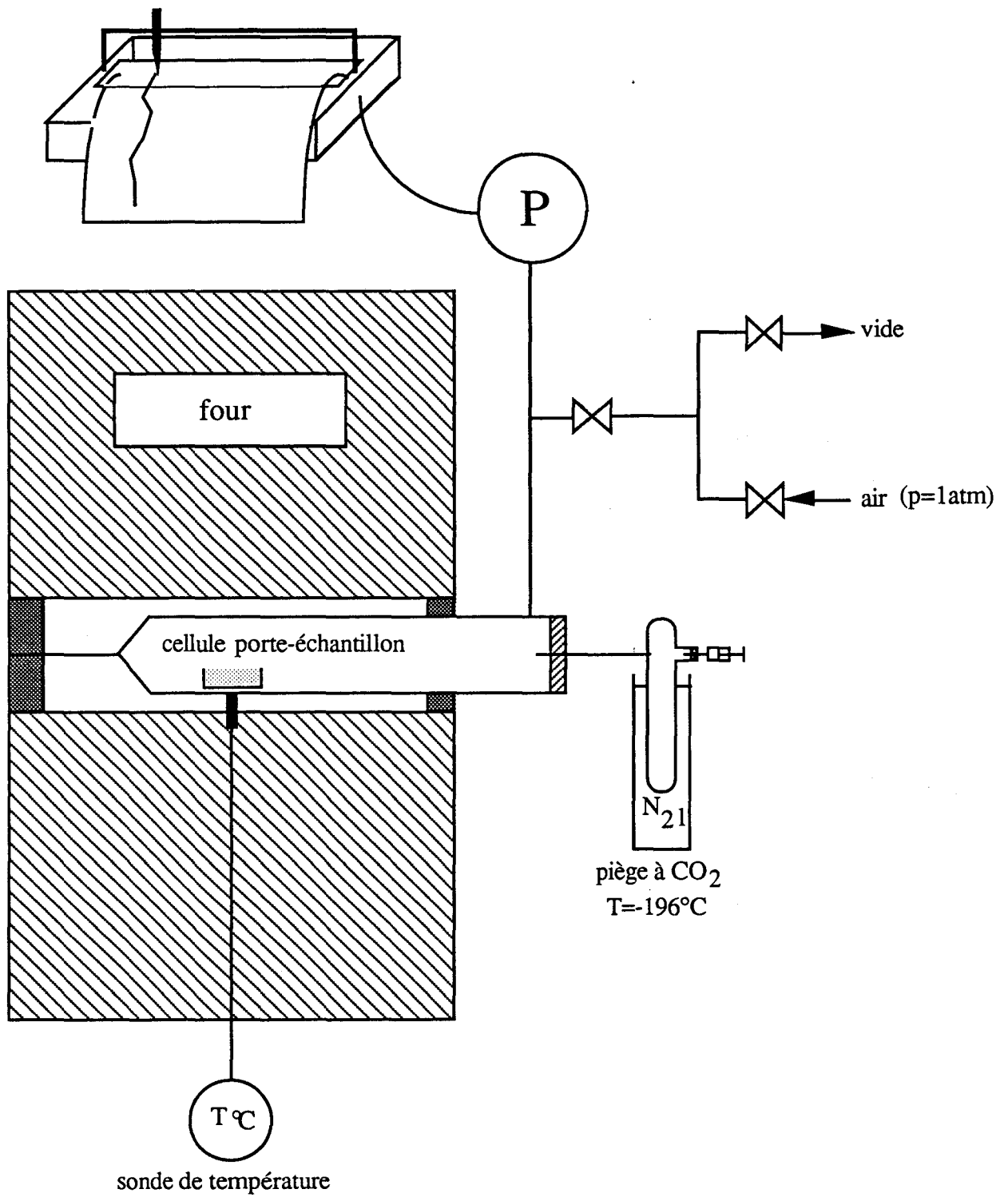


Figure 46 : montage pour la mesure des surfaces actives

En plongeant le piège à CO_2 dans un vase Dewar rempli d'azote liquide dès le début de la désorption, on condense tout le gaz carbonique présent dans le réacteur afin d'éviter qu'il ne réagisse avec le semi-coke (Radovic L.R., 1983). Lorsque la pression se stabilise, la désorption est terminée. On note cette pression P_1 qui correspond à la pression de CO.

En enlevant le vase Dewar, le gaz carbonique se vaporise rapidement (5 minutes pour que le piège revienne à température ambiante), et on note la pression P_2 ($\text{CO}_2 + \text{CO}$). Pendant cette courte durée de 5 minutes, le dioxyde de carbone n'a pas le temps d'oxyder le semi-coke et de fausser la valeur de la pression P_2 . Des essais de condensation de CO_2 pur montrent que l'on peut condenser complètement 600 torrs de CO_2 en quelques secondes.

La tension de vapeur du monoxyde de carbone est de 400 Torrs à $-196,3^\circ\text{C}$ (Pascal P., 1968), Les pressions finales P_2 étant inférieures expérimentalement à 400 torrs, le CO ne peut pas se condenser dans le piège froid. Des essais de condensation d'un mélange connu de CO/CO_2 ont donné de bons résultats : on retrouve les rapports CO/CO_2 ce qui vérifie les données thermodynamiques citées précédemment.

VI.3.3 Etalonnage du réacteur

Dans toute cette expérience, on considère que les gaz sont des gaz parfaits obéissant à l'équation d'état $P.V = n.R.T$.

A 950°C , le réacteur a un volume constant et un profil de température stabilisé. On peut étalonner le réacteur en notant l'évolution de la pression en fonction du nombre de moles de gaz injectées dans le réacteur (gaz considéré parfait). La pression P est une fonction linéaire du nombre de moles N injectées $P = a.N$.

On a étalonné le réacteur avec et sans bain d'azote liquide avec de l'hélium (figure 47). Un étalonnage sans le bain d'azote avec un mélange de CO/CO_2 donne le même résultat.

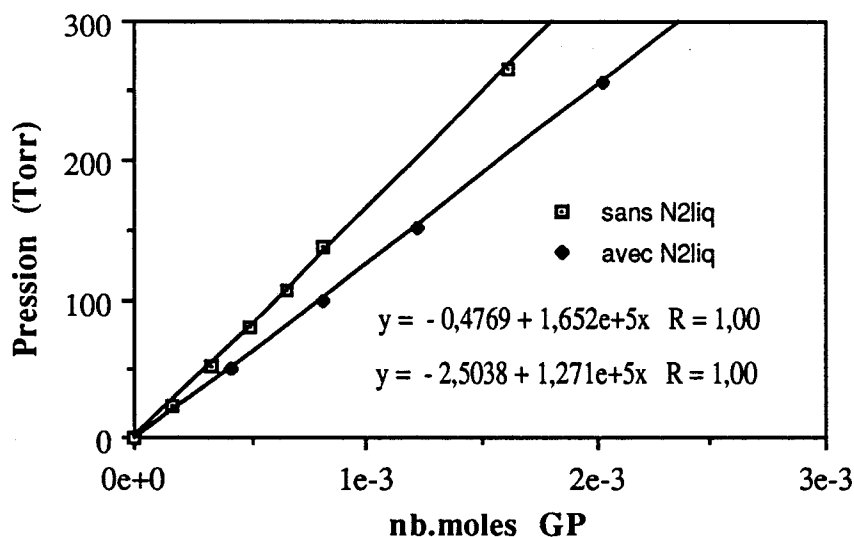


Figure 47 : courbe d'étalonnage du réacteur A.S.A.

l'oxygène. Ensuite, on place le réacteur sous 760 torrs d'oxygène pendant environ 12 heures à 150°C. Causton P. (1985) préconise ces conditions en insistant sur la température optimale de chimisorption comme l'indique la figure 44 suivante :

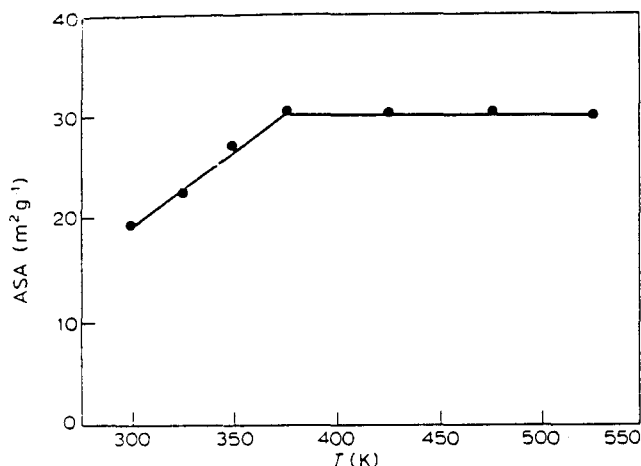


Figure 44 : effet de la température de chimisorption de l'oxygène sur la surface de sites actifs dans le cas du charbon Markham Main.

De plus, il a observé qu'il n'y avait pas de variation de la surface A.S.A. mesurée quand on fait varier la pression d'oxygène entre 10^3 et 10^5 Pascals. L'utilisation d'oxygène pur est donc superflu et on a choisi d'utiliser de l'air à pression atmosphérique :

A cette température, l'oxygène se chimisorbe en formant un complexe oxygéné recouvrant toute la surface active.

On fait le vide rapidement et on programme le four à 950°C (vitesse de montée en température de 10 K/min). Le complexe se désorbe sous la forme de CO₂ et de CO. N.R.Laine et coll. (1963) recommandent une température de 950°C pour observer une désorption complète de tout le complexe comme l'indique la figure 45 :

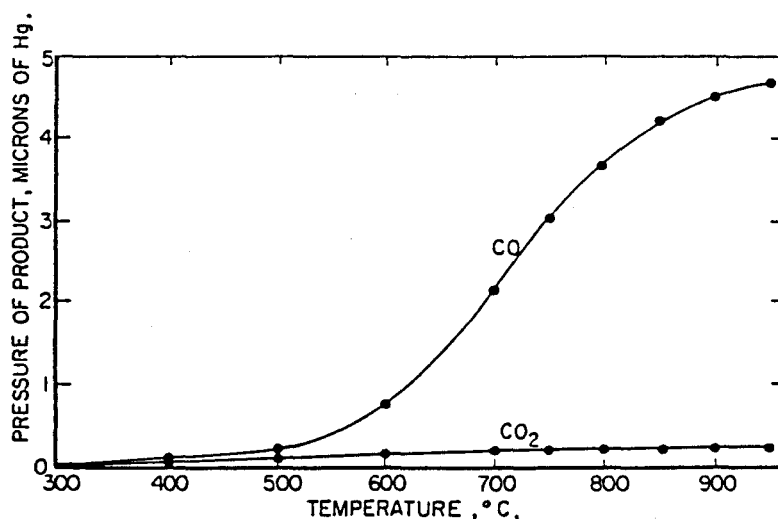


Figure 45 : effet de la température de désorption sur la mesure des quantités de monoxyde et dioxyde de carbone formés.

VI.3 Détermination des surfaces actives (surface A.S.A.)

VI.3.1 Introduction

La détermination des surfaces actives (A.S.A.) des charbons et de leurs semi-cokes constitue une caractérisation essentielle d'un point de vue réactivité par rapport à l'oxygène.

Laine N.R. et coll (1963) ont su montrer l'importance de la surface active sur la réaction du "graphon" (noir de carbone fortement graphitisé) avec l'oxygène. Le complexe de surface formé lors de la chimisorption de l'oxygène à la surface du matériau carboné joue un rôle essentiel dans les processus de gazéification. Cette chimisorption d'oxygène apparaît être la solution pour déterminer la surface des sites actifs.

Les travaux plus récents de Causton P. (1985) ont également prouvé ceci en utilisant une technique de désorption à température programmée. Ces travaux permettent de suivre la désorption en fonction de la température. Dans notre cas, cette information n'est pas nécessaire, seule la surface active totale nous intéresse.

Vastola F.J. (1964) a vérifié l'importance du processus de cassure du complexe de surface sur la formation de CO et de CO₂. Dans le même sens, Ahmed S. (1985) et coll. ont étudié le rôle du complexe de surface sur la cinétique de la réaction carbone-oxygène. Ils ont montré que le complexe est un intermédiaire dans le processus de gazéification. Sa présence avant le début de la réaction augmente la cinétique de formation du monoxyde et du dioxyde de carbone.

Radovic L.R. et coll. (1983) ont étudié des semi-cokes préparés sous différentes conditions de pyrolyse. La mesure de la surface totale par adsorption de CO₂ à 298K n'est pas caractéristique de la réactivité avec l'oxygène. Par contre, il s'avère que la surface de sites actifs déterminée par chimisorption de l'oxygène est un paramètre significatif de la gazéification du coke. L'augmentation des conditions de pyrolyse en terme de température et temps de séjour va dans le sens d'une diminution de la surface active.

Cheng A. et coll. (1986) vont dans le même sens en montrant que, dans le cas de solides carbonés à grande surface spécifique (jusqu'à 2500 m²/g), la réactivité peut être corrélée à la surface active et non pas à la surface spécifique.

D'autres corrélations ont été mises en évidence : la quantité d'oxygène chimisorbé a été reliée au rapport H/C des solides à haute teneur en carbone, ainsi qu'avec la teneur en matières volatiles pour les solides faiblement carbonés (Furimski E. et coll., 1988)

VI.3.2 Montage expérimental (figure 46)

Afin de déterminer la surface active des semi-cokes, nous avons imaginé et construit le banc de mesure décrit sur la figure 46. Voici le mode opératoire que l'on a établi.

On place une masse connue de semi-coke au centre du réacteur. Ensuite, le réacteur est mis sous vide et porté à 150°C pendant 15 heures environ afin de dégazer correctement l'échantillon (Radovic L.R., 1983). L'échantillon dégazé est représentatif de ses conditions de dévolatilisation et correspond bien à son degré d'avancement dans la pyrolyse. Sa surface active libre est disponible à la chimisorption de l'oxygène et caractérise bien sa réactivité par rapport à

VI.2.5 Détermination de la surface et du rayon microporeux par le traitement de Walker

Pour calculer une aire microporeuse à partir du volume microporeux V_0 , Walker P.L. Jr (1982) propose le traitement suivant :

La porosité correspond au modèle géométrique des pores constitués de fentes à faces parallèles, de longueur l , de hauteur h , et d'épaisseur $2e$. La surface est égale à $S = 2.h.l$ et le volume $V = 2.e.h.l$. Ceci nous donne la relation simple $V/S = e$ entre le volume et la surface.

Pour des semi-cokes de charbon et dans le cas de l'adsorption de CO_2 à température ambiante, Walker P.L. Jr (1982) propose les relations empiriques suivantes :

$$S_{dr} = \frac{2,021.T.V_0}{\sqrt{D}}$$

$$R_{dr} = \frac{V_0}{S_{dr}} .10^4$$

avec S_{dr} : Surface microporeuse en m^2/g
 R_{dr} : rayon microporeux en angström
 V_0 : Volume microporeux en cm^3/g
 T : Température d'adsorption en Kelvin ($15^\circ C$)
 D : pente de la droite $Lg(ma)$ en fonction de $(Lg x)^2$

VI.2.6 Acquisition et traitement des données

Un programme d'acquisition et de traitement des données a été mis au point au laboratoire. Il prend en compte :

- l'acquisition des données brutes obtenues directement sur le banc de mesure décrit sur la figure 42. Ces données comprennent la pression à l'équilibre d'adsorption, la masse de mercure indiquée sur la balance et la température d'adsorption,
- le traitement de ces données pour calculer les volumes adsorbés et les pressions partielles,
- des moyennes arithmétiques et des méthodes de régressions qui nous permettent de minimiser certaines erreurs de manipulation que l'on peut rencontrer sur des méthodes de mesures aussi délicates,
- le tracé et l'exploitation de la transformé B.E.T. pour calculer la surface spécifique B.E.T, de l'équation de Dubinin-Raduskevich pour calculer le volume, la surface et le rayon microporeux.

Les listings de ces programmes sont consignés en annexe IV.

Cette courbe est une droite d'ordonnée à l'origine b et de pente a . La surface B.E.T. s'obtient de la façon suivante :

$$S_{bet} = \frac{K}{(a+b)} \text{ en m}^2/\text{g}$$

La constante K est égale au nombre d'Avogadro (Navo.) multiplié par l'aire de la molécule d'adsorbat et divisé par son volume molaire dans les conditions standards. K est égale à $4,35 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ dans le cas de l'azote.

Brunauer S. et al (1938) indiquent que le domaine de validité se situe dans la zone des pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,35. Cependant, Rouquerol F. et J. (1964) conseillent de suivre l'évolution de $V_{ads}(1-x)$ qui augmente régulièrement avec la pression, il faut éliminer les points lorsque ce facteur commence à décroître.

VI.2.4 Détermination du volume microporeux par adsorption de CO_2 à 15°C

VI.2.4.1 Le bain thermostaté :

Pour l'établissement de l'isotherme d'adsorption de CO_2 à 15°C , on utilise un bain à circulation d'eau de niveau constant.

VI.2.4.2 Equation de Dubinin-Radushkevich

L'équation de Dubinin-Radushkevich peut être mise sous la forme :

$$\text{Lg } V_{ads} = \text{Lg } (V_0) + D.(\text{Lg } x)^2$$

avec

V_{ads} : Volume spécifique adsorbé à l'équilibre pour la pression P_e

V_0 : volume spécifique microporeux du solide

D : constante, fonction de la température et du couple adsorbat/adsorbant

Le domaine de validité correspond à des pressions relatives comprises entre 10^{-5} et 10^{-2} . La masse de CO_2 adsorbée (m_a) correspond au volume V_{ads} divisé par le volume molaire (22,4 litres) et multiplié par la masse molaire du gaz carbonique. On trace le $\text{Lg } (m_a)$ en fonction de $(\text{Lg } x)^2$. Cette courbe est une droite d'ordonnée à l'origine i et de pente p .

Le volume microporeux du solide est $V_0 = 10^i/r$ avec r = masse volumique du CO_2 à 15°C .

Dans l'application de Dubinin-Polanyi (Walker P.L. Jr, 1970), on considère que le volume microporeux représente une monocouche de CO_2 ayant un encombrement de 25.3 angströms carrés par molécule de CO_2 . La surface de Dubinin-Polanyi S_{dp} s'obtient comme suit :

$$S_{dp} = \frac{V_0 \cdot \text{Navo} \cdot 25,3}{22,4 \cdot 10^23} \text{ en m}^2/\text{g}$$

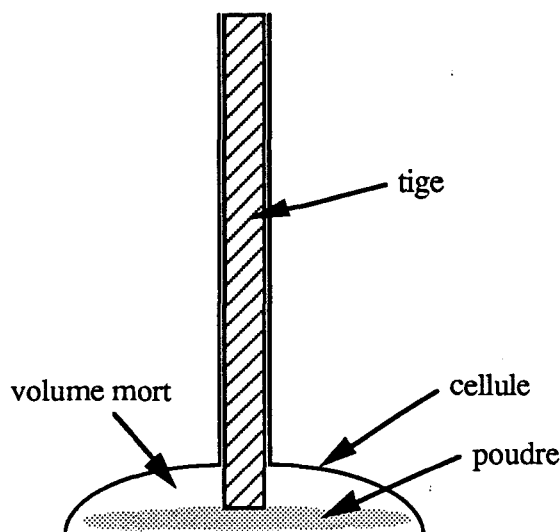


Figure 43: cellule en verre

L'appareillage a été testé en mesurant par la méthode B.E.T. des poudres "étalon". Que ce soit pour des surfaces de quelques m^2/g (TiO_2 à $16 \text{ m}^2/\text{g}$) à une centaine de m^2/g (noir de carbone à $100 \text{ m}^2/\text{g}$), on a retrouvé les valeurs des surfaces spécifiques de ces poudres avec un écart de 5% au maximum. Notre dispositif de mesure semble avoir un maximum d'efficacité (pourcentage d'erreur minimal) pour une surface totale accessible comprise entre 20 et 30 m^2 . La masse des prises d'essai sera ajustée afin de nous rapprocher au maximum de cet intervalle.

VI.2.3 Détermination de la surface spécifique par adsorption d'azote à -196°C

VI.2.3.1 Le bain thermostaté

Pour l'établissement de l'équation B.E.T., on utilise un vase Dewar rempli d'azote liquide dont le niveau est réglé à $\pm 1\text{mm}$: une électrovanne asservie par un capteur (résistance qui détecte le niveau d'azote liquide) laisse passer ou non l'azote liquide placé dans une réserve de 10 litres, mise sous pression ($>1 \text{ bar}$ absolu).

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

VI.2.3.2 Tracé de la transformée B.E.T.

A partir des couples de valeurs V_{ads} et $x = P_e/P_o$, on trace la courbe de y en fonction de x avec :

$$y = \frac{x}{V_{\text{ads}} \cdot (1-x)}$$

avec P_o : pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température du bain thermostaté.

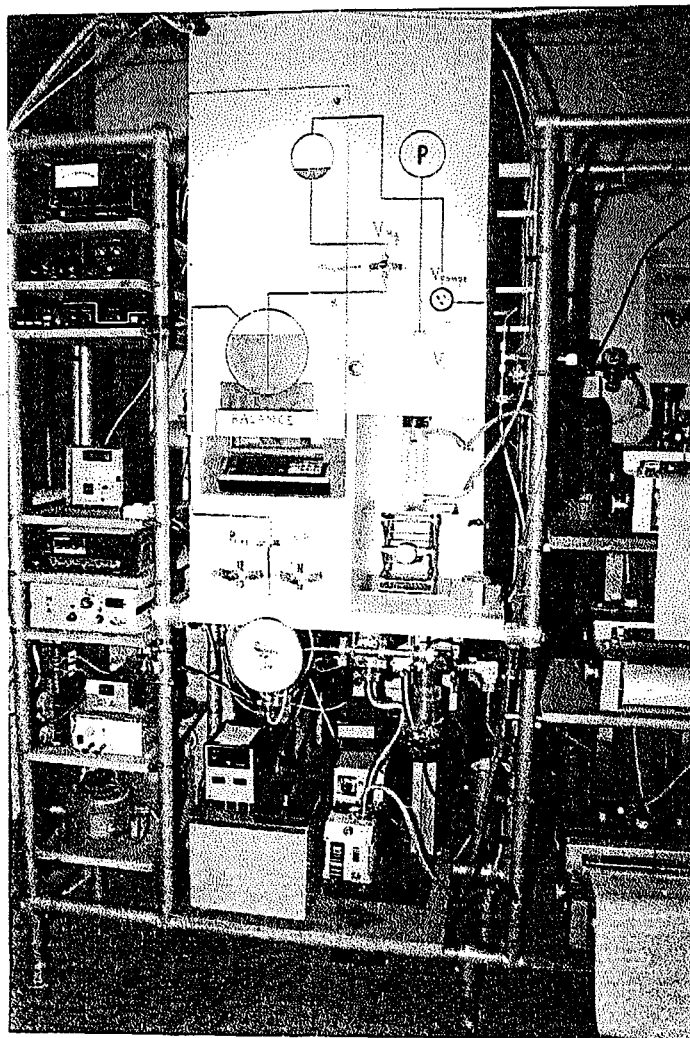


Photo 6 : banc de mesure des surfaces spécifiques et microporeuses.

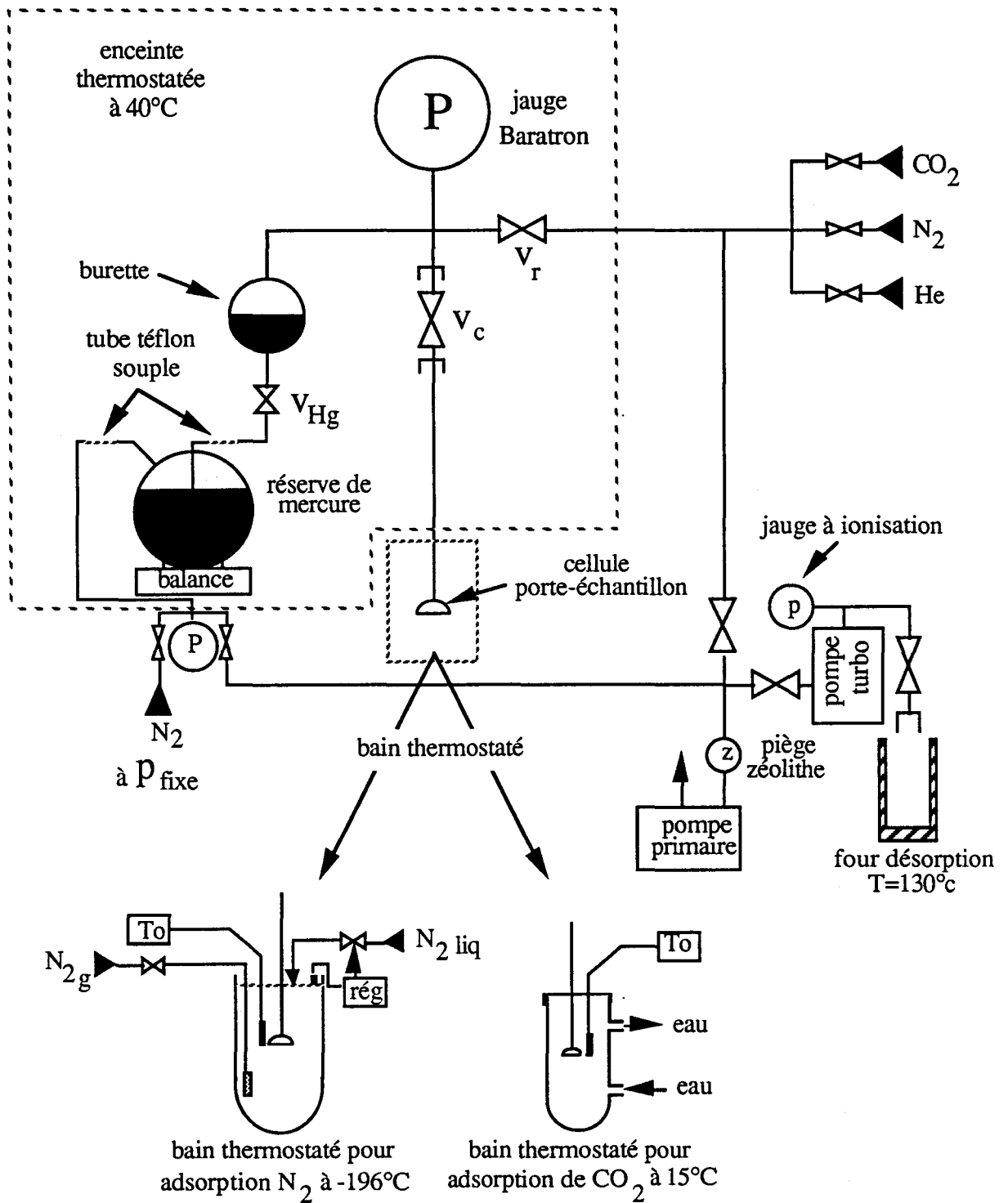


Figure 42 : montage pour l'établissement de l'isotherme d'adsorption de N₂ et de CO₂.

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 en 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 qui est constituée de deux parties :

- une cellule en verre (figure 43) possédant un volume très petit (moins de 1 cm^3 à 25°C). On choisit la 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 permettant d'y fixer la cellule en verre avec souplesse (de même, la cellule porte-échantillon sur la rampe).

d-une vanne de rampe qui permet d'isoler le volume total 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 $+ 0,2^\circ\text{C}$). A 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 Torr). Ainsi, on peut toujours mesurer la pression de vapeur saturante P_0 (en Torr) des 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 jusqu'à 10^{-5} Torr. La température de désorption 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 réglée en température par un bain thermostaté. On contrôle la température en permanence par des capteurs placés dans l'enceinte afin de confirmer la stabilité indispensable de la température.

$$Q_{ads} = (PV)_0 - (V_i + V_m) P_e \quad \text{en Torr.cm}^3$$

avec

- (PV)₀ : quantité initiale de gaz avant adsorption en Torr.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 l'on effectue la compression ou la détente en cm³
- P_e : pression d'équilibre en Torr

Le volume adsorbé (en cm³) dans les conditions normales ramené à 1g d'échantillon est :

$$V_{ads} = \left(\frac{273}{T_{enc} \cdot 760 \cdot Mech} \right) \cdot Q_{ads}$$

avec T_{enc} : Température de l'enceinte thermostatée décrite ultérieurement (en K)
 Mech : Masse de l'échantillon désorbé (en g)

VI.2.2.2 Description de l'appareillage (figure 42 et photo 6)

Nous avons été amenés à construire et à mettre au point un dispositif qui permet de mesurer un volume de gaz adsorbé à la surface d'une poudre dans des conditions de température et de pression fixées.

Bénéficiant de la longue expérience de notre laboratoire dans le domaine de l'adsorption, et en nous inspirant des travaux de Jabkhiro E.H. (1986) et Mejdoub N.E. (1987) ainsi que de la méthode B.E.T. développée précisément dans la norme NFX11-621 (1975), nous avons amélioré tous les points sensibles en adoptant des techniques plus sophistiquées relevant bien souvent de l'électronique, de matériaux nouveaux et de 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 choisis et complètement thermostaté.

Il nous faut mesurer la pression de gaz au-dessus de l'adsorbat, mesurer la pression de vapeur saturante du gaz à la surface de la poudre, et déterminer le volume de gaz.

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

a-une jauge de pression qui mesure précisément la pression de gaz régnant dans l'appareillage avec une jauge de pression Baratron à capacité. Elle a une gamme 0-1000 Torr avec une incertitude totale sur la lecture de 0,082%.

b-une burette de mercure : 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 d'arrêter le déplacement de mercure entre la réserve et la burette, fixant ainsi la masse indiquée par la balance.

Ensuite, Zwietering P. et coll. (1954), dans une large étude de l'adsorption de différents adsorbats à différentes températures sur les charbons, ont conclu que c'est l'énergie d'activation pour la diffusion des molécules d'adsorbats qui gouverne l'adsorption. La diffusion à travers les infractuosités du solide est un phénomène activé et à cette température la pression d'équilibre est n'atteinte qu'au bout d'un temps infini (Nandi S.P. et al, 1964). L'équilibre d'adsorption observé est un "pseudo-équilibre" représentatif de la fraction de l'aire totale rapidement accessible à l'azote correspondant aux macropores, mésopores, et larges micropores.

Pour pallier ce problème de température, on utilise actuellement du gaz carbonique à température ambiante. On peut exploiter les isothermes d'adsorption de différentes manières :

- soit à l'aide de l'équation B.E.T. (Walker P.L. Jr, 1965),
- soit à l'aide de l'équation de Dubinin-Polanyi (Marsh H., 1965) ou de Kaganer (Gregg S.J., 1967)
- soit en utilisant la théorie de Dubinin-Radushkevich (Gregg S.J., 1967) fondée elle-même sur la théorie du potentiel d'adsorption de Polanyi.

L'équation de Dubinin-Radushkevich apparaît être supérieure à celle de Langmuir ou de B.E.T. pour décrire et surtout différencier les microporosités des charbons (Marsh H., 1987).

Walker P.L., Jr et al (1970) ont montré que l'application de la théorie B.E.T. et celle de Dubinin-Polanyi sur une série de charbons avec du CO₂ à 298K mènent aux mêmes résultats de surface spécifique. Ceci nous permet de choisir la théorie de Dubinin-Polanyi afin de travailler dans un domaine de pression inférieure à la pression atmosphérique alors que la théorie B.E.T. nécessite un montage à haute pression.

Le CO₂ s'avère le plus utilisé des adsorbats, les résultats obtenus avec son utilisation sont plus cohérents qu'avec le xénon et krypton (Walker P.L. Jr, 1965).

Conscient de la complexité des multiples phénomènes pouvant intervenir lors de l'adsorption d'un gaz à la surface d'un solide, nous avons choisi deux conditions d'adsorption :

- utilisation de l'azote à -196°C avec application de la transformée B.E.T. (Brunauer S. et al ,1938).
- adsorption de CO₂ à 15°C avec application de la théorie de Dubinin-Polanyi (Marsh H., 1965) ou de la théorie de Dubinin-Radushkevich (Gregg S.J., 1967)

Les valeurs des surfaces B.E.T. ne seront pas considérées comme vraies mais retenues afin de suivre leurs évolutions en fonction du degré de dévolatilisation du charbon.

VI.2.2 Etablissement de l'isotherme d'adsorption

VI.2.2.1 Méthode volumétrique

Cette méthode est basée 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.

Pour déterminer le volume adsorbé à la pression d'équilibre P_e , on détermine la quantité adsorbée :

VI.2 Etude de la texture

L'étude de la texture des charbons et de leurs semi-cokes va être effectuée en deux parties :

- mesure des surfaces spécifiques et des volumes poreux par adsorption physique de gaz,
- étude des clichés de microscopie électronique (qui sera développée dans le chapitre concernant l'interprétation des résultats),

VI.2.1 Introduction

L'étude de la texture des solides est principalement basée sur l'adsorption physique de gaz. Elle consiste en une condensation spontanée de gaz qui tend à minimiser la tension superficielle du solide.

Langmuir I. (1918) a proposé la première équation permettant de calculer le nombre de molécules formant une monocouche sur la surface du solide. Par la suite, les théories se sont multipliées en discernant différentes natures de solides (adsorbant) et de gaz utilisés.

Brunauer S. et al. (1938) ont travaillé sur l'adsorption physique de gaz à basse température en couches multimoléculaires. Le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption selon une transformée linéaire (appelée équation B.E.T.) permet de déterminer l'aire spécifique du solide (surface B.E.T.), alors considéré recouvert d'une monocouche monomoléculaire de gaz à l'état adsorbé (adsorbat).

Pour des solides à caractères microporeux, Dubinin M.M. (1966) et Spencer D.H.T. (1966) substituent à la notion d'adsorption en monocouche, celle d'adsorption volumétrique. Pour appliquer correctement le modèle B.E.T., il faut que la surface du matériau soit énergétiquement homogène vis à vis du gaz. mais, pour des solides microporeux, des forces supplémentaires conduisent à un remplissage en volume des pores avant la formation d'une monocouche, ce qui tend à surestimer la surface B.E.T.

Lamond T.G. et al (1964) ont signalé un autre phénomène responsable d'une surestimation de l'aire spécifique déterminée par adsorption d'azote à -196°C : lorsque le solide contient des pores d'un diamètre légèrement supérieur à celui de la molécule d'azote, on observe une condensation dite "capillaire" à faible pression qui tend à remplir les pores en volume avant la formation d'une monocouche.

Walker P.L. Jr et al (1965) ont montré que l'azote, à sa température d'ébullition normale (-196°C), est incapable de mesurer la surface complète des charbons. C'est un effet de température et non pas de tamis moléculaire qui est la cause de cette inaptitude. Dans le même sens, Taraba B. (1991) montre que l'oxygène à température ambiante pénètre dans des micropores inaccessibles à l'azote à -196°C .

Maggs F.A.P. (1953) a mis en cause la contraction thermique des pores à l'adsorption d'azote à basse température.

Voici le principe de réalisation des analyses sur le LECO MAC400 :

- **l'humidité pour analyses** : analyseur fonctionnant par dépesées successives de l'échantillon broyé à 200 microns et placé en atmosphère inerte à la température de 105°C,

- **l'indice de matières volatiles** : par analyseur fonctionnant par dépesées successives de l'échantillon broyé à 200 microns et placé en atmosphère inerte d'azote à la température de 900°C suivant une loi de chauffe d'environ 40 K/min,

- **le taux de cendres** : par analyseur fonctionnant par dépesées successives de l'échantillon broyé à 200 microns et placé en atmosphère oxydante à la température de 815 °C.

On peut noter que les températures indiquées correspondent à la norme française en vigueur (900°C : température maximale de pyrolyse). La vitesse de chauffe (40 K/min) est inférieure à celle de la norme française où l'on place l'échantillon sec (de masse très faible, environ 1 gramme) dans un four déjà à 900°C, ce qui chauffe l'échantillon plus vite que dans notre cas. L'atmosphère de pyrolyse du LECO MAC400 est inerte (azote) alors que celle préconisée dans la norme française est simplement "sous abri d'air".

Toutes ces analyses ont été triplées et moyennées pour un même échantillon.

VI.1.2 Analyse élémentaire

La mesure des taux de carbone, d'hydrogène et d'azote des charbons et de leurs semi-cokes a été effectuée au CERCHAR sur l'appareil LECO CHN600. Voici le principe des analyses effectuées par l'appareil :

- **taux de carbone** : fonctionnant par combustion totale de l'échantillon broyé à 200 microns dans l'oxygène pur à 980°C et analyse des gaz de combustion (dioxyde de carbone) par adsorption infrarouge.

- **taux d'hydrogène** : fonctionnant par combustion totale de l'échantillon broyé à 200 microns dans l'oxygène pur à 980°C et analyse des gaz de combustion (vapeur d'eau) par adsorption infrarouge,

- **taux d'azote** : fonctionnant par combustion totale de l'échantillon broyé à 200 microns dans l'oxygène pur à 980°C et analyse des gaz de combustion (oxydes d'azote) par conductibilité thermique.

Toutes les analyses ont été triplées et moyennées pour un même échantillon.

VI.1.3 Analyse granulométrique

C'est une analyse granulométrique LASER effectuée par le granulomètre LASER CILAS 715, fonctionnant par circulation d'une suspension de l'échantillon préalablement tamisé à 200 microns et diffractant une source LASER He-Ne 1,5 mW à 632,8 nanomètres.

Les courbes de distribution granulométriques seront en annexe II.

CHAPITRE VI CARACTERISATION DES ECHANTILLONS

Les semi-cokes évoluent avec le temps de séjour lors de la dévolatilisation. Afin de comprendre les phénomènes intervenant lors de la pyrolyse des charbons, nous allons caractériser les charbons et leurs semi-cokes. Cette caractérisation va passer par une analyse immédiate et élémentaire ainsi que par une étude de la texture et de la réactivité vis à vis de l'oxygène des semi-cokes.

VI.1 Analyse immédiate, élémentaire et granulométrique

VI.1.1 Analyse immédiate

Nous allons décrire succinctement le fonctionnement de l'appareil LECO MAC400 utilisé au CERCHAR pour effectuer l'analyse immédiate complète. Pour ce faire, il intègre toutes les mesures d'humidité, d'indice de matières volatiles, et de taux de cendres en programmant les montées en température et les atmosphères inertes ou oxydantes comme peut l'illustrer la figure 41 suivante :

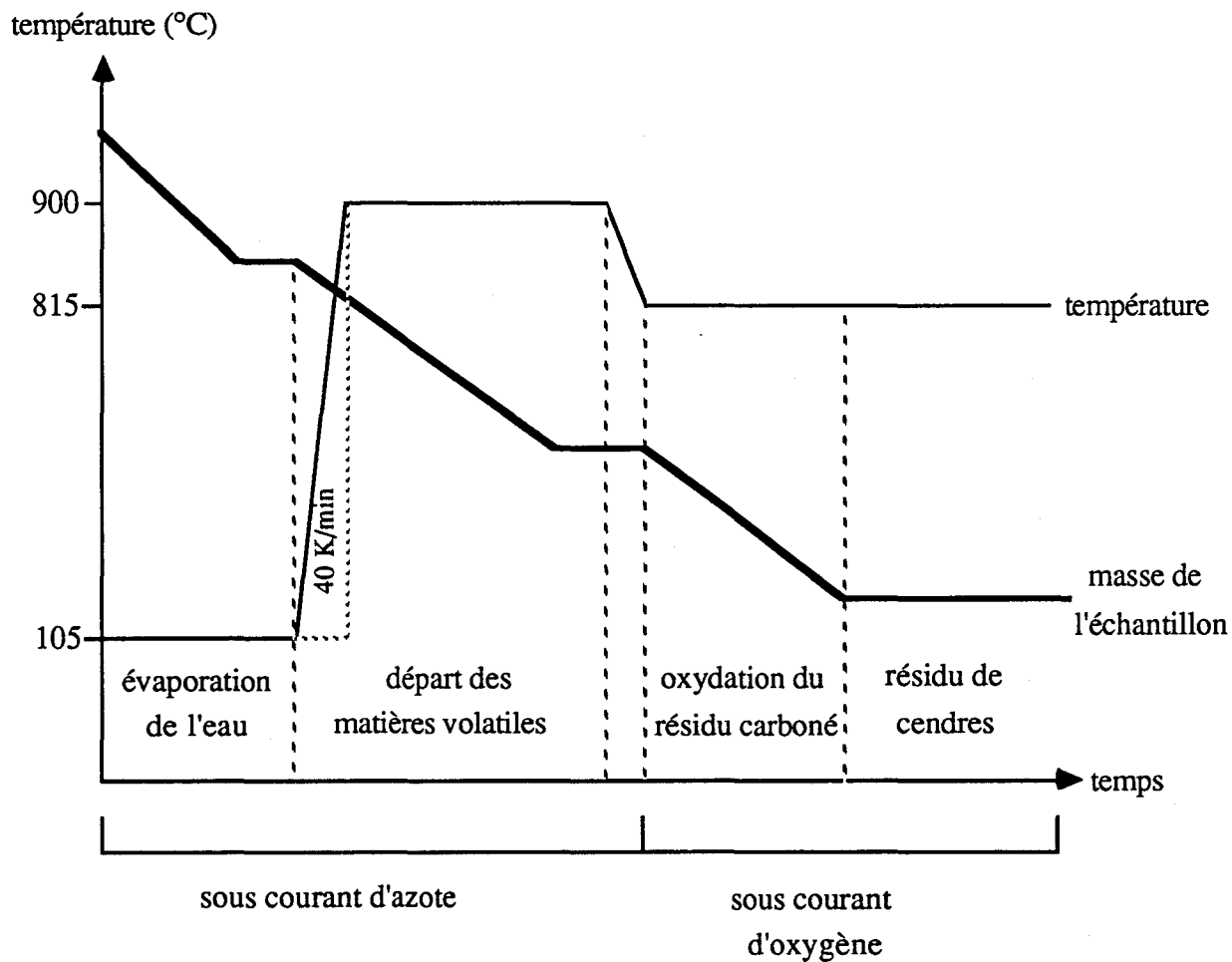


Figure 41 : schéma de principe de l'analyse immédiate du LECO MAC 400

chapitre VII

**RESULTATS
ET
DISCUSSIONS**

GLOSSAIRE du chapitre VII

mop : la masse organique pure, c'est-à-dire sans les cendres et l'humidité.

MV : matières volatiles.

volatils : produits libérés pendant la dévolatilisation.

Pour le charbon :

% MV ini : indice de MV du charbon. C'est la masse de MV par gramme de charbon pur (% sur mop) déterminé par l'analyse immédiate.

% Cini : masse de carbone dans le charbon (% sur mop) déterminée par l'analyse élémentaire.

% Hini : masse d'hydrogène dans le charbon (% sur mop) déterminée par l'analyse élémentaire.

% Nini : masse d'azote dans le charbon (% sur mop) déterminée par l'analyse élémentaire.

C/H ini : rapport de la masse de carbone sur celle de l'hydrogène dans le charbon.

C/N ini : rapport de la masse de carbone sur celle d'azote dans le charbon.

LVB : signifie Low Volatile Bituminous selon la classification américaine des charbons.

MVB : signifie Medium volatile Bituminous selon la classification américaine des charbons.

HVB : signifie High volatile Bituminous selon la classification américaine des charbons.

SB : signifie Subbituminous selon la classification américaine des charbons.

Pour le semi-coke :

% MV rés : pourcentage de MV restantes dans le semi-coke. C'est la masse de MV par gramme de semi-coke pur (% sur mop) déterminée l'analyse immédiate.

C/N semi-coke : rapport de la masse de carbone sur celle d'azote dans le semi-coke.

Pour la fraction dévolatilisée :

Fd : fraction dévolatilisée du charbon (% sur mop).

FCd : fraction dévolatilisée du carbone initialement présent dans le charbon (%).

FHd : fraction dévolatilisée de l'hydrogène initialement présent dans le charbon (%).

FNd : fraction dévolatilisée de l'azote initialement présent dans le charbon (%).

%Cd/vol : masse du carbone présent dans le matières volatiles libérées (%).

%Hd/vol : masse de l'hydrogène présent dans le matières volatiles libérées (%).

%Nd/vol : masse de l'azote présent dans le matières volatiles libérées (%).

Nh/Nc dév : rapport du nombre de moles dévolatilisées d'hydrogène sur celui de carbone.

Nh/Nn dév : rapport du nombre de moles dévolatilisées d'hydrogène sur celui d'azote.

C/N d : rapport de la masse dévolatilisée de carbone sur celle d'azote.

C/H d : rapport de la masse dévolatilisée de carbone sur celle d'hydrogène.

CHAPITRE VII PRESENTATION DES RESULTATS ET DISCUSSIONS

VII.1 Etude expérimentale de la pyrolyse

VII.1.1 Les charbons utilisés

Huit charbons dont les caractéristiques principales sont présentées dans le tableau 12 ont été testés sur le banc d'essai de dévolatilisation. Ils couvrent une gamme allant du charbon LVB (Low Volatile Bituminous) au charbon SBa (Subbituminous A).

charbon origine géo. classe A.S.T.M	taux de cendres (%mop)	indice de MV (%mop)	carbone (%mop)	hydrogène (%mop)	azote (%mop)	granulométrie (micron)	tps de séjour (ms)
Gard France LVB	7,35	16,05	90,53	4,19	1,55	50-100	24 *
Rietspruit Afrique du sud MVB	16,37	29,07	80,71	3,83	2,75	63-80	14-24-45-76
Chinois Chine HVB	28,5	32,34	82,13	5,01	1,54	50-100	24 *
Clarence Australie HVB	11,39	32,5	83,69	4,62	1,88	50-100	24 *
Stewarton Australie HVB	11,74	32,82	80,67	4,61	2,38	63-80	14-24-45-76
Ankerkohlen Afrique du sud HVB	12,06	33,17	82,87	4,73	1,98	63-80	14-24-45-76
Freyning France HVB	5,45 5,9	34,71 35,19	80,61 83,35	4,73 5,04	1,55 1,45	40-63 80-100	14-24-45-76 14-24-45-76
Gardanne France SB	18,5	57,01	71,33	5,64	2,44	63-80	14-24-45-76

Tableau 12 : présentation des charbons étudiés sur le banc de dévolatilisation

Nous prenons volontairement la classification américaine car, dans le cas des charbons présentant un indice de matières volatiles proche de 33 à 34 %, la classification française est assez ambiguë sur la dénomination des charbons dits "flambants" (de même pour le charbon du Gard dans le domaine des charbons dits "gras"). On notera qu'un grand nombre de charbons bitumineux a fait l'objet d'expérimentation, ces charbons sont les plus utilisés dans l'industrie

et ils nous permettront de quantifier les possibles disparités qui peuvent exister entre des charbons aux caractéristiques très proches.

Le Freymin, le Rietspruit, le Stewarton et l'Ankerkohlen ont été étudiés dans un programme de caractérisation des combustibles mené par le CERCHAR (voir § III.2). Nous évaluerons dans quelle mesure nos résultats de dévolatilisation et d'études de réactivité des semi-cokes peuvent aider à l'interprétation des données obtenues sur le Four d'Etudes des Flamme avec ces mêmes combustibles.

Les autres charbons ont fait l'objet de travaux sur le banc d'essai dans le cadre d'une autre étude du CERCHAR (repéré par *).

