



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

[M] 1992 HANROT, F.

**ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE ET MODELISATION
DE LA PYROLYSE DE GRAINS
DE CHARBON EN FOUR TOURNANT**

THESE

présentée devant l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

pour obtenir le titre de

Docteur de l'I.N.P.L.

(Génie des Procédés - Science et Génie des Matériaux)

par

François HANROT



soutenue le 30 Janvier 1992 devant la Commission d'Examen

JURY :

MM.

**M.A. BERGOUGNOU
J. VILLERMAUX**

Rapporteurs

**D. ABLITZER
J.L. HOUZELOT
D. ISLER
D. UETTWILLER**

Examineurs

1992

Remerciements

Ce travail est le fruit d'une collaboration entre le Laboratoire des Sciences du Génie Chimique de l'ENSIC, et le Laboratoire de Science et Génie des Matériaux Métalliques de l'Ecole des Mines de Nancy, et s'inscrit dans la politique de recherche commune à ces deux laboratoires sur le génie des procédés appliqué à l'élaboration des matériaux. Je tiens donc à remercier en premier lieu Monsieur D. Tondeur, Directeur du LSGC, ainsi que Messieurs M. Gantois et A. Simon, respectivement Directeur du LSGS et Directeur du LSG2M, de m'avoir accueilli dans leurs laboratoires.

C'est un honneur que m'ont fait Messieurs les Professeurs M.A. Bergougnou et J. Villermux en acceptant de se faire les rapporteurs de ce mémoire. Je suis heureux que cette tâche ait été confiée à de telles personnalités, reconnues internationalement pour leurs compétences en Génie des Procédés, et je les remercie par avance de leurs critiques.

Il est suffisamment rare d'être encadré simultanément par deux directeurs de thèse pour le souligner ici. Cette occasion s'est révélée en l'occurrence être une chance, grâce à la parfaite entente qui règne entre Messieurs les Professeurs D. Ablitzer et J.L. Houzelot, et à leurs compétences qui se complètent si bien. Inséparables pour moi pendant ces trois années, qu'ils soient aussi associés dans mes remerciements. Je leur adresse à tous deux ma profonde reconnaissance, pour m'avoir communiqué, dès mon passage à l'Ecole des Mines, leur goût pour la recherche et le Génie des Procédés, et pour avoir su créer une atmosphère de travail idéale entre nous.

Ma sincère gratitude va également à Monsieur D. Isler, Directeur Adjoint du Centre de Pyrolyse de Marienau, qui m'a parrainé pendant cette thèse, et dont j'ai particulièrement apprécié le dynamisme et la sagacité. J'ai trouvé en lui un interlocuteur de grande valeur scientifique, et je crois pouvoir dire que nos échanges ont toujours été très riches. Je tiens aussi à le remercier de la sympathie qu'il m'a témoignée.

J'ai été très sensible à l'intérêt que Monsieur Uettwiller, Ingénieur à la cokerie de Carling, a porté à mes travaux, et je suis heureux qu'il ait accepté d'en être l'examineur. Sa présence dans ce jury est en effet le gage de l'utilité pratique que peut présenter une telle recherche pour l'industriel.

Cette thèse n'aurait pu avoir lieu si Monsieur Gravelle, Directeur-Adjoint du PIRSEM, et Monsieur Yax, Directeur du Centre de Pyrolyse de Marienau, n'avaient décidé d'un commun accord de lui apporter leur soutien financier. Je les en remercie tous deux, et je souhaite que ce travail leur ait apporté satisfaction. Je remercie également les membres du CPM qui ont participé de près ou de loin à ce travail, notamment Messieurs Bertau, Gény, Chanot, Bastian, Lorek et Dobravc.

La recherche est un travail d'équipe, et les résultats présentés dans les pages qui suivent doivent beaucoup à l'aide des personnes que j'ai rencontrées au LSGC et au LSG2M. Je pense surtout à P. Hilaire, et au travail remarquable qu'il a accompli pendant son passage au LSGC, où il a de plus laissé un excellent souvenir. L'aide de Monsieur le Professeur Dirand et de P. Schoenherr m'a également été très précieuse. Je remercie aussi Monsieur Dawid, chef de fabrication au four tournant de Carling, de m'avoir fait partager son expérience et ses réflexions.

Je souhaite insister sur le rôle essentiel joué par le personnel "technique" dans ma formation de chercheur et dans mon travail de thèse. En particulier, Monsieur J.P. Buren a eu la patience de m'initier aux nombreuses techniques expérimentales qu'il maîtrise. Que ses compétences variées et son sérieux soient récompensés, en attendant mieux, par ma gratitude et mon amitié.

Etant donné la part qu'a tenue l'informatique dans cette recherche, je voudrais aussi remercier Monsieur T. Senet et le service informatique de l'Ecole des Mines pour leur dévouement à l'égard des chercheurs.

Je n'aurai garde d'oublier Madame Huguin, dont la bonne humeur et la serviabilité à toute épreuve ont fait mon admiration. Je lui exprime ma reconnaissance pour sa sympathie et pour l'aide qu'elle m'a apportée, surtout au cours des dernières mises au point de ce document.