Les tranches granulométriques :

Au lieu de travailler sur une distribution granulométrique complète (similaire à celle d'un charbon pulvérisé industriel), nous choisissons une tranche granulométrique étroite afin que le diamètre moyen des grains soit représentatif de la taille des particules. L'étude bibliographique a montré que le diamètre des particules peut avoir une influence sur le comportement du charbon lors de sa pyrolyse. De plus, on doit éliminer les plus fines particules afin que l'alimentation décrite au § III.3.2 fonctionne correctement et que le cyclone ait un diamètre de captation inférieur à celui des semi-cokes. Les charbons broyés ont été tamisés sous eau pour obtenir des tranches granulométriques identiques entre les différents charbons. Nous avons obtenu les trois tranches granulométriques suivantes : 40-63 microns, 63-80 microns et 80-100 microns. L'analyse au granulomètre LASER a été effectuée sur tous les échantillons préparés (voir annexe II dans le cas du Freymin 80 à 100 microns). A titre indicatif, on donne sur la figure 47, la distribution granulométrique d'un charbon pulvérisé industriel.

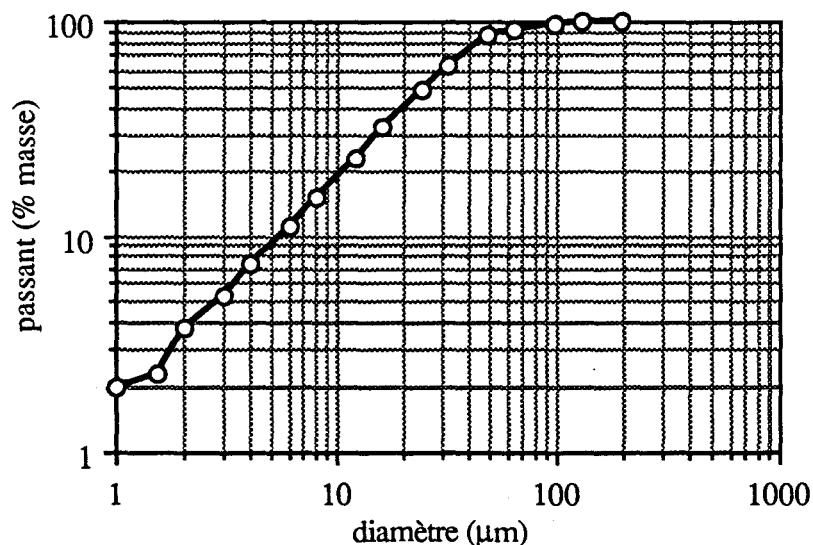


Figure 47 : distribution granulométrique d'un charbon pulvérisé industriel.

Le broyat est caractérisé par une fraction massique de 80% de passant à 80 microns et un diamètre médian (50% de passant) de 20 microns.

Les temps de séjour :

Nous avons étudié la dévolatilisation pour 4 temps de séjour. Leur choix a été dicté par les possibilités techniques du banc d'essai. Le premier temps est de 14 ms et correspond à la hauteur minimale possible entre le collecteur et le poreux (voir § III.4.1). Ensuite, les temps de 24, 45 et 76 ms positionnent le collecteur à des hauteurs régulièrement croissantes allant jusqu'à 20 cm environ au dessus du poreux pour le temps de séjour le plus long.

Nomenclature des charbons et de leurs semi-cokes :

La nomenclature suivante a été définie pour repérer les différents échantillons :

- pour citer un charbon, nous donnons ses deux premières lettres suivies de la tranche granulométrique puis du temps de séjour (format : 00 ms),

- pour un semi-coke, on donne les deux premières lettres du charbon suivies de la tranche granulométrique et du temps de séjour.

Par exemple, le charbon de Rietspruit de tranche 63-80 microns est le RI-63-80-00 et son semi-coke à 24 ms est le RI-63-80-24.

Remarque : le charbon de Gardanne sera noté GARDA.

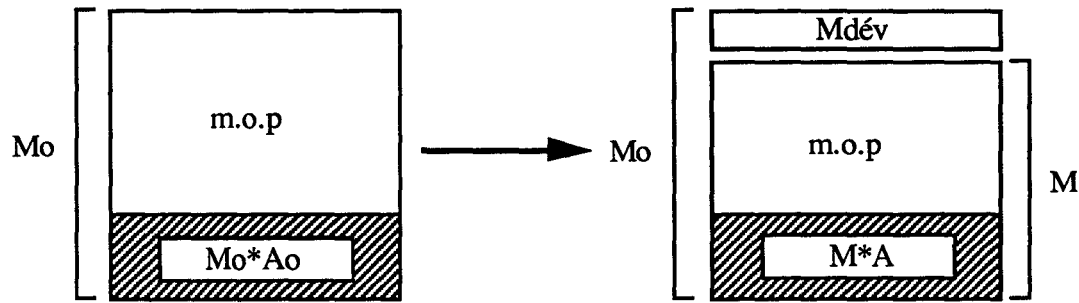
VII.1.2 Exploitation des résultats du test de dévolatilisation

VII.1.2.1 Schématisation de la dévolatilisation du charbon

Nous donnons ci-après les formules de calcul utilisées pour l'exploitation des résultats du test de dévolatilisation. La dévolatilisation d'une masse M_0 de charbon peut être décrite simplement par le départ d'une certaine quantité de produits volatils $M_{dév}$ qui laisse un semi-coke de masse M .

On définit

A_0	: le taux de cendres du charbon (% sec)
A	: le taux de cendres du semi-coke (% sec)
X	: un composé de l'analyse élémentaire (C, H ou N)
m.o.p.	: la masse organique pure
$M_{dév}$: la masse dévolatilisée pendant la pyrolyse
M_0	: la masse initiale de charbon
M	: la masse de semi-coke



Les calculs présentés s'appliquent à une masse de référence de 100 g de charbon. Les pourcentages calculés sont donc des masses rapportées à 100 g de charbon initial, sec ou pur. Les fractions sont des masses dévolatilisées rapportées aux masses initiales.

VII.1.2.2 Calcul de la fraction dévolatilisée de charbon

Nous avons décrit différentes manières d'effectuer le calcul du rendement en matières volatiles dans le paragraphe II.2.1.1. Dans notre cas, nous choisissons la méthode utilisant le taux de cendres comme traceur. En effet, nous travaillons en continu et les canalisations ont tendance à s'encrasser lors du déroulement d'un essai, aussi tout bilan massique est impossible.

Les cendres sont utilisées comme traceur, c'est à dire que la quantité de cendres est considérée constante lors de la dévolatilisation.

Ceci implique que ces calculs de bilan ne sont pas valables dans le cas de charbon possédant des cendres volatiles. En effet, ces cendres volatiles sont prises pour des matières volatiles, ce qui fausse par excès la fraction de charbon dévolatilisé calculée. C'est le cas du charbon de Gardanne qui possède des carbonates de calcium qui vont subir une décarbonatation pendant la pyrolyse à haute température. Bouzidi Y. (1991) a corrigé les valeurs des fractions dévolatilisées de charbon obtenues sur le four à chute expérimenté par Gadiou R. (1990). Pour cela, il a pris en compte les bilans de pertes de masse obtenus par pesée et les taux de cendres des charbons et de leurs semi-cokes mesurés par thermogravimétrie. En postulant que la quantité de cendres reste constante lors de la dévolatilisation, il a pu corriger les fractions dévolatilisées de charbon précédemment calculées. La correction va dans le sens d'une diminution des fractions dévolatilisées lorsque la quantité de cendres volatilisées augmente. Dans le cas du charbon de Gardanne, la correction apportée fait passer la fraction de charbon dévolatilisé de 92 à 70% pour une température finale de 1200°C.

Dans notre cas, une telle correction n'est pas possible car le bilan massique par pesée serait fortement entaché d'erreurs.

Ceci étant précisé, on peut écrire la relation de conservation de la masse de cendres lors de la dévolatilisation :

$$Mo.Ao = M.A$$

La masse dévolatilisée est donnée par :

$$M_{\text{dév}} = M_0 - M$$

La fraction de charbon (F) dévolatilisé (d) sur la base du charbon sec (s) peut s'écrire :

$$\begin{aligned} F_{\text{ds}} &= 100. \left(\frac{M_0 - M}{M_0} \right) \\ &= 100. \left(1 - \frac{A_0}{A} \right) \quad (\% \text{ sec}) \end{aligned}$$

Le rendement en matières volatiles ou la fraction de charbon dévolatilisé rapporté à la matière organique pure est alors donné par la relation :

$$\begin{aligned} F_d &= 100. \left(\frac{M_0 - M}{M_0 - M_0 \cdot A_0} \right) \\ &= 100. \left(1 - \left(\frac{A_0}{1 - A_0} \right) \cdot \left(\frac{1 - A}{A} \right) \right) \quad (\% \text{ mop}) \end{aligned}$$

Remarque : l'absence de tout indice précisant que l'on travaille sur sec ou sur pur signifie par défaut que l'on se base sur la masse organique pure. Ceci restera valable dans toute la suite du mémoire.

VII.1.2.3 Caractérisation des matières volatiles

On peut caractériser les matières volatiles en calculant les pourcentages de carbone, d'hydrogène et d'azote dévolatilisés.

Rapporté au charbon sec, la masse dévolatilisée d'un élément de l'analyse élémentaire X est égale à la masse initiale présente dans le charbon moins la quantité restante dans le semi-coke. Le pourcentage de X dévolatilisé sur sec est donné par le bilan suivant :

$$\% X_{\text{ds}} = \% X_{\text{ini,s}} - (100 - F_{\text{ds}}) \cdot \left(\frac{\% C_s}{100} \right) \quad (\% \text{ sec})$$

De même, le taux de X dévolatilisé rapporté à la masse organique pure se calcule selon la formule :

$$\% X_d = \% X_{\text{ini}} - (100 - F_d) \cdot \left(\frac{\% C}{100} \right) \quad (\% \text{ mop})$$

La masse de X dévolatilisée par rapport à la quantité initiale de ce composant dans le charbon est la fraction dévolatilisée de X qui se calcule comme suit :

$$F_{X_d} = 100 \left(1 - \left(1 - \frac{F_d}{100} \right) \cdot \left(\frac{\% X}{\% X_{\text{ini}}} \right) \right) \quad (\% \text{ sec ou } \% \text{ mop})$$

Remarque : On obtient la même expression rapportée au charbon sec ou à la masse organique pure.



On peut aussi estimer le rapport entre le nombre de moles d'hydrogène et de carbone dévolatilisées. En considérant que le départ des éléments C, H, et N du charbon contribue à la formation des produits volatils, cette hypothèse nous permet d'estimer la composition moyenne des volatils :

$$N_h/N_c \text{ dév} = \%H_d \cdot \left(\frac{12}{\%C_d} \right)$$

Le taux de X présent dans les volatils est donné par une relation du type :

$$\%X_d/\text{vol} = \%X_d \cdot \left(\frac{100}{F_d} \right)$$

Remarque : dorénavant, dans toutes les présentations de résultats, nous exprimerons les grandeurs basées sur la masse organique pure.

VII.1.3 Résultats expérimentaux

VII.1.3.1 Influence de la granulométrie

Anthony (1974) a montré qu'il n'y avait pas en général d'influence de la taille des particules sur les taux de dévolatilisation lorsque le diamètre est compris entre 50 et 1000 microns et c'est seulement dans le cas des charbons bitumineux que l'on peut observer une influence de la granulométrie. Ceci est lié aux problèmes de transport des volatils au sein de la particule et de réactions secondaires avec le semi-coke (voir II.2.1.3). Nous avons étudié l'influence de la granulométrie sur les rendements de dévolatilisation en utilisant le charbon de Freyming. Pour 4 temps de séjour (14, 24, 45 et 76 ms) et pour deux tranches granulométriques (40-63 et 80-100 microns), on a mesuré la fraction dévolatilisée F_d et le pourcentage de matières volatiles résiduelles $\%MV_{rés}$ (taux de matières volatiles selon analyse immédiate, § VI.1.1) dans le semi-coke.

Le charbon de Freyming génère lors de la dévolatilisation de grandes quantités de goudrons qui se recondensent à la surface du grain en formant des chapelets de suies et de goudrons (§VII.4) dès que ces derniers atteignent une température inférieure à 1000 K environ (voir II.2.2). Dans de nombreux essais, nous avons rencontré ce phénomène qui se traduit par une chute de la fraction de charbon dévolatilisé mesurée au delà de 14 ms.

Malgré cet inconvénient, on note qu'il n'y a pas d'influence notable de la taille des particules sur la fraction dévolatilisée (voir figure 48) pour les tranches granulométriques étudiées.

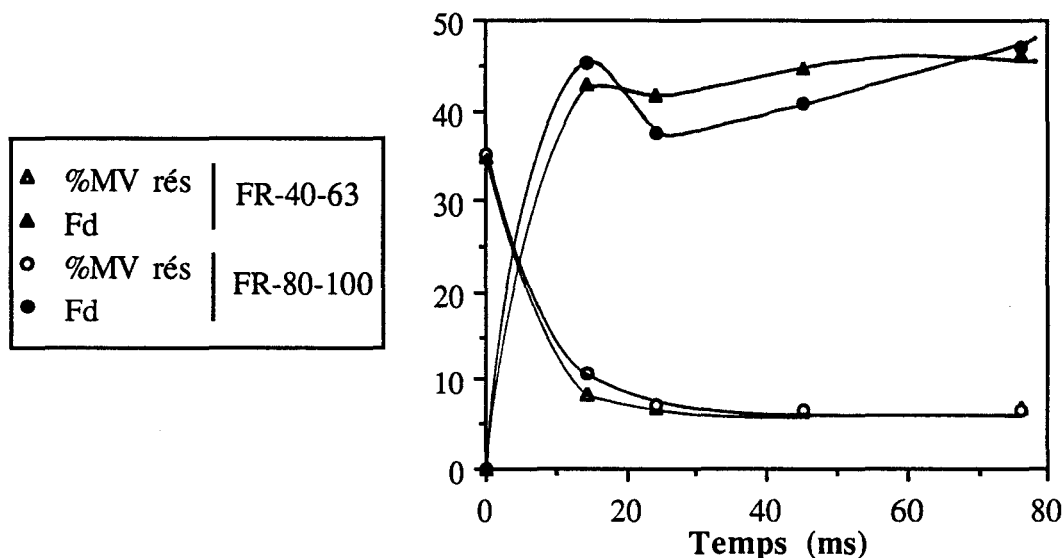


Figure 48: influence de la granulométrie des particules de charbon pulvérisé sur le rendement de dévolatilisation du Freymining.

Bien que nous n'ayons pas observé d'influence significative de la granulométrie sur le rendement de dévolatilisation pour les tranches 40-63 et 80-100 microns, nous avons choisi de travailler avec la tranche 63-80 microns pour les raisons suivantes :

- elle donne de plus grandes quantités de broyat que la tranche 80-100 microns pour une même masse de charbon broyé,
- cette tranche granulométrique se comporte mieux dans notre système d'alimentation que les tranches de tailles inférieures.
- les tranches de tailles inférieures peuvent poser des problèmes lors de la captation des semi-cokes dans le cyclone.

Quelques exemples de distributions granulométriques des charbons et des semi-cokes de Freymining 80-100 microns récupérés dans notre cyclone sont donnés en annexe II.

VII.1.3.2 Evolution des fractions dévolatilisées en fonction du temps

Pour observer l'évolution de la fraction dévolatilisée de charbon en fonction du temps, nous avons dévolatilisé une série de 4 charbons (AN, RI, ST et GARDA) de même tranche granulométrique (63-80 microns) pour les 4 temps de séjour retenus. A ces charbons, s'ajoute le Freymining 40-63 microns qui est choisi car il n'a pas présenté d'importants phénomènes de recondensation.

Sur les figures 49 à 53, on représente l'évolution du taux de matières volatiles résiduelles du semi-coke %MV rés, de la fraction dévolatilisée de charbon Fd et des fractions dévolatilisées des composants de l'analyse élémentaire C, H et N en fonction du temps.

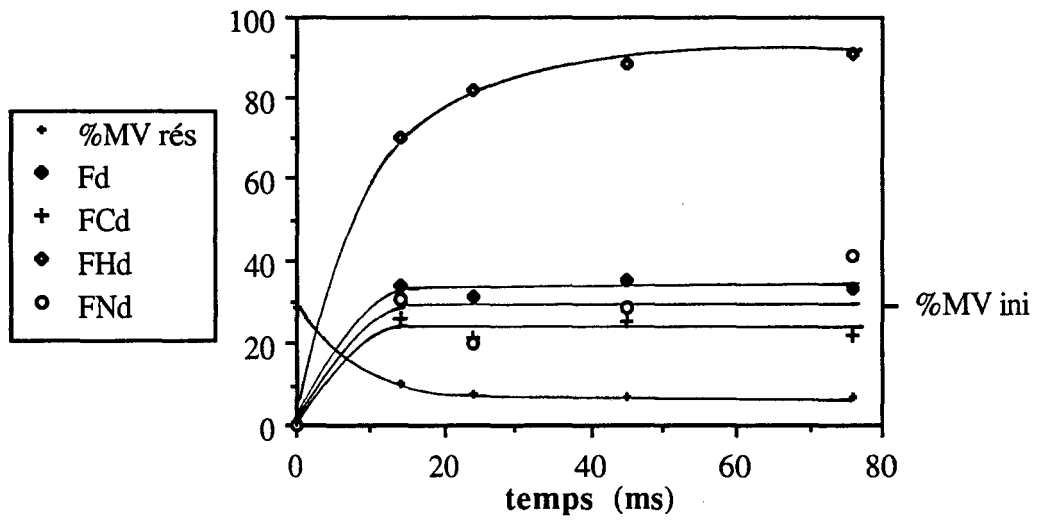


Figure 49 : dévolatilisation du Rietspruit 63-80 microns

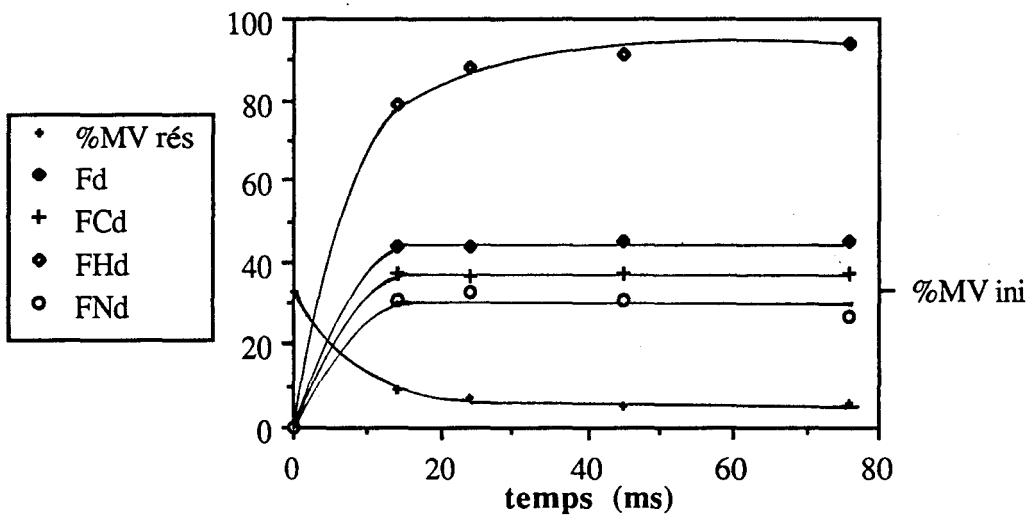


Figure 50 : dévolatilisation du Stewarton 63-80 microns

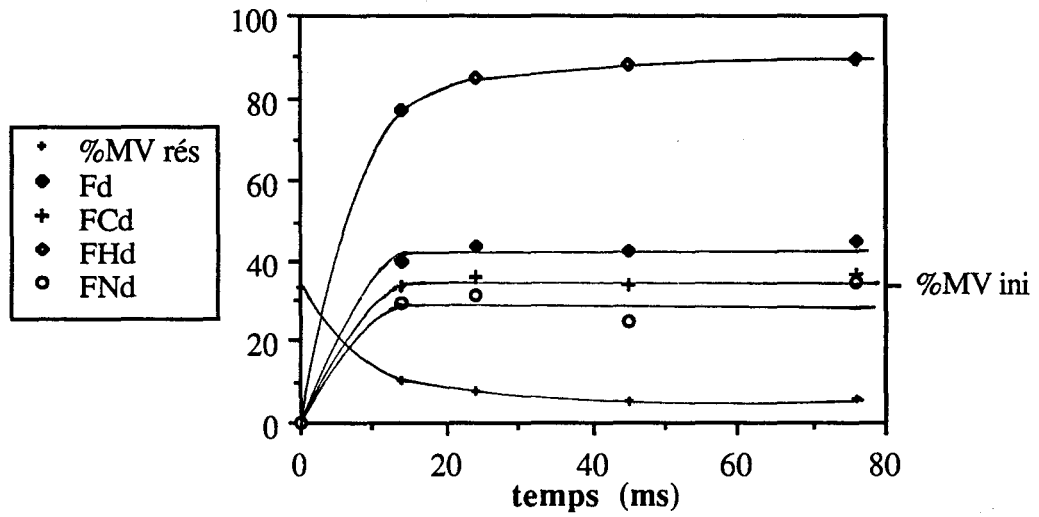


Figure 51 : dévolatilisation de l'Ankerkholen 63-80 microns

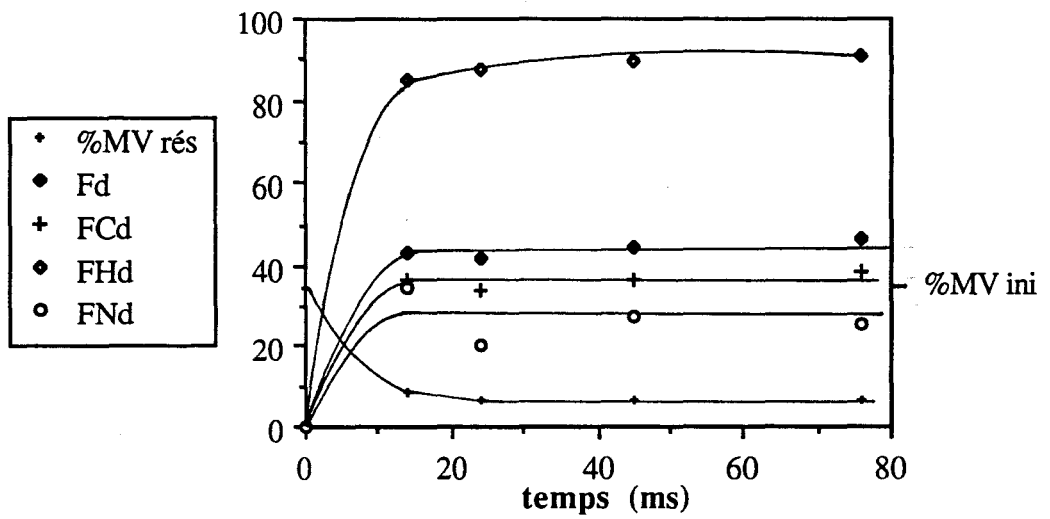


Figure 52 : dévolatilisation du Freyming 40-63 microns

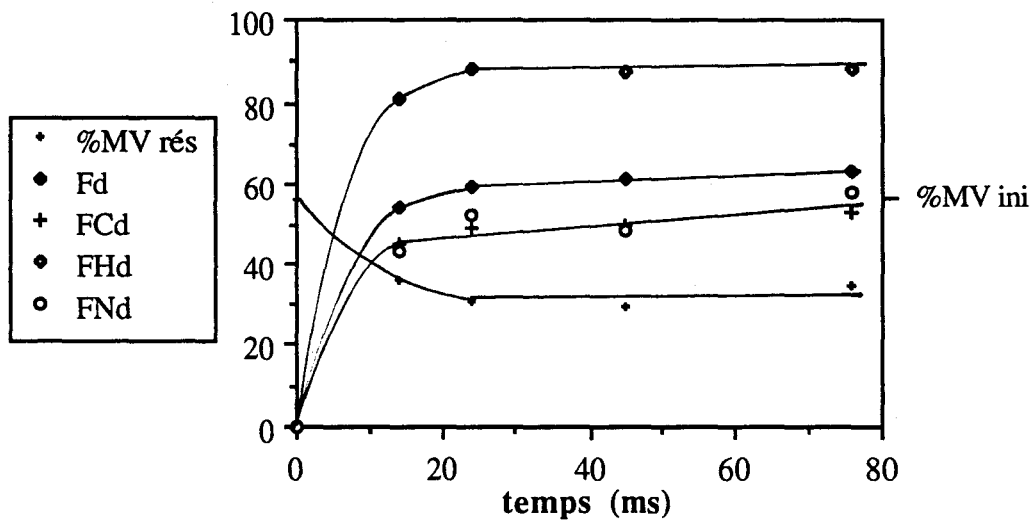


Figure 53 : dévolatilisation du Gardanne 63-80 microns

Dans le cas des charbons bitumineux (Rietspruit, Stewarton, Ankerkohlen et Freyming), le taux de matières volatiles résiduelles et la fraction de charbon dévolatilisé indiquent que la dévolatilisation est terminée au bout de 24 ms. En effet, alors que cette fraction dévolatilisée atteint sa valeur maximale dès 14 ms, le taux de matières volatiles perd 90% de sa valeur initiale à 14 ms mais se stabilise à sa valeur minimale qu'à 24 ms. Ceci peut s'expliquer par l'imprécision dans la détermination des fractions dévolatilisées de charbon en utilisant les cendres comme traceur.

Dès 14 ms, la fraction de charbon dévolatilisé a atteint sa valeur maximale. Certains auteurs comme Jost M. (1984) ont observé des dévolatilisations aussi rapides. De plus, ses calculs de modélisation de la dévolatilisation ont montré que le palier de dévolatilisation maximale est atteint simultanément avec celui du pic de température. Aussi, dans notre cas, il n'est pas surprenant d'observer une dévolatilisation aussi rapide avec un pic de température à 9 ms.

La fraction dévolatilisée de charbon est toujours supérieure au taux de matières volatiles du charbon déterminée selon la norme CERCHAR (définie au § VI.1.1). Le rapport de la fraction dévolatilisée sur le taux de matières volatiles initial est compris entre 1,15 et 1,35. Lors de la pyrolyse rapide, les vitesses de chauffe élevées placent la dévolatilisation dans des conditions de hautes températures, ce qui va changer la nature des volatils (les énergies d'activation plus élevées sont alors accessibles).

L'analyse immédiate conduite sur le semi-coke donne 5% de matières volatiles résiduelles même pour le temps de séjour le plus long. Ceci est due à l'imprécision de ce test. En effet, lorsque l'échantillon produit très peu de matières volatiles pendant la pyrolyse lente de ce test, la perte de masse enregistrée est trop faible et le résultat du taux de matières volatiles n'est pas valable.

La fraction d'hydrogène dévolatilisée continue de croître après 14 ms dans le milieu réactionnel, mais les faibles masses de volatils mises en jeu n'affectent pas le taux de dévolatilisation. En effet, le bilan massique calculé en utilisant le taux de cendres comme traceur n'est pas assez sensible pour décrire cette dévolatilisation tardive de l'hydrogène. La fraction

d'hydrogène dévolatilisée atteint environ 90% pour tous les charbons. La fraction d'hydrogène dévolatilisé semble être un paramètre sensible pour décrire la dévolatilisation du charbon.

La perte en carbone se stabilise au delà de 24 ms mais cette fraction dévolatilisée varie d'un charbon à l'autre et augmente avec la teneur initiale en matières volatiles.

Le pourcentage d'azote dévolatilisé n'est pas stable mais on peut estimer que sa valeur moyenne est proche de 30 % pour les charbons bitumineux. L'azote est toujours difficile à suivre. L'irrégularité dans les fractions dévolatilisées d'azote réside dans l'analyse élémentaire des semi-cokes ou dans leur échantillonnage. Les analyses élémentaires ont été triplées mais, dans certains cas, on note des dispersions pouvant aller jusqu'à 20% (la dispersion étant l'écart maximum entre deux valeurs rapportée à la valeur moyenne des trois essais). Par contre, les résultats sur le carbone varient peu (0,5 % au maxi) et les dispersions sur l'hydrogène sont de l'ordre de 10 %. Les taux de carbone et d'hydrogène évoluent au cours du temps alors que l'azote semble osciller autour d'une valeur moyenne (voir annexe III pour les tableaux de données des résultats de la dévolatilisation). Ces oscillations entraînent d'énormes erreurs dans les bilans que l'on a effectués (voir le calcul de FXd au § VI.1.1.3). Aussi, pour la recherche des corrélations entre les différents charbons, nous allons moyenniser les taux d'azote des semi-cokes allant de 14 à 76 ms.

Dans certains cas (Rietspruit et Freyming), la fraction dévolatilisée de charbon à 24 ms semble être entachée d'erreur car elle est inférieure à celle mesurée pour les trois autres temps de séjour. Pour la recherche des corrélations entre le comportement des différents charbons, nous moyennons les trois fractions dévolatilisée à 24, 45 et 76 ms étant donné que la dévolatilisation est achevée dès 24 ms.

Le charbon de Gardanne (subbitumineux) s'est dévolatilisé à 64% au maximum. Le taux de matières volatiles résiduelles reste très élevé et se stabilise à 29 %. On peut émettre l'hypothèse suivante pour expliquer ce résultat : le Gardanne n'a pas rencontré les conditions suffisantes pour se dévolatiliser complètement étant donné qu'il possède beaucoup de matières volatiles initiales. Au delà de 24 ms, la température du milieu décroît, ce qui empêche la dévolatilisation de se poursuivre dans des conditions isothermes à haute température. De plus, on voit dans les travaux de Morgan (1987 et 1988), que comparativement aux charbons bitumineux, les charbons à haut indice de matières volatiles (subbitumineux à plus de 50% de matières volatiles sur pur) mettent plus de temps pour se dévolatiliser, ceci pour des conditions similaires de pyrolyse.

De plus, les analyses immédiates des résidus de captation des cyclones 2 et 3 (voir § III.4.2) nous indiquent des taux de cendres non nuls, ce qui n'avait pas été rencontré dans le cas des autres charbons. Ceci signifie que la fraction dévolatilisée de charbon calculée en utilisant le taux de cendres comme traceur est faussée par défaut (Bouzidi Y., 1991).

Comme pour les bitumineux, 90% de l'hydrogène s'est dévolatilisé. Par contre, la fraction de carbone dévolatilisé atteint 50 %, ce qui est plus élevé que pour les charbons bitumineux précédents.

En conclusion, on peut dire que la dévolatilisation des grains de charbon, dans les conditions que nous reproduisons, est un phénomène très rapide. On peut considérer qu'elle est pratiquement terminée pour un temps de séjour de 24 ms. Si l'on considère la fraction d'hydrogène dévolatilisé, pour les quatre charbons bitumineux, la dévolatilisation s'achève

plus tardivement avec une diminution de l'indice de matières volatiles. Nous tenterons de préciser ce phénomène ultérieurement.

VII.1.3.3 Pyrolyse pour un même temps de séjour dans le milieu réactionnel

Au vu des résultats précédents, trois semi-cokes ont été préparés pour un temps de séjour de 24 ms. Les charbons retenus permettent, de par leurs caractéristiques, d'étendre la gamme des combustibles étudiés (voir tableau 12).

Les résultats sont consignés sous forme d'histogrammes.

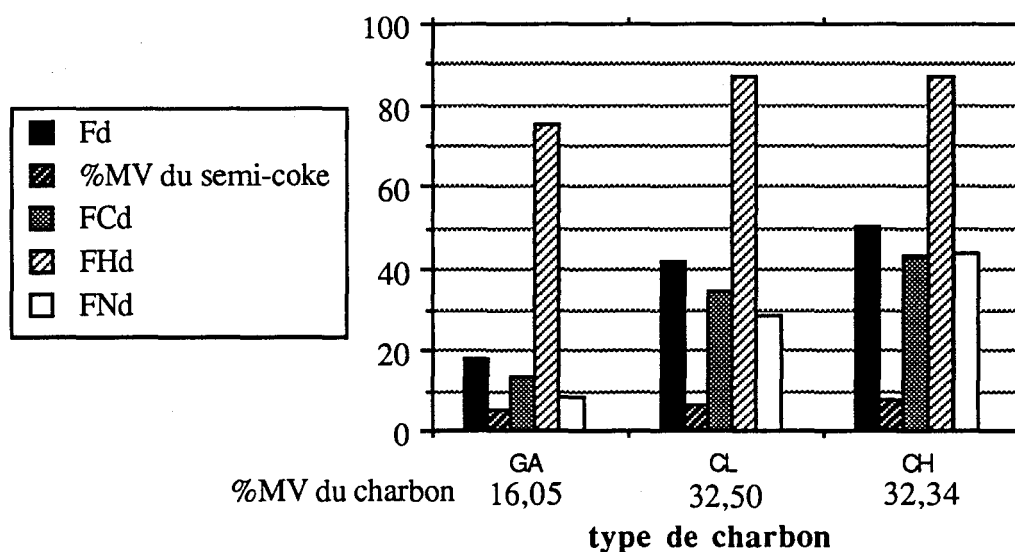


Figure 54 : dévolatilisation du Gard, du Clarence et du charbon Chinois

Comme précédemment, la fraction de charbon dévolatilisée est supérieure à celle mesurée par l'analyse immédiate. On note que cette fraction dévolatilisée croît avec l'indice de matières volatiles du charbon mais que le charbon bitumineux d'origine chinoise, qui présente le même indice de matières volatiles que le Clarence, s'est dévolatilisé plus que ce dernier. Les taux de matières volatiles résiduelles sont toujours de l'ordre de 5%. La fraction d'hydrogène dévolatilisée varie entre 80 et 90 % et augmente inversement avec le rang du charbon.

Sur l'ensemble des résultats obtenus, on peut conclure que la fraction dévolatilisée de charbon croît avec l'indice de matières volatiles du charbon. Les fractions dévolatilisées d'azote et de carbone sont du même ordre de grandeur et les fractions d'hydrogène sont proches de 90%.

VII.1.4 Recherche de corrélation

Le comportement des charbons observé sur notre banc d'essai dépend de leurs caractéristiques. Aussi, nous allons utiliser les résultats précédemment exposés pour rechercher

s'il existe des corrélations entre les données de l'analyse immédiate ou élémentaire et les résultats de dévolatilisation. Pour ce faire, nous retenons les échantillons préparés pour un temps de séjour de 24 ms qui correspond à la fin de la dévolatilisation dans notre test. Il est important de prendre le même temps de séjour car bien que réduits à de faibles variations, les pourcentages de carbone et d'hydrogène continuent d'évoluer au cours du temps.

Prédire le comportement d'un charbon sur une unité industrielle à partir de tests à petite échelle constitue le souhait de nombreux exploitants. L'exploitation des tests de l'analyse immédiate et élémentaire ne répond pas à cette attente. Aussi, il est utile de dégager les grandes lignes du comportement des charbons prédictible avec notre banc d'essai, test qui reproduit mieux l'histoire thermique des particules dans les installations industrielles à charbon pulvérisé (grandes vitesses de chauffe d'environ 10^5 K/s et hautes températures finales d'environ 1400°C). L'objectif est de donner aux utilisateurs des informations pour effectuer les réglages de leurs installations, réglages liés à l'optimisation énergétique et aux problèmes de réduction des polluants atmosphériques.

Les analyses immédiates et élémentaires donnent le taux de matières volatiles et les pourcentages de carbone, d'hydrogène et d'azote des échantillons. On note sur la figure 55 qu'il existe une relation entre le taux de matières volatiles et le rapport C/H du charbon. Le rapport C/H croît avec le rang du charbon donc inversement avec l'indice de matières volatiles.

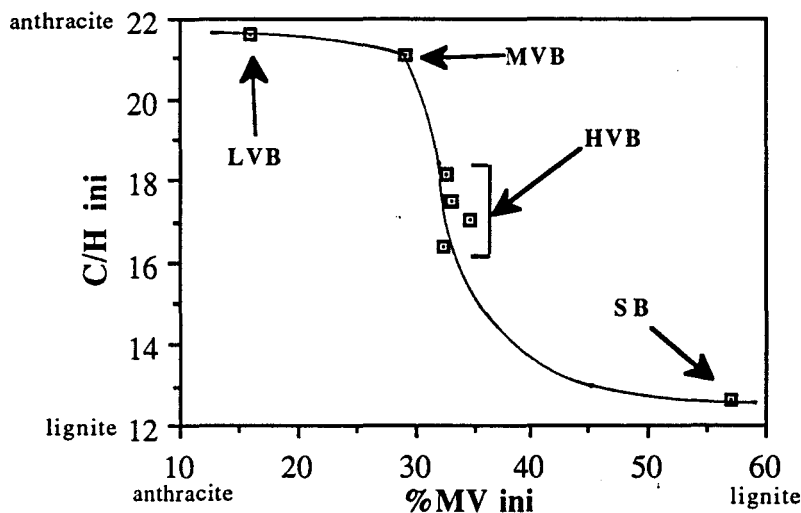


Figure 55 : évolution du rapport C/H du charbon en fonction son indice de matières volatiles

Pour les charbons bitumineux (HVB), il apparaît que le rapport C/Hini est un critère plus sensible que le taux de matières volatiles. Aussi dans ce chapitre, nous utiliserons ce critère mais nous présenterons quelquefois les résultats obtenus avec l'indice de matières volatiles, critère souvent utilisé dans l'industrie pour repérer les charbons.

Remarque : la recherche de corrélations se fera en raisonnant sur la masse organique pure. Les valeurs numériques des expressions utilisées dans la recherche des corrélations sont en annexe III.

Dans un premier temps, nous allons donner l'évolution des fractions de charbon dévolatilisé avec le rang du charbon ainsi que l'influence de ce dernier sur les fractions des éléments carbone, hydrogène et azote dévolatilisés.

Ensuite, nous présenterons l'incidence du rang du charbon sur la composition (en %C, %H et %N) des volatiles.

Pour terminer, nous estimerons le type de composés volatils qui s'échappent de la particule lors de la pyrolyse en fonction de la nature du combustible.

a- Evolution de la fraction dévolatilisée du charbon en fonction de son rang

On représente, sur la figure 56, l'évolution de la fraction dévolatilisée du charbon en fonction de son indice de matières volatiles. Outre les résultats obtenus sur notre banc de dévolatilisation, on rapporte les résultats mesurés à l'IFRF (International Flame Research Foundation) sur un banc de dévolatilisation caractérisé par une température du milieu réactionnel de 1400°C et pour un temps de séjour des particules de 80 ms, conditions obtenues dans un four à chute balayé par une flamme de gaz.

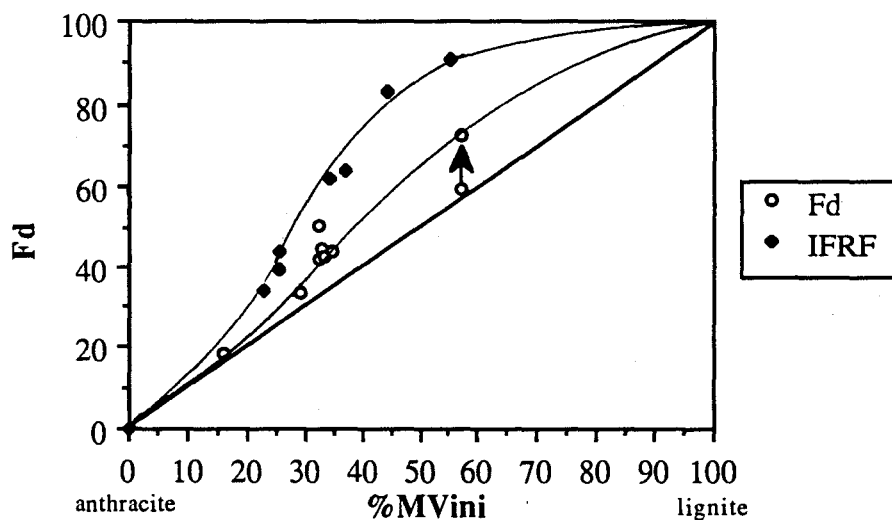


Figure 56 : fraction dévolatilisée en fonction de l'indice de matières volatiles

Le pourcentage dévolatilisé de charbon obtenu sur notre banc d'essai, c'est à dire avec un pic de température des particules de l'ordre de 1100°C et une vitesse de chauffe de $5 \cdot 10^6$ K/s environ, est corrélé avec le taux de matières volatiles. On note que les deux courbes semblent faire partie d'un faisceau dont la position dépend de la température maximale.

Dans le cas du Gardanne, on peut penser que la dévolatilisation n'est pas terminée étant donné le pourcentage de matières volatiles résiduelles (30%) à 76 ms (voir figure 53). Aussi, lorsque la dévolatilisation est achevée complètement, la fraction de charbon dévolatilisé serait proche de 70% (la flèche nous indique le sens de la correction). Cette valeur de 70% n'est pas aberrante si l'on considère les récents travaux de Bouzidi Y. (1991) sur la dévolatilisation du charbon de Gardanne à 1200°C (voir § VII.1.1.2).

On constate que le pourcentage dévolatilisé du charbon est globalement fonction de son rang et de l'histoire thermique du grain lors de sa pyrolyse. Il faut pourtant émettre une réserve

pour les charbons bitumineux qui peuvent donner des résultats inattendus comme c'est le cas pour le charbon Chinois.

Une autre manière de représenter l'évolution de la fraction dévolatilisée du charbon en fonction de son rang est présentée sur la figure 57. Nous donnons l'indice de matières volatiles de chaque charbon afin d'insister sur l'écart entre la fraction de charbon dévolatilisé en pyrolyse rapide et la quantité de matières volatiles obtenues en pyrolyse lente (voir § VI.1.1 sur l'analyse immédiate) ; le critère de rang du charbon étant son rapport carbone sur hydrogène.

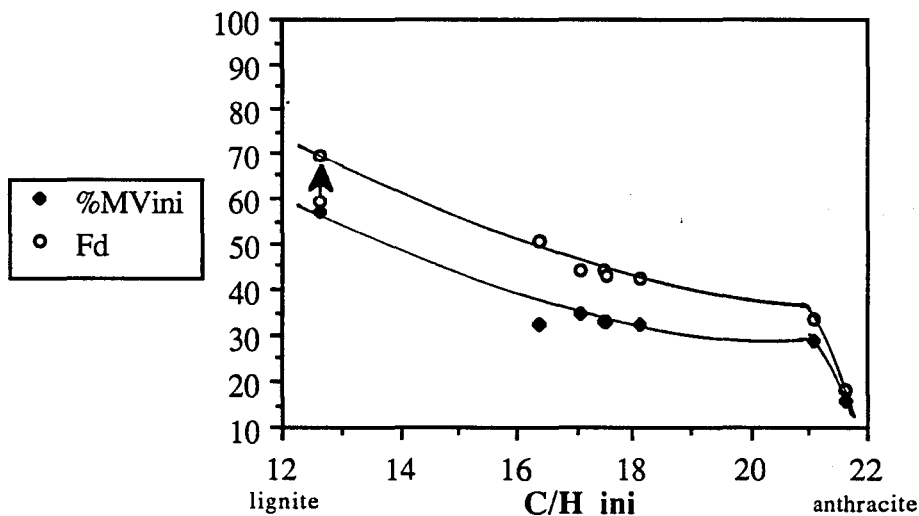


Figure 57 : fraction dévolatilisée et indice de matières volatiles en fonction du rapport C/H du charbon

La singularité du charbon Chinois montre combien il est nécessaire de disposer de plusieurs tests pour caractériser un produit. Dans ce cas, l'analyse immédiate ne constitue pas un mode d'investigation assez discriminant et il faut tester ce charbon sur un banc de dévolatilisation rapide avec une température maximale plus proche des conditions industrielles.

b- Evolution des fractions dévolatilisées de carbone, d'azote et d'hydrogène avec le rang du charbon

La dévolatilisation conduit à la formation de produits gazeux et liquides et laisse un résidu solide fortement carboné (voir § II.2). Les matières volatiles gazeuses sont essentiellement composées de monoxyde et dioxyde de carbone, d'hydrogène, de vapeur d'eau et d'hydrocarbures.

On représente sur les figures 58 et 59, l'évolution des fractions dévolatilisées des éléments C, H et N en fonction du rapport C/H du charbon (autrement dit avec le rang du charbon).

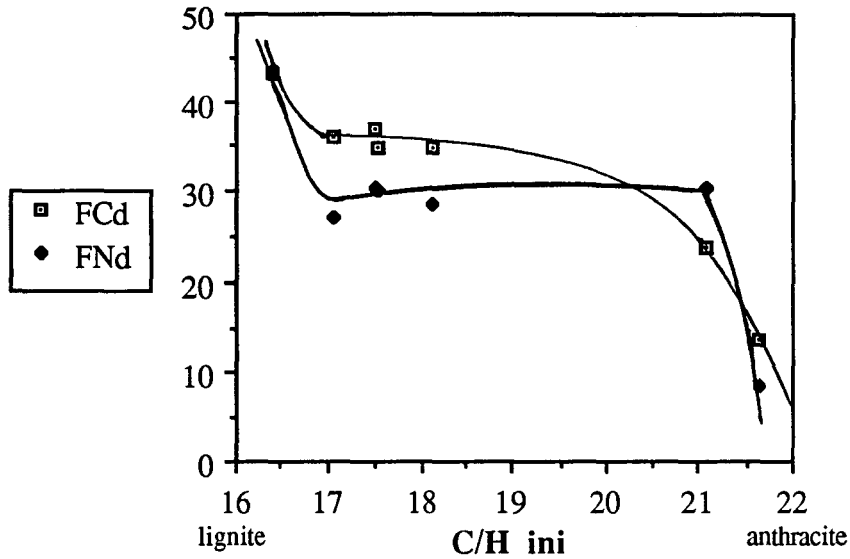


Figure 58 : fraction de carbone et d'azote dévolatilisée en fonction du rapport C/H du charbon

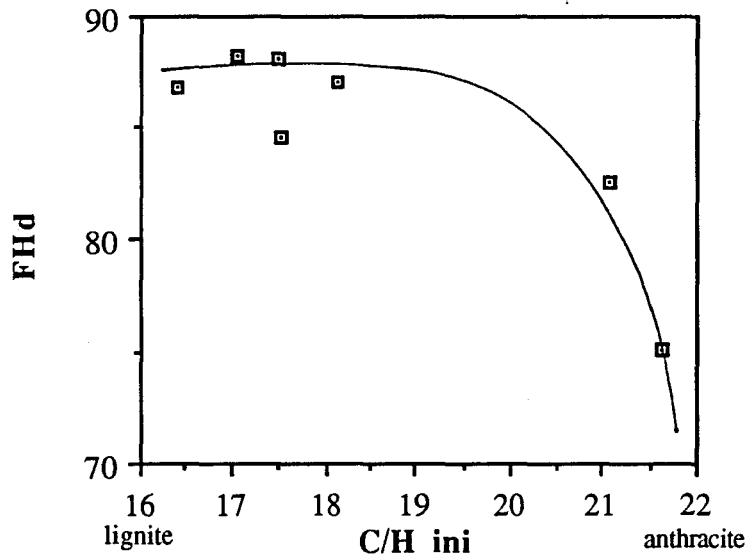


Figure 59: fraction d'hydrogène dévolatilisée en fonction du rapport C/H du charbon

Les fractions de carbone, d'hydrogène et d'azote dévolatilisés diminuent inversement avec le rang du charbon et donc proportionnellement avec la fraction de carbone dévolatilisée.