Il ne m'est pas possible, enfin, de nommer tous les camarades chercheurs ou techniciens que j'ai eu le plaisir de côtoyer : membres des équipes des Professeurs Ablitzer et Houzelot, thésards français, mexicains, chinois, allemand, ou maghrébins, qu'ils soient tous assurés de ma sympathie.

A Miramma,

A ma famille et tous mes amis,

A tous les chercheurs sincères.

"Le temps ne respecte rien de ce qui a été fait sans lui "

TABLE DES MATIERES

Notations	1
Chapitre I : Introduction : Présentation du procédé et démarche	5
I.1 Le charbon dans le monde et en France	5
I.2 Origine des charbons	6
I.3 La pyrolyse	8
I.4 Historique des fours tournants lorrains pour la pyrolyse	9
I.5 Description du four tournant industriel	10
I.6 Pilotage de l'installation	13
I.7 Intérêt industriel de l'étude	14
I.8 Démarche de l'étude	15
Chapitre II : Bibliographie	17
II.1 Mouvement de la charge dans un four tournant	17
II.1.1 Les différents types de comportement de la charge	17
II.1.1.1 <i>Le glissement (slipping)</i>	18
II.1.1.2 <i>Le régime d'avalanches (slumping)</i>	19
II.1.1.3 <i>Le roulement (rolling)</i>	19
II.1.1.4 <i>Cascade, cataracte, centrifugation</i>	20
II.1.2 Ségrégations	21
II.1.2.1 <i>Ségrégations radiales</i>	21
II.1.2.2 <i>Ségrégations longitudinales</i>	22
II.1.3 Temps de passage	22
II.1.4 Hauteur de la charge le long du four	23
II.1.5 Trajectoire d'un grain au sein de la charge	24

II.2 Les transferts de chaleur	25
II.2.1 Convection gaz/paroi	25
II.2.2 Rayonnement gaz/paroi, gaz/solide, paroi découverte /solide	26
II.2.3 Flux de chaleur reçu par la surface supérieure de la charge	27
II.2.4 Transfert solide/paroi couverte	28
II.2.5 Les pertes thermiques à travers la paroi	29
II.2.6 Part relative des différents flux de chaleur	29
II.3 Les Modèles de Grains pour la Pyrolyse des Charbons	30
II.3.1 Transfert de chaleur	31
II.3.1.1 <i>Chaleur spécifique</i>	31
II.3.1.2 <i>Conductivité et diffusivité thermiques</i>	33
II.3.1.3 <i>Masse volumique</i>	35
II.3.2 La cinétique des réactions de pyrolyse	35
II.3.2.1 <i>Loi cinétique</i>	35
II.3.2.2 <i>La thermicité des réactions de pyrolyse</i>	37
II.3.2.3 <i>Ordre d'apparition des différents gaz de pyrolyse</i>	38
II.3.3 Le transfert de matière et les réactions secondaires de craquage	38
II.3.4 La cinétique de séchage de particules	40
II.3.5 Les modèles de grains globaux	40
II.4 La combustion des Matières Volatiles	41
II.4.1 Réactions possibles	41
II.4.2 La réaction de Boudouard	42
II.4.3 Les trois réactions de combustion en phase gazeuse	43
II.5 Les modèles globaux de four tournant	44
II.6 Conclusion	46

Chapitre III : Modèle de grain	47
III.1 Hypothèses	47
III.2 Paramètres thermo-physiques du charbon et du coke	48
III.2.1 Chaleur spécifique	48
III.2.1.1 Mesures expérimentales	48
III.2.1.2 Valeurs de C_p utilisées dans le modèle de grain	52
III.2.2 Conductivité thermique	53
III.2.3 Masse volumique	55
III.3 Loi cinétique et chaleurs de réactions	56
III.4 Cinétique de séchage	57
III.4.1 Humidité initiale du charbon	57
III.4.2 Analyse des phénomènes de séchage	58
III.4.3 Notion de courbe caractéristique	59
III.4.4 Exploitation des résultats expérimentaux dans le modèle de grain	61
III.5 Principe du calcul	63
III.5.1 Equations différentielles et méthode numérique	63
III.5.2 Conditions à la limite en surface du grain	65
III.6 Résultats du modèle et confrontation avec l'expérience	66
III.6.1 Remarques sur les courbes expérimentales	66
III.6.1.1 Ecart entre les cinétiques des ions de masse 16 et 28	66
III.6.1.2 Taux de conversion à la fin de l'expérience	68
III.6.2 Confrontation des calculs aux mesures expérimentales	68
III.6.2.1 Sensibilité du modèle à la conductivité thermique	69
III.6.2.2 Sensibilité du modèle au coefficient de transmission ϵ	70
III.6.3 Validation du modèle par les mesures de température	72
III.6.4 Gradient thermique dans un grain en cours de pyrolyse	74
III.6.5 Influence du réchauffement des matières volatiles	75
III.6.6 Influence de la thermicité des réactions de pyrolyse	76