Les fractions de carbone et d'azote dévolatilisés notées respectivement FCd et FNd, varient simultanément entre 10 et 45 %. Cette augmentation est liée à l'apparition des goudrons lors de la pyrolyse des charbons bitumineux et des subbitumineux, produits qui contiennent des atomes d'azote sous forme d'hétérocycles à caractères aromatiques.

Pour une même température des particules de 1100°C, Blair D.W. (1976) trouve des fractions d'azote dévolatilisé comprises entre 30 et 50%. Une augmentation de la température des particules va dans le sens d'une augmentation de ces fractions dévolatilisées en azote. En effet, une élévation de la température va dans le sens d'une diminution des quantités résiduelles

d'azote dans le semi-coke et d'une augmentation des fractions de charbon dévolatilisé (Pohl J.H., 1976).

La fraction d'hydrogène dévolatilisé (FHd) évolue sur une plus faible amplitude comprise entre 75 et 90%. Les quantités d'hydrogène mises en jeu sont importantes du fait de la formation d'hydrocarbures insaturés à chaînes linéaires ou ramifiées. Les charbons LVB produisent beaucoup d'hydrocarbures légers ce qui explique que les fractions d'hydrogène dévolatilisé varient peu lorsque l'on passe aux charbons bitumineux et subbitumineux. Il faut noter que les fractions d'hydrogène dévolatilisé du Rietspruit continuent d'augmenter au delà de 24 ms, pour se stabiliser à 90% (figure 49). Il semble donc que ces fractions finissent à 90% pour tous les charbons testés.

c- Pourcentage de carbone, d'hydrogène et d'azote dans les volatils

Dans le paragraphe VI.1.2, nous avons présenté le bilan des éléments carbone, hydrogène et azote effectué sur la particule lors de sa dévolatilisation. En supposant que tous les éléments C, H, et N disparaissent du grain pour constituer les volatils sortant de la particule, on peut présenter l'évolution des fractions de ces trois éléments dans les volatils. On représente, sur la figure 60, la composition des volatils en éléments C, H et N sous forme d'histogrammes empilés. Le complément à 100% est essentiellement fonction de la teneur en oxygène et en soufre.

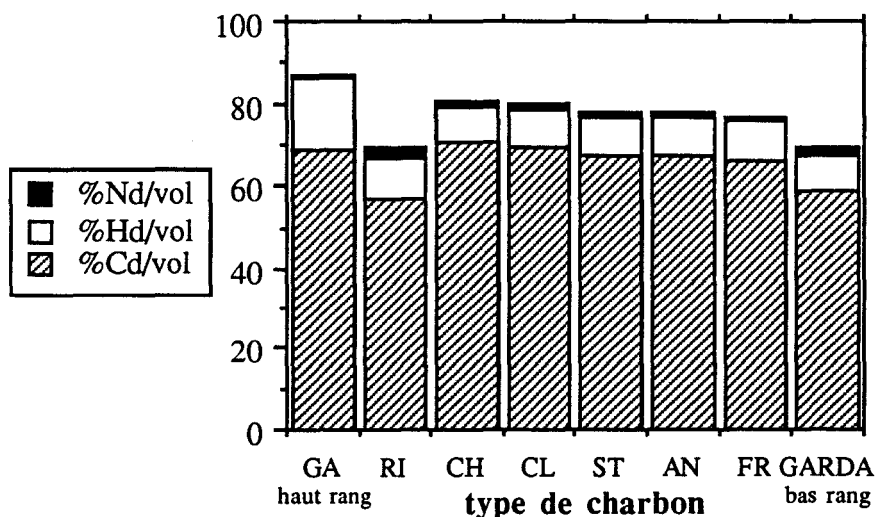


Figure 60 : pourcentages de carbone, d'hydrogène et d'azote dans les volatils en fonction du rang du charbon

Les matières volatiles sont composées à environ 65% de carbone. On note a priori une diminution de la fraction de carbone contenu dans les volatils avec le rang du charbon mais le Rietspruit fait exception à la règle et confirme le bien-fondé d'un test de pyrolyse à haute température. La teneur en azote est indépendante du rang du charbon et constitue une faible proportion des matières volatiles (0,7 à 2,5%).

A l'exception du charbon du Gard, cette observation est aussi valable pour la fraction d'hydrogène dévolatilisée voisine de 10%.

Les utilisateurs de charbons peuvent exploiter ces résultats pour traiter les matières volatiles en créant des milieux oxydants ou réducteurs afin de contrôler au mieux la nature des produits gazeux en sortie des installations. On pense notamment aux combustions étagées qui permettent de minimiser la formation de polluants gazeux comme les oxydes d'azotes.

d- Signification du rapport N_h/N_c dév vis à vis du rang du charbon

Il est intéressant de suivre l'évolution du rapport du nombre de moles d'hydrogène sur celui de carbone dans les volatils en fonction du rang du charbon. Le rapport N_h/N_c dév caractérise le type d'hydrocarbures qui composent les volatils. Son évolution est significative entre les différents charbons que l'on a testé sur le banc d'essai. La figure 61 montre l'évolution de ce rapport en fonction du rapport C/H du charbon initial.

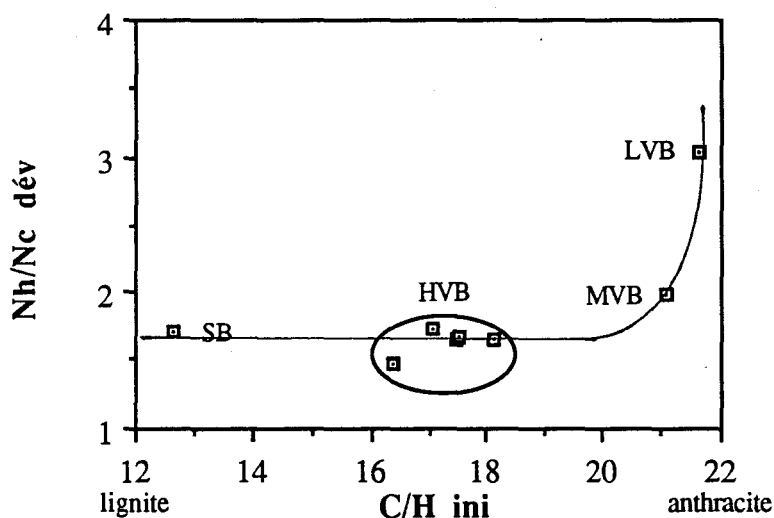


Figure 61 : N_h/N_c dév en fonction du C/H du charbon

D'après nos observations, la dévolatilisation des charbons LVB produit des volatils dont le rapport N_h/N_c dév tend vers 3. On peut considérer que les volatils sont essentiellement constitués de chaînes saturées typiques chez les hydrocarbures légers (méthane avec $N_h/N_c=4$, éthane avec $N_h/N_c=3$, propane avec $N_h/N_c=2,7$, etc ...).

La dévolatilisation des bitumineux produit essentiellement des goudrons (environ 80%) dont le rapport N_h/N_c dév tend vers 1 étant donné leur agencement sous forme de cycles aromatiques de formule brute C_nH_n . La pyrolyse des subbitumineux (ou des lignites) donnent 20% de goudrons environ, mais également du monoxyde, dioxyde de carbone et de l'eau, aussi le rapport N_h/N_c dév tend vers 1.

On peut noter que le charbon de Rietspruit (MVB) a un rapport N_h/N_c dév plus important que les charbons HVB, ce charbon produit en effet moins de goudrons (voir § VII.2.2 sur la microscopie électronique).

Bruinsma O.S.L. (1988) a étudié l'évolution du rapport molaire hydrogène sur carbone des volatils produits par une pyrolyse rapide d'une gamme de charbon allant de l'anthracite (8,8% MV sur pur) au charbon subbitumineux (55,5 %MV sur pur). Pour une température de

1200K, ce rapport tend vers 2 pour tous les charbons à l'exception de l'antracite qui atteint un rapport de 2,7 environ. Par contre, pour des températures plus basses, on voit nettement une augmentation de ce rapport molaire avec le rang du charbon.

e- Evolution du rapport N_h/N_n dév avec le rang du charbon

Les composés azotés contenus dans les matières volatiles se transforment dans le milieu réactionnel des flammes en azote, composé inoffensif, ou en oxyde d'azote, composé responsable de grave pollution. Il est important, pour lutter contre la formation de ce polluant, de connaître la quantité et la structure des espèces volatiles qui vont conduire à sa formation. On représente sur la figure 62, l'évolution du rapport du nombre de moles d'hydrogène sur celui d'azote contenu dans les matières volatiles.

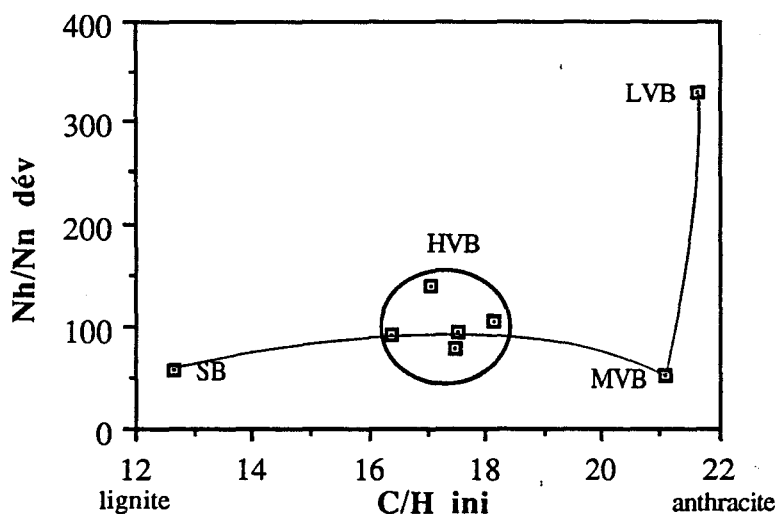


Figure 62 : N_h/N_n dév en fonction du rapport C/H du charbon

Le nombre d'atomes d'hydrogène présents dans les volatils est plus important que celui de l'azote, ceci explique que les rapport N_h/N_n dév soient très élevés. Pourtant, on observe qu'il existe une différence entre les charbons LVB et le groupe bitumineux-subbitumineux. Le rapport de 330 indique que le charbon LVB génère en se dévolatilisant des structures très hydrogénées contenant peu d'azote (hydrocarbures) alors que le groupe bitumineux-subbitumineux avec un rapport plus faible fait apparaître l'existence d'espèces plus azotées tels que les goudrons (azote dans les hétérocycles), l'acide cyanhydrique et l'ammoniac (Hausmann G.J., 1988). Ces espèces volatils azotées sont à l'origine de la formation des oxydes d'azotes (§ II.2, De Soete G.G., 1982).

f- Evolution du rapport carbone sur azote dévolatilisés en fonction du rapport carbone sur azote dans le charbon

La composition en carbone et en azote des volatils est fonction du rapport C/N du charbon (figure 63). Dans une large gamme des charbons étudiés, la fraction C/N reste presque constante dans les matières volatiles.

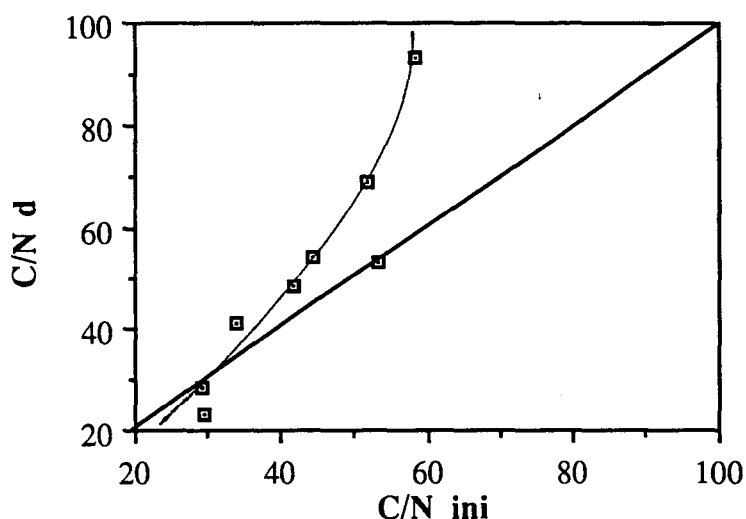


Figure 63 : C/N dans les volatils en fonction de C/N du charbon

En effet, les goudrons, qui sont produits lors de la dévolatilisation des bitumineux et des subbitumineux, sont de très grosses molécules ayant une structure proche de celle du charbon. Ils possèdent des hétérocycles incluant un ou plusieurs atomes d'azote comme dans leur structure d'origine, c'est-à-dire celle du charbon.

Aussi, le rapport C/N reste similaire. Cependant, on observe une entorse à cette règle dans le cas du charbon du Gard. Le rapport C/N dévolatilisé plus élevé est due à la présence d'hydrocarbures légers dans les volatils.

g-Influence du pourcentage initial d'azote dans le charbon sur celui d'azote dans les volatils

Il est intéressant de constater que le pourcentage d'azote dans les volatils est globalement fonction de la quantité initiale d'azote dans le charbon (figure 64).

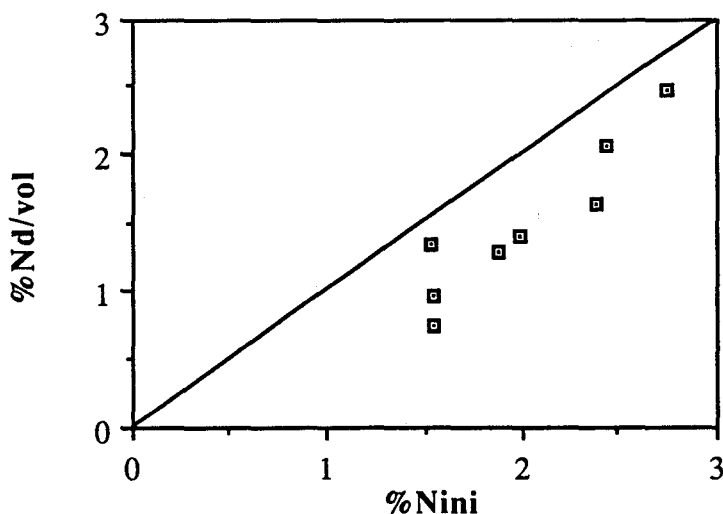


Figure 64 : pourcentage d'azote dans les volatils en fonction de celui dans le charbon.

Le pourcentage d'azote dans les volatils est équivalent à celui dans le charbon. Ceci est dû à la part des goudrons dans les volatils, goudrons qui possèdent des atomes d'azote dans ses hétérocycles. L'écart, par rapport à la bissectrice, est dû aux hydrocarbures (aliphatiques, oléfiniques) possédant peu d'azote, ceux-ci font baisser le pourcentage d'azote dans les volatils par rapport au taux d'azote dans le charbon. Cette corrélation est à prendre en compte dans les réglages des brûleurs à combustion étagée, afin de minimiser la production d'oxydes d'azote (notamment dans le cas d'un charbon à fort taux initial d'azote comme le Rietspruit et le Gardanne).

h- Comparaison des rapports C/N dans le charbon et son semi-coke

Le rapport carbone sur azote reste constant dans le semi-coke (figure 65) :

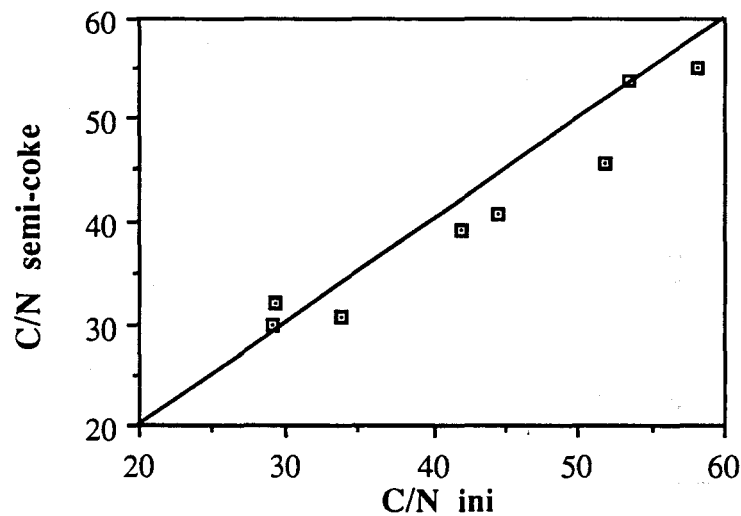


Figure 65 : comparaison des rapports C/N dans le charbon et son semi-coke

Ce résultat est corroboré par ceux de Bruisnma O.S.L. (1988), qui n'a pas observé de variation significative dans le rapport N/C au cours de la pyrolyse de ses charbons. Notons qu'il n'a pas mis en évidence d'effet de la température de pyrolyse sur le rapport N/C.

i- Evolution du rapport N_h/N_n dév en fonction du rapport C/N du charbon

Dans le charbon, on ne trouve pas de corrélation entre le rapport molaire d'hydrogène sur azote et celui de la quantité de carbone sur celle d'azote. Aussi, Il est assez surprenant de trouver une corrélation entre le rapport de N_h/N_n dév (déjà décrit précédemment) et le rapport C/N du charbon (figure 66) :

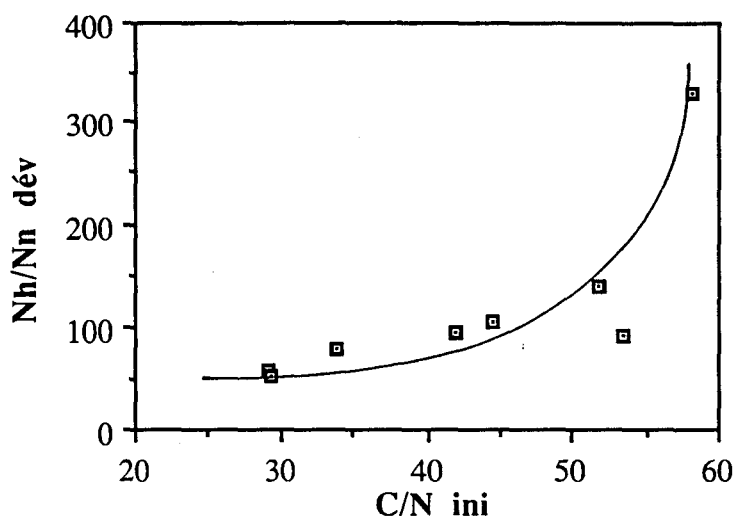


Figure 66: Nh/Nn dév en fonction de C/N du charbon

Les remarques concernant les rapports Nh/Nn dév sont les mêmes que pour le paragraphe VII.1.4.e mais le rapport C/N du charbon ne classe pas les charbons dans le même ordre que le rapport C/H ou le %MV du charbon, c'est à dire qu'il ne les classe pas selon leur rang.

Le Gardanne et le Rietspruit, qui possèdent plus d'azote que les autres charbons, se placent ensemble sur la courbe et présentent un rapport Nh/Nn dév plus faible dû à un taux d'azote plus important dans les volatils (figure 64). D'ailleurs, le Rietspruit a produit beaucoup de NO_x lors de sa combustion sur le Four d'Etudes de Flamme du CERCHAR comme on peut le voir sur le tableau 11.

j- Comparaison des rapports C/H dans les volatils et le charbon

Le rapport C/H dans les volatils et dans le charbon sont corrélés (figure 67) :

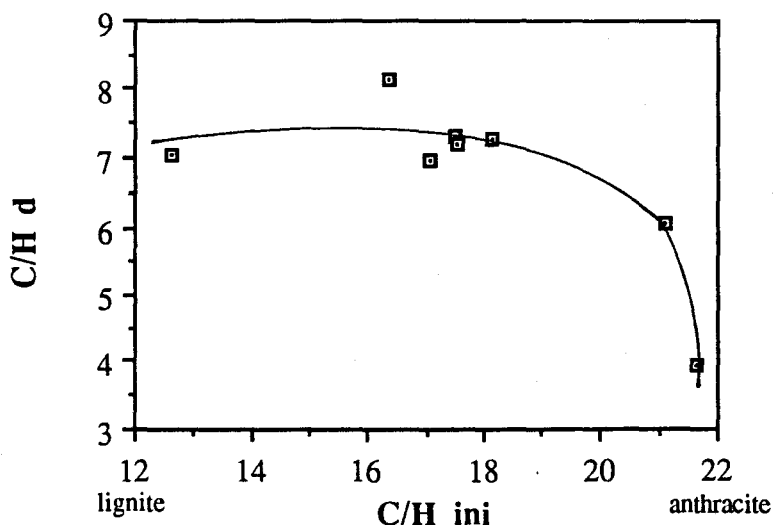


Figure 67 : évolution du rapport carbone sur hydrogène dévolatilisé avec le rang du charbon

Contrairement au rapport C/N, les rapports C/H dans le charbon et dans les volatils ne restent pas du même ordre de grandeur. Les charbons LVB donnent des volatils moins carbonés que les bitumineux et les subbitumineux. L'importante part des hydrocarbures insaturés lors de la dévolatilisation des charbons LVB doit en être la raison.

En conclusion à cette recherche des corrélations, on peut dire que les bilans massiques sur le charbon et les éléments carbone, hydrogène et azote nous ont apporté beaucoup de renseignements sur la dévolatilisation. Les différentes fractions dévolatilisées, la composition moyenne des volatils et du résidu de pyrolyse sont globalement fonction du rang du charbon. Cependant, nous n'avons pas mis en évidence de parfaites corrélations, ce qui confirme le bien-fondé d'un test de dévolatilisation rapide à haute température.

VII.2 Evolution de la texture

VII.2.1 Evolution de la texture étudiée par adsorption physique de gaz

Nous avons étudié l'évolution de la texture des semi-cokes par adsorption physique de gaz (décrite au § VI.2) au cours du temps de dévolatilisation. Les charbons qui ont fait l'objet de cette étude sont le Freyming 80-100 microns et 40-63 microns ainsi que le Rietspruit 63-80 microns. Nous présentons respectivement sur les figures 68, 69, 70 et 71 l'évolution de la surface Dubinin-Polanyi, du volume microporeux, de la surface microporeuse (et de la surface B.E.T.) ainsi de du rayon microporeux au cours du temps.

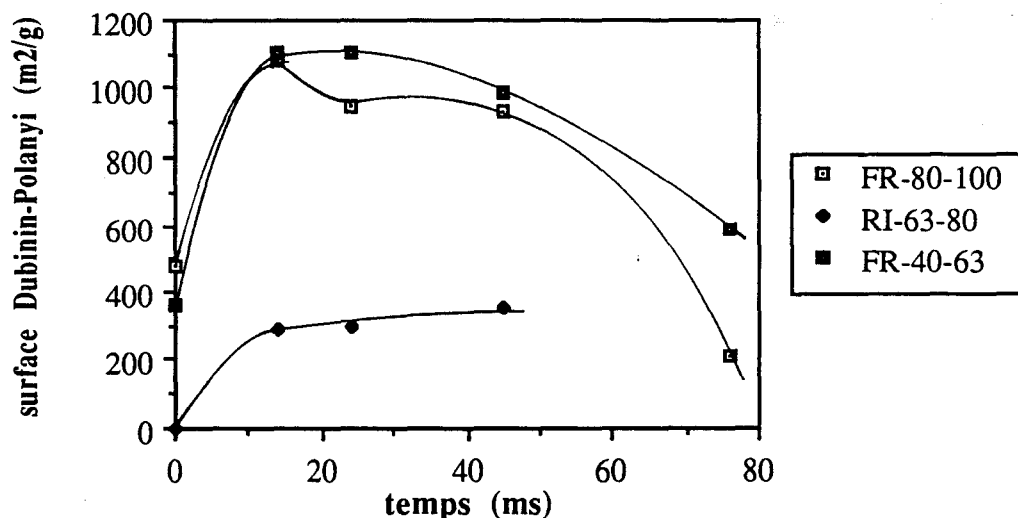


Figure 68 : surface Dubinin-Polanyi en fonction du temps

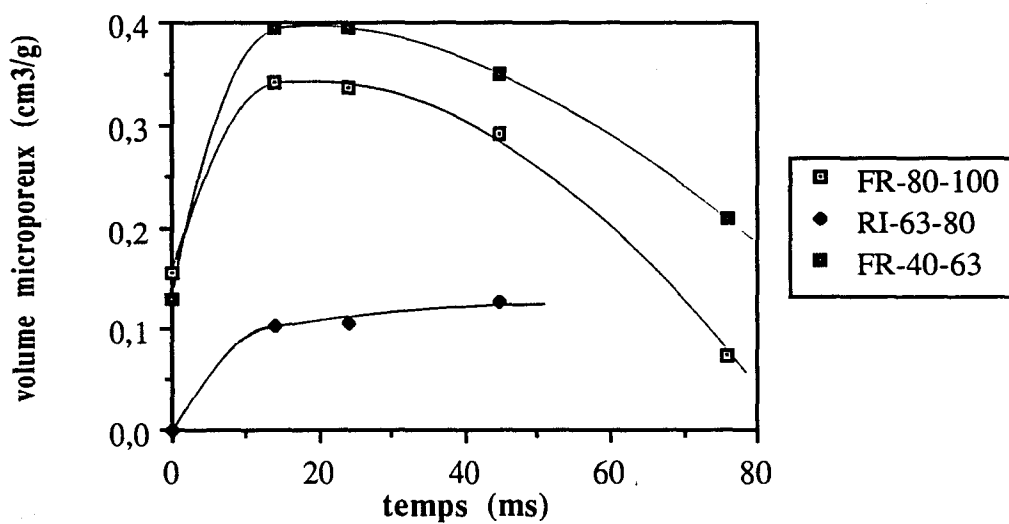


Figure 69 : volume microporeux en fonction du temps

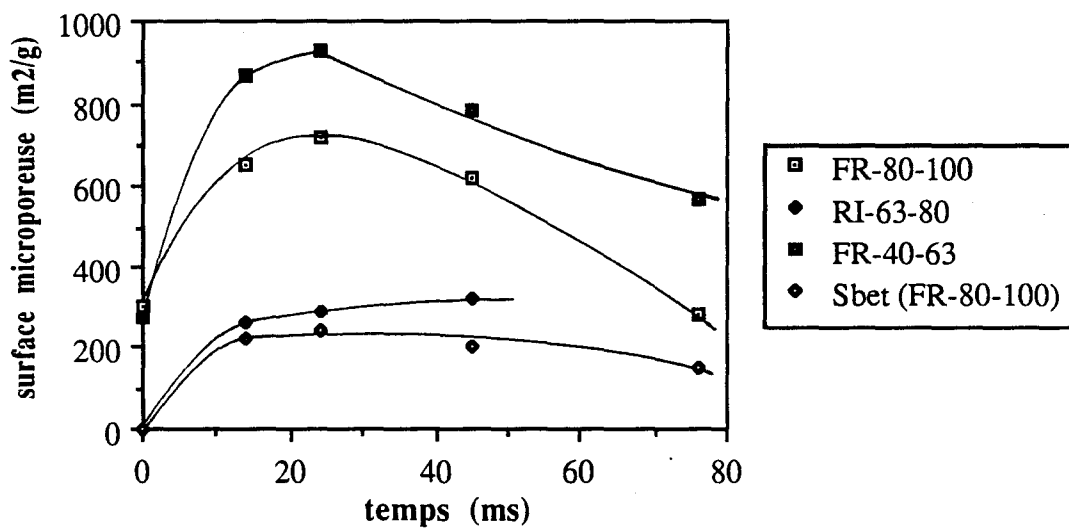


Figure 70 : surface microporeuse (et surface B.E.T. du FR-80-100) en fonction du temps

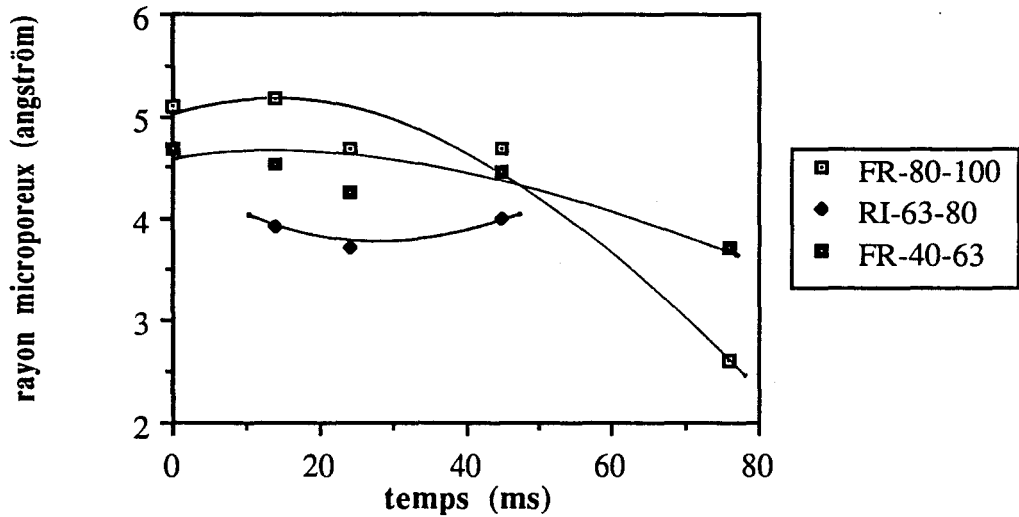


Figure 71 : rayon microporeux en fonction du temps

La surface de Dubinin-Polanyi présente une évolution similaire à la surface microporeuse mais ses valeurs sont plus élevées. Cette différence de grandeur est due à l'hypothèse de Dubinin-Polanyi qui estime que le volume de CO_2 adsorbé correspond à une monocouche de CO_2 . Ceci étant bien souvent faux car les pores vont se remplir en volume avec le CO_2 à l'état liquide.

On observe que la dévolatilisation s'accompagne d'une augmentation des surfaces spécifiques et des volumes poreux de 0 à 24 ms. L'éjection des matières volatiles crée de nouveaux pores au sein de la particule. La surface B.E.T. est nettement inférieure à la surface microporeuse et donc moins sensible pour décrire la dévolatilisation que la surface microporeuse (déterminée par adsorption de CO_2 à 15°C) ce qui est en accord avec les travaux de Walker P.L. Jr (1965) et Nandi S.P. (1964).

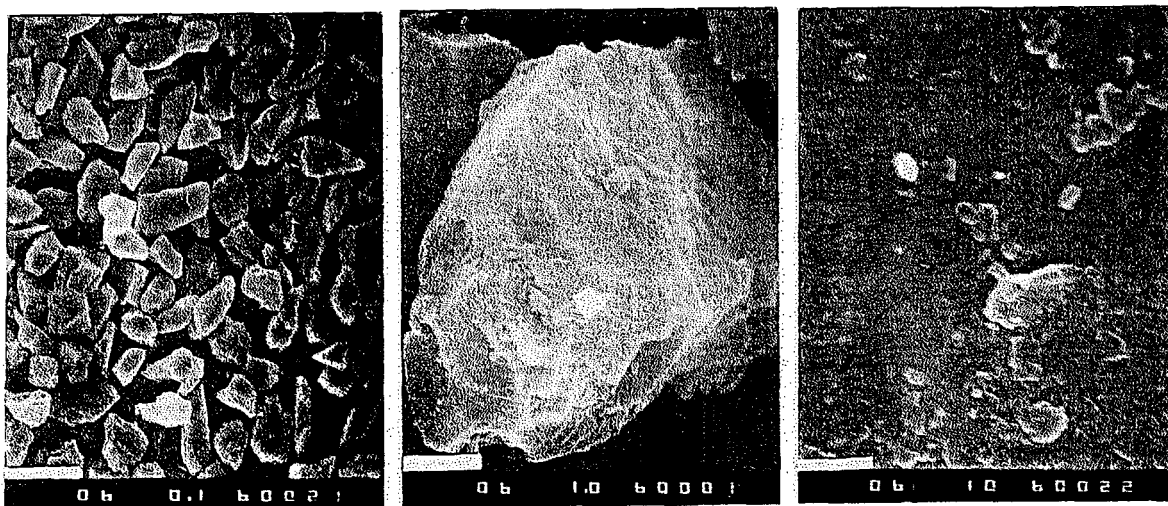
En ce qui concerne le Freyming, l'évolution des paramètres de la texture des semi-cokes montre que la dévolatilisation est achevée à 24 ms, ce résultat corrobore ceux du paragraphe VII.1.3.2 sur l'évolution de la dévolatilisation au cours du temps. Ensuite, on assiste à une diminution de la surface spécifique, ceci étant dû à une redéposition des goudrons et des suies sur les particules de semi-cokes (on mettra en évidence cette redéposition sur les clichés de microscopie électronique dans le § VII.2.2).

Pour le Rietspruit, la surface et le volume microporeux continue d'augmenter légèrement au delà de 14 ms. Le Rietspruit est à un rang supérieur à celui du Freyming, il dévolatilise plutôt des hydrocarbures que des goudrons. Les fractions d'hydrogène dévolatilisé (figure 49) continuent d'augmenter au delà de 24 ms, ce qui indique que le Rietspruit continue à se dévolatiliser après 24 ms avec une surface microporeuse croissante.

VII.2.2 Evolution de la texture par prise de clichés en microscopie électronique

Nous avons effectué des clichés de microscopie électronique à balayage (M.E.B) sur les charbons et les semi-cokes dans le cas des charbons de Freyning, de Rietspruit et de Stewarton.

Ces observations vont nous permettre de suivre l'évolution de la morphologie des charbons lors de leur dévolatilisation. La valeur de R correspond à la taille en micron de la réglette blanche qui est apparente sur chaque cliché.

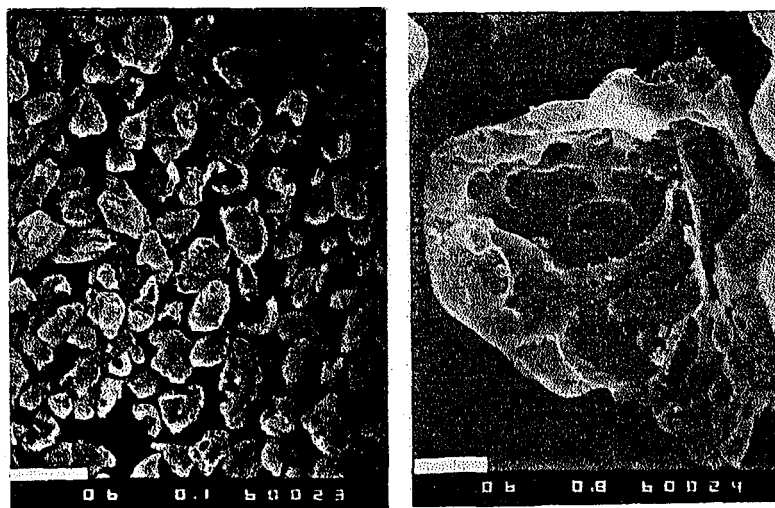


Cliché 1 : R=100

Cliché 2 : R=10

Cliché 3 : R=1

Le cliché 1 montre des particules de charbon pulvérisé FR-80-100-00 (tamisé sous eau) présentant des bords anguleux, des facettes planes et des formes variées (longueur et épaisseur variables) qui ne peuvent être assimilées à des sphères. Le cliché 2 permet d'observer la structure stratifiée de la particule qui possède une surface assez lisse sur chaque facette (cliché 3).

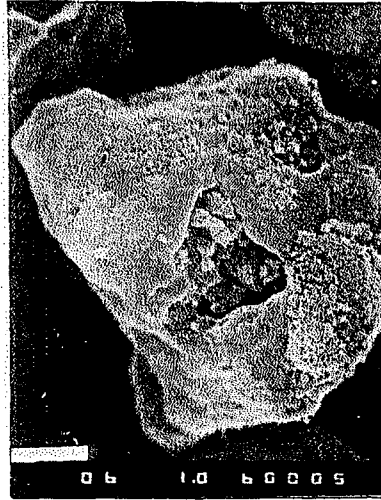


Cliché 4 : R=100

Cliché 5 : R=12,5

Les particules de semi-cokes FR-80-100-14 (cliché 4) sont plus arrondies que celles du charbon et présentent d'importantes cavités. Plusieurs particules se sont cassées mais elles ne

semblent pas avoir subi de gonflement notable. On ne peut pas déceler de modification de la forme globale du grain. Le cliché 5 nous montre une des nombreuses particules complètement creusée aux bords arrondis. Ceci nous permet de penser que la dévolatilisation est déjà terminée à 14 ms conformément aux récentes observations d'Hertzberg M. (1990).

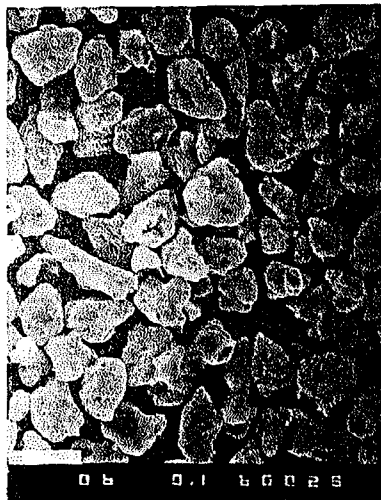


cliché 6 : R=10



Cliché 7 : R=2

Des amas granuleux sont visibles dans les cavités et à la surface de la particule présentée sur le cliché 6. La comparaison des clichés 5 et 6 nous permet de penser que ce dépôt s'opère de manière aléatoire. Le cliché 7 indique que l'on peut trouver des petites particules (nous verrons ultérieurement sur le cliché 27 que ce sont des suies et des goudrons recondensés) collées régulièrement à la surface de la particule.

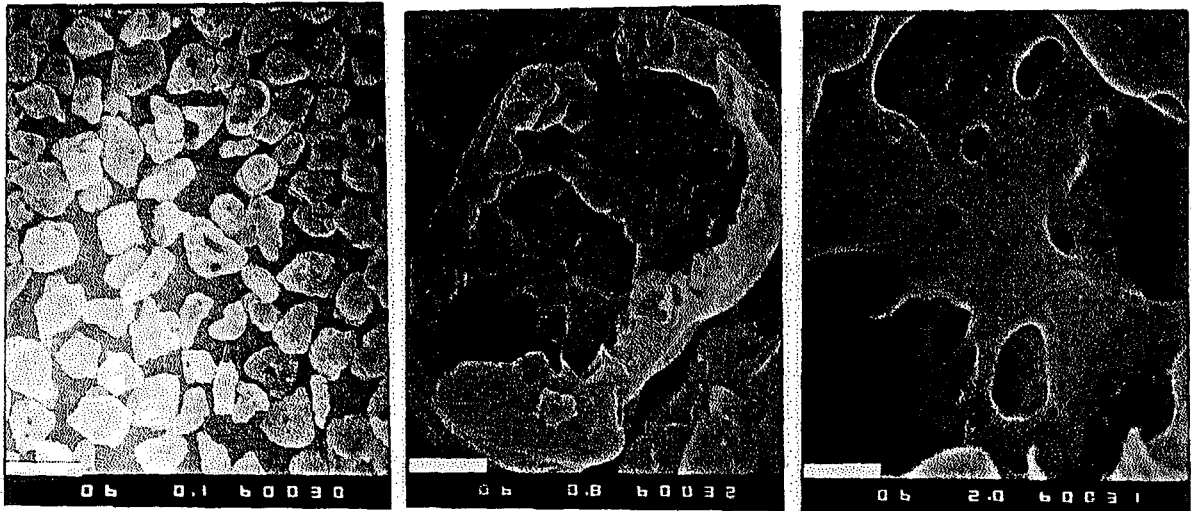


Cliché 8 : R=100



Cliché 9 : R=6,7

Sur le cliché 8, on note que les particules de FR-80-100-24 n'ont pas évoluées au cours du temps. Le cliché 9 est un gros plan d'une des particules précédemment citées. La particule présente à la fois de larges cavités mais aussi des amas granuleux internes et externes.

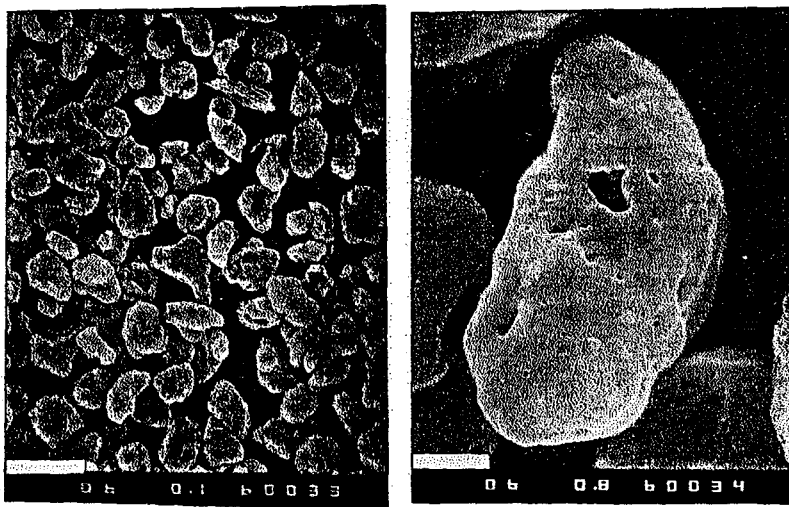


Cliché 10 : R=100

Cliché 11 : R=12,5

Cliché 12 : R=5

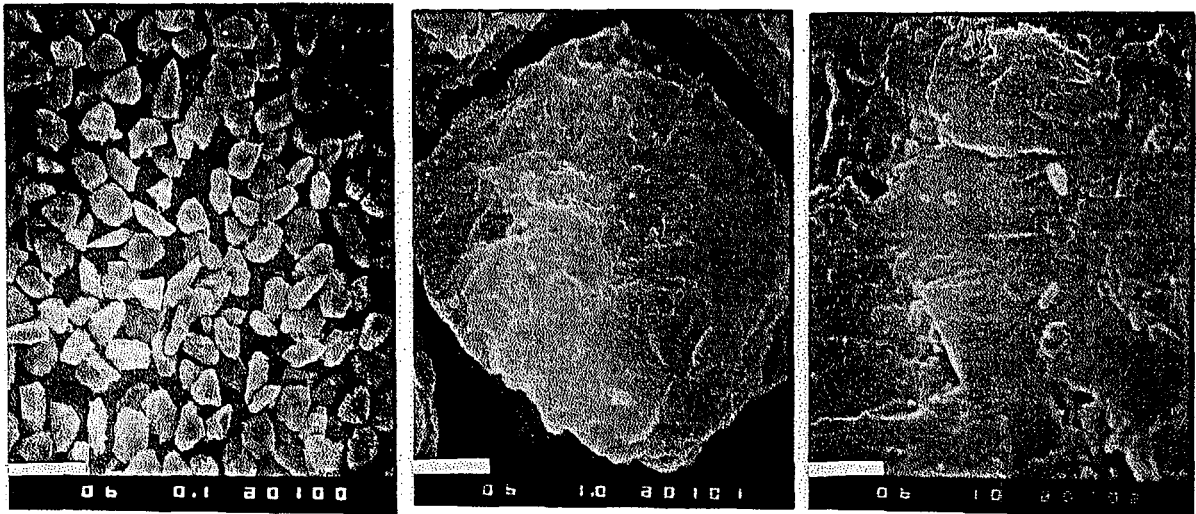
Les particules de FR-80-100-45 (cliché 10) présentent des caractéristiques identiques aux clichés 4 et 8. Les clichés 11 et 12 nous montrent respectivement une particule et l'intérieur d'une de ses cavités ; la taille de cette cavité qui éventre la particule, ainsi que les pores apparents dans l'épaisseur, témoignent de l'éjection violente des matières volatiles. L'épaisseur de la coquille ainsi formée est de l'ordre de 10 microns. De plus, les formes très arrondies et la sphéricité des pores indiquent que la particule passe par une phase plastique avec fusion du grain comme Unger P.E. (1981) l'a décrit en allant jusqu'à assimiler un grain de charbon à une particule qui s'évapore pendant la dévolatilisation. Les pores sont la trace de l'éjection des volatils qui forme des bulles s'éclatant à la surface du grain en phase liquide.



Cliché 13 : R=100

Cliché 14 : R=12,5

Le cliché 13 présente des particules de FR-80-100-76 d'apparences similaires à celles des semi-cokes de Freyming décrites précédemment. La particule, présentée sur le cliché 14, est une cénosphère ou coquille creuse (Charon O., 1988).

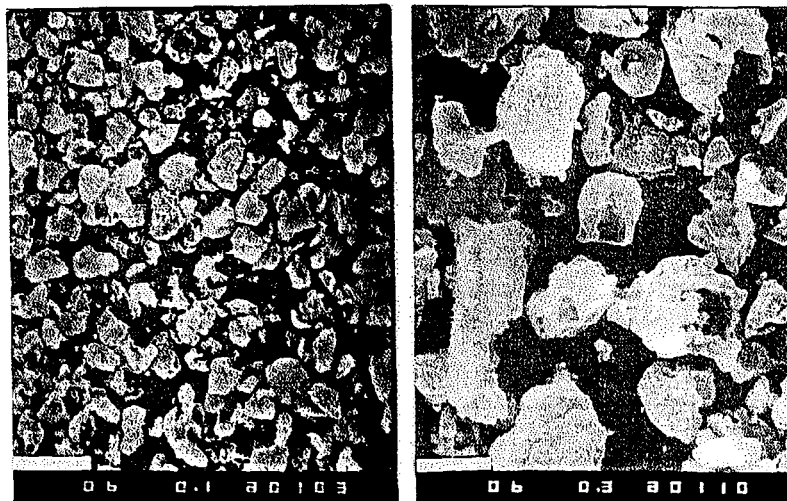


Cliché 15 : R=100

Cliché 16 : R=10

Cliché 17 : R=1

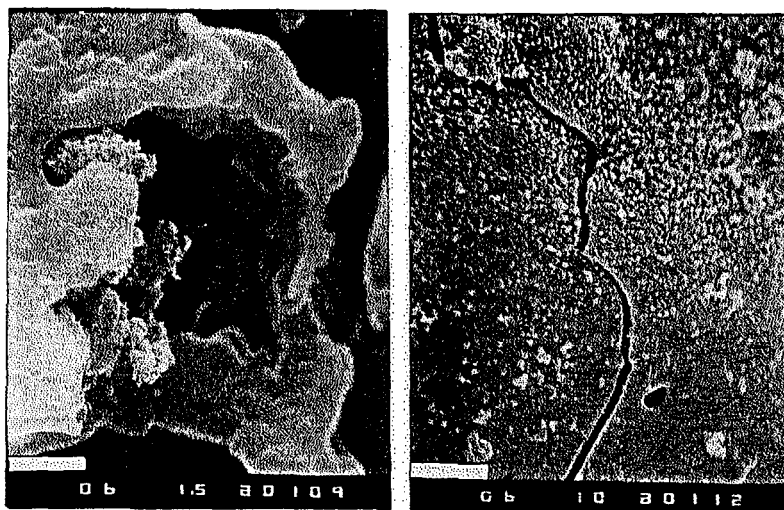
Les clichés 15, 16 et 17 montrent des particules de charbon Stewarton (ST-63-80-00) présentant des caractéristiques semblables à celles du Freyning. De formes anguleuses, elles ont une structure stratifiée. Leur surface est exempte des fines particules étrangères.