Chapitre IV : Représentation de l'écoulement des grains dans le four

IV.1 Mouvement des particules à l'intérieur de la charge	79
IV.1.1 Régime d'écoulement transversal	79
IV.1.2 Champ des vitesses	80
IV.1.2.1 Représentation qualitative du champ des vitesses	80
IV.1.2.2 Vitesse des grains sur le talus	82
IV.1.2.3 Détermination de la ligne de plus grande pente du talus	83
IV.1.2.4 Epaisseur de la couche active	86
IV.1.3 Hauteur de la charge le long du four	88
IV.1.4 Estimation du temps de séjour par le calcul	90
IV.1.4.1 Temps de séjour en surface de la charge et temps de séjour total	90
IV.1.4.2 Calcul simplifié du temps de séjour	91
IV.1.4.3 Calcul plus précis du temps de séjour	93
IV.2 Principe de la modélisation	95
IV.2.1 Discrétisation du four en "tranches"	95
IV.2.2 Utilisation du modèle de grain	97
IV.2.2.1 Modélisation d'une portion de la charge par une série de réacteurs idéaux	97
IV.2.2.2 Epaisseur de la charge affectée par le gaz ou la paroi	99
IV.2.2.3 Fréquence de passage contre la paroi	100
IV.2.2.4 Hypothèse du "grain-témoin"	101
IV.3 Conclusion	102

Chapitre V : Bilans matière et thermique dans une portion du four 101

V.1 Hypothèses	104
V.1.1 Conditions initiales	104
V.1.2 Profil thermique dans la paroi	105

V.I.3 Trajet d'un grain dans une tranche	106
V.1.4 Longueur d'une tranche	107
V.1.5 Conditions aux limites du grain dans les trois zones	108
V.1.5.1 Condition à la limite pendant le passage sur le talus	108
V.1.5.2 Condition à la limite pendant le contact avec la paroi	109
V.1.5.3 Condition à la limite du grain pendant son immersion dans la charge	110
V.2 Calcul du profil thermique et des flux de chaleur dans la paroi	111
V.2.1 Choix d'une démarche qui prenne en compte le contact avec la charge	111
V.2.2 Déroulement du calcul dans une tranche	112
V.2.3 Méthode numérique et condition initiale	113
V.2.4 Mise en évidence d'une zone sensiblement stationnaire en température	114
V.3 Bilan thermique dans le gaz	117
V.4 Bilan matière	119
V.4.1 Condition initiale	120
V.4.1.1 Bilan global du prélèvement	120
V.4.1.2 Analyse chimique des gaz	121
V.4.1.3 Température et débit des fumées	122
V.4.2 Cas d'une combustion à l'équilibre thermodynamique	122
V.4.2.1 Bilan matière dans une tranche	123
V.4.2.2 Ecart à l'équilibre dans les fumées sortant du four	125
V.4.3 Cas où les réactions obéissent à des lois cinétiques	130
V.4.3.1 Réactions possibles	130
V.4.3.2 Bilan matière	133
V.5 Conclusion	134

Chapitre VI : Fonctionnement thermique du four. Résultats du modèle global et interprétations	135
VI.1 Fonctionnement thermique du four	135
VI.1.1 Bilan simplifié dans une tranche du four	136
VI.1.2 Interprétation des bilans thermiques	137
VI.1.2.1 Absence totale de combustion	137
VI.1.2.2 Cas où a lieu une combustion uniquement pour $x < x_0$	138
VI.1.2.3 Cas probable du four industriel	140
VI.2 Résultats du modèle et interprétations	142
VI.2.1 Importance du séchage comme poste thermique	142
VI.2.2 Effet thermique de l'extinction du coke par arrosage d'eau	143
VI.2.3 Données du programme	144
VI.2.4 Validation des calculs	144
VI.2.5 Premier calcul	145
VI.2.6 Vérification des calculs de flux de chaleur	149
VI.2.6.1 Relation entre les différents flux de chaleur	149
VI.2.6.2 Calculs d'ordre de grandeur des flux de chaleur	150
VI.2.7 Deuxième calcul	152
VI.2.8 Troisième calcul	155
VI.2.9 Quatrième calcul	158
VI.2.10 Bilan thermique dans la partie inférieure du four	161
VI.2.11 Cinquième et sixième calculs	163
VI.3 Conclusion	169
Conclusion générale	171
Références bibliographiques	175
Annexes	185

Annexe I : Difficultés liées aux mesures des températures et du débit d'air	187
AI.1 Mesures des températures	187
AI.2 Mesure du débit d'air	191
Annexe II : Mesures calorimétriques	193
A II.1 Principe de la mesure	193
AII.2 Précautions expérimentales	196
AII.3 Valeurs numériques utilisées dans le modèle de grain	197
Annexe III : Mesures de diffusivités thermiques par la "méthode flash"	199
A III.1 Dispositif expérimental et principe de la mesure	199
A III.2 Exploitation des courbes expérimentales	200
A III.3 Résultats	202
Annexe IV : Mise en équations du modèle de grain	203
A IV.1 Expression de la cinétique des réactions de pyrolyse	203
A IV.2 Termes sources et échange avec les matières volatiles	206
A IV.2.1 Chaleur dégagée ou consommée par les réactions de pyrolyse	206
A IV.2.2 Chaleur consommée par le séchage	207
A IV.2.3 Chaleur perdue ou reçue par échange avec les matières volatiles	208
A IV.3 Bilan thermique dans le volume v_i	209
A IV.4 Bilan thermique en surface	211