Cliché 18 : R=100

Cliché 19 : R=33

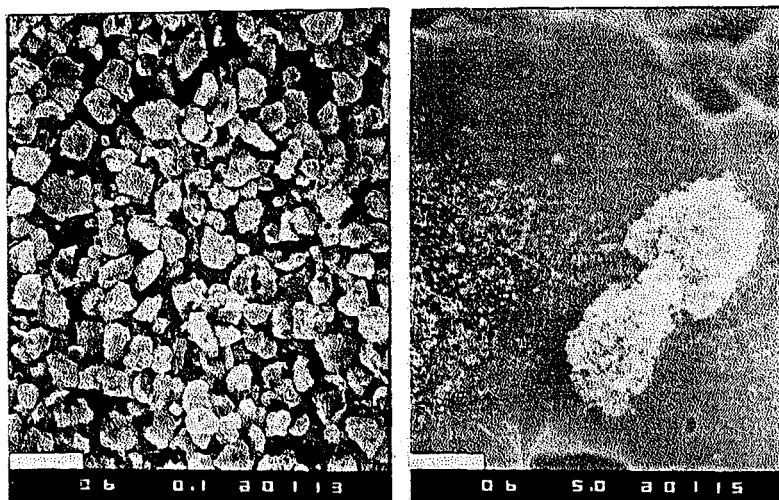
Le cliché 18 présente des particules de semi-coques ST-63-80-14. Beaucoup d'entre-elles sont cassées et de nombreux petits fragments témoignent de la fragilité des particules. Les particules se distinguent par leurs formes arrondies ou anguleuses (cliché 19). Ceci indique qu'il y a eu séparation des macéraux lors du broyage et que les particules minérales infusibles ont conservé leur caractère anguleux en ne participant pas à la dévolatilisation (Charon, 1988).



Cliché 20 : R=6,7

Cliché 21 : R=1

Sur le cliché 20, on observe une particule présentant une grosse cavité béante. Un amas granuleux persiste sur la surface interne de la cavité. Le cliché 21 représente la surface d'une particule infusible présentant une fissure et étant recouverte de petites particules étrangères (suires). Les particules essentiellement composées de matières minérales se dévolatilisent très peu mais l'éjection des volatils provoque l'apparition de fissures dans les parties du grain qui ne sont pas en phase plastique.



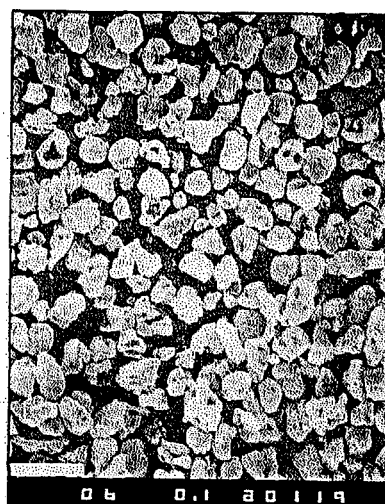
Cliché 22 : R=100

Cliché 23 : R=2

Le cliché 22 montre des particules de ST-63-80-24 qui présentent les mêmes caractéristiques que celles du cliché 18 obtenues pour un temps de 14 ms. Les amas granuleux peuvent aussi se déposer ou se coller à la surface du grain de semi-coke (cliché 23).

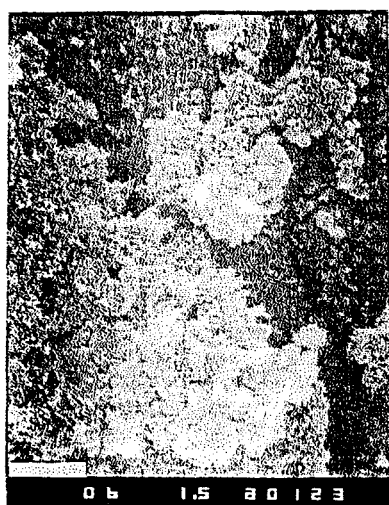


Cliché 24 : R=100

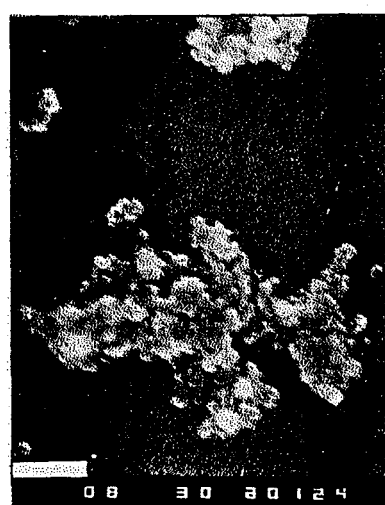


Cliché 25 : R=25

Les clichés 24 et 25 nous présentent successivement des particules de ST-63-80-45 et de ST-63-80-76, ceci nous indique qu'il n'y a pas d'évolution notable pendant le temps et que la dévolatilisation et l'évolution physique du semi-coke sont achevées après 14 ms.

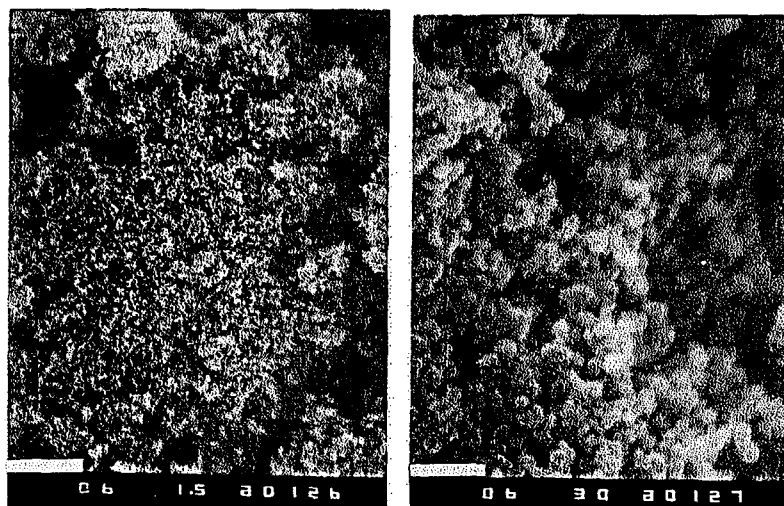


Cliché 26 : R=6,7



Cliché 27 : R=0,3

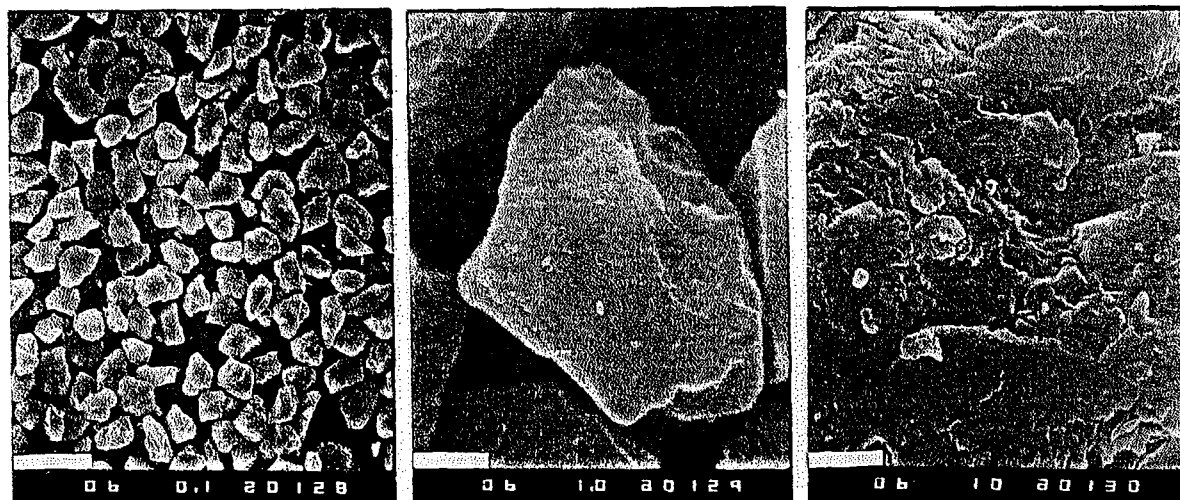
Nous avons récupéré les résidus non captés par le cyclone n°1 chauffé mais captés dans le cyclone n°3. On distingue quelques petites particules de semi-coques (environ 3 à 5 microns) mais surtout des amas granuleux comme ceux rencontrés précédemment (cliché 28). L'analyse immédiate de ces résidus donne un taux de cendres nul et un taux de matières volatiles proche de 30% sur sec. Sur le cliché 27, on voit les petites particules bien sphériques qui forment des chapellets de tailles plus importantes (voir travaux de Tsai 1984 sur la formation des suies céosphériques). Ce sont des suies qui proviennent du craquage des volatils. Ces amas granuleux sont formés de suies collées les unes aux autres par des goudrons (voir Seeker 1981 sur la formation des chapellets de suies).



Cliché 28 : R=6,7

Cliché 29 : R=0,3

Les clichés 28 et 29 représentent le résidu du filtre de pompe, c'est à dire après le cyclone n°3. On ne distingue plus de petites particules de semi-cokes mais seulement les suies de formes sphériques dont le diamètre (cliché 29) est d'environ 0,06 micron. La taille et la forme de ces structures indiquent qu'il s'agit de suies. De plus, le rapport H/C de cette structure étant très faible (0,005 dans notre cas), il ne peut pas s'agir d'hydrocarbures liquides recondensés (Mc Lean, 1981).



Cliché 30 : R=100

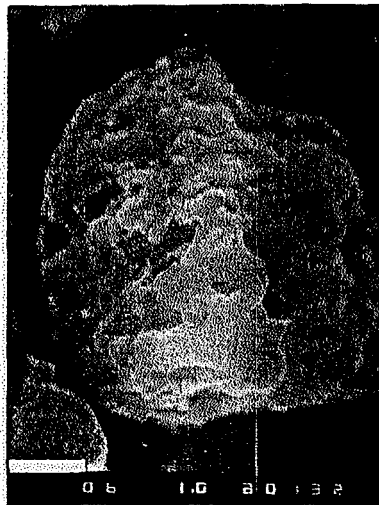
Cliché 31 : R=10

Cliché 32 : R=1

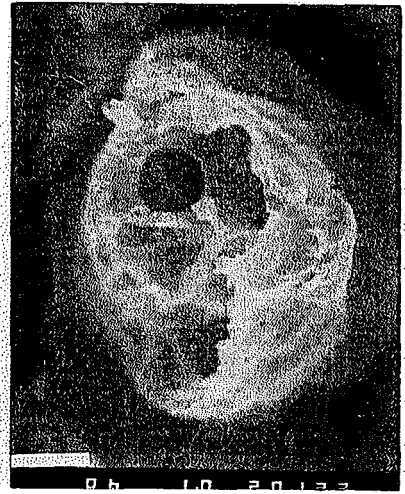
Les clichés 30, 31 et 32 représentent le charbon Rietspruit tamisé à l'eau. Les grains sont de formes variées avec des bords anguleux et saillants. Exempt de fines particules collées sur la surface (cliché 32), on peut remarquer une structure stratifiée caractéristique d'une croissance géologique en lamelles (comme les autres charbons précédemment cités).



Cliché 33 : R=100

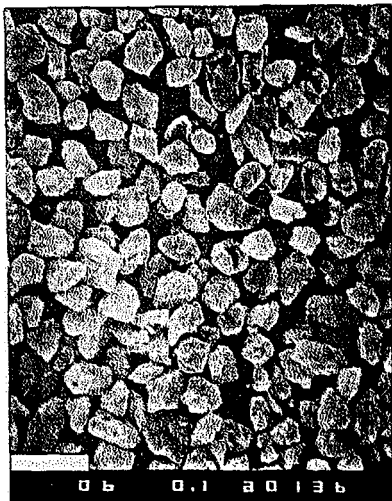


Cliché 34 : R=10



Cliché 35 : R=10

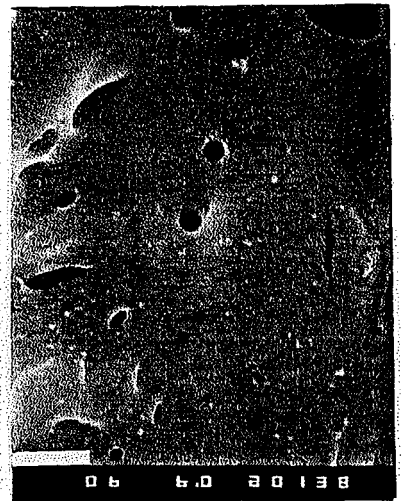
Les particules de semi-coques de Rietspruit dévolatilisées à 14 ms sont un peu plus arrondies que celles du charbon (cliché 33). On n'observe pas de gonflement notable. Il y a moins de cassures que dans le cas du Freyming et du Stewarton, les taux de dévolatilisation sont moins importants pour le Rietspruit ce qui donne des grains de semi-coques plus solides. En gros plan sur le cliché 34 et 35, on voit que la particule de semi-coke est creusée par de nombreuses cavités témoignant de la dévolatilisation quasi complète du grain (Hertzberg M., 1990).



Cliché 36 : R=100



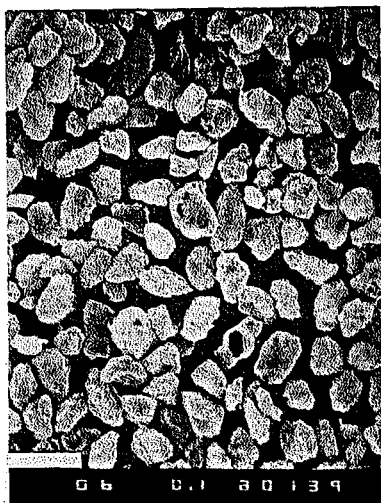
Cliché 37 : R=10



Cliché 38 : R=1,7

Les particules de semi-coques dévolatilisées à 24 ms sont toujours de tailles similaires à celles du charbon mais on peut observer certains grains aux bords saillants, ce qui indique que certaines particules infusibles sont composées essentiellement de matières minérales qui ne participent pas à la dévolatilisation. Cette hétérogénéité dans la nature des grains provient du broyage où on a séparation des macéraux. Par contre, d'autres particules se dévolatilisent entièrement pour donner des coquilles creuses (cliché 37). Dans le cas du Rietspruit, on remarque que la surface n'est pas recouverte de suies (cliché 38) ou de goudrons. En effet, ce charbon de Rietspruit (MVB) a un rendement de dévolatilisation inférieur au charbon de Stewarton et de Freyming (HVB). Il forme moins de goudrons, leur écoulement à l'extérieur de la particule est possible avant la trempe et la recondensation. D'ailleurs, nous n'avons pas observé d'amas granuleux parmi les particules de semi-coke comme dans le cas du Freyming et

du Stewarton. Ceci corrobore les observations sur l'évolution du rapport hydrogène/carbone en fonction de la nature du charbon (voir §VI.1.4.2-c).

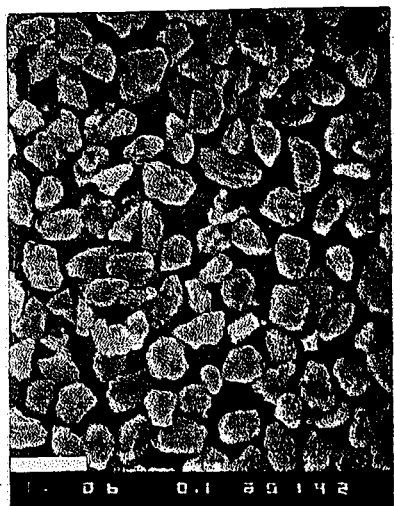


Cliché 39 : R=100



Cliché 40 : R=3,3

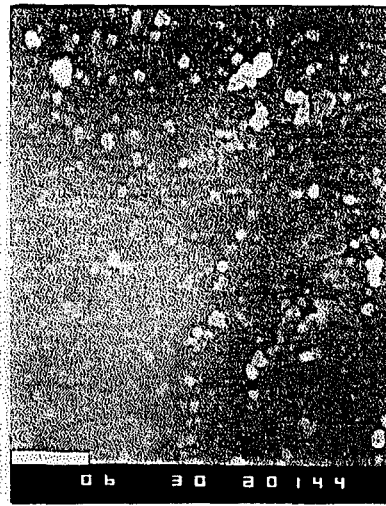
Le semi-coke à 45 ms (cliché 39) est similaire à ceux des temps de séjour inférieurs. Sur le cliché 40, on observe une particule possédant encore quelques stratifications mais présentant surtout le sillon d'un pore. Cette remarque montre que les volatils se sont déplacés le long d'un pore pour finir par casser le grain sans obtenir de cavité béante comme c'est le cas pour le Freyming et le Stewarton.



Cliché 41 : R=100



Cliché 42 : R=10



Cliché 43 : R=0,3

Le cliché 41 représente le semi-coke à 76 ms qui n'a pas subi d'évolution par rapport aux précédents. Le cliché 42 nous permet de constater que dans le cas du Rietspruit, la dévolatilisation moins importante n'éclate pas les particules dans toutes les directions mais l'éjection des volatils suit des chemins préférentiels. La surface des grains de semi-coques est toujours moins recouverte de suies (cliché 43) que dans le cas du Freyming et du Stewarton.

En conclusion à l'étude de la texture des charbons et semi-coques, on peut dire qu'elle a rempli son rôle de complémentarité vis à vis de l'étude de la dévolatilisation par bilans massiques. Elle a permis d'aller plus loin dans les interprétations de la dévolatilisation des

charbons testés, notamment dans le cas du temps final de dévolatilisation et des phénomènes de recondensation sur les grains.

VII.3 Etude de la réactivité des semi-cokes de charbons bitumineux

Nous avons mesuré la surface active des semi-cokes de Freyming, Ankerkholen, Rietspruit et de Stewarton. Notons que ces semi-cokes sont produits à partir de charbon bitumineux.

VII.3.1 Evolution de la réactivité avec le temps de dévolatilisation

Dans les travaux de Radovic L.R. (1983), on peut voir que la surface active est un paramètre significatif des conditions de pyrolyse, notamment le temps de dévolatilisation. Voici l'évolution de la surface active des semi-cokes au cours du temps (figure 72) :

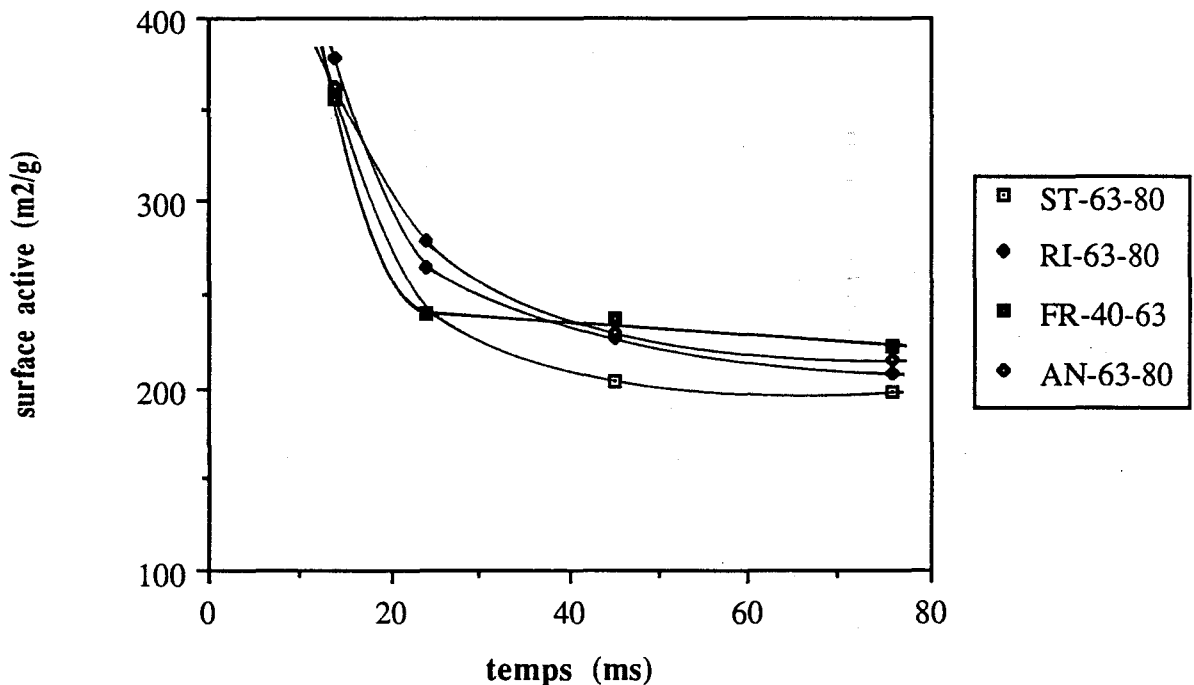


Figure 72 : évolution de la surface active au cours du temps de dévolatilisation

Remarque : la surface active des charbons n'a pu être déterminée car ils se dévolatilisent complètement lorsque la température du four atteint à 950 °C lors de la désorption du complexe (voir VI.3.2).

La surface active des semi-cokes évolue de manière homothétique d'un charbon à l'autre. L'augmentation du temps de séjour va dans le sens d'une diminution de la surface active qui tend vers 200 m²/g environ. Globalement, elle se stabilise vers 24 ms, ce qui indique que la dévolatilisation s'achève à ce moment.

Dans le cas du charbon de Freyming, la surface active se stabilise nettement à 24 ms. Les phénomènes de recondensation de goudrons et de suies, observés en microscopie électronique, peuvent expliquer cette stabilisation brutale. Les chapelets de suies et de goudrons sont des matériaux carbonés possédant des sites actifs à la chimisorption de l'oxygène.

VII.3.2 Corrélations entre la surface active et la dévolatilisation

La surface active étant un paramètre significatif de la pyrolyse du charbon, il est important de rechercher les raisons d'une telle sensibilité et d'en expliquer les principes. Nous avons trouvé différentes corrélations entre la surface active et les résultats de la dévolatilisation des charbons précédemment énoncés, corrélations que nous donnons dans les figures 73, 74, 75 et 76 et qui vont nous permettre d'exposer notre raisonnement.

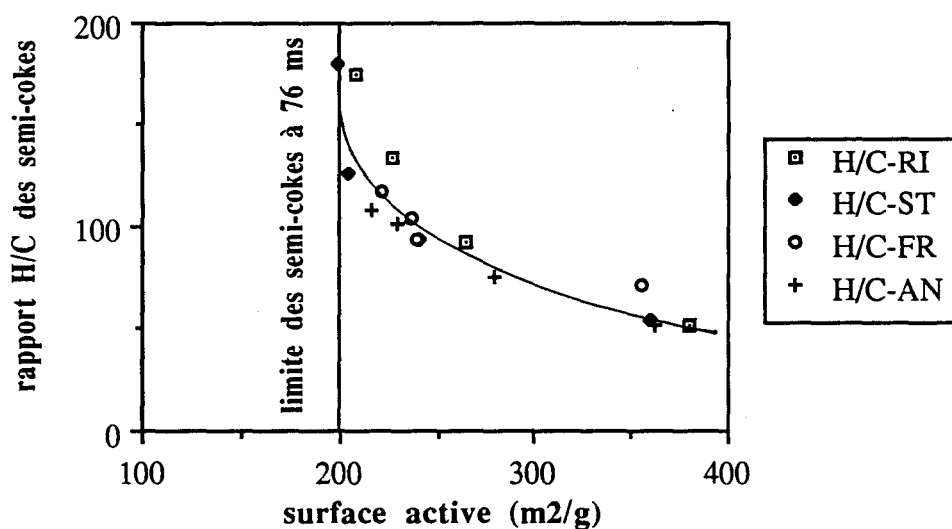


Figure 73 : corrélation entre la surface active et le rapport H/C des semi-cokes

La surface active est inversement proportionnelle au rapport H/C des semi-cokes. Cette constatation est conforme aux travaux de Furimski E. (1988). La courbe présente deux asymptotes :

- la première où le rapport H/C tend vers l'infini lorsque la surface active est d'environ 200 m²/g,
- la deuxième où la surface active tend vers l'infini lorsque le rapport H/C tend vers zéro.

Pour faire tendre le rapport H/C vers zéro, on peut émettre deux hypothèses :

1- la quantité d'hydrogène s'annule. C'est à dire que le semi-coke a une structure proche de celle du graphite,

2- la quantité de carbone devient très élevée.

La corrélation présentée sur la figure 74 lève l'ambiguïté sur la première hypothèse concernant la quantité d'hydrogène :

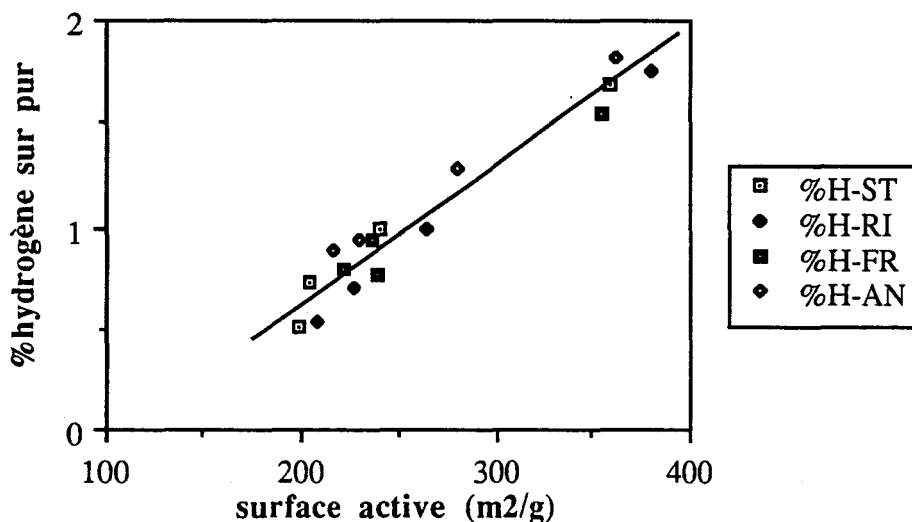


Figure 74 : corrélation entre la surface active et le taux d'hydrogène dans le semi-coke

La surface active est proportionnelle au taux d'hydrogène présent dans le semi-coke. Cela signifie que la première hypothèse est impossible, autrement dit que la surface active augmente avec le pourcentage d'hydrogène. Aussi, il nous reste plus que la deuxième hypothèse. Dans la figure 75, on remarque que la surface active diminue avec l'augmentation du taux de carbone :

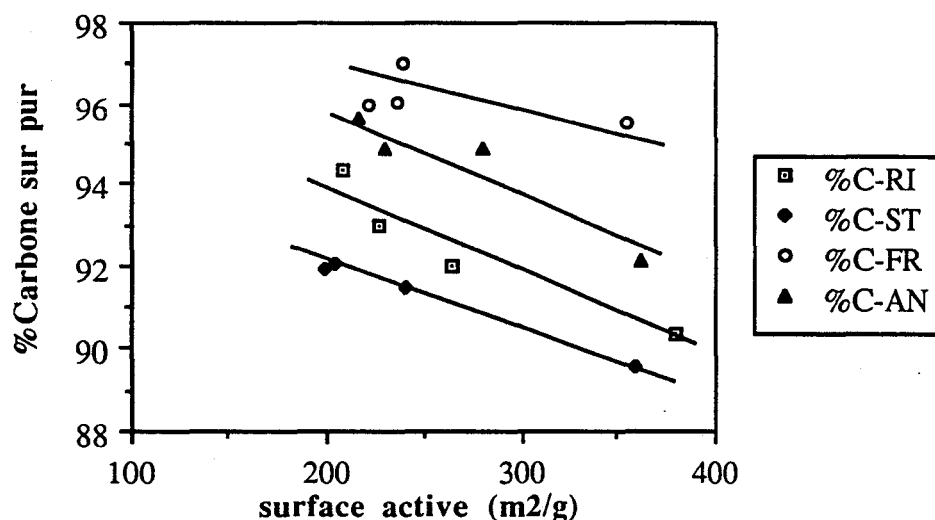


Figure 75 : corrélation entre la surface active et le taux de carbone du semi-coke

Cette corrélation peut paraître en contradiction avec la deuxième hypothèse qui postule que la surface active augmente avec la quantité de carbone, hypothèse qui paraît évidente puisque la surface active est proportionnelle au nombre de sites carbonés pouvant accueillir un

atome d'oxygène. En fait, ce n'est pas la concentration qu'il faut prendre en compte mais le type d'atome de carbone considéré.

Il faut considérer la dernière corrélation décrite, sur la figure 76, pour comprendre la baisse de la surface active avec la dévolatilisation. La surface active est corrélée avec le taux de matières volatiles du semi-coke conformément aux travaux de Furimski E. (1988) :

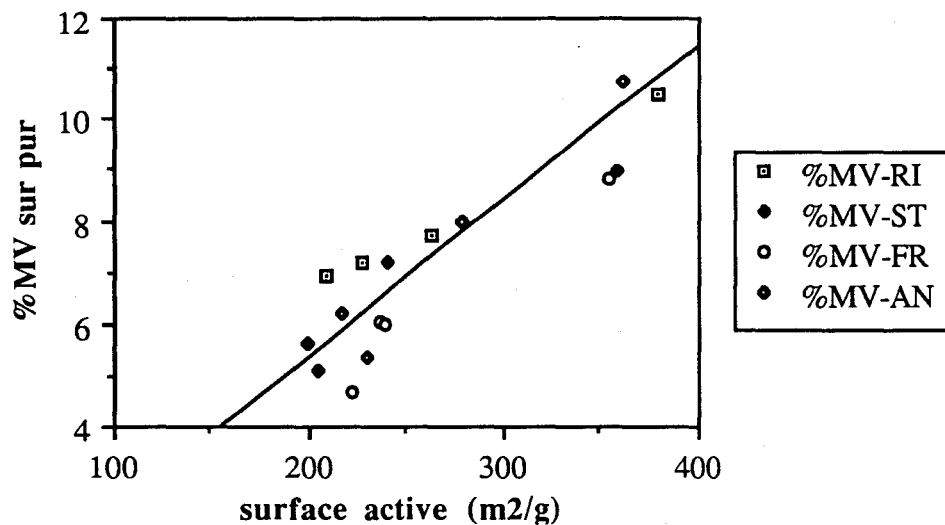


Figure 76 : corrélation entre la surface active et le taux de matières volatiles dans les semi-cokes

On peut maintenant conclure que la surface active chute avec l'avancement de la dévolatilisation du fait du départ de matières volatiles, matières volatiles qui possèdent des atomes de carbone participant à la surface active totale. En se référant à la figure 7 du paragraphe II.2.1, on voit que les volatils précoces sont, en partie, composés d'hydrocarbures légers de formule brute C_nH_m . Ces volatils sont formés à partir des groupes aliphatiques placés à la périphérie des lamelles (voir §I.3.2). Ces groupements aliphatiques possèdent des atomes de carbone qui sont les supports de la chimisorption de l'oxygène lors de l'établissement du complexe de surface. Aussi, lorsqu'il disparaissent, la surface active diminue et le taux d'hydrogène baisse conformément à la figure 74.

En fin de pyrolyse, il reste une surface active résiduelle. Elle est constituée des atomes de carbone présents dans l'édifice "graphitique" formé par les noyaux aromatiques. Cette surface active résiduelle des semi-cokes provenant des charbons bitumineux tend 200 m²/g (voir figure 73).

L'étude de la réactivité des semi-cokes à l'oxygène aura permis de mettre en évidence une cassure brutale dans l'évolution de la surface active vers 24 ms, événement qui marque sans doute l'achèvement quasi complet de la dévolatilisation.

De plus, la recherche des corrélations vis à vis des résultats de dévolatilisation nous donne l'occasion d'avancer deux résultats intéressants :

- la surface active des semi-cokes en fin de dévolatilisation est constante à une valeur d'environ 200 m²/g,

- une autre partie de la surface active totale des charbons a pour site les groupes chimiques se trouvant en périphérie des noyaux aromatiques et participant à la formation des matières volatiles.

VII.4 Interprétation des performances de combustion à l'échelle industrielle à partir des résultats de dévolatilisation

L'un des principaux critères de conduite d'une unité à charbon pulvérisé est sa souplesse de réglage qui, en fonction de la qualité du combustible, permet de :

- travailler à charge réduite,
- contrôler le déroulement de la combustion (forme de flamme, transferts thermiques),
- contrôler les émissions de polluants.

La souplesse de réglage dépend de la stabilité du front de flamme. Dans le cas du charbon pulvérisé, le front de flamme est en première approximation, la zone d'inflammation des matières volatiles. Aussi, plus la quantité de matières volatiles est importante, plus la stabilisation du front de flamme est facile à obtenir.

Lorsque la flamme est stable et la souplesse de réglage étendue, il est alors possible d'agir sur les réglages de la combustion en vue de contrôler les émissions de polluants, et en tout premier lieu les oxydes d'azote.

Nous traitons dans ce paragraphe de l'interprétation des réglages et des performances observées sur le Four d'Etudes des Flammes, à partir des caractéristiques des charbons mesurées sur le banc de dévolatilisation, en terme de :

- stabilité du front de flamme et souplesse de réglage des paramètres de combustion,
- prédiction des émissions de NO_x.

VII.4.1 Principales observations des essais des charbons menés sur le Four d'Etudes des Flammes

Les essais à échelle semi-industrielle rapportés dans le paragraphe III.2 font apparaître que :

- la stabilité du front de flamme augmente avec l'indice de matières volatiles, ce qui a pour effet d'augmenter la plage de réglage des paramètres de combustion,

- les réglages "acceptables" de chaque flamme en matière d'efficacité de combustion-émission réduite de NO_x, conduisent à des taux de combustion comparables malgré le caractère très discriminant du foyer refroidi,

- la réduction des émissions d'oxydes d'azote réalisée par une diminution de la stoechiométrie primaire, est plus facile à mettre en oeuvre avec des charbons à indice de

matières volatiles élevé. Elle s'accompagne, dans chaque cas, d'une augmentation des pertes par imbrûlés solides.

VII.4.2 Stabilité et souplesse de réglage de la flamme

Les analyses immédiate et élémentaire ne suffisent pas à prédire le comportement des charbons en flamme (i.e. souplesse de réglage des charbons de l'hémisphère sud, profil axial de températures des flammes).

On remarque dans le tableau 13 que la fraction dévolatilisée des charbons de Freyming, Ankerkolhen et Stewarton est sensiblement égale. Si on relie la stabilité du front de flamme au rendement de matières volatiles mesuré sur le banc de dévolatilisation, les essais sur le four font apparaître qu'avec ces charbons, la fraction dévolatilisée élevée a permis d'augmenter la souplesse de réglage de la combustion et d'obtenir les deux types de flammes souhaitées.

Dans le cas du Rietspruit, la difficulté à stabiliser la flamme peut s'expliquer par la faible quantité de matières volatiles mesurée sur le banc de dévolatilisation.

Charbon	%MV (% mop)	Fd (% mop)	Fd/%MV
Freyming	35	44 - 58	1,25 - 1,65
AnkerKolhen	33	43	1,30
Rietspruit	29	33,5	1,15
Stewarton	33	44	1,33

Tableau 13 : indice de matières volatiles CERCHAR et fraction dévolatilisée en flamme de gaz.

VII.4.3 Prédiction des émissions de NO_x

Il est maintenant bien établi que lorsque l'on brûle des combustibles fossiles contenant de l'azote, les oxydes d'azote sont produits principalement suivant deux voies différentes :

- l'oxydation de l'azote moléculaire de l'air (N₂) à température très élevée (environ 1500°C) qui conduit à la formation du "NO_x thermique",

- l'oxydation de l'azote qui chimiquement inclus dans le combustible (NX), se dégage pendant la combustion, et produit le "NO_x combustible".

Une troisième voie réactionnelle génère par destruction de la triple liaison de l'azote par des radicaux hydrocarbonés, le "NO_x-précoce", mais cette contribution aux émissions totales est négligeable.

La figure 77 résume schématiquement les mécanismes de formation des NO_x :

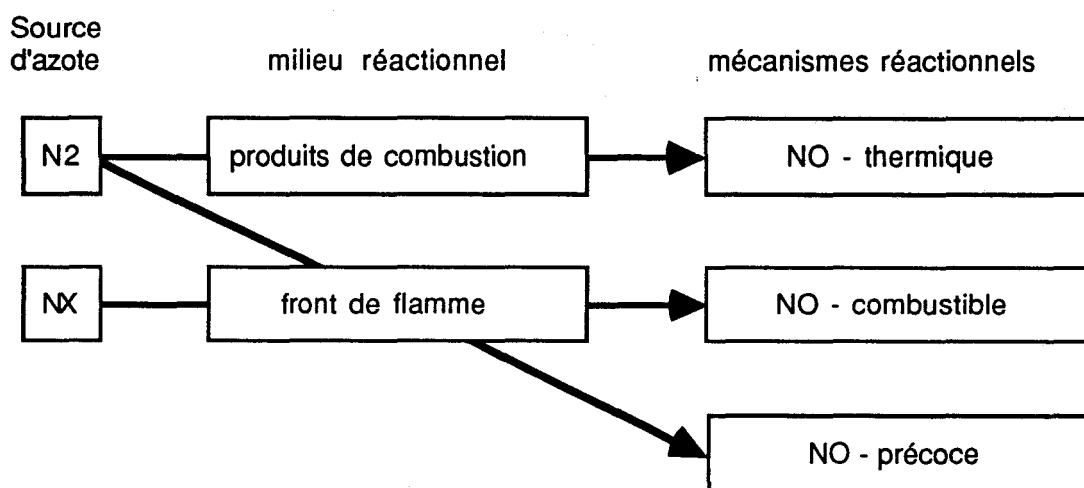


Figure 77 : Mécanismes de formation des NO_x (De Soete G.G., 1989b)

Dans le cas de la combustion du charbon pulvérisé, on estime que 20 à 25% des NO_x ont pour origine l'azote lié au semi-coke et que la conversion de l'azote contenu dans les matières volatiles peut atteindre 60%. Ces chiffres constituent la grande inconnue des systèmes de combustion. Aussi la mise en application de la réglementation limitant les émissions d'oxydes d'azote, conduit les industriels à intégrer ce paramètre dans le choix des combustibles. Aussi, de nombreux travaux sont entrepris pour prédire, à partir de modèles "fins" ou de corrélations, les émissions de NO_x .

A partir des résultats obtenus sur le banc de dévolatilisation, nous avons essayé de corréler les propriétés des charbons aux émissions de NO_x , mesurées sur le Four d'Etudes des Flammes (Gourichon L., 1992).

Wendt J.O.L. (1988) note que la fraction d'azote contenu dans le semi-coke et convertie en NO est indépendante de la flamme ou du type de brûleur. De Soete G.G. (1989a) a montré que dans le cas du semi-coke, il existe une proportionnalité entre la fraction d'azote constitutif converti en NO_x et la fraction de carbone oxydé. Aussi, on peut admettre que pour tous les charbons, le taux de conversion de l'azote du semi-coke en NO_x est constant et est de l'ordre de 25%, valeur souvent retenue.

Par principe, on utilise en combustion étagée l'espèce NO comme réactif pour en détruire ses propres précurseurs. Cette réaction concerne seulement les espèces gazeuses, aussi dans un brûleur à combustion étagée, la réduction des NO_x s'opérera sur cette fraction d'azote constitutif.

A partir de ces deux remarques, on a relié les émissions de NO_x mesurées sur le four aux caractéristiques du combustible mesurées sur le banc de dévolatilisation en considérant que :

- 25% de l'azote contenu dans le semi-coke est convertie en NO_x . On prend en compte le taux de combustion mesuré sur le Four pour estimer la fraction de carbone donc d'azote qui a réellement réagi soit :

$$\text{NO semi-coke} = 25. \left(\frac{\% \text{Nini}}{\text{Pfs}} \right) \cdot \text{Txcomb} \cdot (100 - \text{FNd}) \cdot 0,714$$

avec NO semi-coke : émissions de NO_x (mgNO₂/m³ à 6% O₂)
 %Nini : teneur en azote du combustible (% sec)
 Pfs : pouvoir fumigène sec (m³/kg)
 Txcomb : taux de conversion du carbone mesuré (%)
 FNd : fraction d'azote dévolatilisé
 0,714 : coefficient pour ramener à 6% d'oxygène

- dans le cas du Rietspruit, le mécanisme du NO thermique est négligeable (température de flamme < 1250°C, voir figure 12b).

En utilisant la fraction d'azote contenu dans les matières volatiles et mesurée au moyen du banc de dévolatilisation, on recherche la fonction de transfert du brûleur à combustion étagée en considérant que, dans le cas du Rietspruit, les émissions de NO_x sont essentiellement liées à l'azote du combustible. La fonction de transfert se réduit à une constante multiplicative C = 0,7, ce qui signifie que 70% de l'azote dévolatilisé est converti en NO soit :

$$\text{NO matières volatiles} = 70. \left(\frac{\% \text{Nini}}{\text{Pfs}} \right) \cdot \text{FNd} \cdot 0,714$$

où NO matières volatiles représentent les émissions de NO dues à la combustion des matières volatiles (mgNO₂/m³ à 6% O₂).

L'influence de la température du milieu réactionnel est prise en compte pour les trois autres charbons. La recherche de corrélation entre les caractéristiques du charbon mesurées à haute température et les émissions de NO_x d'origine thermique conduit à la relation suivante :

$$\text{NO thermique} = 0,714 \cdot (\text{Fd} - 30)^{1,9}$$

où NO thermique représentent les émissions de NO d'origine thermique (mgNO₂/m³ à 6% O₂) et Fd est la fraction dévolatilisée exprimée sur la matière organique pure.

La valeur de "30" constitue un indice de matières volatiles (mop) limite au dessous duquel les flammes sont instables et où le recours à des soutiens de combustion est nécessaire.

La corrélation établie par le CERCHAR permet de calculer les émissions de NO_x dans les conditions de combustion décrites dans le paragraphe III.2 :

$$\text{NO total} = \text{NO semi-coke} + \text{NO matières volatiles} + \text{NO thermique}$$

(exprimé en mg de NO₂/m³ à 6% O₂)

Sur la figure 78, on compare les émissions de NO_x calculées et mesurées. On remarque qu'il existe un accord satisfaisant entre les valeurs calculées et mesurées à l'exception du charbon de Freyming. Comme nous l'avons signalé précédemment, les phénomènes de condensation des produits liquides à la surface des grains peuvent occasionner des erreurs dans les bilans massiques comme cela a été le cas pour le Freyming.

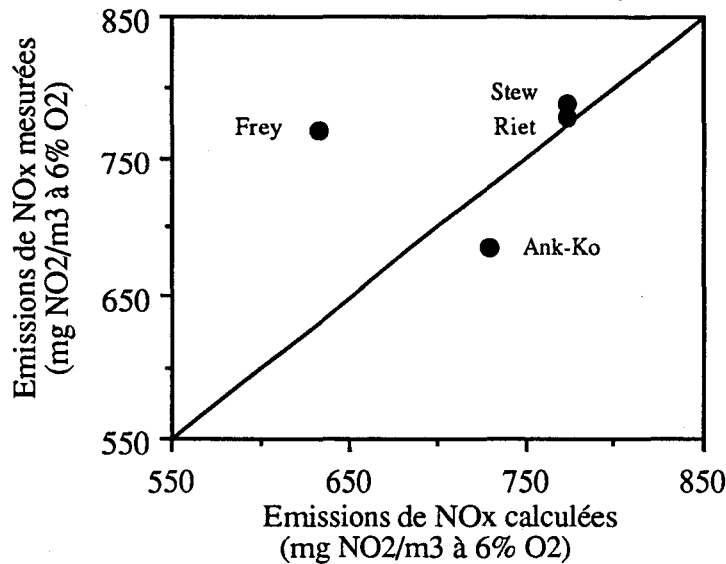


Figure 78 : comparaison des émissions de NOx mesurées et calculées

Sur la figure 79, on représente la contribution relative des mécanismes de formation du NO en fonction de la nature du combustible. On peut remarquer que les calculs prévoient une diminution de la contribution du mécanisme du NOchar avec l'augmentation de la fraction dévolatilisée. La contribution du mécanisme du NOmv varie dans une moindre mesure avec la nature du combustible.

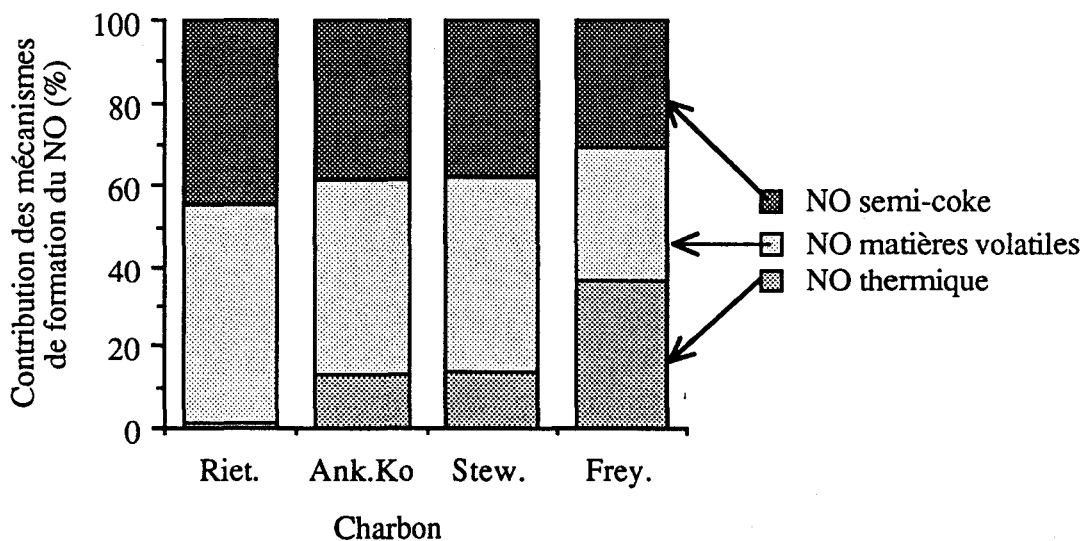


Figure 79 : contribution des différents mécanismes de formation du NO exprimée en %

En conclusion, on peut dire que les caractéristiques des charbons mesurées sur le banc de dévolatilisation sont un complément de données à la maîtrise et à la prédiction des performances observées sur le Four d'Etudes des Flammes. Ces premiers résultats devront être

confirmés pour d'autres charbons et d'autres types d'installation afin de mesurer la portée et, peut être, confirmer la nécessité d'un tel test.

VII.5 Conclusion

Nous avons choisi une série de quatre charbons bitumineux étudiés au CERCHAR dans un programme de caractérisation des charbons pulvérisés. Quatre charbons supplémentaires ont été testés afin d'élargir la gamme allant d'un charbon du Gard (à 16% de matières volatiles) au Gardanne (à 57% de matières volatiles).