A IV.5 Bilan thermique au centre du grain	212
A IV.6 Résolution	213
Annexe V : Estimation des nombres de Reynolds aux deux extrémités du tube	215
AV.1 Nombre de Reynolds coté charbon	215
AV.2 Nombre de Reynolds côté coke	216
Annexe VI : Profil thermique dans une paroi cylindrique en régime permanent	217
Annexe VII : Détermination, à partir de mesures expérimentales, du débit de fumées sortant du four, et de l'énergie libérée dans le four par combustion	219
A VII.1 Débit de fumées	219
Bilan en oxygène	219
A VII.2 Energie libérée par combustion dans le four tournant	221
- Rendement en coke	221
- Pouvoir calorifique des gaz dégagés dans le four	221
- Energie libérée dans les PC	222
- Energie libérée dans le four	222
A VII.3 Analyse en cornue Jenkner du charbon flambant A	222
A VII.4 Energie disponible dans la combustion de CH_4 , CO et H_2	223
Annexe VIII : Résolution d'un système d'équation non linéaire par la méthode de Newton.	225
Annexe IX : Données du programme	229

Notations

Symbole	Définition	Unité
C_p	chaleur spécifique	$J.kg^{-1}.K^{-1}$
$\bar{C}_p$	chaleur spécifique moyenne	$J.kg^{-1}.K^{-1}$
D	diamètre du four	m
D_{app}	diamètre apparent d'une particule dans la charge	m
D_p	diamètre de particule	m
e	épaisseur de la couche active sur la surface de la charge	m
E	énergie d'activation	$J.mol^{-1}$
E_0	énergie d'activation moyenne	$J.mol^{-1}$
E^*	énergie d'activation de la cinétique de séchage	$J.mol^{-1}$
Fr	nombre de Froude	-
g	accélération de la pesanteur	$m.s^{-2}$
h	coefficient de transfert de chaleur	$W.m^{-2}.K^{-1}$
h_{gs}	coefficient de transfert gaz/solide	$W.m^{-2}.K^{-1}$
h_{gp}	coefficient de transfert gaz/paroi	$W.m^{-2}.K^{-1}$
h_{pc}	coefficient de transfert paroi/charge	$W.m^{-2}.K^{-1}$
H	hauteur de la charge au milieu du talus	m
k	constante cinétique	s^{-1} si non précisé
k_0	facteur de fréquence	s^{-1} si non précisé
k_0^*	facteur de fréquence de la cinétique de séchage	s^{-1}
K	constante pour le calcul du temps de séjour dans le four	$s.\% .rpm$
l	largeur du talus	m
L	longueur du four	m
M	masse molaire	$kg.mol^{-1}$
n	vitesse de rotation	$tour.min^{-1}$
n_a	nombre de grains dans la couche active	-
n_c	épaisseur de la couche active, en nombre de grains	-
n_l	largeur du talus, en nombre de grains	-

N	nombre total de grains contenus dans une tranche du four	-
Nu	nombre de Nusselt	-
p	pente du four	%
Pr	nombre de Prandlt	-
Q_g	flux massique total de gaz dans le four	$\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$
Q'_g	débit massique de gaz dans le four	kg.s^{-1}
Q_n	débit de grains dans le four	grain.s^{-1}
Q_s	débit de solide dans le four	$\text{m}^3.\text{s}^{-1}$
r	vitesse de réaction chimique	dépend de la réaction
R	constante des gaz parfaits	$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Re	nombre de Reynolds	-
s	écart-type sur les énergies d'activation	J.mol^{-1}
S	surface occupée par la charge dans une section	m^2
S_a	surface occupée par la couche active dans une section	m^2
T	température	K
T_g	température des gaz	K
T_s	température des solides	K
u	vitesse de progression d'un grain le long du four	m.s^{-1}
v	vitesse vraie d'un grain roulant sur le talus	m.s^{-1}
v_{long}	composante de v sur l'axe du four	m.s^{-1}
V	fraction massique de matières volatiles présente dans le charbon ou le semi-coke	-
V^*	fraction massique de matières volatiles dégagées pendant la totalité de la pyrolyse	-
V_s	volume de solide présent dans le four	m^3
W	humidité réduite	-
x	distance le long de l'axe du four, depuis l'entrée charbon	m
X	taux de conversion	-
Y	humidité	-
α	diffusivité thermique	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
α_{eff}	diffusivité thermique effective de la charge	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
α_g	coefficient d'absorption du gaz	-
β	angle de talus de la charge	rad
γ	angle entre l'axe du talus et la ligne de plus grande pente (fig. IV.2)	rad
δ	angle dynamique de repos (fig. IV.4)	rad

ΔH	enthalpie de réaction	J.mol ⁻¹
ε	coefficient d'émissivité -, ou bien porosité du lit de grains	-
ε_g	coefficient d'émissivité du gaz	-
ε_s	coefficient d'émissivité des solides	-
θ	angle d'inclinaison du lit de solide dans le sens longitudinal (fig. IV.3 et IV.6)	rad
θ_1	angle d'inclinaison du four dans le sens longitudinal (fig. IV.3 et IV.6)	rad
θ_2	angle d'inclinaison du lit de solide par rapport à l'axe du four, dans le sens longitudinal (fig. IV.3 et IV.6)	rad
λ	conductivité thermique	W.m ⁻¹ .K ⁻¹
λ_{eff}	conductivité thermique effective de la charge	W.m ⁻¹ .K ⁻¹
λ_g	conductivité thermique du gaz	W.m ⁻¹ .K ⁻¹
ρ	masse volumique	kg.m ⁻³
σ	constante de Stephan	W.m ⁻² .K ⁻⁴
τ	temps de séjour	s
τ_c	temps de contact grain/paroi	s
τ_f	temps de séjour en contact avec les fumées = $\tau - \tau_c$	s
τ	temps passé dans le lit de grains = $\tau - \tau_f$	s
ϕ	flux de chaleur	W.m ⁻²
Φ	humidité réduite	-
ω	angle au centre occupé par la charge dans une section (fig.IV.2)	rad

Chapitre I : Introduction : Présentation du procédé et démarche

I.1 Le charbon dans le monde et en France :

C'est un lieu commun de rappeler que notre civilisation industrielle est née et s'est développée grâce au charbon. Il est par contre utile de souligner que son utilisation est loin d'être désuète, pour la production d'énergie comme pour la sidérurgie : chaque habitant de la planète en consomme en moyenne une tonne par an.

Comme vecteur d'énergie, le charbon a cédé, il est vrai, une large part aux autres sources (pétrole, nucléaire, eau, gaz). Mais l'option française du "tout nucléaire" ne doit pas faire oublier qu'à l'échelle du globe, près de 30 % des besoins en énergie sont encore couverts par la houille. Dans la sidérurgie, la consommation représente environ 700 à 750 kg de charbon (tel quel ou sous forme de coke) par tonne de fonte (112).

Par ailleurs, les réserves mondiales exploitables, qui sont bien réparties géographiquement, permettent d'envisager l'extraction pendant encore plus de 200 ans, contre 60 ans pour le gaz naturel et 45 ans pour le pétrole.

Dans l'hexagone, les charbons indigènes peuvent difficilement concurrencer les importations américaines ou australiennes, de bonne qualité et de moindre coût d'exploitation. Notre pays achète ainsi 15 à 20 millions de tonnes de houille par an. Environ la moitié de notre consommation totale, qui s'élève à 30-35 millions de tonnes, est destinée à la production d'électricité, tandis que notre production de coke, basée en grande partie sur les importations, varie de 7 à 8 millions de tonnes par an.

Les crises pétrolières des années 70 ont engendré un effort de recherche considérable pour la valorisation du charbon, qui se poursuit encore aujourd'hui ; les événements récents au Moyen-Orient ont de nouveau montré l'intérêt qu'ont les pays occidentaux à trouver des substituts au pétrole. C'est pourquoi les recherches actuelles sur le charbon portent non seulement sur la combustion et la cokéfaction, mais aussi sur la gazéification et la liquéfaction.

En France, les travaux sont partagés entre le CNRS, qui s'attache plutôt aux aspects fondamentaux, et deux instituts de recherche industriels, qui s'intéressent respectivement aux problèmes de combustion et de pyrolyse. Ce dernier s'est associé, dans le cadre d'un Groupement Scientifique, à deux

laboratoires du CNRS (le LSGC et le LSG2M) pour mener une étude sur la fabrication de coques spéciaux en four tournant, qui fait l'objet de cette thèse.

Avant de présenter le procédé lui-même, nous rappellerons quelques notions fondamentales sur le charbon et la pyrolyse.

L2 Origine des charbons :

Tout comme les hydrocarbures (pétrole, gaz naturel) et les schistes bitumineux, les charbons appartiennent à la catégorie des combustibles fossiles, qui sont issus du monde vivant, et proviennent du dépôt de matière organique (restes de plantes supérieures sur les continents, algues, spores et restes animaux dans les lacs). Cette accumulation n'est possible que si le phénomène de fossilisation se produit, ce qui est relativement rare. La majeure partie de la matière carbonée est en effet détruite par oxydation ou biodégradation aérobie, qui, au cours d'une lente combustion, produit du gaz carbonique et de l'eau. La fossilisation, par contre, a lieu lorsque la matière organique est mise à l'abri de l'oxydation, en général par de l'eau puis par des sédiments.