L'étude de la dévolatilisation des huit charbons a donné les résultats suivants :

- sur les trois tranches granulométriques (40-63, 63-80 et 80-100 microns), nous n'avons pas mis en évidence d'influence de la taille des particules sur la dévolatilisation,

- dans des conditions de chauffe rapide (6.10^6 K/s), les charbons sont complètement dévolatilisés dans les 24 ms,

- les fractions de charbon dévolatilisé augmentent avec le %MV des charbons selon des faisceaux de courbes dont la position dépend de la température. Les fractions dévolatilisées de carbone et d'azote se stabilisent dès 14 ms, sont du même ordre de grandeur et fonction du rang du charbon. Pour les quatre charbons bitumineux, les fractions dévolatilisées d'hydrogène augmentent avec une vitesse inversement proportionnelle au rang du charbon mais se stabilisent toujours à 90% environ. Il nous semble qu'elles constituent un paramètre plus sensible pour décrire la dévolatilisation des charbons,

- l'évolution des rapports molaires des éléments C, H et N, pris deux à deux, indique que les bitumineux et subbitumineux forment beaucoup de goudrons alors que les charbons peu bitumineux (comme le Rietspruit et le Gard) dévolatilisent des gaz légers (plus hydrogénés) avec la formation de peu de goudrons,

- le rapport C/N du charbon reste globalement constant dans les volatils et le semi-coke, ceci étant dû au départ des goudrons qui ont une structure proche de celle du charbon avec une importante masse molaire. La même réflexion est valable pour le %N constitutif.

L'étude de la texture met en évidence que :

- le charbon de Freyming (HVB) a une surface bien supérieure au Rietspruit (MVB),

- lors de sa dévolatilisation, le Rietspruit présente une surface qui augmente continuellement avec le temps, alors que le Freyming a une surface passant par un maximum à 24 ms,

- dans le cas du Freyming, ces résultats corroborent ceux de sa dévolatilisation qui produit beaucoup de goudrons en s'achevant vers 24 ms, la redéposition des goudrons et des suies faisant chuter la surface spécifique au-delà de 24 ms,

- dans le cas du Rietspruit, la dévolatilisation, qui produit plus d'hydrocarbures légers, continue au-delà de 24 ms si l'on se réfère à la fraction d'hydrogène dévolatilisée. Ceci explique que la surface continue d'augmenter au delà de 24 ms,

- la surface B.E.T. est moins sensible que les surfaces microporeuses pour décrire la dévolatilisation.

La surface active chute avec la dévolatilisation des charbons :

- le départ des volatils (composés de matériaux carbonés) supprime des sites carbonés actifs à la chimisorption de l'oxygène et entraîne une chute de la surface active du charbon,

- tous les semi-cokes à 76 ms (où la dévolatilisation est achevée) ont une surface active de 200 m²/g environ, cette surface ayant ses sites carbonés placés dans l'édifice pré-graphitique formé par les noyaux aromatiques,

- les courbes d'évolution des surfaces actives au cours du temps mettent en évidence une stabilisation des surfaces à 24 ms. Ceci indique que la dévolatilisation s'achève vers 24 ms,

Nos résultats du test de dévolatilisation permettent d'expliquer le comportement des charbons pulvérisés à l'échelle industrielle :

- la souplesse de réglage des paramètres de combustion, fonction de la stabilité du front de flamme, dépend de la fraction dévolatilisée du charbon pulvérisé que l'on mesure sur le test,

- la tentative de prédictions des émissions de NO_x, à partir des fractions dévolatilisées de charbon et d'azote, donnent des résultats encourageants.

chapitre VIII

MODELISATION

CHAPITRE VIII ETUDE THEORIQUE DE LA DEVOLATILISATION

En se basant sur les résultats des travaux expérimentaux, de nombreux chercheurs ont tenté de simuler la formation des produits de pyrolyse. La modélisation de la cinétique de dévolatilisation permet de déterminer l'énergie d'activation et la constante préexponentielle de la constante de vitesse globale de dévolatilisation..

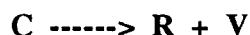
Afin de décrire le plus fidèlement possible la formation des produits de la dévolatilisation, il faudrait faire appel à des modèles multiréactionnels qui peuvent prendre en compte la formation de chaque produit de pyrolyse pris individuellement. A l'heure actuelle, on est loin d'une description aussi fidèle. Les modèles existants décrivent la pyrolyse de manière formelle. En effet, malgré qu'ils mettent en jeu des réactions parallèles, compétitives et (ou) consécutives, ces réactions ne sont pas spécifiques à la formation d'espèces individuelles.

Nous présentons ci-après une revue des principaux modèles existants.

VIII.1 Principaux modèles de dévolatilisation

VIII.1.1 Modèle à une réaction globale d'ordre n

La dévolatilisation est décrite de manière formelle par une cinétique simple. Le charbon (C) se transforme en coke (R) et en volatils (V) selon le schéma suivant :



La vitesse réactionnelle, d'ordre n en volatils "libérables" s'écrit :

$$\frac{dV}{dt} = k.(V_0 - V)^n$$

avec V : le volume des volatils libérés pendant la dévolatilisation,
 V₀ : le maximum de ce volume à un temps infini de pyrolyse (noté encore V_{inf}),
 k : la constante de vitesse,
 t : le temps de réaction.

La constante de vitesse dépend de la température selon la loi d'Arrhénius :

$$k = k_0 \cdot \exp \left(- \frac{E}{R \cdot T} \right)$$

avec k₀ : la constante préexponentielle,
 E : l'énergie d'activation ,
 T : la température à laquelle s'effectue la réaction.

Ce modèle ne peut rendre compte :

- de la composition des produits de pyrolyse,
- de l'influence du rang du charbon sur cette composition,
- de la variation de la composition dans les régimes non-isothermes.

Badzioch S. (1970) a utilisé ce type de modèle avec un facteur préexponentiel k_0 de $1,34.10^5 \text{ s}^{-1}$ et une valeur de l'énergie d'activation de 74 kJ/mole. La corrélation de Badzioch pour le calcul de V_{inf} est :

$$V_{inf} = 1,21. \% MV \text{ du charbon}$$

Remarque : le domaine de température expérimentale se situe entre 400 et 1000°C.

Fu W. (1989) propose un modèle général à une réaction. L'originalité est que le facteur préexponentiel k_0 et l'énergie d'activation E sont indépendants du type de charbon, mais dépendent uniquement de la température finale des particules T_{inf} . Une relation entre E/k_0 et la température finale T_{inf} a été obtenue et semble universelle pour tous les types de charbons. Voici, sur la figure 80a, l'évolution de E et K_0 avec la température finale :

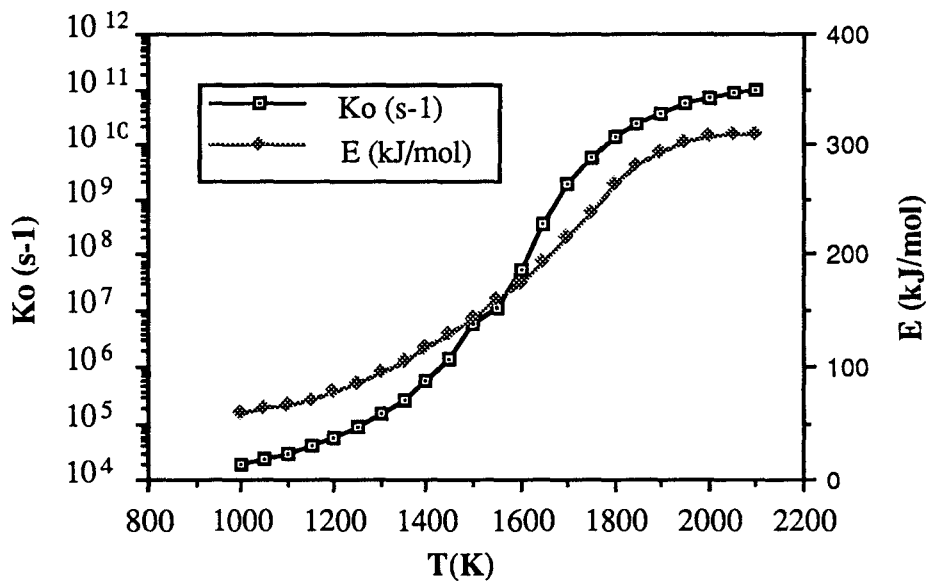


Figure 80a : corrélation entre la constante préexponentielle K_0 et l'énergie d'activation E selon Fu W. (1989)

Le taux de dévolatilisation est déterminé en fonction des conditions expérimentales de pyrolyse notamment la température finale des particules. Fu W. propose la formule suivante donnant le taux de matières volatiles final en fonction de l'indice de matières volatiles A.S.T.M. et de la température finale T_{inf} (Fu, 1990 : communication personnelle) :

$$V_{inf} - V_{astm} = 1,2. (V_{astm})^{0,8} \cdot \exp \left(- \frac{2.10^6}{R. (T_{inf} - T_0)^2} \right)$$

avec T_0 : température du charbon à l'injection dans le milieu réactionnel.

Dans notre cas, pour une température maximale de 1100°C, la corrélation de F_u est représentée sur la figure 80b où l'on exprime la fraction dévolatilisée de charbon calculée selon la formule précédente en fonction du rendement de dévolatilisation mesuré sur le banc d'essai.

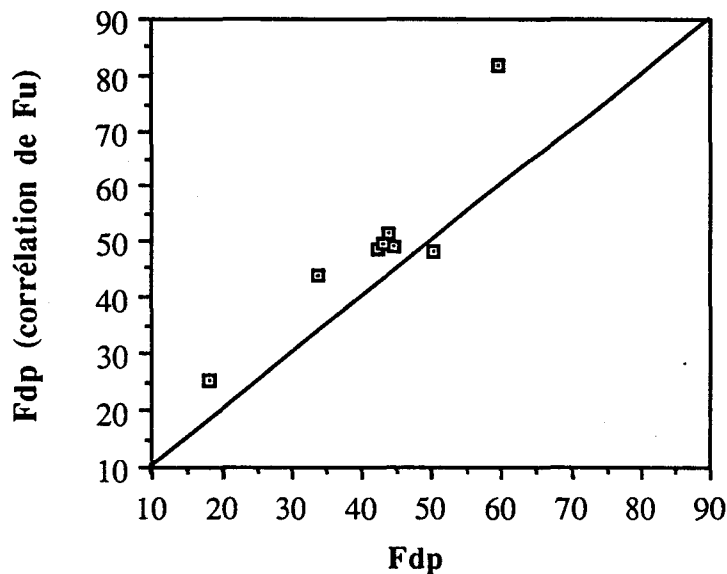


Figure 80b : fraction dévolatilisée de F_u selon le rendement de dévolatilisation observé sur le banc d'essai.

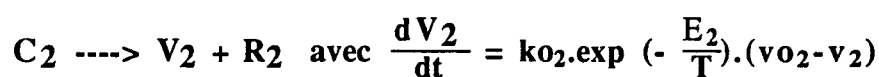
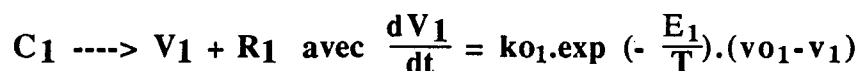
Notons que les fractions, calculées par la corrélation de F_u , sont légèrement supérieures à celles mesurées expérimentalement sur le banc d'essai. Globalement, la corrélation reste valable.

VIII.1.2 Modèle à réactions globales multiples

Des modèles à plusieurs réactions (parallèles, compétitives et (ou) consécutives) irréversibles et d'ordre un ont été proposés pour rendre compte au moins de manière formelle de la dépendance de la composition des produits de pyrolyse par rapport au régime non-isotherme, à la vitesse de chauffe et à la nature du charbon.

a-Réactions parallèles non compétitives

Il s'agit de modèles à deux réactions parallèles non compétitives d'ordre un. Les groupes réactifs dans la molécule de charbon sont considérés différents pour chacune des réactions (Nsakala, 1977).



D'autres auteurs comme Anthony D.B. (1974) considèrent un nombre théoriquement infini de réactions parallèles, différentes par leur température d'activation mais toujours non spécifiées quant à la nature précise des produits formés.



La vitesse de formation d'une espèce i est :

$$\frac{dV_i}{dt} = k_i \cdot (V_{0,i} - V_i)$$

Les énergies d'activation sont distribuées selon une loi de distribution continue $f(E)$, gaussienne centrée sur une valeur moyenne E_0 .

La loi de répartition est tronquée à plus ou moins deux écart-types ($\sigma = \sigma$) afin d'éliminer les énergies d'activation trop faibles ou trop fortes. Cette tronquature conserve 95,5% de la distribution initiale. Voici la loi de distribution des énergies d'activation :

$$f(E) = \frac{1}{(\sigma \cdot \sqrt{2\pi})} \cdot \exp\left(-\frac{(E-E_0)^2}{2\sigma^2}\right)$$

La vitesse globale de pyrolyse est
$$\frac{dV}{dt} = \int_{E_0 - 2 \cdot \sigma}^{E_0 + 2 \cdot \sigma} \frac{dV_i}{dt} \cdot f(E) \cdot dE$$

La forme intégrée de cette équation donne le volume des volatils V libéré au temps t :

$$\frac{V_0 - V}{V_0} = \int_{E_0 - 2 \cdot \sigma}^{E_0 + 2 \cdot \sigma} \exp\left(-\int_0^t k \cdot dt\right) \cdot f(E) \cdot dE$$

Les constantes obtenues par Anthony D.B. (1974) sont :

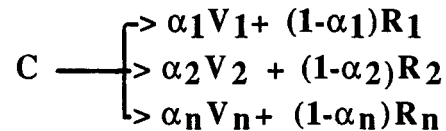
$$\begin{aligned} k_0 &= 1,67 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1} \\ E_0 &= 229 \text{ kJ/mol} \\ \sigma &= 72 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

D'autres comme Hanbaba P. (1967) ont envisagé ce modèle en y ajoutant une distribution gaussienne analogue de la constante préexponentielle k_0 pour décrire l'influence de l'environnement atomique des groupes fonctionnels (dans le charbon) lors de leur pyrolyse. La vitesse s'exprime comme suit :

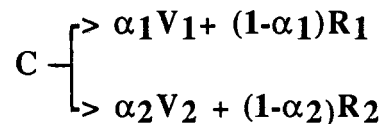
$$\frac{dV}{dt} = \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{dV_i}{dt} \cdot f(E) \cdot dE \cdot f(k_0) \cdot dk_0$$

b-Réactions parallèles compétitives

Dans ce type de modèle, les groupes fonctionnels, d'où sont formés des espèces volatiles différentes (V_1, V_2, \dots, V_n), ne sont pas différenciés :



Le modèle à deux réactions parallèles a été utilisé afin de séparer les matières volatiles s'échappant à basse température des espèces n'apparaissant qu'au-dessus de 1000°C. Ubhayakar S.K. (1976) et Kobayashi H. (1976) ont utilisé un modèle à deux réactions compétitives d'ordre un par rapport au charbon (de masse m) :



La vitesse s'exprime :

$$\frac{dV}{dt} = \frac{dV_1}{dt} + \frac{dV_2}{dt} = \left(\alpha_1 \cdot k_{o1} \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{T}\right) + \alpha_2 \cdot k_{o2} \cdot \exp\left(-\frac{E_2}{T}\right) \right) \cdot m$$

Pour Ubhayakar S.K. (1976) dans le cas d'un charbon bitumineux

$$\begin{array}{ll} k_{o1} = 1,34 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1} & k_{o2} = 1,46 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1} \\ E_1 = 74 \text{ kJ/mol} & E_2 = 251 \text{ kJ/mol} \\ V_{inf1} = \%MV, \alpha_1 = 1 & V_{inf2} = \%MV, \alpha_2 = 1 \end{array}$$

Pour Kobayashi H. (1976) dans le cas d'un charbon bitumineux et d'une lignite

$$\begin{array}{ll} k_{o1} = 2 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1} & k_{o2} = 1,3 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} \\ E_1 = 104,7 \text{ kJ/mol} & E_2 = 167,5 \text{ kJ/mol} \\ V_{inf1} = 0,3 \%MV, \alpha_1 = 0,3 & V_{inf2} = \%MV, \alpha_2 = 1 \end{array}$$

c-Réactions parallèles compétitives et réactions consécutives

Plusieurs auteurs ont compliqué les mécanismes en y ajoutant des voies réactionnelles simultanées compétitives ainsi que des réactions consécutives avec la prise en compte de résidus intermédiaires (semi-cokes). Dans ce cas, Suuberg E.M. (1978) a modélisé avec succès la

cinétique de décomposition d'une lignite. Il a suivi l'évolution des gaz (CO, CO₂ et H₂O), des hydrocarbures légers (CH₄, C₂H₆, C₂H₄) et des goudrons en utilisant un nombre réduit de réactions pour représenter la vitesse d'évolution d'espèces chimiques particulières bien spécifiées.

VIII.1.3 Modèles cinétiques complexes

De nombreux auteurs ont tenté de prendre en compte la complexité de la structure chimique du charbon ou le couplage des cinétiques de réaction et du transport des matières volatiles dans le grain de charbon.

Par exemple, Niksa (1987 et 1988), définissant le charbon à partir de trois entités chimiques (les groupes aromatiques, les ponts, et les groupes fonctionnels périphériques) représente la dévolatilisation par les réactions de cassure des ponts, d'élimination des groupes fonctionnels et de formation des goudrons. Similairement, Solomon (1982 et 1978) a divisé le charbon en plusieurs classes d'espèces chimiques qui peuvent donner des goudrons ou des gaz.

En assimilant le grain de charbon à une particule qui s'évapore, Unger P.E.(1981) a modélisé la dévolatilisation de charbons bitumineux. En effet, ces charbons (tel que le charbon français de Freyming) passent par une phase plastique pendant leur dévolatilisation à haute température, aussi les limitations par le transfert de masse peuvent devenir prépondérantes. Phuoc T.X. (1988) va plus loin en proposant un modèle séquentiel pour décrire la dévolatilisation du charbon en considérant les transferts de chaleur, les cinétiques chimiques et le transport des matières volatiles dont les importances relatives varient au cours de la dévolatilisation.

VIII.2 Modélisation

VIII.2.1 L'histoire thermique des particules

Lors de la dévolatilisation des charbons sur le banc d'essai, le profil de température a été systématiquement établi par mesure pyrométrique de la température de surface des grains. Quel que soit le charbon, tous les profils sont identiques. On peut considérer le grain de charbon isotherme pour des tailles de particules inférieures à 100 microns (Corbel S., 1990). En travaillant avec des tranches granulométriques inférieures à 80 microns, on considère que les particules ont une température homogène, et nous utilisons le profil de température de surface pour reproduire l'histoire thermique lors de la simulation de la cinétique de dévolatilisation.

Le lissage du profil de température des particules en fonction du temps nous donne deux équations polynomiales (r étant le coefficient de corrélation). L'équation de chauffe de 0 à 9 ms (pic de température) est :

$$T_p = \frac{1133.t}{(0,198 + t)} \quad \text{avec } r = 0,998$$

L'équation de la chute de température de 9 à 50 ms s'exprime :

$$T_p = 1228,9 - 13,638.t + 0,21263.t^2 - 1,2126.10^{-3}.t^3 \text{ avec } r = 0,999$$

avec T_p : température des particules en °C
 t : temps en ms

La tangente à l'origine indique une vitesse de chauffe initiale de $5,7.10^6$ °C/s. Cette vitesse de chauffe extrêmement élevée (confortée par la modélisation des transferts thermiques § V.4.2) est due au contact instantané des grains de charbon avec les gaz brûlés de la flamme de propane. Doolan K.R. (1982) précise qu'une telle vitesse de chauffe (de l'ordre de 10^7 K/s) autorise le découplage de la cinétique de dévolatilisation et des effets de la vitesse de chauffe.

Pourtant, nous utiliserons l'équation de chauffe des particules ainsi que le deuxième polynôme qui prend en compte le refroidissement après 9 ms.

VIII.2.2 Calcul du rendement en matières volatiles

La fraction du rendement final en matières volatiles a été calculée suivant les modèles de

- Badzioch
- Anthony
- Fu
- Kobayashi
- Ubhayakar

et en prenant les constantes préexponentielles ainsi que les énergies d'activation qu'ils ont proposées.

Le caractère non-isotherme de la pyrolyse est pris en compte en intégrant les profils de température lors de l'échauffement et du refroidissement.

a-Calcul selon les modèles de Badzioch, de Fu, de Kobayashi et d'Ubhayakar

- sur des pas de temps dt très petits (0,001 ms), on considère que la température de la particule T_p est constante (la variation de température pendant cet intervalle de temps n'excédant pas 10 °C),

- pour calculer la constante de vitesse à la température de la particule à cet instant par la relation d'Arrhénius, on prend les constantes préexponentielles et les énergies d'activation données par les auteurs,

- pendant ce temps de 0,001 ms, on calcule le volume de volatils produit selon l'expression de la vitesse réactionnelle considérée,

- pour décrire la perte de masse au cours du temps, on cumule les volumes libérés pendant tous les pas de temps.

Dans le cas du modèle de Fu, nous utiliserons la corrélation présentée figure 80a pour déterminer, pendant chaque intervalle de temps dt à la température T_p , les constantes de vitesses correspondantes.

L'organigramme simplifié du programme établi pour le calcul des fractions dévolatilisées est représenté sur la figure 81.

i : indice pour désigner les modèles de dévolatilisation étant ceux de Kobayashi, de Fu, d'Ubhayakar ou de Badzioch.

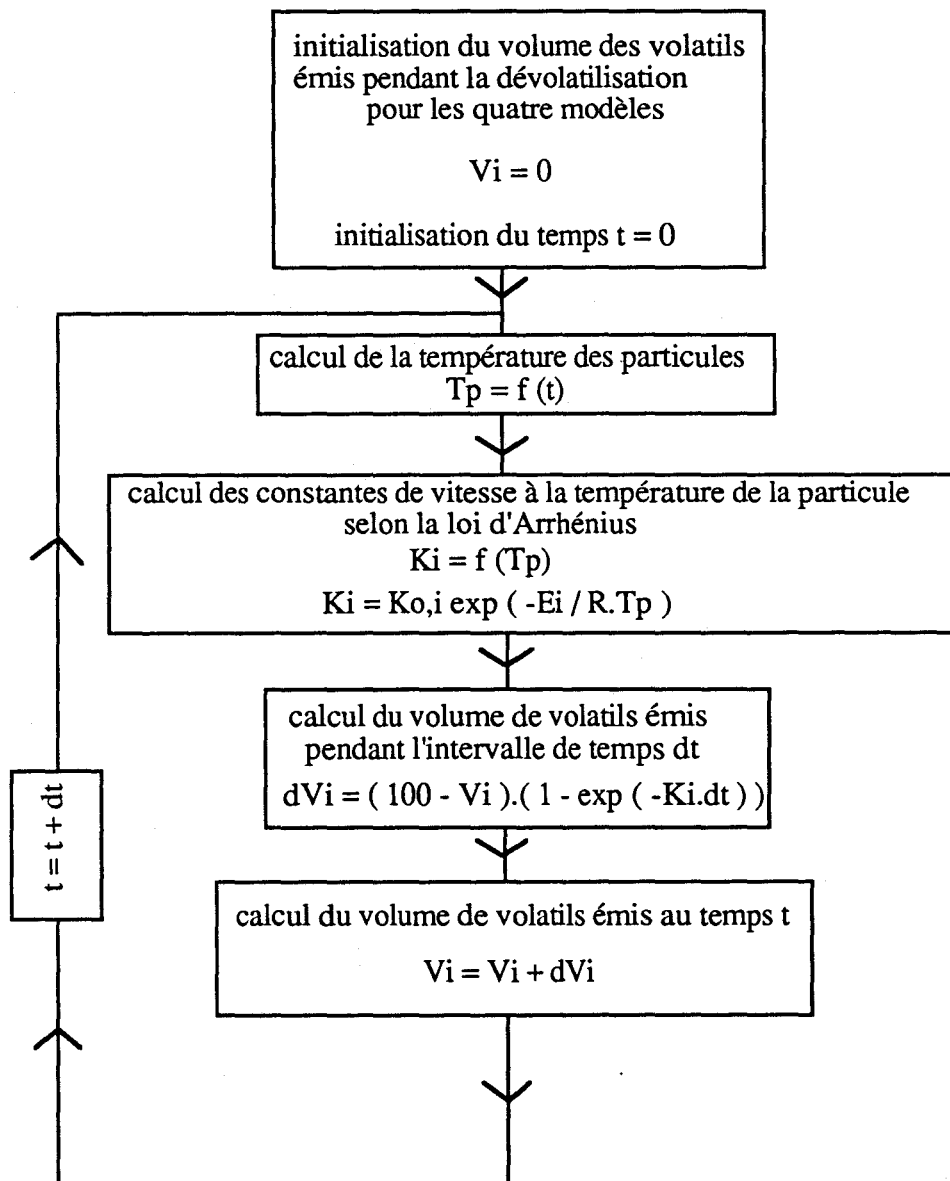


Figure 81 : organigramme pour le calcul des fractions dévolatilisées selon les modèles de Badzioch, de Fu, d'Ubhayakar et de Kobayashi.

b-Calcul selon le modèle d'Anthony

Dans le cas du modèle d'Anthony, le volume de volatils libéré au temps t s'exprime par :

$$V/V_0 = 1 - \frac{1}{(\sigma \cdot \sqrt{2\pi})} \int_{E_0 - 2 \cdot \sigma}^{E_0 + 2 \cdot \sigma} \exp \left(- \int_0^t k \cdot dt - \frac{(E - E_0)^2}{2\sigma^2} \right) \cdot dE$$

Il faut intégrer à la fois sur le temps mais aussi sur les énergies d'activation. Pour ce faire, on choisit d'utiliser la méthode d'intégration numérique de Simpson.

On prendra des intervalles de temps dt suffisamment petits pendant lesquels la température varie très peu (10 °C au maximum).

Voici, sur la figure 82, l'organigramme du programme utilisé dans le cas du modèle d'Anthony pour la détermination des pourcentages dévolatilisés (les programmes informatiques utilisés dans le traitement numérique de ces modélisations de la cinétique de dévolatilisation sont présentés en annexe IV).

c-Résultats de la simulation selon les cinq modèles (figure 83)

Voici les résultats des cinq cinétiques précédemment citées. Le pourcentage de la fraction dévolatilisée finale est exprimé %FDF.

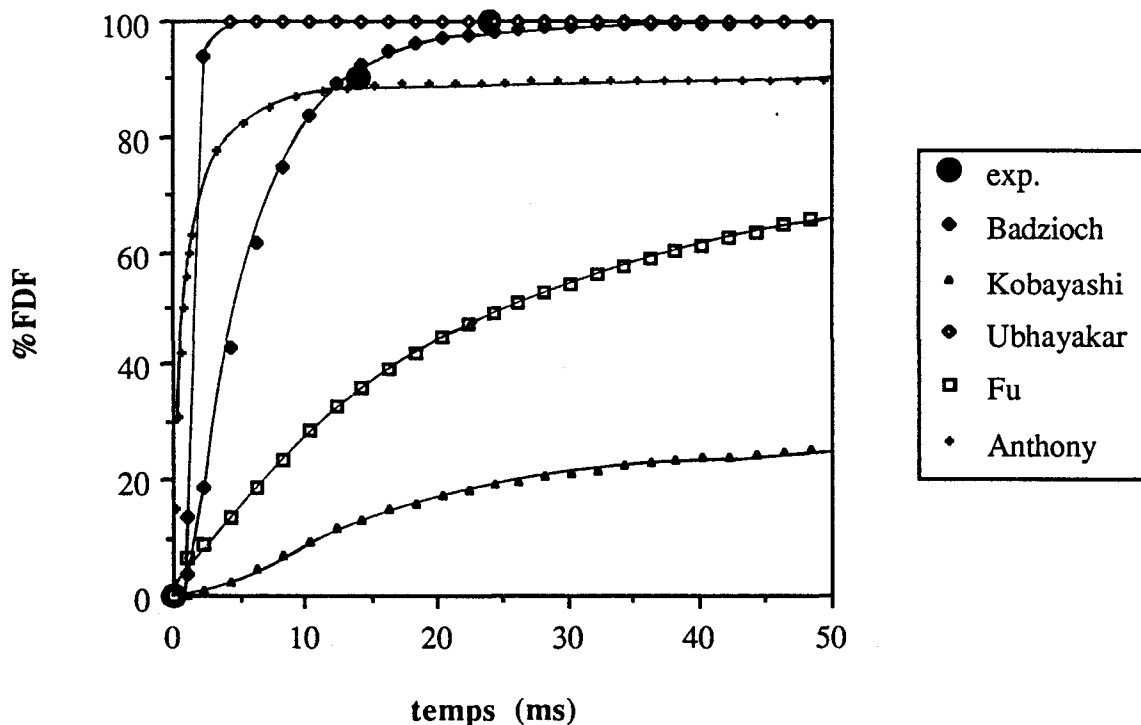


Figure 83 : résultats des cinq modèles de cinétique de dévolatilisation.

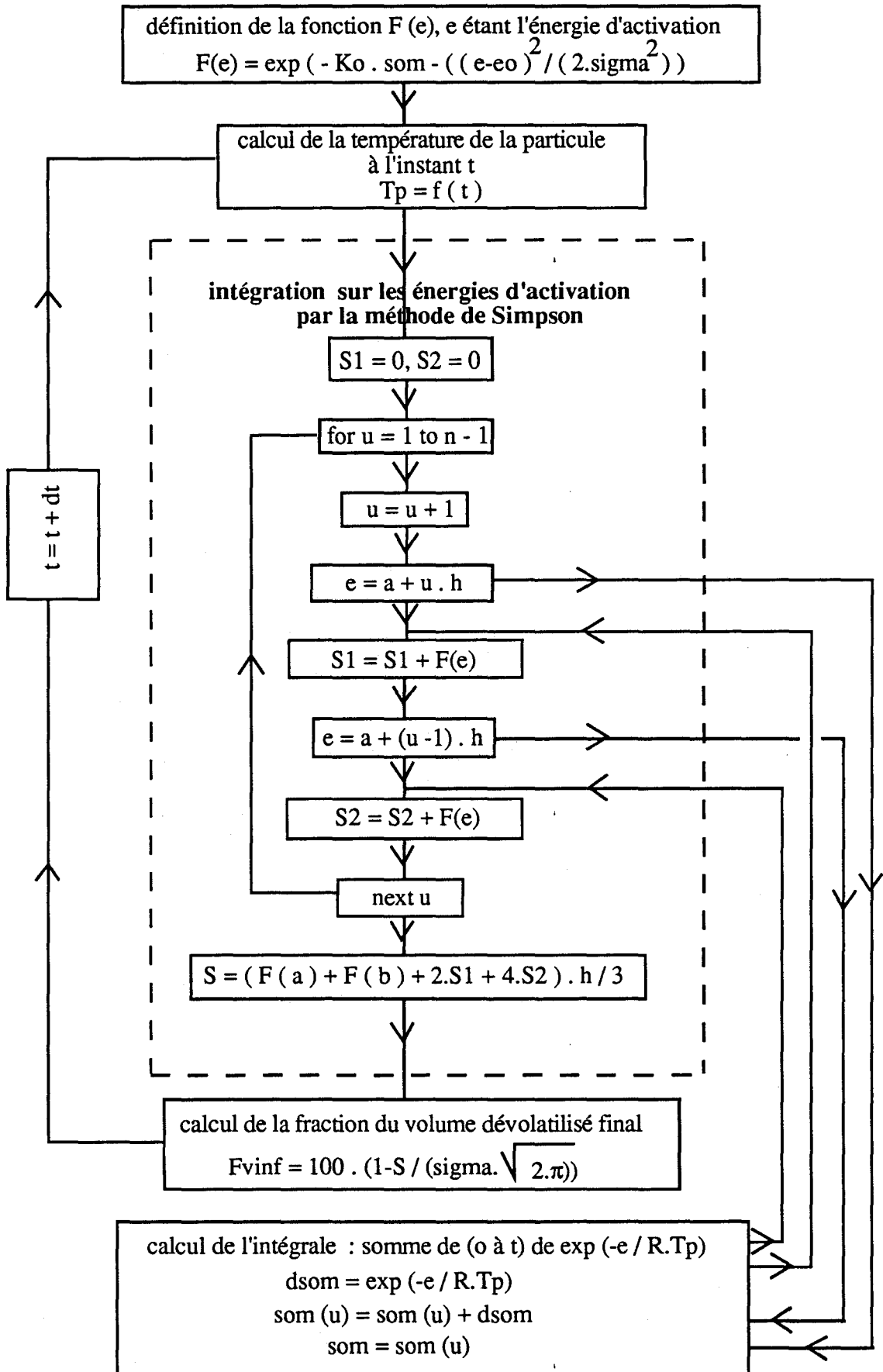


Figure 82 : organigramme du programme selon le modèle d'Anthony pour la détermination des rendements de dévolatilisation.

C'est le modèle de Badzioch qui décrit le mieux la cinétique de dévolatilisation observée sur notre banc d'essai. Sur les figures 49 à 52, qui décrivent la dévolatilisation des charbons bitumineux, l'indice de matières volatiles a perdu 90% de sa valeur initiale à 14 ms et se stabilise à sa valeur résiduelle finale dès 24 ms. Ceci signifie que le pourcentage de la fraction dévolatilisée finale de charbon est de 90% à 14 ms et de 100% à 24 ms. On retrouve ces valeurs par la simulation selon le modèle de Badzioch. De plus, il est intéressant de noter que la corrélation de Badzioch ($Q = 1,21$ avec Q étant le rapport de la fraction dévolatilisée finale sur l'indice de matières volatiles du charbon) correspond globalement à nos résultats expérimentaux ($1,15 < Q < 1,35$).

Malgré que la corrélation de F_u est proche de nos résultats expérimentaux, la cinétique de F_u est trop lente. D'ailleurs, la fraction dévolatilisée n'atteint pas son palier final dans les 50 ms.

Le modèle de Kobayashi a la particularité de déplacer la température de dévolatilisation vers des valeurs élevées (Gadiou R., 1990). Aussi, avec un pic de température à 1100°C, on tend vers 30% de charbon dévolatilisé à 50 ms.

Le modèle d'Ubhayakar est trop rapide car il donne un pourcentage dévolatilisé de 100% dès les 5 premières millisecondes. En effet, il privilégie les réactions à basses températures avec un coefficient $\alpha_1=1$ et une énergie d'activation $E=74$ kJ/mol.

Le modèle d'Anthony donne une dévolatilisation rapide des particules de charbon mais présente un palier final de perte de poids à 90%.

d-Etude de la sensibilité du modèle d'Anthony

Nous allons étudier la sensibilité de ce modèle en faisant varier un de ses paramètres à la fois. L'influence des trois paramètres E_0 , K_0 et σ est similaire (figures 84, 85 et 86) :

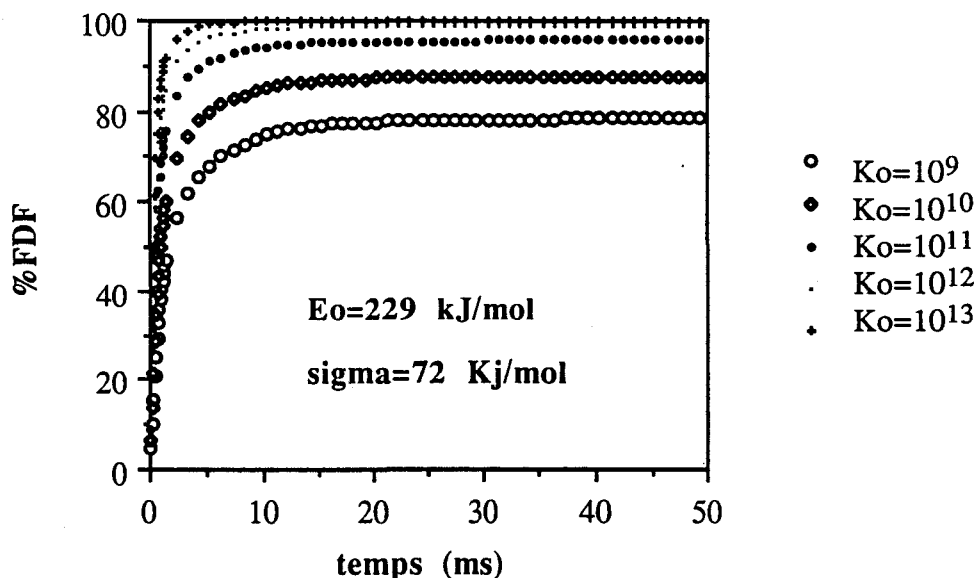


Figure 84 : influence du facteur préexponentiel K_0 (en ms^{-1}) sur la cinétique dans le modèle d'Anthony

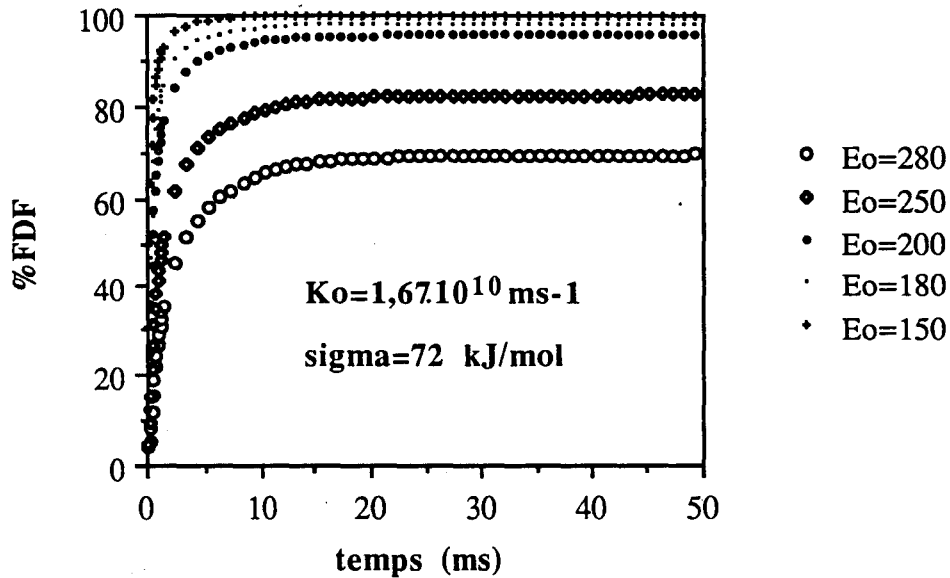


Figure 85 : influence de l'énergie d'activation E_o (en kJ/mol) sur la cinétique dans le modèle d'Anthony

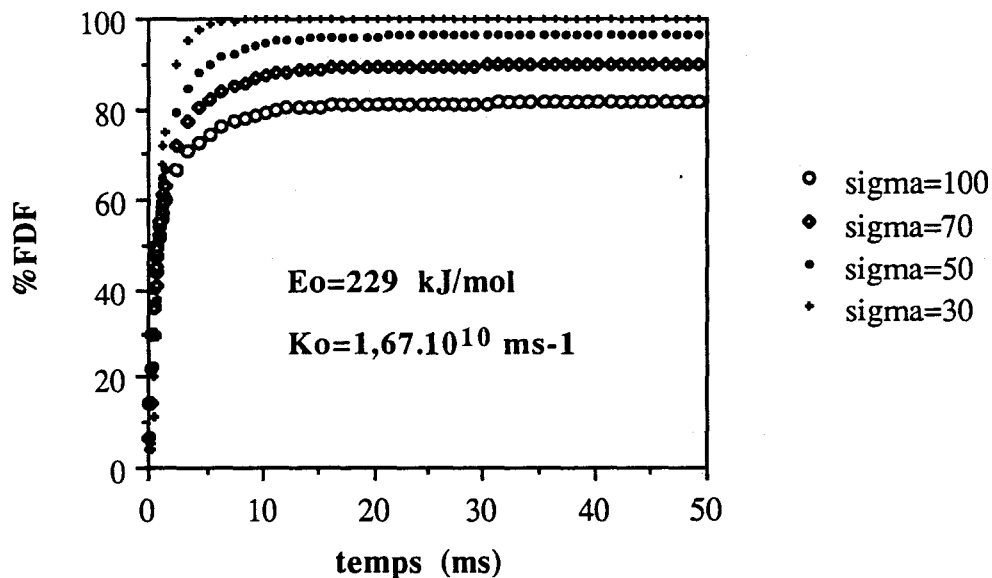


Figure 86 : influence de l'écart-type σ (en kJ/mol) sur la cinétique dans le modèle d'Anthony

Une baisse de la constante de vitesse va dans le sens d'une diminution de la vitesse de réaction mais surtout avec une baisse du palier final de dévolatilisation. Le phénomène inverse est obtenu si l'on joue sur l'énergie d'activation. L'écart-type a un rôle similaire à l'énergie d'activation, en ce sens que son augmentation permet d'activer des réactions nécessitant moins d'énergie, réactions "accessibles" à plus basse température.

Etant donné que le banc d'essai procure des vitesses de chauffe très élevées, nous choisissons de prendre un écart-type petit (10 kJ/mol) pour éviter d'activer les réactions à basse température dès les premiers instants. Sur la figure 87, nous présentons le résultat de la simulation la plus proche de nos résultats expérimentaux (environ 90% de fraction dévolatilisée finale à 14 ms et 100% à 24 ms) :

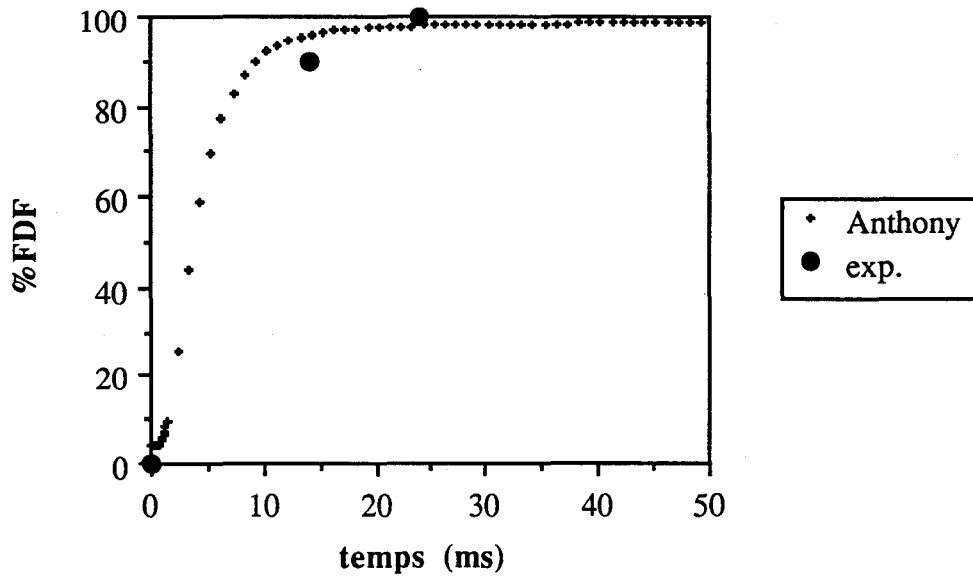


Figure 87 : courbe de dévolatilisation selon le modèle d'Anthony.

Pour obtenir un tel résultat, on peut utiliser une série de couples de valeurs pour l'énergie d'activation et le facteur préexponentiel. Une relation existe entre E_o et K_o , elle est illustrée sur la figure 88 :

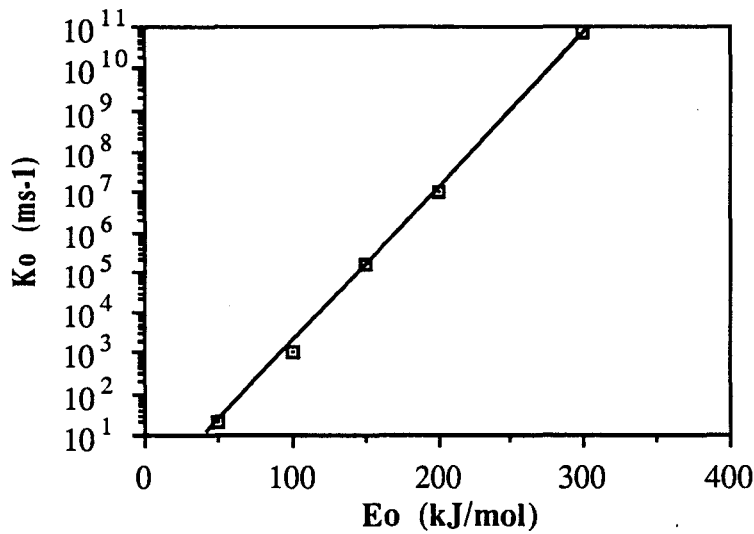


Figure 88 : corrélation entre E_o et K_o

Pour une même histoire thermique, on peut trouver une infinité de couples (E_o , K_o) qui donnent la même constante de vitesse globale et donc la même cinétique de dévolatilisation.

La droite de corrélation a pour équation :

$$\ln K_o = -1,5973 + 8,86 \cdot 10^{-2} \cdot E_o$$

Cette équation vérifie la loi d'Arrhénius selon laquelle $\text{Ln } K_o = \text{Ln } K + \frac{E_o}{RT}$ avec une température de 1358 K et une constante de vitesse de $0,2 \text{ ms}^{-1}$. Notons que l'on retrouve bien la valeur du pic de température (environ 1100°C) observée sur le banc d'essai alors que nous avons entré le profil complet de température dans le programme de calcul. Il est intéressant de remarquer que seul le pic de température est représentatif pour la cinétique de dévolatilisation.

e-Utilisation des fractions dévolatilisées d'hydrogène pour ajuster la cinétique de dévolatilisation selon le modèle de Badzioch

La fraction d'hydrogène dévolatilisé nous semble être un paramètre très sensible de la dévolatilisation d'un charbon (voir § 1.3.2). Aussi, nous avons appliqué la cinétique de Badzioch (qui a donné les meilleurs résultats) afin de retrouver les fractions d'hydrogène dévolatilisé expérimentales dans le cas des quatre charbons bitumineux testés.

Pour ce faire, on a fixé la constante préexponentielle de Badzioch à 134 ms^{-1} car, pour une seule température, il faut choisir un couple (E, K_o). Nous avons joué sur l'énergie d'activation pour ajuster la cinétique aux résultats expérimentaux. Les courbes sont représentées sur les figures 89, 90, 91 et 92 :

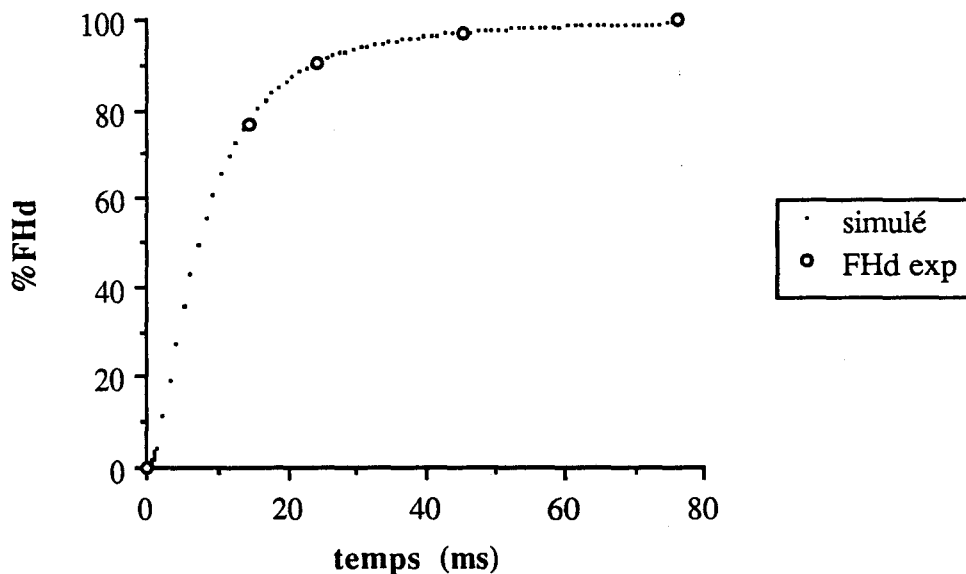


Figure 89 : simulation de $\%FHd = f(\text{temps})$ pour le Rietspruit

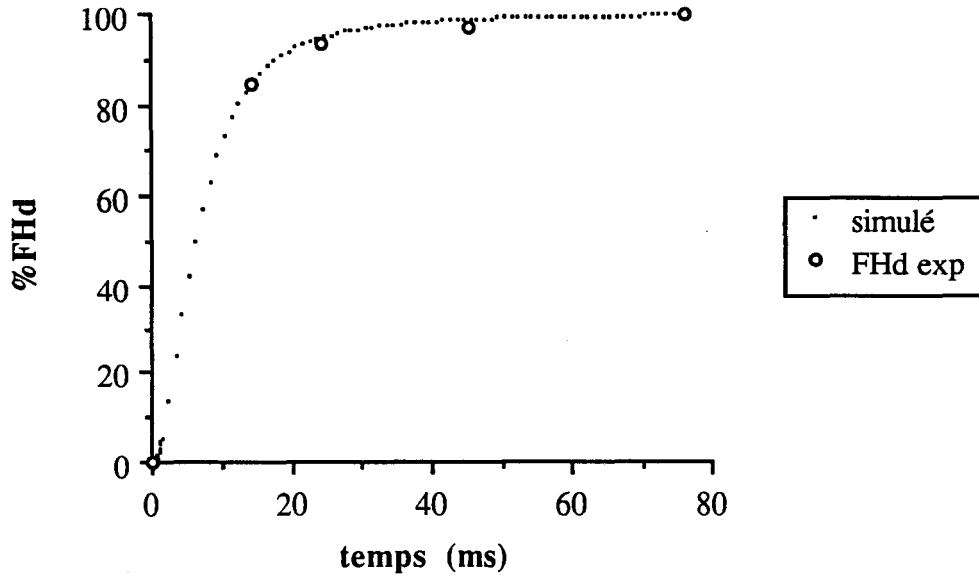


Figure 90 : simulation de %FHd = f(temps) pour le Stewarton

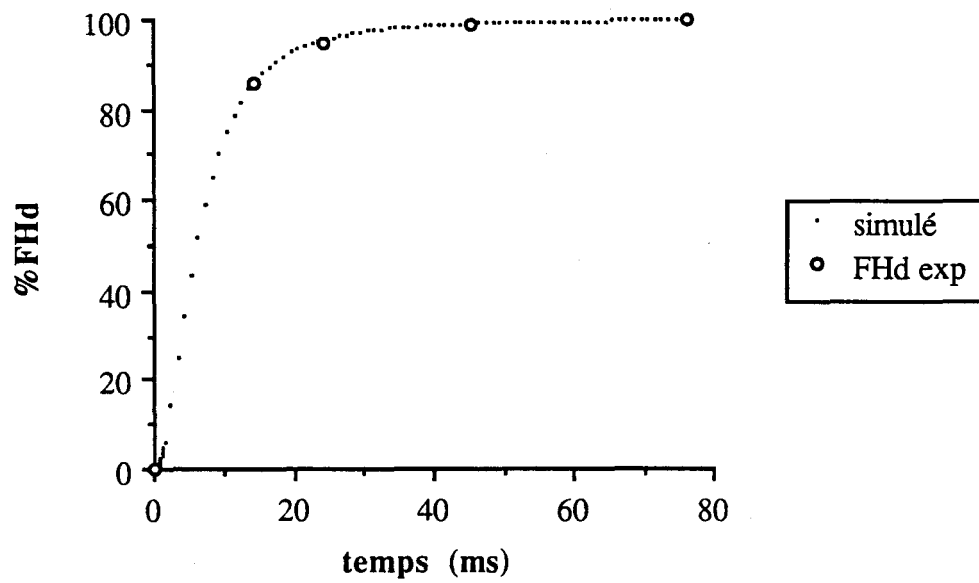


Figure 91 : simulation de %FHd = f(temps) pour l'Ankerkohlen

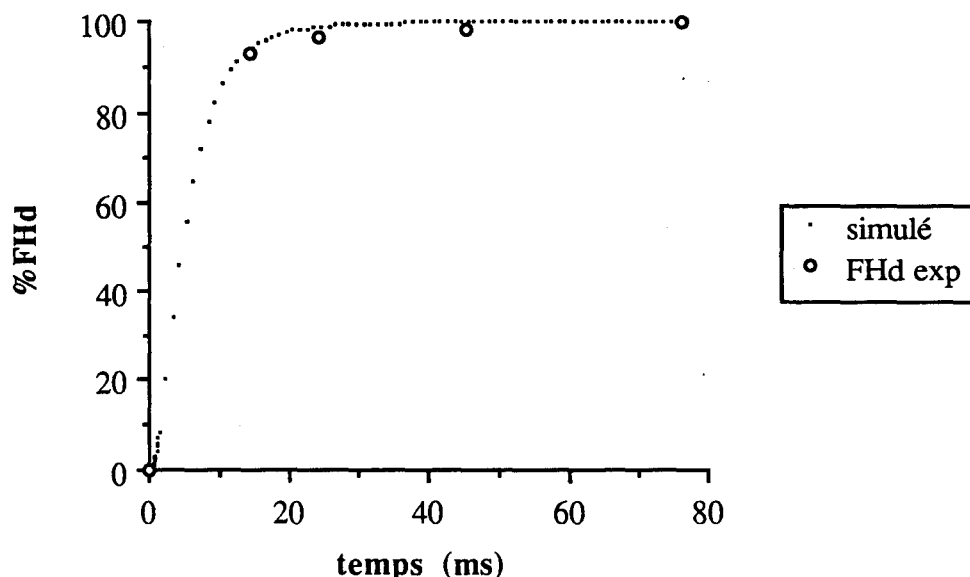


Figure 92 : simulation de %FHD = f(temps) pour le Freyming

Les simulations donnent des résultats très satisfaisants dans les quatre cas. L'énergie d'activation et la constante préexponentielle sont utilisées pour calculer la constante de vitesse (à la température maximale de 1100°C). Nous avons mis en évidence une relation entre la constante de vitesse et l'indice de matières volatiles des charbons, ce qui classe les constantes de vitesses de dévolatilisation des charbons selon leur rang pour une température donnée.

Cette corrélation est représentée sur la figure 93 :

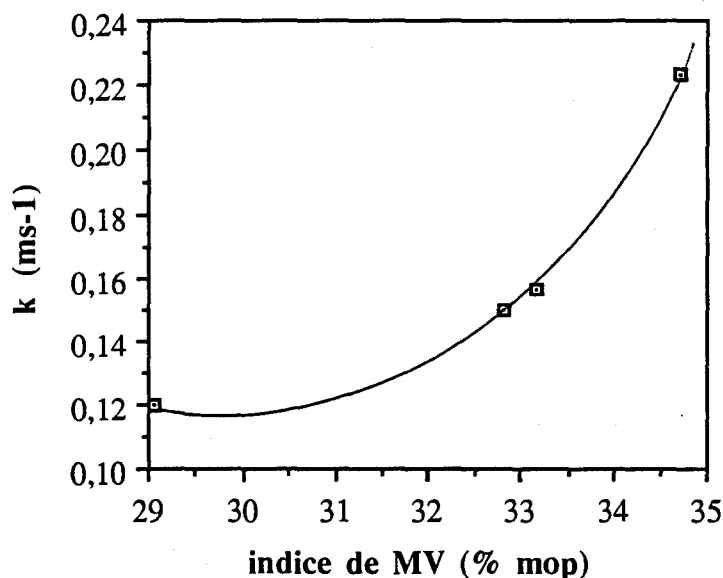


Figure 93 : corrélation entre la constante de vitesse et l'indice de matières volatiles des charbons.

On peut remarquer que la constante de vitesse augmente inversement avec le rang du charbon. Notons que pour des charbons étant dans une même classe (les bitumineux), nous observons un facteur deux entre la constante de vitesse du Freyming et celle du Rietspruit.

VIII.3 Conclusion

La dévolatilisation très brutale de nos charbons, due à une vitesse d'échauffement très rapide, ne nous permet pas d'obtenir des valeurs intermédiaires du pourcentage de charbon dévolatilisé final. Cependant, en se basant à la fois sur les fractions dévolatilisées, sur les taux de matières volatiles résiduelles et sur les mesures de surfaces spécifiques, on peut avancer les deux chiffres suivants : 90% de la fraction dévolatilisée finale à 14 ms et 100% à 24 ms.

Sur cette base de données, on peut dire que le modèle de Badzioch décrit fidèlement notre cas de figure. De plus, sa corrélation de 1,21 pour des températures maximales de 1000°C, se rapproche de notre cas.

Le modèle d'Anthony, où l'on a fait varier les paramètres E_0 , K_0 en fixant un écart-type faible (10 kJ/mol) étant données nos vitesses de chauffe très élevées, nous a permis de trouver une infinité de couples (E_0 , K_0) capables de décrire la cinétique de dévolatilisation. Ces deux paramètres sont liés et il existe une corrélation valable pour une température donnée, corrélation qui représente la loi d'Arrhénius. En se basant sur la pente de cette droite de corrélation, nous avons retrouvé la température expérimentale maximale des particules. Il est intéressant de remarquer, que dans le cas d'une cinétique non-isotherme, la température de référence de la constante de vitesse se trouve être celle du pic de température des particules lors de la dévolatilisation.

Avec le modèle de Badzioch et dans le cas des quatre charbons bitumineux, nous avons utilisé les fractions dévolatilisées d'hydrogène pour ajuster la cinétique de chaque charbon. Une relation existe entre la constante de vitesse et le rang du charbon. La constante de vitesse de dévolatilisation augmente avec le taux de matières volatiles et surtout avec un accroissement du caractère bitumineux des charbons.

**CONCLUSION
GENERALE**

CONCLUSION GENERALE

L'étude de la dévolatilisation rapide à haute température du charbon pulvérisé a été entreprise expérimentalement et par modélisation.

La méthode expérimentale a débuté par la construction et la mise au point d'un banc de dévolatilisation afin de tester le comportement des charbons lors de leur pyrolyse rapide à haute température. Ce dispositif permet l'injection de charbon pulvérisé au sein d'une flamme de gaz et la récupération des résidus de pyrolyse au sein des gaz brûlés.

Un système original de fluidisation de charbon pulvérisé dans un gaz vecteur à un débit massique constant a été mis au point. Il comprend une roue dentée en rotation qui transporte régulièrement le charbon pulvérisé vers une membrane agitée par une vibration acoustique. On génère un nuage de particules qui est entraîné régulièrement sous flux d'azote pour l'injection dans la flamme de gaz.

Le réacteur est constitué d'un brûleur à flamme plate de propane stoechiométrique avec l'air surmonté d'une cheminée en silice transparente. L'histoire thermique des particules, suivie par pyrométrie optique bichromatique, a révélé des vitesses de chauffe des particules très élevées (6.10^6 °C/s) pour une température maximale de l'ordre de 1100°C.

La récupération des résidus de pyrolyse s'opère par collectage isocinétique aux gaz chauds et par trempé à l'azote gaz à des temps de dévolatilisation connus.

Huit charbons, dont la gamme s'étend des charbons dits "LVB" aux charbons dits "SB", ont été testés. La dévolatilisation a été suivie au cours du temps pour cinq d'entre-eux. Les analyses immédiates et élémentaires des charbons et de leurs semi-cokes ont permis d'effectuer des bilans massiques pour déterminer les quantités dévolatilisées de charbon, de carbone, d'hydrogène et d'azote.

Les fractions de charbon dévolatilisé atteignent leur maximum dès 14 ms et elles sont globalement fonction du rang du charbon. Les charbons faisant exception à cette règle confirment le bien-fondé d'un tel test de dévolatilisation. En effet, pour prédire leur comportement dans des conditions de pyrolyse rapide à haute température, on ne peut pas utiliser les corrélations valables pour d'autres charbons. Aussi, il faut les tester au préalable sur un banc de dévolatilisation de laboratoire. Les taux de matières volatiles résiduelles se stabilisent plutôt vers 24 ms.

Dans tous les cas, environ 90% de la masse initiale d'hydrogène s'est dévolatilisée. Les fractions d'azote et de carbone dévolatilisés, étant du même ordre de grandeur, sont inversement proportionnel au rang du charbon.

Les rapports molaires des éléments C, H et N montrent que les charbons HVB et SB forment beaucoup de goudrons, alors que les MVB et LVB donnent plutôt des hydrocarbures légers. La fraction d'hydrogène dévolatilisé semble être un paramètre sensible de la dévolatilisation des charbons. On peut remarquer que son augmentation est plus rapide dans le cas des charbons donnant beaucoup de goudrons. En effet, le départ de ces composés à très fortes masses molaires conduit à des pertes de masses plus importantes et plus rapides que dans le cas du départ de produits gazeux.

L'évolution de la texture des grains au cours du temps de dévolatilisation a été suivie par observations en microscopie électronique ainsi que par mesure des volumes et surfaces microporeuses déterminés par adsorption physique de gaz.

Nous avons observé une évolution très rapide des grains dont la surface augmente brutalement pendant les quatorze premières millisecondes.

Pour le charbon de Freyming, l'observation des clichés de microscopie électronique indiquent une recondensation de goudrons et de suies sur les particules de semi-cokes, ce qui entraîne une chute de la surface microporeuse après 24 ms.

Dans le cas du Rietspruit, aucune recondensation n'a été mise en évidence, la surface spécifique des semi-cokes continuant d'augmenter légèrement au-delà de 24 ms.

L'étude de la réactivité à l'oxygène des semi-cokes indique que la dévolatilisation s'achève vers 24 ms.

La surface active des semi-cokes diminue avec la dévolatilisation.

La surface active totale des charbons semble être composée de deux surfaces distinctes : une prenant en compte des sites carbonés des groupements à la périphérie des lamelles participant à la dévolatilisation, l'autre d'environ $200 \text{ m}^2/\text{g}$, basée sur les atomes de carbone des cycles aromatiques constituant l'édifice pré-graphitique.

Les résultats du test de dévolatilisation ont permis d'expliquer le comportement des charbons pulvérisés à l'échelle industrielle.

La souplesse de réglage des paramètres de combustion, dépendant de la stabilité du front de flamme, est fonction du rendement de dévolatilisation mesuré sur le banc d'essai.

Une tentative de prédictions des émissions d'oxydes d'azote, à partir des fractions de charbons et d'azotes dévolatilisés, a donné des résultats encourageants.

La modélisation de la cinétique de dévolatilisation nous a permis de tester les modèles d'Anthony, de Badzioch, de Fu, de Kobayashi et d'Ubhayakar. Nous avons pris en compte l'histoire thermique des particules déterminée par pyrométrie optique.

Un bon accord est obtenu entre les valeurs expérimentales et calculées selon le modèle uniréactionnel de Badzioch avec une corrélation $Q=1,21$ (Q étant le rapport de la fraction maximale de charbon dévolatilisé sur l'indice de matières volatiles).

Le modèle d'Anthony, qui décrit moins fidèlement nos résultats expérimentaux, a été testé en faisant varier ses paramètres (l'énergie d'activation, la constante préexponentielle et l'écart-type). En se fixant un écart-type petit (10 kJ/mol), nous avons trouvé une infinité de couples (E_0 , K_0) qui donnent un bon accord entre les résultats expérimentaux et simulés.

La corrélation trouvée entre les couples (E_0 , K_0) représente la loi d'Arrhénius et nous a permis de constater que la température de référence de la constante de vitesse globale de dévolatilisation coïncide au pic de température des particules qui ont subi une dévolatilisation non-isotherme.

En se basant sur les fractions dévolatilisées d'hydrogène et en utilisant le modèle de Badzioch, une recherche plus affinée des constantes de vitesse nous a permis de calculer une constante de vitesse pour chacun des charbons bitumineux.

Il semble qu'il existe une relation entre la constante de vitesse et le rang du charbon, qui va dans le sens d'une augmentation de la constante de vitesse avec le taux de matières volatiles.

Un charbon HVB (High Volatile Bituminous) tel que le Freyming, produit beaucoup de goudrons lors de sa dévolatilisation. Ces composés à très fortes masses molaires conduisent à des pertes de masses importantes et rapides lors de leur départ. Par contre, les charbons MVB (Medium volatile bituminous), comme le Rietspruit, forment des hydrocarbures légers lors de leur dévolatilisation. Ces produits gazeux induisent des pertes de masses plus faibles lors de leur départ du grain de charbon et la fraction dévolatilisée finale d'hydrogène est atteinte plus tardivement que dans le cas du Freyming.

Ces interprétations sur la vitesse de dévolatilisation en fonction de la nature des volatils ne sont valables que pour des pyrolyses présentant de très fortes vitesses de chauffe et des températures élevées. Dans ce cas, toutes les réactions de dévolatilisation peuvent être activées et c'est la masse des composés volatils qui influence la vitesse de dévolatilisation et non plus l'énergie nécessaire à la formation du produit qui va s'échapper de la particule.

annexe I

**REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES**

Van Krevelen D.W.

Coal, Editions Elsevier, 1961

Vantelon J.P., Pagni P.J. and Dunsky C.M.

"Cellular flame structures on a cooled porous burner"

10th ICDERS, Berkeley, California, August 4-9, p 131, 1985

Vastola F.J., Hart P.J. and Walker P.L., Jr

"A study of carbon-oxygen surface complexes using O¹⁸ as a tracer"

Carbon 1964, Vol 2, p 65

Wagner H.G., Bonne U. and Grewer T.

J. Phys. Chem., 93, 26, 1960

Walker P.L. Jr, Jenkins R.G., Radovic L.R.

"importance of active sites for char gasification in oxygen (air) and carbon dioxide"

Final report for the gas research institute. Chicago. October 1982.

Walker P.L. Jr and Kini K.A.

"Measurement of ultrafine surface area of coals"

Fuel, 1965, Vol 44, p 453

Walker P.L. Jr and Patel R.L.

"Surface areas of coals from carbon dioxide adsorption at 298°K"

Fuel, 1970, Vol 49, p 91

Wendt J.O.L. "Fundamentals of NO formation and destruction : heterogeneous processes during coal combustion" IFRF course, Netherlands, September 1988

Wicke E.

"Contributions to the combustion mechanism of carbon"

5th Symposium (International) on Combustion, p 245, 1956

Zanker A.

"Determining air inlet-velocity for cyclones"

Chemical Engineering, March 19, 1984

Zwietering P. and Van Krevelen D.W.

Fuel, 1954, Vol 33, p 331

- Solomon P.R.**, Chien P.L., Carangelo R.M., Best P.E. and Markham J.R.
"Application of FT-IR emission/transmission (E/T) spectroscopy to study coal combustion phenomena"
22th Symposium (International) on Combustion, p 211, **1988**
- Solomon P.R.**, and Colket M.B.
"Coal devolatilization"
17th Symposium (International) on Combustion, p 131, **1978**
- Solomon P.R.**, Hamblen D.G., Carangelo R.M. and Krause J.L.
"Coal thermal decomposition in an entrained flow reactor : experiments and theory"
19th Symposium (International) on Combustion, p 1139, **1982**
- Solomon P.R.**, Serio M.A., Carangelo R.M. and Markham J.R.
"Very rapid coal pyrolysis"
Fuel, **1986**, Vol 65, p 182
- Stahlherm D.**
"Pyrolyse und Verbrennung einzelner Kohlekörner bei hohen Aufheizraten"
Thèse, Aix-la -Chapelle, **1973a**
- Stahlherm D.**, Van Heek K.H., Jüntgen H.
"Zum Verbrennungsablauf am Einzelkorn"
Mitteilungen VGB, 1, **1973b**, p 35
- Spencer D.H.T.** and Bond R.L.
Advan. Chem. Ser., Coal Sci, **1966**, 55, p 724
- Suuberg E.M.**, Peters W.A. and Howard J.B.
"Product compositions and formation kinetics in rapid pyrolysis of pulverized coal-implications for combustion"
17th Symposium (International) on Combustion, p 117, **1978**
- Taraba B.**
"Reversible and irreversible interaction of oxygen with coal using pulse flow calorimetry"
Fuel, **1990**, Vol 69, p 1191
- Therssen E.**
D.E.A., U.S.T. Lille Flandres-Artois, **1988**
- Tsai C.** and Scaroni A.W.
"Pyrolysis during the initial stages of pulverized-coal combustion"
20th Symposium (International) on Combustion, p 1455, **1984**
- Ubhayakar S.K.**, Stickler D.B., Von Rosenberg C.W., Jr., Gannon R.E.
"Rapid devolatilization of pulverized coal in hot combustion gases"
16th Symposium (International) on Combustion, p 427, **1976**
- Unger P.E.** and Suuberg E.M.
"Modeling the devolatilization behavior of a softening bituminous coal"
18th Symposium (International) on Combustion, p 1203, **1981**

Saito M., Sadakata M. and Sakai T.

"Measurements of surface combustion rate of single coal particles in laminar flow furnace"
Combust. Sci. and Tech., **1987**, Vol 51, p 109

Saito M., Sadakata M., Sato M., Soutome T. and Murata H.

"Combustion rates of pulverized coal particles in high-temperature/high-oxygen concentration atmosphere"

Combustion and flame, 87, p 1, **1991a**

Saito M., Sato M., Murata H. and Sadakata

"Combustion behaviour of pulverized coal particles in a high temperature and high oxygen concentration atmosphere"

Fuel, **1991b**, Vol 70, p 709

Schwandtner D.

"Entgasung von Steinkohlen bei Aufheizgeschwindigkeiten oberhalb 10^5 Grd /Min"

Thèse, Aix-la-Chapelle, **1971**

Seeker W.R., Samuelsen G.S., Heap M.P. and Trolinger J.D.

"The thermal decomposition of pulverized coal particles"

18th Symposium (International) on Combustion, p 1213, **1981**

Senser D.W., Morse J.S. and Cundy V.A.

"Construction and novel application of a flat flame burner facility to study hazardous waste combustion"

Rev. Sci. Instrum. 56(6), June **1985**

Shaw D.W. and Essenhigh R.H.

"Temperature fluctuations in pulverized coal (P.C.) flames"

Combustion and Flame, 86, p 333, **1991**

Smith P.J., Fletcher T.H. and Smoot L.D.

"Model for pulverized coal-fired reactors"

18th Symposium (International) on Combustion, p 1285, **1981**

Smith W.B., Wilson R.R. Jr and Harris D.B.

"A five-stage cyclone system for in situ sampling"

American Chemical Society, Vol 13, n° 11, p 1387, **1979**

Smoot L.D. and Pratt D.T.

"Pulverized coal combustion and gasification"

Plenum Press, New York, **1979**

Solomon P.R.

"Analysis of coal and coal volatiles"

Communication présentée au EPA-Workshop on fundamental coal research, Newport-Beach, California, Janvier **1980**

Niksa S., Kerstein A.R. and Fletcher T.H.

"Predicting devolatilization at typical coal combustion conditions with the Distributed-Energy Chain Model"

Combustion and flame, 69, p 221, 1987

Niksa S., Russel W.B. and Saville D.A.

"Time-resolved weight loss kinetics for the rapid devolatilization of a bituminous coal"

19th Symposium (International) on Combustion, p 1151, 1982

Norme Française Enregistrée

NFX11-621, Novembre 1975

Nsakala N., Essenhigh R.H. and Walker P.L.

"Studies on coal reactivity : kinetics of lignite pyrolysis in nitrogen at 808°C"

Combustion, Science and Technology, 16, p 153, 1977

Pascal P.

Nouveau traité de chimie minérale

Ed. masson et Cie, Tome VIII, 1^{er} fascicule, p 556, 1968

Pauwels J.F., Carlier M., Devolder P. and Sochet L.R.

"Experimental and numerical analysis of a low pressure stoichiometric methanol-air flame"

Combust. Sci. and Tech., Vol 64, p 97, 1989

Pauwels J.F., Carlier M., Devolder P. and Sochet L.R.

"Influence of equivalence ratio on the structure of low-pressure premixed methanol-air flames"

Combustion and flame, 82, p 163, 1990

Philippe J.L. "Etude des modes de combustion du charbon permettant de réduire les émissions de NO_x" Rapport Final, Convention DIGEC, Mai 1988

Phuoc T.X. and Maloney D.J.

"Laser pyrolysis of single coal particles in an electrodynamic balance"

22th Symposium (International) on Combustion, p 125, 1988

Pohl J.H. and Sarofim A.F.

"Devolatilization and oxydation of coal nitrogen"

16th Symposium (International) on Combustion, p 491, 1976

Prausnitz R. and Cherwood

"The properties of gazes and liquids"

Mac graw Hill, 1977

Radovic L.R., walker P.L., Jr and Jenkins R.G.

"Importance of carbon active sites in the gasification of coal chars"

Fuel, 1983, Vol 62, p 849

Rouquerol F. et J. et Imelik B.

"Validité de la loi B.E.T. dans le cas d'adsorption d'azote, d'argon et de butane sur des adsorbants poreux"

Bull.Soc.Chim. de France, 1964, 3, p 635

Marsh H. and Siemieniowska T.

"The surface areas of coals as evaluated from the adsorption isotherm of carbon dioxide using the Dubinin-Polanyi equation"

Fuel, 1965, Vol 44, p 355

Mazumdar B.K. and Chatterjee N.N.

"Mechanism of coal pyrolysis in relation to industrial practise"

Fuel, 1973, Vol 52, p 11

Mc Lean W.J., Hardesty D.R. and Pohl J.H.

"Direct observations of devolatilizing pulverized coal particles in a combustion environment"

18th Symposium (International) on Combustion, p 1239, 1981

Mejdoub N.E.

Thèse, U.S.T. Lille Flandres Artois, 1987

Mitchell R.E. and Mc Lean W.J.

"On the temperature and reaction rate of burning pulverized fuels"

19th Symposium (International) on Combustion, p 1113, 1982

Mitchell R.E. and Mc Lean W.J.

Sandia Report, 163rd Meeting of Electrochemical Society

San Francisco (1983)

Morgan M.E. and Dekker J.S.A.

"Characterisation of the combustion performance of a suite of pulverized coals"

IJmuiden, April 1988, IFRF Doc. n° F 188/a/4

Morgan M.E. and Dekker J.S.A.

"Characterisation of coals for use in pulverized coal combustion"

FRIF, October 1987, Doc n° K 70/a/5

Nandi S.P. and Walker P.L. Jr

"The diffusion of nitrogen and carbon dioxide from coal of various rank"

Fuel, 1964, Vol 43, p 385

Nelson P.F. and Tyler R.J.

"Formation of light gases and aromatic species during the rapid pyrolysis of coal"

21th Symposium (International) on Combustion, p 427, 1986

Niksa S.

"Modeling the devolatilization behavior of high volatile bituminous coals"

22th Symposium (International) on Combustion, p 105, 1988

Niksa S., Heyd L.E., Russel W.B. and Saville D.A.

"On the role of heating rate in rapid coal devolatilization"

20th Symposium (International) on Combustion, p 1445, 1984

- Ko G.H., Sanchez D.M., Peters W.A. and Howard J.B.**
"Correlations for effects of coal type and pressure on tar yields from rapid devolatilization"
22th Symposium (International) on Combustion, p 115, 1988
- Kobayashi H., Howard J.B. and sarofim A.F**
"Coal devolatilization at High Temperature"
16th Symposium (International) on Combustion, p 411, 1976
- Koch V.**
"Entgasen von Steinkolen bei hohen Aufheizgeschwindigkeiten und ihre Bedeutung für den Verbrennungsablauf"
Thèse, Aix-la-Chapelle, 1968
- Koch W.H. and Licht W.**
"New design approach boosts cyclone efficiency"
Chemical Engineering, November 7, 1977
- Laine N.R., Vastola F.J. and Walker P.L., Jr**
"The importance of active surface area in the carbon-oxygen reaction"
J. Phys. Chem., 1963, 67, p 2030
- Lamond T.G. and Marsh H.**
"The effect of capillar condensation at low relative pression upon the determination of surface area"
Carbon, 1964, 1 (3), p 281
- Langmuir I.**
"The adsorption of gazes on plane surfaces of glasse, mica on platine"
J. Am. Chem. Soc. (1918), 40, p 1361
- Maggs F.A.P.**
"Reversal of temperature dependence for physical adsorption of nitrogen"
Research correspondence 1953, 6, p 13
- Maloney D.J. and Jenkins R.G.**
"Coupled heat and mass transport and chemical kinetic rate limitations during coal rapid pyrolysis"
20th Symposium (International) on Combustion, p 1435, 1984
- Maloney D.J., Monazam E.R., Woodruff S.D., and Lawson L.O.**
"Measurements and analysis of temperature histories and size changes for single carbon and coal particles during the early stages of heating and devolatilization"
Combustion and Flame, 84, p 210, 1991
- Marsh H.**
"Adsorption methods to study microporosity in coals and carbons-a critique"
Carbon Vol 25, n° 1, p 49, 1987

Hanbaba P.

"Reaktionskinetische untersuchungen zur kohlenwasserstoffenbindung aus steinkohlen bei niedrigen aufheizgeschwindigkeiten"
thèse, Aix-la-Chapelle, 1967

Hausmann G.J. and Kruger C.H.

"Rapid pyrolysis and combustion of pulverized Montana Rosebud subbituminous coal"
22th Symposium (International) on Combustion, p 223 , 1988

Hertzberg M., Cashdollar K.L.

"Domains of flammability and thermal ignitability for pulverized coals and other dusts : particle size dependences and microscopic residue analyses"
19th Symposium (International) on Combustion, p 1169, 1982

Hertzberg M. and Zlochower I.A.

" Devolatilization rates and intraparticule wave structures during the combustion of pulverized coals and polymethylmethacrylate"
23th Symposium (International) on Combustion, p 1247, 1990

"Horizons Energétiques Mondiaux : 2000-2020"

14^{ème} Congrès de la conférence mondiale de l'énergie
Montréal (1989), Ed. Technip., Paris

Jabkhiro E.H.

Thèse, U.S.T. Lille Flandres-Artois, 1986

Jones R.B., Mc Court C.B., Morley C. and King K.

"Maceral and rank influences on the morphology of coal char"
Fuel, 1985, Vol 64, p 1460

Jost M., Leslie I. and Kruger C.

"Flow-tube reactor studies of devolatilization of pulverized coal in an oxidizing environment"
20th Symposium (International) on Combustion, p 1531, 1984

Jüntgen H., Van Heek K.H.

"An update of German non-isothermal coal pyrolysis work"
Fuel, processing technology, 2, 1979, p 261

Kang S., Sarofim A.F. and Beer J.M.

"Particle rotation in coal combustion : statistical, experimental and theoretical studies"
22th Symposium (International) on Combustion, p 145, 1988

Kent J.H.

"A non catalytic coating for Platinum-Rhodium thermocouples"
Combustion and flame, p 279, 14, 1970

Klein J.

"Untersuchungen zur Abspaltung von Wasserdampf, CO, CO₂, N₂ und H₂ bei der nicht-isothermen Steinkohlenpyrolyse unter inerter und oxydierender Atmosphäre"
Thèse, Aix-la-Chapelle, 1971

Freihaut J.D., Zabielski M.F. and Seery D.J.

"A parametric investigation of tar release in coal devolatilization"

19th Symposium (International) on Combustion, p 1159, 1982

Friedman R.

"Measurement of the temperature profile in a laminar flame"

4th Symposium (International) on Combustion, p 259, 1953

Froelich D.

"Etude de la combustion de grain de charbon"

Laboratoire Energétique et Combustion

E.N.S. Chimie de Mulhouse

Rapport d'activité, Juin 1984

Fu W., Zhang Y., Han H. and Wang D.

"A general model of pulverized coal devolatilization"

Fuel, 1989, Vol 68, p 505

Fukutani S., Sakaguchi K., Kuniishi N. and Jinno H.

"Combustion reactions in methane-air premixed flames"

Bull. Chem. Soc. Jpn., 64, p 1623, 1991

Furimski E., Palmer A., Duguay D.G., Mc Connell D.G. and Henson D.E.

"Characterisation of carbonaceous solids by oxygen chemisorption"

Fuel, 1988, Vol 67, p 798

Gadiou R.

Thèse, Université de haute-Alsace, 1990

Gibbons J., Blair P. and Gwin H.

"Pour la science", 145, 96 (1989)

Gourichon L. et Therssen E. "Influence de la qualité des charbons sur les émissions de NO_x : Cas du charbon pulvérisé en brûleur Bas-NO_x" Doc. interne CERCHAR, Septembre 1992b

Gourichon L. "Caractérisation des charbons en vue de l'amélioration de leur combustion sous forme pulvérisée" Rapport Final phase 3, Convention AFME, Mars 1992a

Gregg S.J. and Sing K.S.W.

"Adsorption, surface area and porosity"

Academic Press, 1967, Chap 4, p 195

Ha M.Y. and Yavuzkurt S.

"Combustion of a single carbon or char particle in the presence of high-intensity acoustic fields"

Combustion and flame, 86, p 33, 1991

Habib Z.G.

Thèse, U.S.T. Rouen, 1986

Causton P. and Mc Enaney B.

"Determination of active surface areas of coal chars using a temperature-programmed desorption technique"

Fuel, 1985, Vol 64, p 1447

Charon O.

Thèse, Université de Haute-Alsace, 1988

Chauvin R.

"La combustion du charbon pulvérisé"

La Rivista dei Combustibili, vol XXXIII, fasc.2, febbraio 1979

Cheng A. and Harriott P.

"Kinetics of oxidation and chemisorption of oxygen for porous carbons with high surface area"

Carbon, Vol 24, n° 2, p 143, 1986

Corbel S., Gilot P. et Prado G.

"Etude d'un gradient thermique à l'intérieur d'un grain de charbon pulvérisé pendant son chauffage rapide"

Entropie n°157/158, 1990

Da Cruz F.N.

"Etude de l'inhibition des flammes. Action du trifluorométhane sur les mélanges inflammables CO/H₂/O₂/Ar

Thèse, Louvain-La-Neuve, Belgique, Juin 1988

De Soete G.G.

Revue de l'institut français du pétrole

Vol. 37, N° 3, Mai-Juin 1982

De Soete G.G. "Cinétique de la formation de polluants gazeux dus à la combustion. Un exemple type : l'oxyde et le protoxyde d'azote" Pollution Atmosphérique, Avril-Juin 1989a

De Soete G.G. "Mécanismes de formation et destruction des oxydes d'azote dans la combustion" Revue Générale de Thermique n°330-331, Juin-Juillet 1989b

Doolan K.R., Mackie J.C., Mulcahy M.F.R. and Tyler R.J.

"Kinetics of rapid pyrolysis and hydrolysis of a sub-bituminous coal"

19th Symposium (International) on Combustion, p 1131, 1982

Dubin M.M.

"Chemistry and physics of carbon"

(P.L.Walker Jr ed.), vol.II

Marcel Dekker, New York, 7, 51, 1966

Fourest B.

Thèse, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 1978

Ahmed S. and Back M.H.

"The role of the surface complex in the kinetics of the reaction of oxygen with carbon"
Carbon, Vol 23, n°5, p 513, 1985

Anthony D.B., Howard J.B., Hottel H.C. and Meissner H.P.

"Rapid devolatilization of pulverized coal"
15th Symposium (International) on Combustion, p 1303, 1974

Badzioch S., Hawksley P.G.W.

"Kinetics of thermal decomposition of pulverized coals particles"
Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 9 (4), p 521, 1970

Baxter L.L. and Mitchell R.E.

"The release of iron during the combustion of Illinois n° 6 coal"
Combustion and flame, 88, p 1, 1992

Beck N.C. and Hayhurst A.N.

"The early stages of the combustion of pulverized coal at high temperatures I: The kinetics of devolatilization"
Combustion and flame, 79, p 47, 1990a

Beck N.C. and Hayhurst A.N.

"The early stages of the combustion of pulverized coal at high temperatures II : Measurements of the size and composition of the resulting char"
Combustion and flame, 80, p 170, 1990b

Beiting E.J. and Singh J.P.

"Simple particle injection system for laboratory burners"
Rev. Sci. Instrum. 57(3), March 1986

Blair D.W., Wendt J.O.L. and Bartok W.

"Evolution of nitrogen and other species during controlled pyrolysis of coal"
16th Symposium (International) on Combustion, p 475, 1976

Bouzidi Y.

"Etude expérimentale de la pyrolyse rapide du charbon pulvérisé"
D.E.A., Université de Haute Alsace, 1991

Brillant M.

Projet de fin d'études, E.N.S. des techniques industrielles et des mines de Douai, 1989

Bruinsma O.S.L., Geertsma R.S., Oudhuis A.B.J., Kapteijn F. and Moulijn J.A.

"Measurement of C, H, N-release from coals during pyrolysis. Implications for combustion"
Fuel, 1988, Vol 67, p 1190

Brunauer S., Emmett P.H. et Teller E.

J. Am. Chem. Soc. (1938), 60, p 309

Cahiers de l'utilisation du charbon

CODETEC CERCHAR, 12ème édition, 1989, Editions Technip-Paris

annexe II

**DISTRIBUTIONS
GRANULOMETRIQUES**

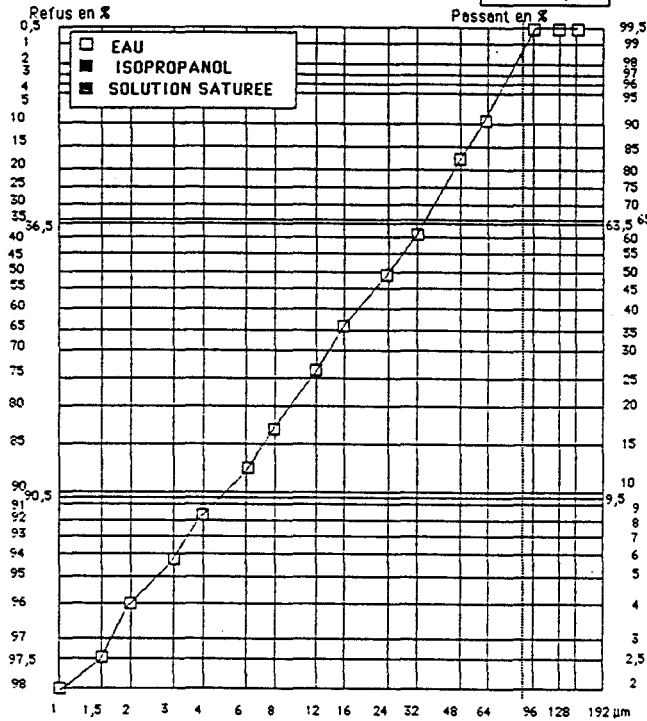
CERCHAR MAZINGARBE
ANALYSE GRANULOMETRIQUE LASER
 (Granulomètre CILAS 715 F078)

Rosin-Rammler-Bennet : $R = 100 e^{-(d/d1)^n}$
 Date : 20 / 09 / 91 N° d'étude : 5101

Références du Produit :
réserve de charbon

Diamètre médian = 24,2 µm
 Supérieurs à 200 µm = 0,0 %

Résultats en %	
1,0	2,0
1,5	2,5
2,0	4,0
3,0	5,9
4,0	8,2
6,0	12,1
8,0	17,0
12	26,2
16	35,8
24	49,7
32	61,5
48	83,9
64	90,2
96	100,0
128	100,0
192	100,0



CERCHAR MAZINGARBE
ANALYSE GRANULOMETRIQUE LASER
 (Granulomètre CILAS 715 F078)

Rosin-Rammler-Bennet : $R = 100 e^{-(d/d1)^n}$
 Date : 20 / 09 / 91 N° d'étude : 5101

Références du Produit :
avant l'ensemencement

Diamètre médian = 24,9 µm
 Supérieurs à 200 µm = 0,0 %

Résultats en %	
1,0	1,8
1,5	2,2
2,0	3,5
3,0	5,3
4,0	7,4
6,0	11,2
8,0	16,1
12	25,3
16	34,9
24	48,6
32	60,5
48	82,0
64	89,4
96	99,4
128	100,0
192	100,0

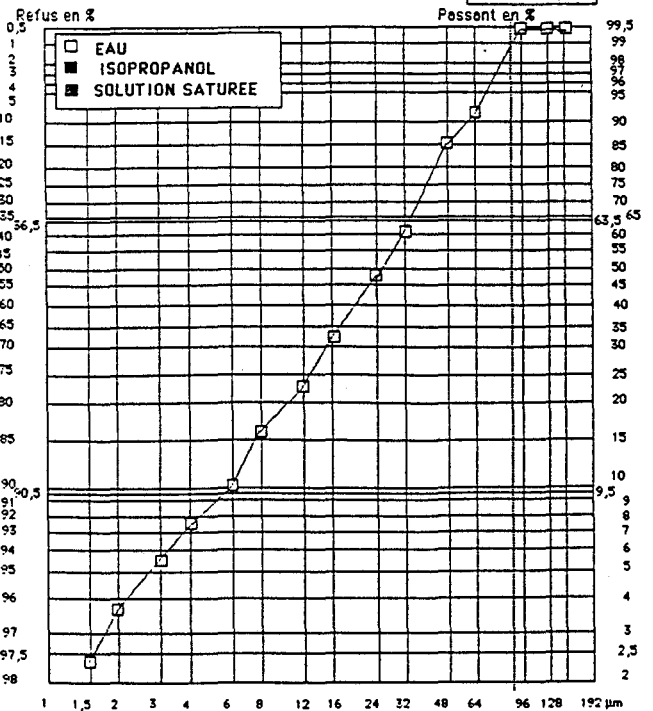
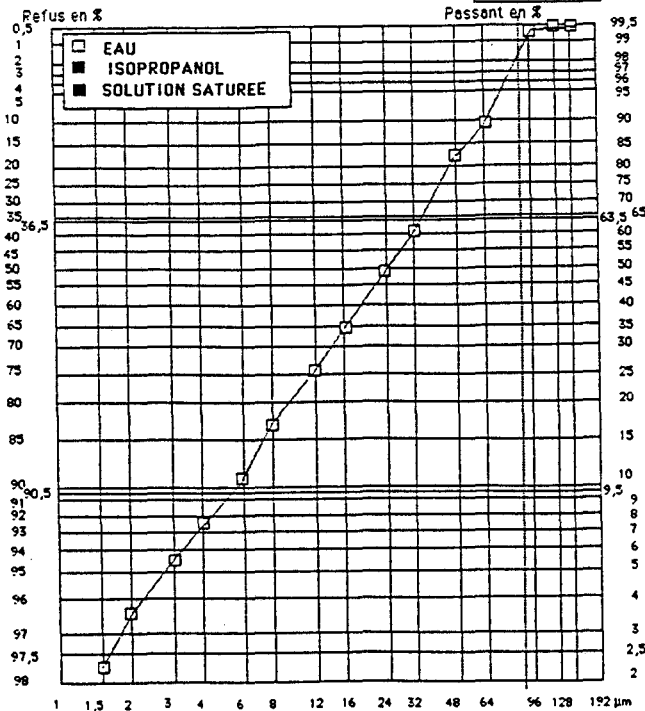
CERCHAR MAZINGARBE
ANALYSE GRANULOMETRIQUE LASER
 (Granulomètre CILAS 715 F078)

Rosin-Rammler-Bennet : $R = 100 e^{-(d/d1)^n}$
 Date : 20 / 09 / 91 N° d'étude : 5101

Références du Produit :
après l'ensemencement

Diamètre médian = 25,3 µm
 Supérieurs à 200 µm = 0,0 %

Résultats en %	
1,0	1,9
1,5	2,3
2,0	3,8
3,0	5,6
4,0	7,6
6,0	10,9
8,0	15,1
12	23,5
16	32,8
24	47,8
32	61,1
48	85,1
64	91,6
96	100,0
128	100,0
192	100,0



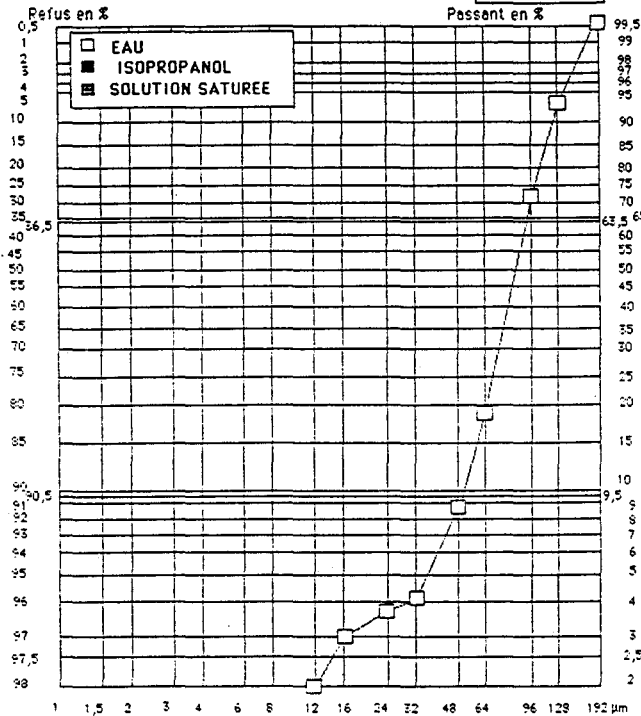
CERCHAR MAZINGARBE
ANALYSE GRANULOMETRIQUE LASER
(Granulomètre CILAS 715 F078)

Rosin-Rammler-Bennet : $R = 100 e^{-\left(\frac{d}{d1}\right)^n}$
 Date : 19/11/91 Numéro d'étude : 5101

Références du Produit :
fr.80100.00

Diamètre médian = 62,9 µm
 Supérieurs à 200 µm = 0,0%

Résultats en %	
1,0	0,3
1,5	0,3
2,0	0,5
3,0	0,8
4,0	1,0
6,0	1,3
8,0	1,6
12	1,9
16	3,0
24	3,7
32	4,1
48	8,7
64	18,8
96	71,5
128	92,8
192	100,0



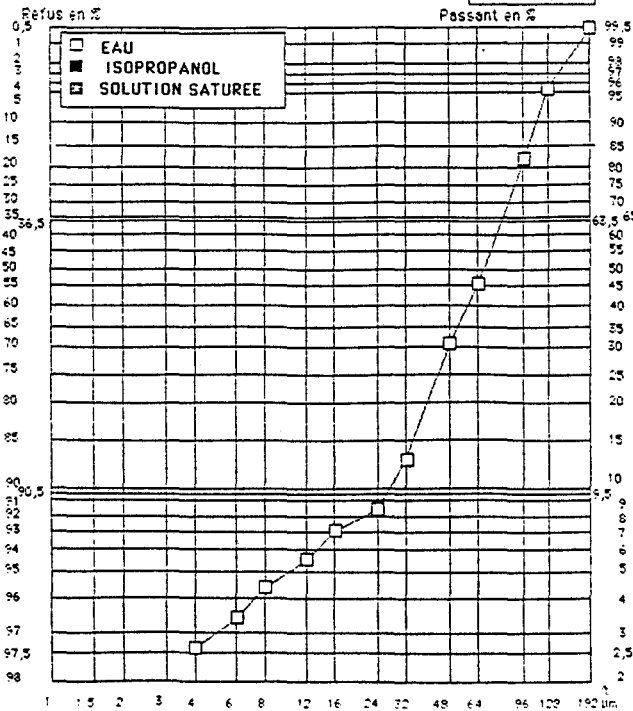
CERCHAR MAZINGARBE
ANALYSE GRANULOMETRIQUE LASER
(Granulomètre CILAS 715 F078)