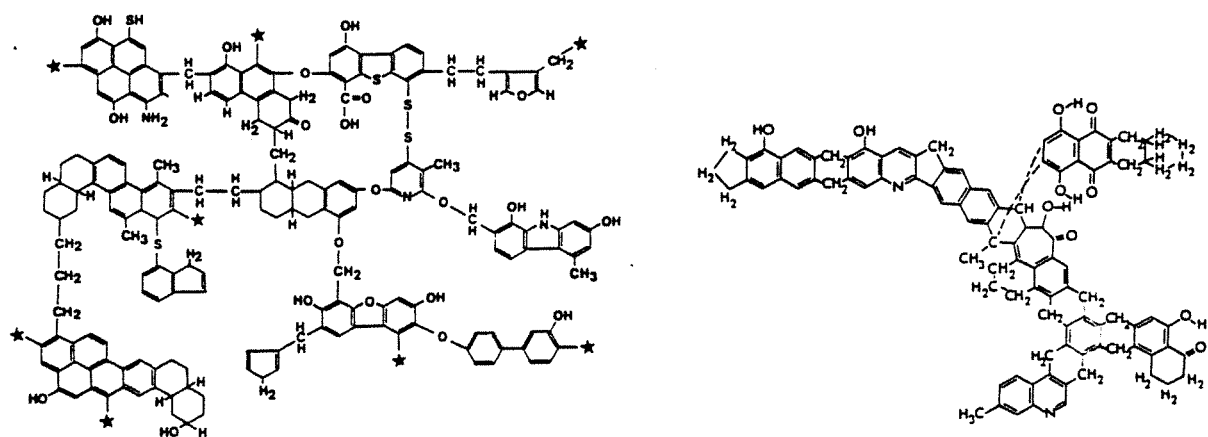
La formation du charbon peut se décomposer en deux phases principales. Les débris végétaux subissent d'abord une destruction de leur cellulose sous l'action des bactéries et de l'eau. Ensuite, après enfouissement sous des sédiments, le gisement n'est plus soumis qu'à la température, à la pression et au temps. Ces trois facteurs vont combiner leurs effets pour réaliser d'autres transformations (expulsion de l'eau, dégagement de CO₂, aromatisation), qui aboutissent à un enrichissement en carbone, et vont déterminer le degré d'évolution, ou "rang", du charbon. Lignites, houilles, anthracite et graphite (voire diamant), sont ainsi considérés comme une seule série continue d'évolution. A l'intérieur de ces grandes catégories, la classification des charbons est complexe car elle peut être envisagée sous différents aspects : géologique (âge et histoire du gisement), chimique (analyse élémentaire ou immédiate), physique (pouvoir réflecteur), ou pratique (pouvoir calorifique, aptitude à la cokéfaction). Le CPM a mis au point une classification où interviennent cinq paramètres, et qui a été homologuée par la norme AFNOR (tableau I.1).

Formés par accumulation successive de couches de végétaux, les charbons sont des matériaux stratifiés et hétérogènes à l'échelle macroscopique. Microscopiquement, ils contiennent également de nombreux constituants dénommés *macéraux*, et classés en trois groupes (vitrite, inertinite et exinite) suivant les tissus végétaux dont ils proviennent.

Dénomination	Pouvoir réflecteur de la vitrinite (%)	Matière s Volatiles sur pur (%)	Indice de gonflement nt	Température de resolidification (°C)	Dilatromètre International al (%)	Classification Internationale	Classification ASTM
Flambant sec	0,60 - 0,70	39 - 42	1			711	
Flambant	0,70 - 0,75	38 - 40	2-3	< 460		721	High volatile
gras B							
Flambant	0,75 - 0,85	37 - 39	$3\frac{1}{2}$ - 5	460 - 470	-30 à -10	632	Bituminous B
gras A							
Gras B	0,85 - 0,95	37 - 39	$7 - 7\frac{1}{2}$	470 - 480	+20 à +60	633	High volatile
Gras A	0,95 - 1,05	33 - 38	$7\frac{1}{2} - 8\frac{1}{2}$	480 - 490	+100 à +230	634 - 635	Bituminous A
Gras à coke B	1,00 - 1,25	26 - 33	$7\frac{1}{2}$ - 9	490 - 505	+140 à +250	435	Medium volatile
Gras à coke A	1,25 - 1,50	21 - 26	8 - 9	495 - 510	+40 à +100	434	Bituminous
Trois quarts gras	1,50 - 1,70	18 - 20	$6 - 8\frac{1}{2}$	500 - 515	0 à +20	333	
Demi-gras	1,70 - 1,90	13 - 18	2 - 5			321	Low volatile
Quart gras	1,80 - 2,00	12 - 16	1			200 - 300	Bituminous
Maigre	2,00 - 2,80	8 - 14	0			100b	Semi- Anthracite
Anthracite	> 2,80	< 8	0			100a	Anthracite

Tableau I.1 : Classification des charbons élaborée par le CPM.