Rosin-Rammler-Bennet : $R = 100 e^{-\left(\frac{d}{d1}\right)^n}$
 Date : 03/12/91 Numéro d'étude : 5101

Références du Produit :
fr.80100.14 nettoyé

Diamètre médian = 67,9 µm
 Supérieurs à 200 µm = 0,0%

Résultats en %	
1,0	0,9
1,5	1,0
2,0	1,4
3,0	1,9
4,0	2,6
6,0	3,2
8,0	4,2
12	5,3
16	7,1
24	8,5
32	12,8
48	30,2
64	45,6
96	61,2
128	95,3
192	100,0



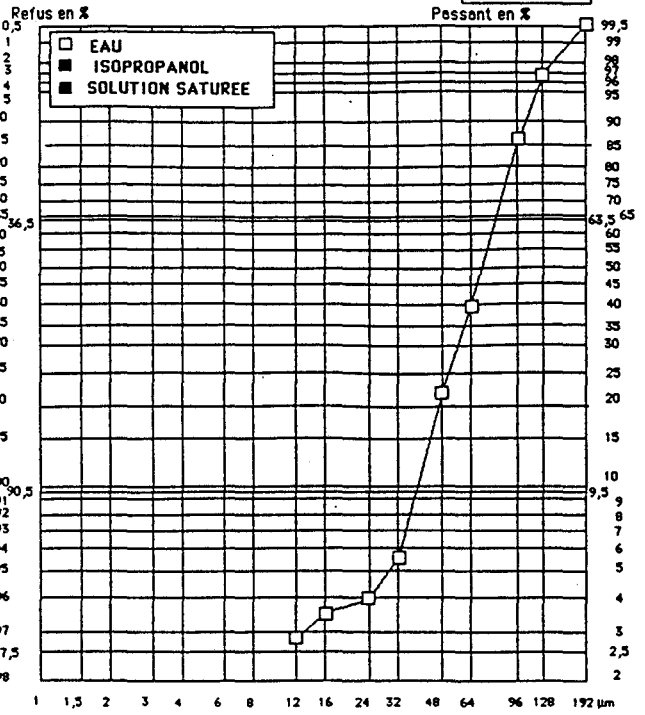
CERCHAR MAZINGARBE
ANALYSE GRANULOMETRIQUE LASER
(Granulomètre CILAS 715 F078)

Rosin-Rammler-Bennet : $R = 100 e^{-\left(\frac{d}{d1}\right)^n}$
 Date : 10/12/91 Numéro d'étude : 5101

Références du Produit :
fr.80100.14 nettoyé

Diamètre médian = 71,0 µm
 Supérieurs à 200 µm = 0,0%

Résultats en %	
1,0	0,3
1,5	0,4
2,0	0,5
3,0	0,8
4,0	1,1
6,0	1,4
8,0	1,9
12	2,8
16	3,4
24	4,0
32	5,5
48	21,6
64	39,7
96	86,4
128	96,6
192	100,0



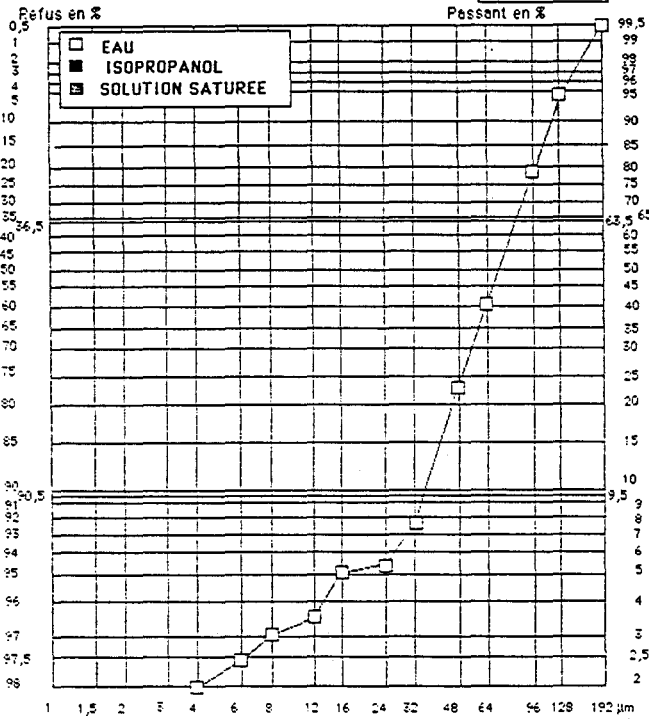
CERCHAR MAZINGARBE
ANALYSE GRANULOMETRIQUE LASER
 (Granulomètre CILAS 715 F078)

Rosin-Rommler-Bennet : $R = 100 e^{-(d/d_1)^n}$
 Date : 03/12/91 Numéro d'étude : 5101

Références du Produit : **fr.80.100.24** non nettoyé

Diamètre médian = 72,3 µm
 Supérieurs à 200 µm = 0,0 %

Résultats en %	
1,0	0,8
1,5	0,9
2,0	1,1
3,0	1,3
4,0	2,0
6,0	2,4
8,0	3,0
12	3,6
16	5,1
24	5,3
32	7,8
48	23,4
64	40,1
96	77,9
128	94,4
192	100,0



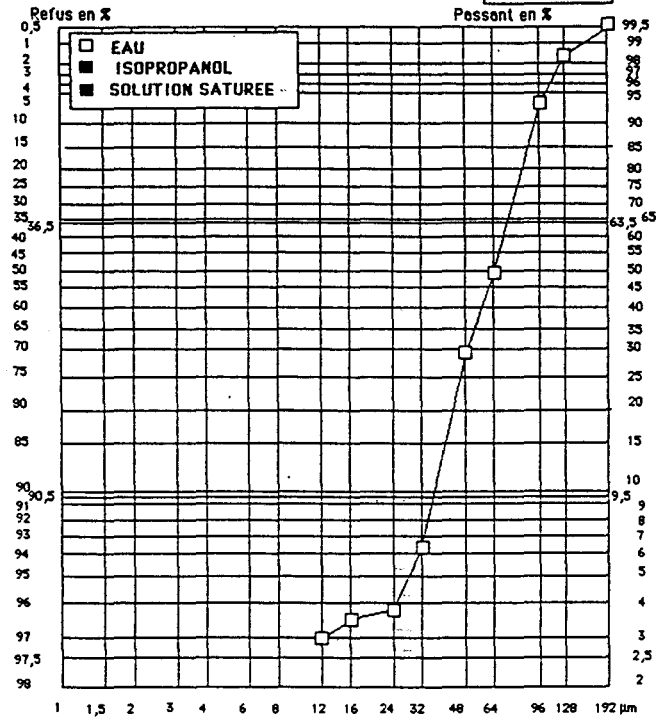
CERCHAR MAZINGARBE
ANALYSE GRANULOMETRIQUE LASER
 (Granulomètre CILAS 715 F078)

Rosin-Rommler-Bennet : $R = 100 e^{-(d/d_1)^n}$
 Date : 10/12/91 Numéro d'étude : 5101

Références du Produit : **fr.80.100.24** nettoyé

Diamètre médian = 64,7 µm
 Supérieurs à 200 µm = 0,0 %

Résultats en %	
1,0	0,4
1,5	0,5
2,0	0,6
3,0	0,8
4,0	1,2
6,0	1,5
8,0	1,9
12	3,0
16	3,4
24	3,8
32	6,2
48	28,9
64	49,0
96	93,3
128	96,3
192	100,0



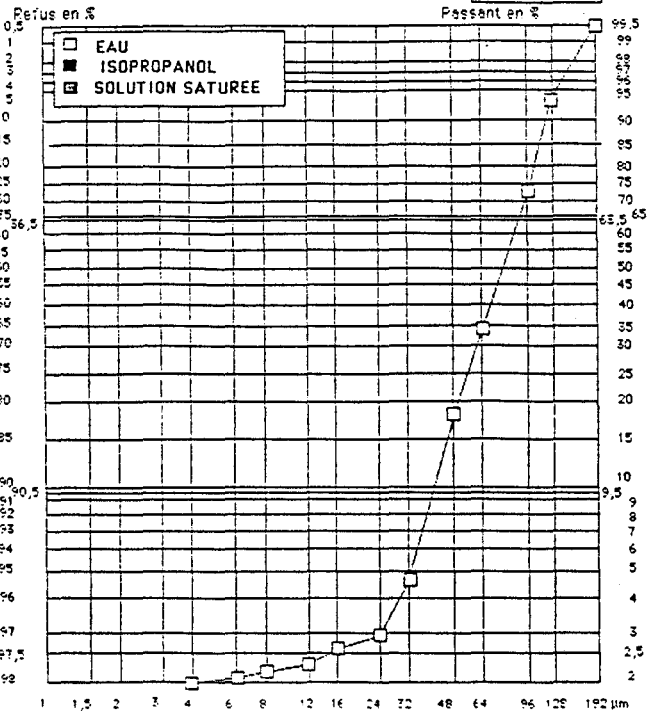
CERCHAR MAZINGARBE
ANALYSE GRANULOMETRIQUE LASER
 (Granulomètre CILAS 715 F078)

Rosin-Rommler-Bennet : $R = 100 e^{-(d/d_1)^n}$
 Date : 03/12/91 Numéro d'étude : 5101

Références du Produit : **fr.80.100.45** non nettoyé

Diamètre médian = 76,5 µm
 Supérieurs à 200 µm = 0,0 %

Résultats en %	
1,0	1,9
1,5	1,6
2,0	1,7
3,0	1,8
4,0	2,0
6,0	2,1
8,0	2,2
12	2,3
16	2,6
24	2,9
32	4,7
48	17,9
64	34,7
96	72,5
128	92,3
192	100,0



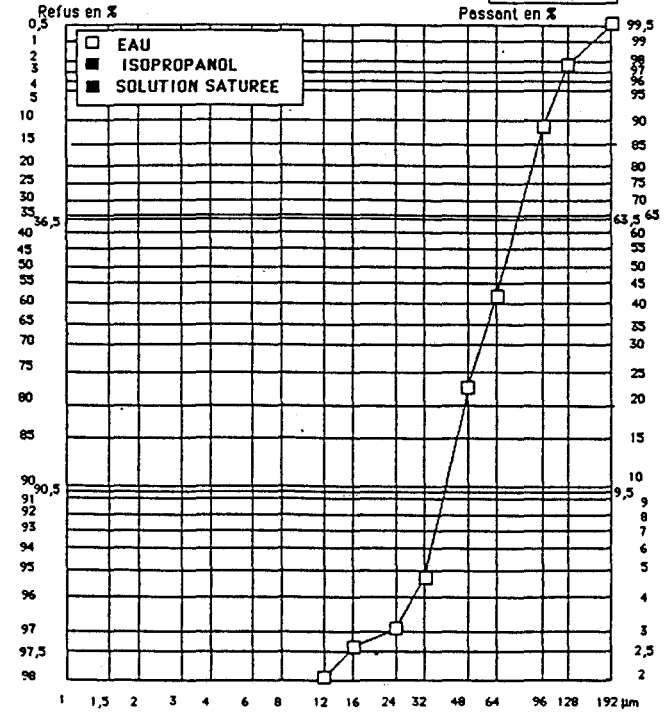
CERCHAR MAZINGARBE
ANALYSE GRANULOMETRIQUE LASER
 (Granulomètre CILAS 715 F078)

Rosin-Rommler-Bennet : $R = 100 e^{-(d/d_1)^n}$
 Date : 10/12/91 Numéro d'étude : 5101

Références du Produit : **fr.80.100.45** nettoyé

Diamètre médian = 69,7 µm
 Supérieurs à 200 µm = 0,0 %

Résultats en %	
1,0	0,3
1,5	0,3
2,0	0,3
3,0	0,4
4,0	0,7
6,0	0,9
8,0	1,2
12	2,1
16	2,6
24	3,1
32	4,8
48	22,5
64	41,2
96	89,7
128	97,4
192	100,0

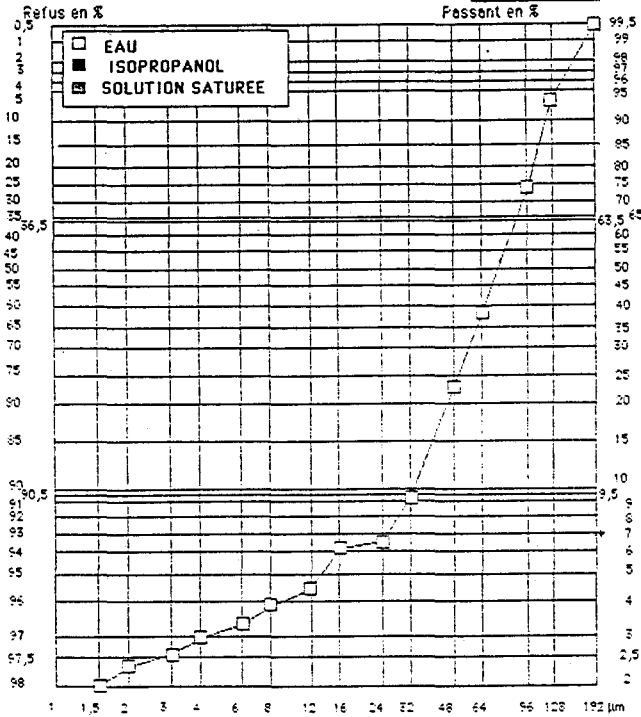


CERCHAR MAZINGARBE
ANALYSE GRANULOMETRIQUE LASER
(Granulomètre CILAS 715 F078)

Rosin-Rammler-Bennet : R = 100 e $-(d/d1)^n$
 Date : 03/12/91 Numéro d'étude : 5101
 Références du Produit : non
 fr.80.100.76 nettoyé

Diamètre médian = 74,0 µm
 Supérieurs à 200 µm = 0,0 %

Résultats en %	
1,0	1,8
1,5	2,0
2,0	2,3
3,0	2,6
4,0	2,9
6,0	3,3
8,0	3,9
12	4,2
16	5,1
24	6,5
32	9,3
48	22,7
64	38,7
96	74,6
128	83,6
192	100,0

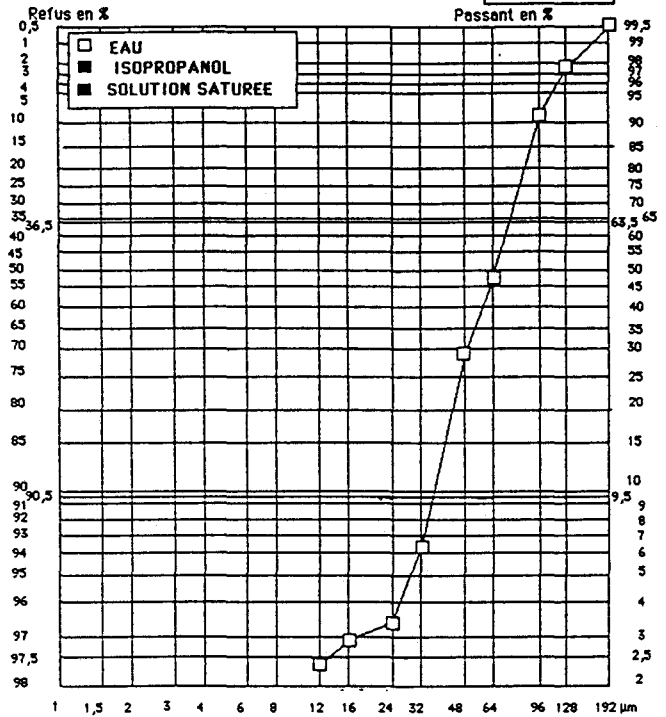


CERCHAR MAZINGARBE
ANALYSE GRANULOMETRIQUE LASER
(Granulomètre CILAS 715 F078)

Rosin-Rammler-Bennet : R = 100 e $-(d/d1)^n$
 Date : 10/12/91 Numéro d'étude : 5101
 Références du Produit : fr.80.100.76 nettoyé

Diamètre médian = 65,6 µm
 Supérieurs à 200 µm = 0,0 %

Résultats en %	
1,0	0,2
1,5	0,2
2,0	0,3
3,0	0,5
4,0	0,7
6,0	0,9
8,0	1,3
12	2,4
16	2,9
24	3,3
32	6,3
48	28,8
64	47,7
96	91,4
128	97,8
192	100,0

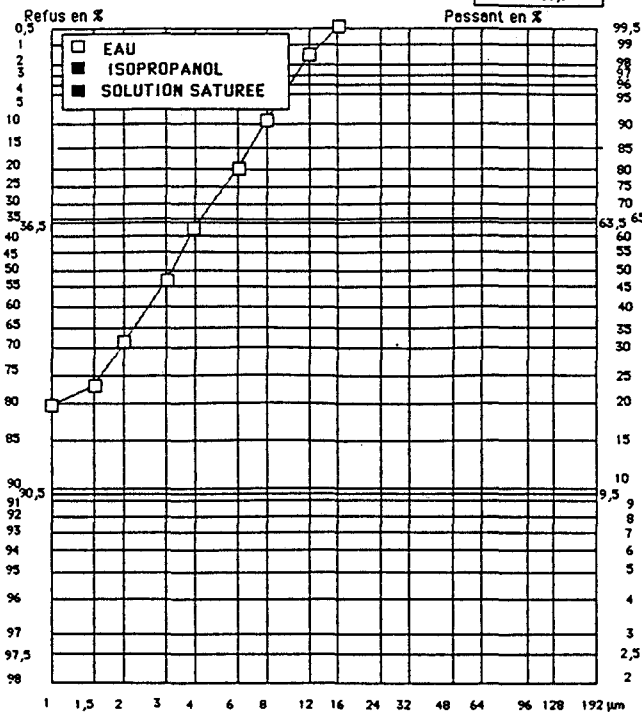


CERCHAR MAZINGARBE
ANALYSE GRANULOMETRIQUE LASER
(Granulomètre CILAS 715 F078)

Rosin-Rammler-Bennet : R = 100 e $-(d/d1)^n$
 Date : 10/12/91 Numéro d'étude : 5101
 Références du Produit : 2ème
 fr.80.100. ts temps cyclone

Diamètre médian = 03,2 µm
 Supérieurs à 200 µm = 0,0 %

Résultats en %	
1,0	19,5
1,5	23,5
2,0	31,7
3,0	46,2
4,0	61,9
6,0	80,0
8,0	90,8
12	98,6
16	99,9
24	99,9
32	100,0
48	100,0
64	100,0
96	100,0
128	100,0
192	100,0



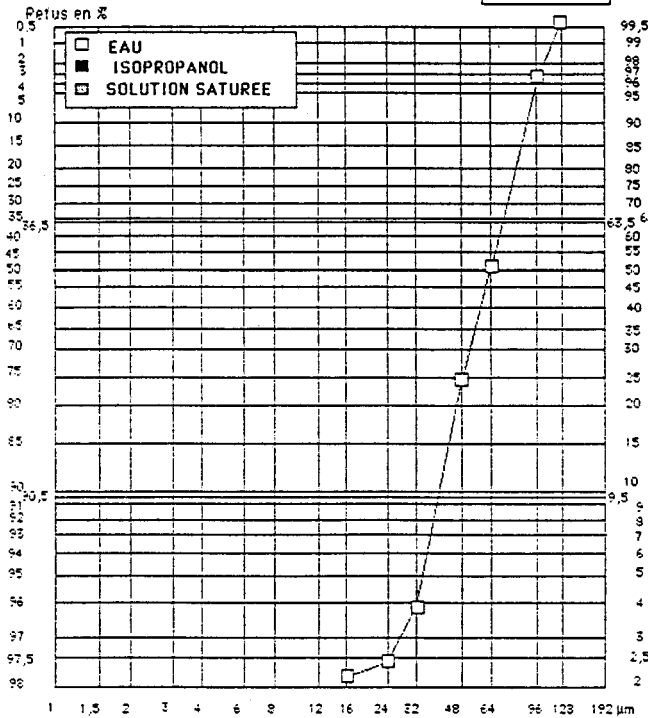
CERCHAR MAZINGARBE
ANALYSE GRANULOMETRIQUE LASER
(Granulomètre CILAS 715 F078)

Rosin-Rammler-Bennet : $R = 100 e^{-\left(\frac{d}{d1}\right)^n}$
 Date : 05/06/92 Numéro d'étude : 6101

Références du Produit :
gardanne.638000

Diamètre médian = 63,2µm
 Supérieurs à 200 µm = 0,0 %

Résultats en %	
1,0	0,3
1,5	0,4
2,0	0,6
3,0	0,7
4,0	1,0
6,0	1,1
8,0	1,3
12	1,9
16	2,2
24	2,4
32	3,9
48	24,6
64	50,2
96	96,6
128	100,0
192	100,0



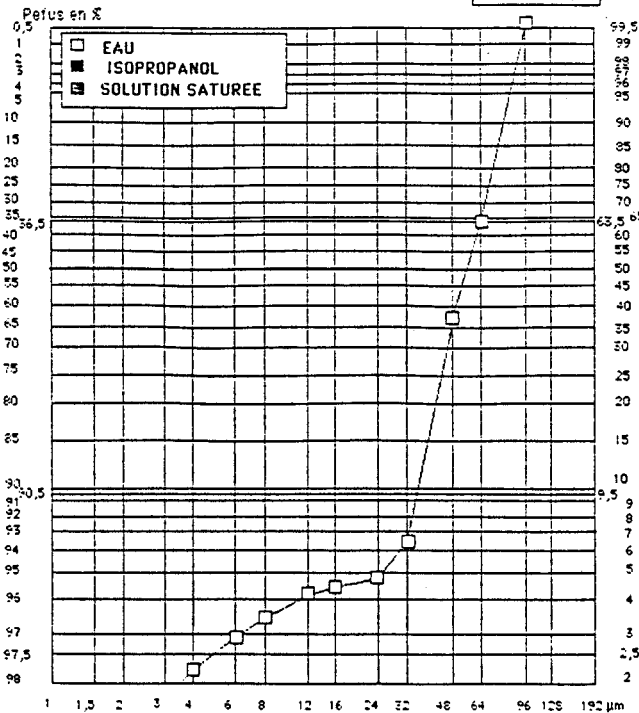
CERCHAR MAZINGARBE
ANALYSE GRANULOMETRIQUE LASER
(Granulomètre CILAS 715 F078)

Rosin-Rammler-Bennet : $R = 100 e^{-\left(\frac{d}{d1}\right)^n}$
 Date : 05/06/92 Numéro d'étude : 6101

Références du Produit :
gardanne.638024 cyclone

Diamètre médian = 55,9µm
 Supérieurs à 200 µm = 0,0 %

Résultats en %	
1,0	0,5
1,5	0,7
2,0	1,1
3,0	1,6
4,0	2,2
6,0	2,8
8,0	3,4
12	4,1
16	4,4
24	4,8
32	6,4
48	37,1
64	63,3
96	100,0
128	100,0
192	100,0



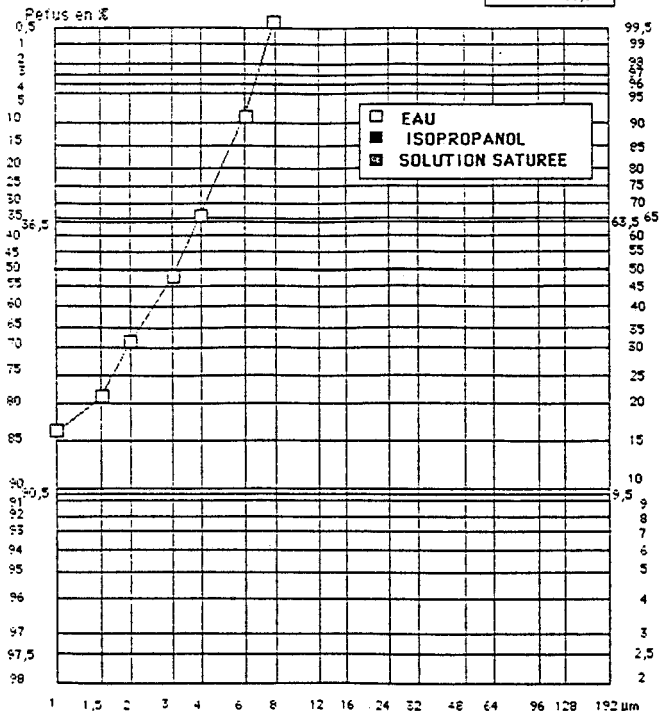
CERCHAR MAZINGARBE
ANALYSE GRANULOMETRIQUE LASER
(Granulomètre CILAS 715 F078)

Rosin-Rammler-Bennet : $R = 100 e^{-\left(\frac{d}{d1}\right)^n}$
 Date : 05/06/92 Numéro d'étude : 6101

Références du Produit :
gardanne.638024 cyclone

Diamètre médian = 5,1µm
 Supérieurs à 200 µm = 0,0 %

Résultats en %	
1,0	16,2
1,5	21,2
2,0	31,1
3,0	47,7
4,0	65,7
6,0	91,3
8,0	100,0
12	100,0
16	100,0
24	100,0
32	100,0
48	100,0
64	100,0
96	100,0
128	100,0
192	100,0



annexe III

DONNEES DE :

- **DEVOLATILISATION**
- **ADSORPTION PHYSIQUE**
- **CHIMISORPTION**

Données de la dévolatilisation du Freymining

Echantillon	% Cendres sur sec	% MV sur pur	Fd	% C sur pur	% H sur pur	% N sur pur	FCd	FHd	FNd	C/H d	C/N d
FR-40-63-00	5,45	34,71		80,61	4,73	1,55					
FR-40-63-14	9,16	8,31	42,84	89,49	1,27	1,77	36,54	84,69	34,84	7,36	54,39
FR-40-63-24	8,98	6,83	41,58	91,46	0,99	2,12	33,71	87,78	20,32	6,55	86,03
FR-40-63-45	9,43	6,50	44,64	91,95	0,89	2,03	36,85	89,53	27,66	7,02	69,08
FR-40-63-76	9,68	6,78	46,22	92,36	0,79	2,15	38,38	91,06	25,70	7,19	77,44

FR-80-100-00	5,90	35,19		83,35	5,04	1,45					
FR-80-100-14	11,76	10,98	52,95	92,31	2,12	1,92	47,90	80,21	37,66	9,88	73,35
FR-80-100-24	9,54	9,39	40,55	93,12	1,77	1,92	33,57	79,12	20,87	7,02	92,75
FR-80-100-45	9,36	9,01	39,28	94,46	1,33	2,06	31,19	83,91	13,33	6,15	134,94
FR-80-100-76	8,17	7,48	29,53	95,42	1,13	2,18	19,32	84,16	-6,20	3,80	-179,75

FR-80-100-14	10,27	10,59	45,22	93,74	1,68	1,93	38,39	81,70	26,92	7,78	82,24
FR-80-100-24	9,10	7,29	37,37	94,22	1,30	2,09	29,20	83,86	9,42	5,76	178,71
FR-80-100-45	9,58	6,40	40,82	95,13	0,96	2,16	32,45	88,70	11,70	6,05	160,02
FR-80-100-76	10,59	6,57	47,06	95,64	0,91	2,00	39,26	90,48	26,67	7,18	84,88

Echantillon	Nh/Nc dév	Nh/Nn dév	%Cd/vol	%Hd/vol	%Nd/vol	C/H ini	C/N ini	C/N semi-coke	débit en g/h	remarques
-------------	-----------	-----------	---------	---------	---------	---------	---------	---------------	-----------------	-----------

FR-40-63-00						17,05	51,85			
FR-40-63-14	1,63	103,50	68,77	9,35	1,26			50,49	7	nettoyé sous air
FR-40-63-24	1,83	183,92	65,37	9,98	0,76			43,13	7	nettoyé sous air
FR-40-63-45	1,71	137,80	66,55	9,48	0,96			45,26	7	nettoyé sous air
FR-40-63-76	1,67	150,85	66,94	9,31	0,86			43,00	7	nettoyé sous air

FR-80-100-00						16,55	57,67			
FR-80-100-14	1,21	103,93	75,39	7,63	1,03			48,20	15	pas nettoyé sous air
FR-80-100-24	1,71	184,95	69,01	9,83	0,74			48,41	15	pas nettoyé sous air
FR-80-100-45	1,95	307,19	66,17	10,76	0,49			45,79	15	pas nettoyé sous air
FR-80-100-76	3,16	-662,39	54,54	14,36	-0,30			43,81	15	pas nettoyé sous air

FR-80-100-14	1,54	148,07	70,76	9,10	0,86			48,62	10	nettoyé sous air
FR-80-100-24	2,08	434,31	65,12	11,30	0,36			45,08	10	nettoyé sous air
FR-80-100-45	1,98	370,04	66,26	10,94	0,41			44,11	10	nettoyé sous air
FR-80-100-76	1,67	165,52	69,52	9,68	0,82			47,77	10	nettoyé sous air

Données de la dévolatilisation RI-ST-AN-GARDA

Echantillon	% Cendres sur sec	% MV sur pur	Fd	% C sur pur	% H sur pur	% N sur pur	FCd	FHd	FNd	C/H d	C/N d
AN-63-80-00	12,06	33,17		82,87	4,73	1,98					
AN-63-80-14	18,54	10,73	39,74	92,11	1,82	2,31	33,03	76,86	29,72	7,53	46,56
AN-63-80-24	19,62	7,97	43,82	94,89	1,28	2,43	35,67	84,78	31,11	7,37	48,02
AN-63-80-45	19,25	5,35	42,47	94,85	0,94	2,58	34,16	88,55	25,11	6,76	56,99
AN-63-80-76	19,95	6,17	44,97	95,65	0,89	2,35	36,49	89,68	34,68	7,13	44,06
ST-63-80-00	11,74	32,82		80,67	4,61	2,38					
ST-63-80-14	19,05	8,97	43,48	89,60	1,68	2,92	37,22	79,41	30,74	8,20	41,05
ST-63-80-24	19,19	7,18	43,99	91,45	0,99	2,86	36,50	87,97	32,70	7,26	37,84
ST-63-80-45	19,48	5,08	45,02	92,06	0,73	2,99	37,25	91,26	30,84	7,14	40,96
ST-63-80-76	19,47	5,63	44,98	91,95	0,51	3,15	37,29	93,93	27,07	6,95	46,71
Récup. 3ème cuclone	0,00	26,32		73,58	0,34	8,00					
RI-63-80-00	16,37	29,07		80,71	3,83	2,75					
RI-63-80-14	22,82	10,49	33,80	90,36	1,75	2,89	25,88	69,74	30,45	7,83	24,95
RI-63-80-24	22,18	7,70	31,32	91,96	1,00	3,20	21,76	82,01	20,10	5,60	31,77
RI-63-80-45	23,28	7,21	35,49	92,94	0,70	3,02	25,72	88,13	29,07	6,16	25,97
RI-63-80-76	22,75	6,95	33,53	94,32	0,54	2,45	22,33	90,56	40,87	5,20	16,03
GARDA-63-80-00	18,50	57,01		71,33	5,64	2,44					
GARDA-63-80-14	33,12	36,08	54,16	85,80	2,30	3,04	44,86	81,30	43,02	6,97	30,46
GARDA-63-80-24	35,97	30,49	59,59	89,69	1,64	2,89	49,19	88,26	52,19	7,04	27,53
GARDA-63-80-45	36,98	29,29	61,32	92,24	1,84	3,27	49,97	87,38	48,21	7,23	30,28
GARDA-63-80-76	38,47	34,86	63,69	92,07	1,87	2,83	53,13	87,98	57,95	7,63	26,78
récup. 2ème cyclone	12,92	35,79		85,37	0,40	7,53					

Données utilisées dans la recherche des corrélations

Echantillon	% Cendres sur sec	% MV sur pur	Fd	% C sur pur	% H sur pur	% N sur pur	FCd	FHd	FNd	C/H d	C/N d
GA-50-100-00	7,35	16,05		90,53	4,19	1,55					
GA-50-100-24	8,82	5,14	17,99	95,27	1,27	1,73	13,70	75,09	8,56	3,94	93,15
CL-50-100-00	11,39	32,50		83,69	4,62	1,88					
CL-50-100-24	18,18	6,82	42,15	94,23	1,04	2,32	34,86	86,98	28,72	7,27	53,91
CH-50-100-00	28,50	32,34		82,13	5,01	1,54					
CH-50-100-24	44,52	7,71	50,33	94,14	1,33	1,75	43,06	86,77	43,55	8,14	52,78
GARDA-63-80-00	18,50	57,01		71,33	5,64	2,44					
GARDA-63-80-24	35,97	30,49	59,59	89,69	1,64	3,00	49,19	88,26	50,38	7,04	28,52
AN-63-80-00	12,06	33,17		82,87	4,73	1,98					
AN-63-80-24	19,34	7,95	42,80	94,56	1,28	2,42	34,74	84,56	30,12	7,20	48,32
ST-63-80-00	11,74	32,82		80,67	4,61	2,38					
ST-63-80-24	19,30	7,19	44,38	91,57	0,99	2,97	36,86	88,04	30,48	7,32	41,00
RI-63-80-00	16,37	29,07		80,71	3,83	2,75					
RI-63-80-24	22,76	7,76	33,57	92,65	1,01	2,89	23,75	82,47	30,26	6,07	23,03
FR-40-63-00	5,45	34,71		80,61	4,73	1,55					
FR-40-63-24	9,31	6,86	43,85	91,80	0,99	2,02	36,06	88,21	27,12	6,97	68,93

Données utilisées dans la recherche des corrélations

Echantillon	Nh/Nc dév	Nh/Nn dév	%Cd/vol	%Hd/vol	%Nd/vol	C/H ini	C/N ini	C/N semi-coke
GA-50-100-00 GA-50-100-24	3,04	330,70	68,93	17,48	0,74	21,62	58,25	54,98
CL-50-100-00 CL-50-100-24	1,65	103,84	69,23	9,52	1,28	18,13	44,41	40,58
CH-50-100-00 CH-50-100-24	1,47	90,78	70,27	8,63	1,33	16,40	53,38	53,85
GARDA-63-80-00 GARDA-63-80-24	1,70	56,70	58,87	8,36	2,06	12,64	29,21	29,91
AN-63-80-00 AN-63-80-24	1,67	93,98	67,26	9,35	1,39	17,52	41,89	39,11
ST-63-80-00 ST-63-80-24	1,64	78,37	67,01	9,15	1,63	17,49	33,90	30,79
RI-63-80-00 RI-63-80-24	1,98	53,08	57,10	9,40	2,48	21,09	29,35	32,09
FR-40-63-00 FR-40-63-24	1,72	138,45	66,29	9,51	0,96	17,05	51,85	45,49

Résultats de l'adsorption physique de gaz

Echantillon	Sdp en m ² /g	Vm en cm ³ /g	Sm en m ² /g	Rm en Angström	Sbet en m ² /g
FR-63-80-00	360	0,128	272	4,7	
FR-63-80-14	1109	0,394	868	4,53	
FR-63-80-24	1105	0,394	930	4,24	
FR-63-80-45	989	0,351	787	4,46	
FR-63-80-76	590	0,209	567	3,69	
FR-80-100-00	475	0,153	300	5,1	0
FR-80-100-14	1081	0,342	652	5,2	220
FR-80-100-24	950	0,338	721	4,7	241
FR-80-100-45	931	0,293	622	4,7	200
FR-80-100-76	208	0,074	281	2,6	153
RI-63-80-00	0	0	0	0	
RI-63-80-14	289	0,103	264	3,9	
RI-63-80-24	295	0,105	287	3,7	
RI-63-80-45	354	0,126	317	4	

Résultats de la chimisorption de l'oxygène

Semi-coke	M éch. en mg	P2 en torr	P1 en torr	A.S.A. en m ² /g
RI-63-80-14	223,00	180,50	276,00	378,52
RI-63-80-24	274,00	135,80	224,00	264,89
RI-63-80-45	248,00	99,00	169,60	227,46
RI-63-80-76	290,00	107,00	182,00	207,73
FR-63-80-14	215,00	185,50	265,00	355,35
FR-63-80-24	218,00	101,40	164,00	240,31
FR-63-80-45	284,00	133,70	213,00	236,88
FR-63-80-76	263,00	116,00	185,00	222,35
ST-63-80-14	230,00	178,00	271,00	359,07
ST-63-80-24	279,00	137,00	215,00	240,60
ST-63-80-45	219,00	89,50	142,00	204,16
ST-63-80-76	284,00	110,00	177,00	198,33
AN-63-80-14	246,00	193,00	293,00	362,12
AN-63-80-24	238,00	128,60	208,00	279,17
AN-63-80-45	216,00	91,00	152,00	230,04
AN-63-80-76	289,00	115,20	191,50	215,89

annexe IV

**LISTINGS
DES
PROGRAMMES
INFORMATIQUES**

Modélisation du profil de température des particules

CLS

 'tg1 : température des gaz pendant l'échauffement (K)
 'tg2 : température des gaz pendant le refroidissement (K)
 'cp : capacité calorifique de la particule (J/kg.K)
 'v : viscosité de l'azote gaz (pa.s)
 'cp1 : capacité calorifique de l'azote gaz pour une température inférieure à 1000 K (J/kg.K)
 'cp2 : capacité calorifique de l'azote gaz pour une température supérieure à 1000 K (J/kg.K)
 'lambda1 : conductivité thermique de l'azote gaz pour une température inférieure à 1000 K (W/m.K)
 'lambda2 : conductivité thermique de l'azote gaz pour une température supérieure à 1000 K (W/m.K)
 'Tw : température de la paroi froide (K)

DIM t(200), tp(200), tg(200)
 DEF fntg1 (t) = (1398.02 * t) / (.237 + t) + 273
 DEF fntg2 (t) = 1398.94 - (4.898 * t) + (.0225 * t ^ 2) + (4.635E-05 * t ^ 3) - (2.712E-07 * t ^ 4) + 273
 DEF fncp (tp) = 943.298 * LOG(.0101137 * tp)
 DEF fnv (tc) = .0000166 * ((tc / 273) ^ .5) * ((1 + 113 / tc) / 1.414) ^ -1
 DEF fncp1 (tc) = 8.31 * (2.927 + .001488 * tc - 5.685E-07 * tc ^ 2 + 1.01E-10 * tc ^ 3 - 6.753E-15 * tc ^ 4) / .028
 DEF fncp2 (tc) = 8.31 * (3.299 + .001408 * tc - 3.963E-06 * tc ^ 2 + 5.642E-09 * tc ^ 3 - 2.445E-12 * tc ^ 4) / .028
 DEF fnlambda1 (tc) = fnv(tc) * (fncp1(tc) + 1.25 * 8.31 / .028)
 DEF fnlambda2 (tc) = fnv(tc) * (fncp2(tc) + 1.25 * 8.31 / .028)
 DEF fntw (t) = ordon - pente * t + 273

sigma = 5.67E-08: 'constante de Stéfan (W/m².K⁴)
 rop = 1250: 'masse volumique du charbon (Kg/m³)

ENTREE DES VARIABLES

CLS

INPUT "diamètre particule (en micron)="; dp
 INPUT "epsilon particule="; epsilon
 INPUT "ordon (°C)="; ordon
 INPUT "pente (°C/ms)="; pente
 INPUT "nom de votre essai:"; n\$

OUVERTURE DE LA FENETRE

CLS

SCREEN 2
 LOCATE 3, 8
 INE (50, 0)-(350, 0)
 LINE (350, 0)-(350, 150)
 LINE (350, 150)-(50, 150)
 LINE (50, 150)-(50, 0)


```

tg = fntg2(t)
tc = (tp + tg) / 2
cp = fncp(tp)

```

```

IF (tc < 1000) THEN GOSUB 4000 ELSE GOSUB 5000

```

```

IF (tp <= tw) THEN GOSUB 1000
IF (tp > tw) THEN GOSUB 2000

```

```

PSET (t * 6 + 50, 150 - (tg - 273) / 10)
PSET (t * 6 + 50, 150 - (tp - 273) / 10)
LOCATE 10, 48: PRINT "temps(ms)="; t
LOCATE 11, 48: PRINT "écart temp.="; tg - tp

```

```

IF c = 1000 THEN GOSUB 3000

```

```

NEXT t
ninf = i

```

```

-----
OPEN "o", #1, "a:" + n$ + ".dat"
PRINT #1, dp, epsilon, ordon, pente, ninf
FOR i = 1 TO ninf
PRINT #1, t(i), tp(i), tg(i)
NEXT i
CLOSE #1

```

```

-----
END

```

```

-----
1000 dtp = (6 / (dp * rop * cp)) * (h * (tg - tp)) * dt
tp = tp + dtp
RETURN

```

```

-----
2000 dtp = (6 / (dp * rop * cp)) * (h * (tg - tp) + sigma * epsilon * (tw ^ 4 - tp ^ 4)) * dt
tp = tp + dtp
RETURN

```

```

-----
3000 c = 0: i = i + 1: t(i) = t: tp(i) = tp - 298: tg(i) = tg - 273
RETURN

```

```

-----
4000 ' température de la couche limite inférieure à 1000 K
h = fnlambda1(tc) / dp
RETURN

```

```

-----
5000 ' température de la couche limite supérieure à 1000 K
h = fnlambda2(tc) / dp
RETURN
-----

```

**Modélisation de la cinétique de dévolatilisation selon les modèles de
Badzioc, de Kobayashi, d'Ubhayakar et de Fu.**

CLS

DEFINITION DES VARIABLES

't=temps en ms

'dt=intervalle de temps en ms

'Tp=Température de la particule en K au temps t

'Vb,kb : fraction dévolatilisée et constante de vitesse (ms-1) de Badzioc à la température Tp

'Vb,kb : fraction dévolatilisée et constante de vitesse (ms-1) de Kobayashi à la température Tp

'Vb,kb : fraction dévolatilisée et constante de vitesse (ms-1) d'Ubhayakar à la température Tp

'Vb,kb : fraction dévolatilisée et constante de vitesse (ms-1) de Fu à la température Tp

CONSTANTES ET FONCTIONS

r = 8.31439: REM r=constante des gaz parfaits (en j/mol/k)

DEF fntp (t) = (1133.096 * t / (.1976523 + t)) + 273.16

DEF fnkf (tp) = .001 * EXP(2.302585 * (6.132E-15 * tp ^ 5 - 5.884E-11 * tp ^ 4 + 1.995E-7 * tp ^ 3 - .0003036 * tp ^ 2 + .2135 * tp - 52.3685))

DEF fnef (tp) = -1.5708E-10 * tp ^ 5 + 5.114E-07 * tp ^ 4 + .0002388 * tp ^ 3 - 2.345 * tp ^ 2 + 2811.87 * tp - 1000265.81#

DEF fntq (t) = 1228.9 - 13.638 * t + .21263 * t ^ 2 - .0012126 * t ^ 3 + 273.16

DIM t(200), vb(200), vu(200), vk(200), vf(200)

INITIALISATION

vf = 0

vb = 0

vk = 0

vu = 0

OUVERTURE FENETRE

CLS

SCREEN 2

LOCATE 3, 8

LINE (50, 50)-(350, 50)

LINE (350, 50)-(350, 150)

LINE (350, 150)-(50, 150)

LINE (50, 150)-(50, 50)

LOCATE 7, 2

PRINT "100%"

LOCATE 19, 3

PRINT "00%"

LOCATE 21, 6

PRINT "0ms"

LOCATE 21, 42


```
PRINT "50ms"
```

```
-----
'          CALCUL DES FRACTIONS DEVOLATILISEES
'          ET IMPRESION DES RESULTATS
```

```
dt = .001
```

```
FOR t = 0 TO 1 STEP dt
```

```
  c = c + 1
```

```
  tp = fntp(t)
```

```
  kb = 134 * EXP(-74000! / (r * tp))
```

```
  kk = .3 * 200! * EXP(-104700! / (r * tp)) + 13000! * EXP(-167500! / (r * tp))
```

```
  ku = 134 * EXP(-74000! / (r * tp)) + 2 * 1.46E+10 * EXP(-251000! / (r * tp))
```

```
  IF (tp > 710) THEN GOSUB 100
```

```
  dvb = (100 - vb) * (1 - EXP(-kb * dt))
```

```
  dvk = (100 - vk) * (1 - EXP(-kk * dt))
```

```
  dvu = (100 - vu) * (1 - EXP(-ku * dt))
```

```
  dvf = (100 - vf) * (1 - EXP(-kf * dt))
```

```
  vb = vb + dvb
```

```
  vk = vk + dvk
```

```
  vu = vu + dvu
```

```
  vf = vf + dvf
```

```
  PSET (t * 6 + 50, 150 - vb)
```

```
  PSET (t * 6 + 50, 150 - vk)
```

```
  PSET (t * 6 + 50, 150 - vu)
```

```
  PSET (t * 6 + 50, 150 - vf)
```

```
  PSET (t * 6 + 50, 150 - tp / 10)
```

```
  IF c = 100 THEN GOSUB 2000
```

```
NEXT t
```

```
-----
dt = .01
```

```
FOR t = (1 + dt) TO 1.4 STEP dt
```

```
  c = c + 1
```

```
  tp = fntp(t)
```

```
  kb = 134 * EXP(-74000! / (r * tp))
```

```
  kk = .3 * 200! * EXP(-104700! / (r * tp)) + 13000! * EXP(-167500! / (r * tp))
```

```
  ku = 134 * EXP(-74000! / (r * tp)) + 2 * 1.46E+10 * EXP(-251000! / (r * tp))
```

```
  kf = fnkf(tp) * EXP(-fnef(tp) / (r * tp))
```

```
  dvb = (100 - vb) * (1 - EXP(-kb * dt))
```

```
  dvk = (100 - vk) * (1 - EXP(-kk * dt))
```

```
  dvu = (100 - vu) * (1 - EXP(-ku * dt))
```

```
dvf = (100 - vf) * (1 - EXP(-kf * dt))
```

```
vb = vb + dvb
```

```
vk = vk + dvk
```

```
vu = vu + dvu
```

```
vf = vf + dvf
```

```
PSET (t * 6 + 50, 150 - vb)
```

```
PSET (t * 6 + 50, 150 - vk)
```

```
PSET (t * 6 + 50, 150 - vu)
```

```
PSET (t * 6 + 50, 150 - vf)
```

```
PSET (t * 6 + 50, 150 - tp / 10)
```

```
IF c = 10 THEN GOSUB 2000
```

```
NEXT t
```

```
dt = .1
```

```
FOR t = (1.4 + dt) TO 8.9 STEP dt
```

```
c = c + 1
```

```
tp = fntp(t)
```

```
kb = 134 * EXP(-74000! / (r * tp))
```

```
kk = .3 * 200! * EXP(-104700! / (r * tp)) + 13000! * EXP(-167500! / (r * tp))
```

```
ku = 134 * EXP(-74000! / (r * tp)) + 2 * 1.46E+10 * EXP(-251000! / (r * tp))
```

```
kf = fnkf(tp) * EXP(-fnef(tp) / (r * tp))
```

```
dvb = (100 - vb) * (1 - EXP(-kb * dt))
```

```
dvk = (100 - vk) * (1 - EXP(-kk * dt))
```

```
dvu = (100 - vu) * (1 - EXP(-ku * dt))
```

```
dvf = (100 - vf) * (1 - EXP(-kf * dt))
```

```
vb = vb + dvb
```

```
vk = vk + dvk
```

```
vu = vu + dvu
```

```
vf = vf + dvf
```

```
PSET (t * 6 + 50, 150 - vb)
```

```
PSET (t * 6 + 50, 150 - vk)
```

```
PSET (t * 6 + 50, 150 - vu)
```

```
PSET (t * 6 + 50, 150 - vf)
```

```
PSET (t * 6 + 50, 150 - tp / 10)
```

```
IF c = 10 THEN GOSUB 2000
```

```
NEXT t
```

```
dt = .1
```

```
FOR t = (8.9 + dt) TO 50 STEP dt
```

```

c = c + 1
tq = fntq(t)

kb = 134 * EXP(-74000! / (r * tq))
kk = .3 * 200! * EXP(-104700! / (r * tq)) + 13000! * EXP(-167500! / (r * tq))
ku = 134 * EXP(-74000! / (r * tq)) + 2 * 1.46E+10 * EXP(-251000! / (r * tq))
kf = fnkf(tq) * EXP(-fnef(tq) / (r * tq))

dvb = (100 - vb) * (1 - EXP(-kb * dt))
dvk = (100 - vk) * (1 - EXP(-kk * dt))
dvu = (100 - vu) * (1 - EXP(-ku * dt))
dvf = (100 - vf) * (1 - EXP(-kf * dt))

vb = vb + dvb
vk = vk + dvk
vu = vu + dvu
vf = vf + dvf

PSET (t * 6 + 50, 150 - vb)
PSET (t * 6 + 50, 150 - vk)
PSET (t * 6 + 50, 150 - vu)
PSET (t * 6 + 50, 150 - vf)
PSET (t * 6 + 50, 150 - tq / 10)

IF c = 10 THEN GOSUB 2000

NEXT t
ninf = i
-----
ENREGISTREMENT DES RESULTATS

3000 OPEN "o", #1, "b:bkuf.dat"
PRINT #1, ninf
FOR i = 1 TO ninf: PRINT #1, t(i), vb(i), vk(i), vu(i), vf(i)
NEXT i
CLOSE #1
-----
END
-----
100 kf = fnkf(tp) * EXP(-fnef(tp) / (r * tp))
RETURN
-----
2000 c = 0: i = i + 1: t(i) = t: vb(i) = vb: vk(i) = vk: vu(i) = vu: vf(i) = vf
RETURN
-----

```

Modélisation de la cinétique de dévolatilisation selon le modèle d'Anthony.