La complexité des matériaux vivants qui leur ont donné naissance confère aux charbons des propriétés et des comportements à leur tour très complexes, face auxquels les concepts scientifiques traditionnels sont parfois impuissants. Le schéma de la figure I.1., par exemple, qui représente deux modèles probables de "la" molécule de charbon, permet d'apprécier les difficultés rencontrées par les chimistes dans leurs recherches pour caractériser cette molécule. Les propriétés mécaniques sont un autre exemple : elles dépendent de la composition macérale, si bien que dans un même gisement, les tranches granulométriques obtenues après broyage ont des compositions différentes.



Modèle de Wiser (1973)

Modèle de Given (1961)

Figure I.1. : Deux structures possibles de la molécule de charbon
(d'après (107)).

L3 La pyrolyse :

Comme son nom l'indique, la pyrolyse est une décomposition thermique, que l'on fait subir au charbon à l'abri de l'air, pour accélérer artificiellement son évolution et augmenter en quelque sorte son rang. A ce titre, le charbon peut être considéré comme un "minerai" de carbone, et le coke issu de la pyrolyse comme un concentrat de carbone. Au cours de cette transformation, un dégagement de gaz, ou matières volatiles (MV), se produit, provoquant une perte de poids qui va de quelques pour-cent (4 à 8%) pour l'anhracite, à 45 % pour les charbons "flambants secs".

La pyrolyse s'accompagne également d'un comportement particulier pour de nombreux charbons ($15\% < MV < 45\%$) : ils s'apparentent d'abord à des matières thermoplastiques (à partir de 350-400°C), puis à des matières thermodurcissables (vers 500°C). Ces charbons, dénommés cokéfiabiles ou cokéfiants, sont destinés à la fabrication de cokes de haut fourneau. Leur cuisson s'effectue selon un mode discontinu, dans des cellules parallélépipédiques de grande taille (environ 8 m de hauteur, 16 m de profondeur, 50 cm de largeur), chauffées par leurs parois latérales. La température finale atteinte par le coke doit être voisine de 1000°C, ce qui nécessite une durée de cuisson de l'ordre de 20 heures. Une batterie de four à coke classique comprend une quarantaine de ces cellules, disposées côte-à-côte.

La pyrolyse n'a pas pour seul effet de modifier la teneur en carbone. Les charbons cokéfiabiles, par cuisson en cokerie traditionnelle, donnent un coke de structure poreuse et de propriétés mécaniques et chimiques particulières, que ne possède aucun charbon de haut rang, et qui le rendent apte à l'utilisation

dans le haut fourneau. Ces qualités sont essentiellement fonction du mélange de charbons enfourné et de la vitesse de chauffe. La recherche de propriétés du coke intéressantes doit aussi se plier à des impératifs techniques comme la maîtrise de la poussée provoquée par certains charbons contre les parois des cellules de four à coke.

Le comportement du charbon à l'échauffement étant très complexe, la fabrication du coke a longtemps progressé par empirisme, et s'apparentait autant à un art qu'à une science. Il est d'ailleurs amusant de constater que l'imagination des cokiers a puisé dans le vocabulaire culinaire plusieurs termes, qui pourraient faire penser qu'un bon coke est avant tout le résultat d'une bonne recette : la "pâte à coke"¹, issue de charbons "gras" ou "maigres", sert ainsi à fabriquer le "pain"², qui à sa sortie du four se métamorphose en "saumon"³, garni de "chou-fleur"⁴!

L4 Historique des fours tournants lorrains pour la pyrolyse :

Le coke qui fait l'objet de la présente étude est un produit particulier, destiné à l'électrométallurgie (four électrique à arc immergé). Cette industrie recherche un coke de caractéristiques très différentes de celles nécessaires pour le haut fourneau.

Les fours électriques à arc immergé (107) sont utilisés pour la fabrication des ferroalliages (ferro-silicium, ferro-chrome, ferro-manganèse), du phosphore, du silicium, et du carbure de calcium. Le principe utilisé est celui de la carbothermie, qui utilise la réaction $MO + C \rightarrow M + CO$, M étant le métal à produire. Ces réactions étant endothermiques, l'apport d'énergie est réalisé par un arc électrique. Le rôle du coke est donc uniquement celui de réducteur.

La faible hauteur des fours électriques autorise des résistances mécaniques réduites, tandis qu'une haute réactivité est nécessaire puisque les réactions sont hétérogènes (du type liquide/solide ou gaz/solide) ; le réducteur utilisé doit donc être très poreux et posséder une aire spécifique élevée, sans pour autant être très résistant mécaniquement. Il doit également posséder une forte résistivité électrique, pour éviter de consommer l'énergie destinée à l'arc.

¹ Mélange de différents charbons réduits en poudre, destiné à la fabrication d'un coke de qualité voulue.

² Parallélépipède formé à partir de poudre de charbon compactée, prêt à être enfourné dans le four à coke, dans le cas de l'enfournement pilonné.

³ Charge de coke à sa sortie du four, encore rougeoyante.

⁴ Réseau de fissures et de courbures présenté par le saumon sur ses deux faces verticales.

Le produit idéal est le charbon de bois, mais son coût et sa rareté ont poussé les industriels à se tourner vers les cokes d'usine à gaz, puis, lors de l'arrivée du gaz naturel, vers les cokeries métallurgiques.