CLS

' tp : température de la particule (K) lors de l'échauffement
' tq : température de la particule (K) lors du refroidissement
' ko : constante préexponentielle (ms-1)
' Eo : énergie d'activation (J/mol)
' sigma : écart type de la distribution gaussienne des énergies d'activation (J/mol)
' n : nombre de segments sur les énergies d'activation
' dt : intervalle de temps (ms)
' t : temps en ms

DEFINITION DES FONCTIONS

DEF fntp (t) = (1133.096 * t / (.1976523 + t)) + 273.16
DEF fnf (e) = EXP(-k0 * som - ((e - e0) ^ 2) / (2 * sigma * sigma))
DEF fntq (t) = 1228.9 - 13.638 * t + .21263 * t ^ 2 - .0012126 * t ^ 3 + 273.16
DIM t(200), v(200)

ENTREE DES DONNEES

INPUT "nom de votre essai="; n\$
INPUT "e0 en kJ/mol="; e0
INPUT "Ko en ms-1="; k0
INPUT "sigma en kJ/mol="; sigma
INPUT "nombre de segments="; n

e0 = e0 * 1000
sigma = sigma * 1000
a = e0 - 2 * sigma
b = e0 + 2 * sigma
h = (b - a) / n

pi = 3.1415927#
r = 8.31439: REM r=constante des gaz parfait (en j/mol/°k)
DIM som(n)

OUVERTURE DE LA FENETRE

CLS

SCREEN 2

LINE (50, 50)-(350, 50)
LINE (350, 50)-(350, 150)
LINE (350, 150)-(50, 150)
LINE (50, 150)-(50, 50)
LOCATE 7, 2
PRINT "100%"
LOCATE 19, 3
PRINT "00%"
LOCATE 21, 6

```

PRINT "0ms"
LOCATE 21, 42
PRINT "50ms"
LOCATE 12, 48
PRINT "Ko(en ms-1)="; k0
LOCATE 13, 48
PRINT "Eo(en KJ/mol)="; e0 / 1000
LOCATE 14, 48
PRINT "sigma(en KJ/mol)="; sigma / 1000
LOCATE 15, 48
PRINT "n="; n

```

CALCUL DES FRACTIONS DEVOLATILISEES
ET IMPRESSION DES RESULTATS

```

dt = .001
FOR t = 0 TO 1 STEP dt
  c = c + 1
  tp = fntp(t)

  s1 = 0: s2 = 0
  FOR u = 1 TO n - 1

    u = u + 1

    e = a + u * h
    GOSUB 1000
    s1 = s1 + fnf(e)

    e = a + (u - 1) * h
    GOSUB 1000
    s2 = s2 + fnf(e)

  NEXT u

  S = (fnf(a) + fnf(b) + 2 * s1 + 4 * s2) * h / 3
  Fvinf = 100 * (1 - S / (sigma * (2 * pi) ^ .5))

  PSET (t * 6 + 50, 150 - Fvinf)
  PSET (t * 6 + 50, 150 - tp / 10)

  IF c = 100 THEN GOSUB 2000

NEXT t

```

```

dt = .01
FOR t = (1 + dt) TO 1.4 STEP dt
  c = c + 1
  tp = fntp(t)

  s1 = 0: s2 = 0

```

```
FOR u = 1 TO n - 1

    u = u + 1

    e = a + u * h
    GOSUB 1000
    s1 = s1 + fnf(e)

    e = a + (u - 1) * h
    GOSUB 1000
    s2 = s2 + fnf(e)

NEXT u

    S = (fnf(a) + fnf(b) + 2 * s1 + 4 * s2) * h / 3
    Fvinf = 100 * (1 - S / (sigma * (2 * pi) ^ .5))

    PSET (t * 6 + 50, 150 - Fvinf)
    PSET (t * 6 + 50, 150 - tp / 10)

    IF c = 10 THEN GOSUB 2000
```

```
NEXT t
```

```
dt = .1
FOR t = (1.4 + dt) TO 8.9 STEP dt
    c = c + 1
    tp = fntp(t)

    s1 = 0: s2 = 0
    FOR u = 1 TO n - 1

        u = u + 1

        e = a + u * h
        GOSUB 1000
        s1 = s1 + fnf(e)

        e = a + (u - 1) * h
        GOSUB 1000
        s2 = s2 + fnf(e)

    NEXT u

    S = (fnf(a) + fnf(b) + 2 * s1 + 4 * s2) * h / 3
    Fvinf = 100 * (1 - S / (sigma * (2 * pi) ^ .5))

    PSET (t * 6 + 50, 150 - Fvinf)
    PSET (t * 6 + 50, 150 - tp / 10)

    IF c = 10 THEN GOSUB 2000
```

NEXT t

t = .1

FOR t = (8.9 + dt) TO 50 STEP dt

 c = c + 1

 tq = fntq(t)

 tp = tq

 s1 = 0: s2 = 0

 FOR u = 1 TO n - 1

 u = u + 1

 e = a + u * h

 GOSUB 1000

 s1 = s1 + fnf(e)

 e = a + (u - 1) * h

 GOSUB 1000

 s2 = s2 + fnf(e)

 NEXT u

 S = (fnf(a) + fnf(b) + 2 * s1 + 4 * s2) * h / 3

 Fvinf = 100 * (1 - S / (sigma * (2 * pi) ^ .5))

 PSET (t * 6 + 50, 150 - Fvinf)

 PSET (t * 6 + 50, 150 - tp / 10)

 IF c = 10 THEN GOSUB 2000

NEXT t

ninf = i

ENREGISTREMENT DES RESULTATS

3000 OPEN "o", #1, "b:" + n\$ + ".dat"

PRINT #1, e0, k0, sigma, n, ninf

FOR i = 1 TO ninf: PRINT #1, t(i), v(i)

NEXT i

CLOSE #1

END

1000 'calcul de l'intégrale : somme de(0 à t) de exp(-e/(r*tp))

dsom = EXP(-e / (r * tp)) * dt

som(u) = som(u) + dsom

som = som(u)

RETURN

```
2000 c = 0: i = i + 1: t(i) = t: v(i) = Fvinf  
RETURN
```

Adsorption de CO₂ pour la détermination des volumes, des surfaces et des rayons microporeux.

```

800 CLS
810 PRINT:PRINT:PRINT:PRINT:PRINT TAB(50)"      ENTREE DES DONNEES
BRUTES ET TRAITEMENT POUR OBTENIR  $V_s=f(P/P_0)$ ":PRINT:PRINT:PRINT:PRINT"
POUR L'ADSORPTION DE CO2 à 298K"
820 FOR I=1 TO 5000:NEXT I
830 CLS
900 PRINT:PRINT:PRINT:PRINT"VERIFIER QUE L'IMPRIMANTE SOIT EN ETAT DE
FONCTIONNEMENT (c.a.d READY et ON  LINE allumé) ET QU'IL Y AIT DU PAPIER "
905 PRINT:PRINT:PRINT:PRINT"VERIFIER QUE VOUS AVEZ BIEN INTRODUIT
UNE DISQUETTE DANS LE DRIVE a , DISQUETTE QUI POSSEDE ENCORE DE LA
PLACE EN MEMOIRE"
910 PRINT:PRINT:PRINT:PRINT:PRINT:PRINT:PRINT:PRINT:PRINT:PRINT"
si oui,taper o pour continuer"
920 R$=INPUT$(1):IF R$="o" THEN 950 ELSE 920
950 CLS
951 '-----
952 '                      ENTRER LE NOM DU FICHIER
953 '-----
955 PRINT:PRINT:PRINT:PRINT:PRINT"      ENTRER LE NOM DE VOTRE
ESSAI"
956 PRINT:PRINT:PRINT"rem:le nom de votre essai doit comporter 8 caractères max."
957 PRINT:PRINT"      8 caract. = 2 caract. + la date du jour en 6
chiffres":PRINT:PRINT:PRINT
958 INPUT"NOM DE VOTRE ESSAI :";N$
959 FOR I=1 TO LEN(N$): IF ASC(MID$(N$,I,1))=32 THEN 958
960 NEXT I
970 IF LEN(N$) >8 THEN GOTO 958
980 CLS
1000'-----
1010 '                      détermination de la masse de l'échantillon en grammes
1020'-----
1030 INPUT"masse de la cellule vide (en gramme) =";M0
1031 PRINT"                      OK(o/n)?"
1032 R$=INPUT$(1):IF R$="o" THEN 1040
1033 IF R$="n" THEN 1030 ELSE 1032
1040 INPUT"masse de la cellule avec échantillon dégazé (en gramme) =";M1
1041 PRINT"                      OK(o/n)?"
1042 R$=INPUT$(1):IF R$="o" THEN 1050
1043 IF R$="n" THEN 1040 ELSE 1042
1050 MDEG=M1-M0
1070'-----
1080 '                      entrée des données
1090'-----
1095 CLS
1100 INPUT"nbre de points pour la détermination de l'espace mort =";N1
1101 PRINT"                      OK(o/n)?"
1102 R$=INPUT$(1):IF R$="o" THEN 1109

```

```

1103 IF R$="n" THEN 1095 ELSE 1102
1109 PRINT:PRINT:PRINT:DIM M1(N1),P1(N1),V1(N1),VM(N1)
1110 FOR I=1 TO N1
1120 PRINT"point";I
1130 INPUT"masse de HG (en gramme) =";M1(I)
1140 INPUT"pression d'hélium (en torr) =";P1(I):PRINT:PRINT:NEXT I
1150 CLS:PRINT"RECAPITULATION DU 1er TABLEAU ":PRINT:PRINT:FOR I=1 TO
N1:PRINT"M(";I")=";M1(I),TAB(40)"P(";I")=";P1(I):NEXT I
1155 PRINT:PRINT:PRINT"OK(o/n)?"
1156 R$=INPUT$(1):IF R$="n" THEN GOTO 4000
1157 IF R$="o" THEN 1160 ELSE 1156
1160 CLS:INPUT"nbre de points pour la détermination de la quantité initiale de CO2=";N2
1161 PRINT"
OK(o/n)?"
1162 R$=INPUT$(1):IF R$="o" THEN 1165
1163 IF R$="n" THEN 1160 ELSE 1162
1165 PRINT:PRINT:PRINT:DIM M2(N2),P2(N2),V2(N2),PV(N2)
1170 FOR I=1 TO N2
1180 PRINT"point";I
1190 INPUT"masse de HG (en gramme) =";M2(I)
1200 INPUT"pression de gaz initiale (en torr) =";P2(I):PRINT:PRINT
1210 NEXT I
1215 CLS:PRINT"RECAPITULATION DU 2eme TABLEAU":PRINT:PRINT:FOR I=1 TO
N2:PRINT"M(";I")=";M2(I),TAB(40)"P(";I")=";P2(I):NEXT I
1216 PRINT:PRINT:PRINT"OK(o/n)?"
1217 R$=INPUT$(1):IF R$="n" THEN GOTO 5000
1218 IF R$="o" THEN 1220 ELSE 1217
1220 CLS:INPUT"nbre de points pour la détermination de l'isotherme d'adsorption =";N3
1221 PRINT"
OK(o/n)?"
1222 R$=INPUT$(1):IF R$="o" THEN 1225
1223 IF R$="n" THEN 1220 ELSE 1222
1225 PRINT:PRINT:PRINT:DIM M3(N3),P3(N3),V3(N3),TA(N3),VS(N3),P0(N3),X(N3)
1230 FOR I=1 TO N3
1235 PRINT"point";I
1240 INPUT"masse de HG (en gramme) =";M3(I)
1250 INPUT"pression d'équilibre (en torr) =";P3(I)
1260 INPUT"température d'adsorption (en °c) =";TA(I):PRINT:PRINT
1270 NEXT I
1275 CLS:PRINT"RECAPITULATION DU 3eme TABLEAU":PRINT:PRINT:FOR I=1 TO
N3:PRINT"M(";I")=";M3(I),TAB(30)"P(";I")=";P3(I),TAB(60)"TA(";I")=";TA(I):NEXT I
1276 PRINT:PRINT:PRINT"OK(o/n)?"
1277 R$=INPUT$(1):IF R$="n" THEN GOTO 6000
1278 IF R$="o" THEN 1305 ELSE 1277
1280'-----
1290 '
étalonnage de la burette et quantité initiale d'azote
1300'-----
1305 CLS:PRINT"
ETALONNAGE DE LA BURETTE V=f(M) "
1306 PRINT:PRINT:PRINT"V étant le volume de la burette et M la masse de mercure
indiquée par la balance":PRINT:PRINT
1307 PRINT"Vous allez pouvoir utiliser GRAPHPAD pour calculer la PENTE et
l'ORDONNEE A L'ORIGINE de la droite V = f(M) par REGRESSION LINEAIRE"
1308 PRINT:PRINT:PRINT"Une fois dans GRAPHPAD , rappeler le fichier < ETAL >"

```

```

1309 PRINT:PRINT:PRINT:PRINT:PRINT:PRINT:PRINT:PRINT:PRINT"
pour continuer,taper o"
1310 R$=INPUT$(1):IF R$="o" THEN 1315 ELSE 1310
1315 FOR I=1 TO N2-1
1320 RO=13.4953
1330 V2(I)=-((M2(I+1)-M2(I))/RO)/(1-P2(I)/P2(I+1))
1340 PV(I)=P2(I)*V2(I):PV0=PV0+PV(I)
1350 NEXT I
1352 PV0=PV0/(N2-1)
1354 GOSUB 7000
1365 CLS:PRINT"ENTREE DE LA PENTE ET DE L'ORDONNEE A L'ORIGINE DE LA
DROITE D'ETALONNAGE V=f(M)":PRINT:PRINT:PRINT:PRINT
1370 INPUT"pente de la droite d'étalonnage =";PE
1380 INPUT"ordonnée a l'origine =";O
1385 PRINT:PRINT:PRINT" OK(o/n)?"
1386 R$=INPUT$(1):IF R$="n" THEN 1365
1387 IF R$="o" THEN 1390 ELSE 1386
1390 '-----
1400 ' détermination du volume mort
1410 '-----
1420 FOR I=1 TO N1-1
1430 V1(I)=-((M1(I+1)-M1(I))/RO)/(1-P1(I)/P1(I+1))
1440 VM(I)=V1(I)-(O+PE*M1(I)):VM=VM+VM(I)
1450 NEXT I
1455 VM=VM/(N1-1)
1456 GOSUB 8000
1465 '-----
1470 ' isotherme d'adsorption
1480'-----
1490 FOR I=1 TO N3
1500 V3(I)=O+PE*M3(I)
1510 VS(I)=(273/313/MDEG/760)*(PV0-(V3(I)+VM)*P3(I))
1520 T=TA(I)
1525 P0(I)=26142.08+(690.474*T)+(6.975893*T^2)+(1.068792E-
02*T^3)+(0.0008182*T^4)
1530 X(I)=P3(I)/P0(I)
1550 NEXT I
1600 CLS:PRINT:PRINT:PRINT:PRINT:PRINT:PRINT:PRINT:PRINT:PRINT:PRINT:PRINT"il
vous reste à enregistrer toutes ces données dans un fichier portant le nom de votre essai,taper o
pour continuer"
1610 R$=INPUT$(1):IF R$="o" THEN 3010 ELSE 1610
1670'-----
1680' CREATION DU FICHIER RESULTAT
1690'-----
3010 OPEN "o",#1,"a:"+N$+".dat"
3020 WRITE #1,MDEG,N1,N2,N3
3030 FOR I=1 TO N1:WRITE #1,M1(I),P1(I),V1(I),VM(I):NEXT I
3040 FOR I=1 TO N2:WRITE #1,M2(I),P2(I),V2(I),PV(I):NEXT I
3050 FOR I=1 TO N3:WRITE #1,M3(I),P3(I),TA(I),V3(I),VS(I),X(I):NEXT I
3060 WRITE #1,VM,PV0,PE,O
3070 CLOSE #1

```

```

3080 CLS:PRINT:PRINT:PRINT"VOTRE ESSAI A SES RESULTATS ENREGISTRES
DANS LE FICHER :";N$
3090 PRINT:PRINT:PRINT"VOUS POUVEZ TRAITER LES RESULTATS BRUTS DE
L'ADSORPTION D'N2 -->taper A"
3091 PRINT:PRINT:PRINT"VOUS POUVEZ TRAITER LES RESULTATS BRUTS DE
L'ADSORPTION DE CO2 -->taper C"
3092 PRINT:PRINT:PRINT"          LIRE LES RESULTATS DE CE TRAITEMENT
-->taper L"
3093 PRINT:PRINT:PRINT"          DETERMINER LA SURFACE B.E.T.          --
>taper S"
3094 PRINT:PRINT:PRINT"          DETERMINER LE VOLUME MICOPOREUX
-->taper V"
3095 PRINT:PRINT:PRINT"          DETERMINER LA SURFACE DP          --
>taper P"
3097 PRINT:PRINT:PRINT"          ETABLIR LA DISTRIBUTION POREUSE...
-->taper D"
3098 PRINT:PRINT:PRINT"          ARRETER          -->taper F"
3100 R$=INPUT$(1):IF R$="a" THEN RUN "AD-N2"
3101 IF R$="1" THEN RUN "lec-ad"
3102 IF R$="s" THEN RUN "surf-bet"
3103 IF R$="d" THEN RUN "dist-por"
3104 IF R$="p" THEN RUN "surf-dp"
3105 IF R$="v" THEN RUN "vol-mic"
3106 IF R$="c" THEN RUN "AD-CO2"
3107 IF R$="f" THEN END ELSE 3100
3970 '-----
3980 '   CORRECTION
3990'-----
4000 PRINT:INPUT"donnez le numéro du point a corriger";I:IF I>N1 THEN 4000
4010 INPUT"M(i)=";M1(I)
4020 INPUT"P(i)=";P1(I)
4030 GOTO 1150
5000 PRINT:INPUT"donner le numéro du point a corriger";I:IF I>N2 THEN 5000
5010 INPUT"M(i)=";M2(I)
5030 INPUT"P(i)=";P2(I)
5040 GOTO 1215
6000 PRINT:INPUT"donner le numéro du point a corriger";I:IF I>N3 THEN 6000
6010 INPUT"M(i)=";M3(I)
6020 INPUT"P(i)=";P3(I)
6030 INPUT"TA(i)=";TA(I)
6040 GOTO 1275
6970'-----
6980 'CREATION FICHER ETALONNAGE BURETTE POUR GRAPHPAD
6990'-----
7000 PRINT:E$="c:\gpip\ETAL.GP"
7010 TI$=" ETALONNAGE DE LA BURETTE  V=f(M) "
7020 NPT$=STR$(N2-1)
7030 PT$="points"
7040 OPEN "o",#1,E$:PRINT #1,TI$:PRINT #1,DATE$:PRINT #1,PT$:PRINT
#1,1:PRINT #1,NPT$
7050 FOR I=1 TO N2-1:PRINT #1,M2(I):PRINT #1,V2(I):NEXT I

```

```
7070 CLOSE #1
7080 SHELL "c:\gpip\gpip"
7085 KILL "c:\gpip\ETAL.GP"
7090 RETURN
8000 K=1:CLS:PRINT"RECAPITULATION DES VOLUMES MORTS"
8010 PRINT:PRINT
8020 FOR I=1 TO N1:PRINT"point";I,TAB(30)"Vm(";I)=";VM(I):NEXT I
8030 PRINT:PRINT"Vm moyen =";VM
8040 PRINT:PRINT"voulez-vous éliminer un point(o/n)?"
8050 R$=INPUT$(1):IF R$="o" THEN 8070
8060 IF R$="n" THEN RETURN ELSE 8050
8070 INPUT"donnez le numéro du point à corriger";I
8080 VM=(VM*(N1-K)-VM(I))/(N1-(K+1))
8085 VM(I)=VM(I)*0
8090 K=K+1
8100 GOTO 8040
```

**Détermination de la surface spécifique B.E.T. à partir des données
de l'adsorption physique d'azote à -196 °C.**

```

5 CLS:PRINT:PRINT:PRINT:PRINT
6 PRINT"      calcul de la SURFACE B.E.T. en m2/g par ADSORPTION d'N2 à -
196-c":PRINT:PRINT:PRINT:PRINT:PRINT:PRINT
10 INPUT"      NOM DE VOTRE ESSAI :";N$
11 FOR I=1 TO LEN(N$):IF ASC(MID$(N$,I,1))=32 THEN 10
12 NEXT I
13 IF LEN(N$)>8 THEN 10
20 OPEN "i",#1,"a:"+N$+".dat"
30 INPUT #1,MDEG,N1,N2,N3
31 DIM M1(N1),P1(N1),V1(N1),VM(N1)
32 DIM M2(N2),P2(N2),V2(N2),PV(N2)
33 DIM M3(N3),P3(N3),TA(N3),V3(N3),VS(N3),X(N3),XE(N3),YE(N3),YV(N3)
40 FOR I=1 TO N1:INPUT #1,M1(I),P1(I),V1(I),VM(I):NEXT I
50 FOR I=1 TO N2:INPUT #1,M2(I),P2(I),V2(I),PV(I):NEXT I
60 FOR I=1 TO N3:INPUT #1,M3(I),P3(I),TA(I),V3(I),VS(I),X(I):NEXT I
70 INPUT #1,VM,PV0,PE,O
80 FOR I=1 TO N3
81 XE(I)=X(I):YV(I)=VS(I)*(1-XE(I))
83 IF YV(I)<YV(I-1) THEN 95
85 YE(I)=X(I)/((1-X(I))*VS(I))
90 NEXT I
95 N3=N3-1:CLOSE #1
100 PRINT:S$="c:\gpi\SURF-BET.GP":TI$="      SURFACE B.E.T.
EXPERIMENTALE":NPT$=STR$(N3):PT$="points"
101 CLS:PRINT:PRINT:PRINT:PRINT:PRINT:PRINT:PRINT:PRINT"      utiliser
GRAPHPAD pour tracer par REGRESSION LINEAIRE":PRINT:PRINT"
la TRANSFORMEE B.E.T."
102 PRINT:PRINT"      en rappelant le fichier < SURF-BET >"
103 FOR I=1 TO 3000:NEXT I
110 OPEN "o",#1,S$:PRINT #1,TI$:PRINT #1,DATE$:PRINT #1,PT$:PRINT
#1,1:PRINT #1,NPT$
120 FOR I=1 TO N3:PRINT #1,XE(I):PRINT #1,YE(I):NEXT I
130 CLOSE #1
140 SHELL "c:\gpi\gpi"
150 KILL"c:\gpi\surf-bet.gp"
160 GOSUB 1000
180 CLS:PRINT:PRINT:PRINT"VOTRE ESSAI A SES RESULTATS ENREGISTRES
DANS LE FICHIER :";N$
190 PRINT:PRINT:PRINT"VOUS POUVEZ TRAITER LES RESULTATS BRUTS DE
L'ADSORPTION D'N2 -->taper A"
191 PRINT:PRINT:PRINT"VOUS POUVEZ TRAITER LES RESULTATS BRUTS DE
L'ADSORPTION DE CO2 -->taper C"
200 PRINT:PRINT:PRINT"      LIRE LES RESULTATS DE CE TRAITEMENT
-->taper L"

```

```

210 PRINT:PRINT:PRINT"          DETERMINER LA SURFACE B.E.T.          --
>taper S"
211 PRINT:PRINT:PRINT"          DETERMINER LE VOLUME MICROPOREUX
-->taper V"
212 PRINT:PRINT:PRINT"          DETERMINER LA SURFACE DP          --
>taper P"
220 PRINT:PRINT:PRINT"          ETABLIR LA DISTRIBUTION POREUSE.....
-->taper D"
225 PRINT:PRINT:PRINT"          ARRETER                                -->taper F"
230 R$=INPUT$(1):IF R$="a" THEN RUN"ad-n2"
240 IF R$="1" THEN RUN"lec-ad"
241 IF R$="c" THEN RUN"ad-CO2"
242 IF R$="p" THEN RUN"surf-dp"
250 IF R$="s" THEN RUN"surf-bet"
251 IF R$="v" THEN RUN"vol-MIC"
260 IF R$="d" THEN RUN"dist-por"
270 IF R$="f" THEN END ELSE 230
1000 CLS
1010 PRINT:INPUT"entrer la valeur de la pente :";P
1020 INPUT"entrer l'erreur sur la pente :";DP
1030 PRINT:INPUT"entrer la valeur de l'ordonnée à l'origine :";O
1040 INPUT"entrer l'erreur sur l'ordonnée à l'origine :";DO
1050 PRINT"                                OK(o/n)?"
1060 R$=INPUT$(1):IF R$="o" THEN GOTO 1100
1070 IF R$="n" THEN GOTO 1000 ELSE 1060
1100 SB=4.35/(P+O)
1110 PRINT:PRINT:PRINT"LA SURFACE B.E.T. (en m2/g) =";SB
1120 ER=DP/(P+O)+DO/(P+O)
1130 PRINT"POURCENTAGE D'ERREUR (en %) =";ABS(ER*100)
1140 PRINT:PRINT:PRINT:PRINT:PRINT:PRINT:PRINT:PRINT:PRINT"pour
imprimer,taper p"
1150 PRINT"pour retourner au menu,taper m"
1160 R$=INPUT$(1):IF R$="p" THEN 1200
1170 IF R$="m" THEN GOTO 1180 ELSE 1160
1180 RETURN
1200 LPRINT"LA SURFACE B.E.T. (en m2/g) =";SB
1210 LPRINT"POURCENTAGE D'ERREUR (en %) =";ABS(ER*100)
1220 LPRINT:LPRINT"-----
":LPRINT
1230 RETURN

```



**Détermination de la surface de Dubinin-Polanyi à partir de l'adsorption
de CO₂ à 15°C.**

```

5 CLS:PRINT:PRINT:PRINT:PRINT
6 PRINT" calcul de la SURFACE D.P. en m2/g par ADSORPTION de CO2
à298K":PRINT:PRINT:PRINT:PRINT:PRINT:PRINT:PRINT:PRINT
10 INPUT" NOM DE VOTRE ESSAI :";N$
11 FOR I=1 TO LEN(N$):IF ASC(MID$(N$,I,1))=32 THEN 10
12 NEXT I
13 IF LEN(N$)>8 THEN 10
20 OPEN "i",#1,"a:"+N$+".dat"
30 INPUT #1,MDEG,N1,N2,N3
31 DIM M1(N1),P1(N1),V1(N1),VM(N1)
32 DIM M2(N2),P2(N2),V2(N2),PV(N2)
33 DIM M3(N3),P3(N3),TA(N3),V3(N3),VS(N3),X(N3),XA(N3),YA(N3)
40 FOR I=1 TO N1:INPUT #1,M1(I),P1(I),V1(I),VM(I):NEXT I
50 FOR I=1 TO N2:INPUT #1,M2(I),P2(I),V2(I),PV(I):NEXT I
60 FOR I=1 TO N3:INPUT #1,M3(I),P3(I),TA(I),V3(I),VS(I),X(I):NEXT I
70 INPUT #1,VM,PV0,PE,O
80 FOR I=1 TO N3:IF X(I)<.00001 OR X(I)>.01 THEN GOTO 90
82 IF VS(I)<0 THEN 90
85 XA(I)=(LOG(X(I)))^2:YA(I)=LOG(VS(I))
90 NEXT I
95 N3=N3-I-1:CLOSE #1
100 PRINT:S$="c:\gpip\SURF-DP.GP":TI$=" SURFACE
DP":NPT$=STR$(N3):PT$="points"
101 CLS:PRINT:PRINT:PRINT:PRINT:PRINT:PRINT:PRINT:PRINT:PRINT" utiliser
GRAPHPAD pour tracer par REGRESSION LINEAIRE":PRINT:PRINT"
'EQUATION de DUBININ-POLANYI"
102 PRINT:PRINT" en rappelant le fichier < SURF-DP >"
103 FOR I=1 TO 3000:NEXT I
110 OPEN "o",#1,S$:PRINT #1,TI$:PRINT #1,DATE$:PRINT #1,PT$:PRINT
#1,1:PRINT #1,NPT$
120 FOR I=1 TO N3:PRINT #1,XA(I):PRINT #1,YA(I):NEXT I
130 CLOSE #1
140 SHELL "c:\gpip\gpip"
150 KILL"c:\gpip\SURF-DP.gp"
170 GOSUB 3000
180 CLS:PRINT:PRINT:PRINT"VOTRE ESSAI A SES RESULTATS ENREGISTRES
DANS LE FICHIER :";N$
190 PRINT:PRINT:PRINT"VOUS POUVEZ TRAITER LES RESULTATS BRUTS DE
L'ADSORPTION D'N2 -->taper A"
195 PRINT:PRINT:PRINT"VOUS POUVEZ TRAITER LES RESULTATS BRUTS DE
L'ADSORPTION DE CO2 -->taper C"
200 PRINT:PRINT:PRINT" LIRE LES RESULTATS DE CE TRAITEMENT
-->taper L"
210 PRINT:PRINT:PRINT" DETERMINER LA SURFACE B.E.T. --
>taper S"

```



```
215 PRINT:PRINT:PRINT"          DETERMINER LE VOLUME MICROPOREUX
-->taper V"
216 PRINT:PRINT:PRINT"          DETERMINER LA SURFACE DP          --
>taper P"
220 PRINT:PRINT:PRINT"          ETABLIR LA DISTRIBUTION POREUSE.....
-->taper D"
225 PRINT:PRINT:PRINT"          ARRETER          -->taper F"
230 R$=INPUT$(1):IF R$="a" THEN RUN"ad-n2"
235 IF R$="c" THEN RUN"ad-co2"
240 IF R$="l" THEN RUN"lec-ad"
250 IF R$="s" THEN RUN"surf-bet"
255 IF R$="v" THEN RUN"vol-mic"
256 IF R$="p" THEN RUN"surf-dp"
260 IF R$="d" THEN RUN"dist-por"
270 IF R$="f" THEN END ELSE 230
3000 CLS
3010 PRINT:INPUT"entrer la valeur de la pente :";P
3015 INPUT"entrer l'erreur sur la pente :";DP
3020 PRINT:INPUT"entrer la valeur de l'ordonnée à l'origine :";O
3025 INPUT"entrer l'erreur sur l'ordonnée à l'origine :";DO
3030 PRINT"          OK(o/n)?"
3040 R$=INPUT$(1):IF R$="o" THEN 3055
3050 IF R$="n" THEN 3000 ELSE 3040
3055 SDP =EXP(O)*6.02E+23*25.3/(2.24E+24)
3060 PRINT:PRINT:PRINT"LA SURFACE DP (en m2/g) =";SDP
3061 ER=DO/O
3062 PRINT"POURCENTAGE D'ERREUR (en %) =";ABS(ER*100)
3090 PRINT:PRINT:PRINT:PRINT:PRINT"pour imprimer,taper p"
3091 PRINT"pour retourner au menu,taper m"
3100 R$=INPUT$(1):IF R$="m" THEN GOTO 3300
3110 IF R$="p" THEN 3200 ELSE 3100
3200 LPRINT"LA SURFACE DP (en m2/g) =";SDP
3210 LPRINT"POURCENTAGE D'ERREUR (en %) =";ABS(ER*100)
3240 RETURN
3300 RETURN
```

**Détermination des volumes, des surfaces et des rayons microporeux
à partir de l'adsorption de CO₂ à 15°C.**

```

5 CLS:PRINT:PRINT:PRINT:PRINT
6 PRINT"  calcul du VOLUME SPECIFIQUE MICROPOREUX en cm3/g par
ADSORPTION de CO2 à 298K":PRINT:PRINT:PRINT:PRINT:PRINT:PRINT:PRINT
10 INPUT"          NOM DE VOTRE ESSAI :";N$
11 FOR I=1 TO LEN(N$):IF ASC(MID$(N$,I,1))=32 THEN 10
12 NEXT I
13 IF LEN(N$)>8 THEN 10
20 OPEN "i",#1,"a:"+N$+".dat"
30 INPUT #1,MDEG,N1,N2,N3
31 DIM M1(N1),P1(N1),V1(N1),VM(N1)
32 DIM M2(N2),P2(N2),V2(N2),PV(N2)
33 DIM M3(N3),P3(N3),TA(N3),V3(N3),VS(N3),X(N3),XA(N3),YA(N3)
40 FOR I=1 TO N1:INPUT #1,M1(I),P1(I),V1(I),VM(I):NEXT I
50 FOR I=1 TO N2:INPUT #1,M2(I),P2(I),V2(I),PV(I):NEXT I
60 FOR I=1 TO N3:INPUT #1,M3(I),P3(I),TA(I),V3(I),VS(I),X(I):NEXT I
70 INPUT #1,VM,PV0,PE,O
80 FOR I=1 TO N3:IF X(I)<.00001 OR X(I)>.01 THEN 90
82 IF VS(I)<0 THEN 90
85 XA(I)=(LOG(X(I)))^2:YA(I)=LOG(VS(I)*.001965)
90 NEXT I
95 N3=N3-I-1:CLOSE #1
100 PRINT:S$="c:\gpip\VOL-MIC.GP":TI$="          VOLUME
MICROPOREUX":NPTS$=STR$(N3):PTS$="points"
101 CLS:PRINT:PRINT:PRINT:PRINT:PRINT:PRINT:PRINT:PRINT"          utiliser
GRAPHPAD pour tracer par REGRESSION LINEAIRE":PRINT:PRINT"
L'EQUATION de DUBININ-RADUSHKEVICH"
102 PRINT:PRINT"          en rappelant le fichier < VOL-MIC >"
103 FOR I=1 TO 3000:NEXT I
110 OPEN "o",#1,S$:PRINT #1,TI$:PRINT #1,DATE$:PRINT #1,PTS$:PRINT
#1,1:PRINT #1,NPTS$
120 FOR I=1 TO N3:PRINT #1,XA(I):PRINT #1,YA(I):NEXT I
130 CLOSE #1
140 SHELL "c:\gpip\gpip"
150 KILL"c:\gpip\VOL-mic.gp"
170 GOSUB 3000
180 CLS:PRINT:PRINT:PRINT"VOTRE ESSAI A SES RESULTATS ENREGISTRES
DANS LE FICHIER :";N$
190 PRINT:PRINT:PRINT"VOUS POUVEZ TRAITER LES RESULTATS BRUTS DE
L'ADSORPTION D'N2 -->taper A"
195 PRINT:PRINT:PRINT"VOUS POUVEZ TRAITER LES RESULTATS BRUTS DE
L'ADSORPTION DE CO2 -->taper C"
200 PRINT:PRINT:PRINT"          LIRE LES RESULTATS DE CE TRAITEMENT
-->taper L"
210 PRINT:PRINT:PRINT"          DETERMINER LA SURFACE B.E.T.          --
>taper S"

```

```

215 PRINT:PRINT:PRINT"          DETERMINER LE VOLUME MICROPOREUX
-->taper V"
216 PRINT:PRINT:PRINT"          DETERMINER LA SURFACE DP          --
>taper P"
220 PRINT:PRINT:PRINT"          ETABLIR LA DISTRIBUTION POREUSE.....
-->taper D"
225 PRINT:PRINT:PRINT"          ARRETER          -->taper F"
230 R$=INPUT$(1):IF R$="a" THEN RUN"ad-n2"
235 IF R$="c" THEN RUN"ad-co2"
240 IF R$="l" THEN RUN"lec-ad"
250 IF R$="s" THEN RUN"surf-bet"
255 IF R$="v" THEN RUN"vol-mic"
256 IF R$="p" THEN RUN"surf-dp"
260 IF R$="d" THEN RUN"dist-por"
270 IF R$="f" THEN END ELSE 230
3000 CLS
3010 PRINT:INPUT"entrer la valeur de la pente :";P
3015 INPUT"entrer l'erreur sur la pente :";DP
3020 PRINT:INPUT"entrer la valeur de l'ordonnée à l'origine :";O
3025 INPUT"entrer l'erreur sur l'ordonnée à l'origine :";DO
3030 PRINT"          OK(o/n)?"
3040 R$=INPUT$(1):IF R$="o" THEN 3055
3050 IF R$="n" THEN 3000 ELSE 3040
3055 WM=EXP(O)/.914
3060 PRINT:PRINT:PRINT"LE VOLUME SPECIFIQUE MICROPOREUX (en cm3/g)
=";WM
3061 ER=DO/O
3062 PRINT"          POURCENTAGE D'ERREUR (en %)=";ABS(ER*100)
3065 SM=2.021*WM*273/(ABS(P))^.5
3070 PRINT:PRINT"LA SURFACE MICROPOREUSE (en m2/g)=";SM
3071 ERS=DO/O+(DP/P)/2
3072 PRINT"          POURCENTAGE D'ERREUR (en %)=";ABS(ERS*100)
3075 RM=(WM/SM)*10000
3080 PRINT:PRINT"LE RAYON DES PORES (en Angström)=";RM
3090 PRINT:PRINT:PRINT:PRINT:PRINT"pour imprimer,taper p"
3091 PRINT"pour retourner au menu,taper m"
3100 R$=INPUT$(1):IF R$="m" THEN GOTO 3300
3110 IF R$="p" THEN 3200 ELSE 3100
3200 LPRINT"LE VOLUME SPECIFIQUE MICROPOREUX (en cm3/g)=";WM
3210 LPRINT"          POURCENTAGE D'ERREUR (en %)=";ABS(ER*100)
3220 LPRINT:LPRINT"LA SURFACE MICROPOREUSE (en m2/g)=";SM
3225 LPRINT"          POURCENTAGE D'ERREUR (en %)=";ABS(ERS*100)
3230 LPRINT:LPRINT"LE RAYON DES PORES (en Angström)=";RM
3240 RETURN
3300 RETURN

```

annexe V

**TRAITEMENT DES
DONNEES DE L'ADSORPTION
PHYSIQUE**

RESULTATS DE L'ADSORPTION D' N_2

ESSAI : FR-80-100-45

masse en grammes, pressions en torrs, volume en cm^3 (PV)_o = quantité initiale de gaz en $torr.cm^3$

les volumes morts nuls sont des volumes supprimés pour leur valeur erronée

point	masse	pression	volume	volume mort
1	-103,11	55,2	259,55	0
2	-399,36	60,3	244,76	0
3	-711,823	66,6	211,43	0
4	-911,08	71,6	202,89	1,109
5	-1201,65	80,1	179,80	1,3
6	-1513,21	91,9	156,88	0,538
7	-1818,77	107,4	134,06	0,774
8	-2117,02	128,6	111,84	1,06
9	-2414,75	160,2	89,90	1,59
10	-2713,35	212,5	0	0

point	masse	pression	volume	(PV) _o
1	-101,95	51,8	267,48	13855
2	-305,78	54,9	242,64	13321
3	-613,78	60,6	227,10	13762
4	-910,67	67,1	198,47	13317
5	-1211,82	75,6	178,42	13488
6	-1517,66	86,6	155,42	13459
7	-1809,56	100,8	135,01	13582
8	-2105,38	120,1	111,80	13427
9	-2414,15	151	89,09	13543
10	-2713,25	201	0	0

point	masse	pression	volume	volume adsorbé
1	-350,28	52,6	244,11	6,07
2	-1931,9	98,2	124,74	11,36
3	-2552,68	151,4	77,89	15,31
4	-2852,35	206,7	55,24	18,45

masse dégazée = 0,11979 g

volume mort moyen = 0,8366 cm^3 (PV)_o moyen = 13518 $torr.cm^3$

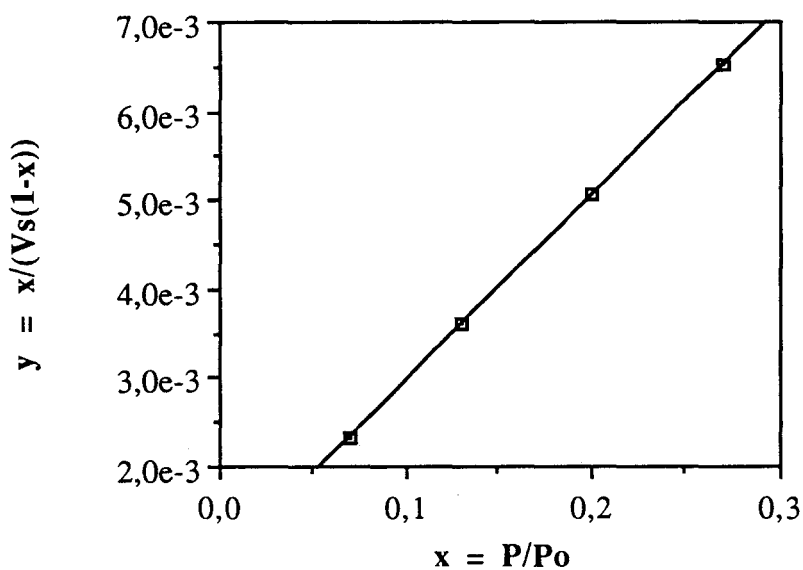
droite d'étalonnage de la burette :

pente = 0,07547 cm^3/g ordonnée à l'origine = 270,55 cm^3

ETALONNAGE DE LA BURETTE $V = f(M)$

pende = $0,0754 \pm 1,35e-3$
ord. à l'orig. = $270,55 \pm 1,94$
coefficient de corrélation = $0,9989$

SURFACE B.E.T



pende = $0,02090 \pm 1,88e-3$
ord. à l'orig. = $8,763e-4 \pm 1,9424e-4$
coefficient de corrélation = $0,9920$

surface B.E.T. = $199 \text{ m}^2/\text{g}$ (9,6% d'erreur)

RESULTATS DE L'ADSORPTION DE CO₂

ESSAI : FR-80-100-45

masse en grammes, pressions en torrs, volume en cm³(PV)_o = quantité initiale de gaz en torr.cm³

les volumes morts nuls sont des volumes supprimés pour leur valeur erronée

point	masse	pression	volume	volume mort
1	-93,52	52,6	267,82	0
2	-325,04	56,2	250,69	0
3	-611,56	61,4	229,32	0
4	-903,7	67,8	202,60	0
5	-1211,47	76,4	181,62	2,263
6	-1507,63	86,9	158,55	1,456
7	-1815,4	101,5	135,77	1,824
8	-2109,41	120,9	114,06	2,224
9	-2411,33	150,4	91,26	2,137
10	-2714,47	199,5	0	0

point	masse	pression	volume	(PV) _o
1	-117,04	54,5	250,28	13640
2	-298,82	57,6	246,37	14910
3	-602,98	63,4	228,64	14495
4	-905,83	70,3	202,21	14215
5	-1212,49	79,2	177,22	14036
6	-1504,16	90,2	156,95	14156
7	-1804,44	105,1	134,64	14151
8	-2103,41	125,8	112,35	14133
9	-2411,66	157,9	112,35	14154
10	-2707,87	209,1	0	0

point	masse	pression	volume	volume adsorbé
1	-108,94	51,8	262,27	28,52
2	-1390,66	81,1	165,88	33,31
3	-1991,37	110	120,71	40,90
4	-2352,5	141	93,55	42,55

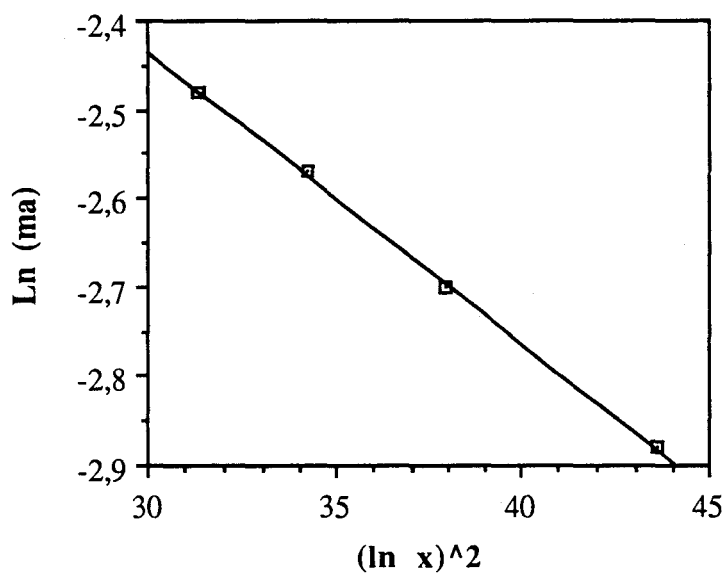
masse dégazée = 1,77e-2 g

volume mort moyen = 1,98 cm³(PV)_o moyen = 14130 torr.cm³

droite d'étalonnage de la burette :

pente = 0,0752cm³/gordonnée à l'origine = 270,464 cm³

VOLUME MICROPOREUX



pente = $-0,0678 \pm 2,11e-3$
 ord. à l'orig. = $-1,316 \pm 0,074$
 coefficient de corrélation = 0,999

volume microporeux = $0,293 \text{ cm}^3/\text{g}$ (5,3% d'erreur)
 surface microporeuse = $621,78 \text{ m}^2/\text{g}$ (6,8% d'erreur)
 rayon des pores = 4,72 angströms



SURFACE DUBININ-POLANYI

pente = $-0,0678 \pm 2,11e-3$
 ord. à l'orig; = $4,9158 \pm 0,074$
 coefficient de corrélation = 0,999

surface DP = $931,53 \text{ m}^2/\text{g}$ (1,4% d'erreur)