Il est alors apparu que le coke obtenu à partir de charbons à forte teneur en matières volatiles répondait mieux aux critères des électrométallurgistes. Ceci offrit tout naturellement un débouché aux charbons lorrains, qui dépassent 35% de matières volatiles.

Il était nécessaire pour plusieurs raisons de faire appel à un procédé nouveau : le choix s'est porté sur la technique du four tournant, issu du monde de la cimenterie, mais utilisé aussi dans de nombreuses autres industries, pour réaliser des opérations aussi diverses que la réduction de minerais, le séchage, ou la calcination. Reconnu en effet comme un appareil simple et flexible, il permet de traiter directement les grains de charbon, sans passer par un broyage préalable comme pour le four à coke classique ; de plus, le brassage évitant l'agglutination, le four tournant restitue des grains de coke d'une granulométrie voisine de celle du charbon enfourné. Enfin, la rapidité de la cuisson (une heure environ), favorise l'apparition d'une porosité importante.

Le développement du procédé s'est déroulé en trois phases : un stade pilote (0,6 m de diamètre, 4 m de long, capacité de 200 kg/h de charbon) pour les premiers essais en 1969, puis en 1972 une unité semi-industrielle toujours en service (1,8 m de diamètre intérieur, 36,6 m de long, 9 t/h), et enfin un four industriel en 1975, sur lequel a porté cette étude. De plus, en 1987, une nouvelle installation pilote (0,6 m de diamètre intérieur, 6 m de long, 300 kg/h) a été implantée, dans le cadre d'une démarche de modélisation et de diversification du procédé, et pour réaliser des essais à façon à l'attention de certains industriels.

I.5 Description du four tournant industriel :

La figure I.2. représente un schéma général de l'installation. La partie qui donne son nom à l'ensemble et où s'effectue la pyrolyse est constituée d'un tube cylindrique, qui tourne autour de son axe, légèrement incliné par rapport à l'horizontale d'une pente de 4% (fig I.3). Il est construit en acier de 20 mm d'épaisseur, garni de béton réfractaire de 200 mm. Supporté par des galets, il est entraîné par un moteur à courant continu. Les grains à traiter sont enfournés à l'extrémité supérieure après avoir traversé un sas, et progressent le long du four sous l'action combinée de la rotation et de l'inclinaison. Il s'agit donc d'un procédé continu.

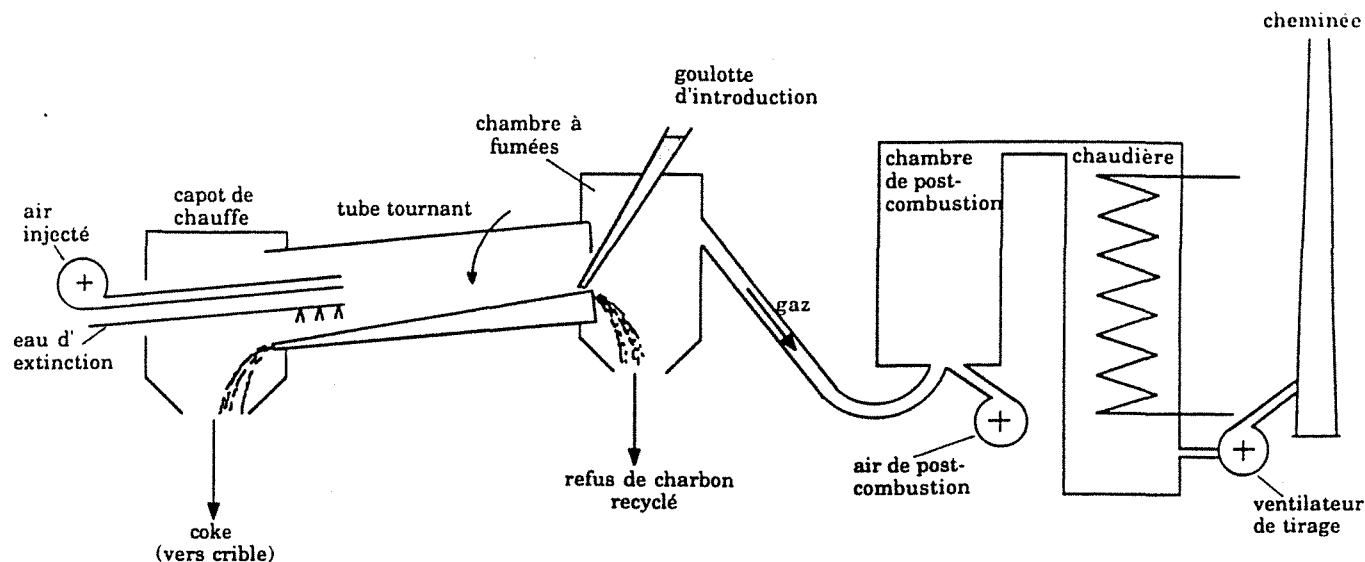


Figure I.2. : Vue d'ensemble de l'installation "four tournant industriel".

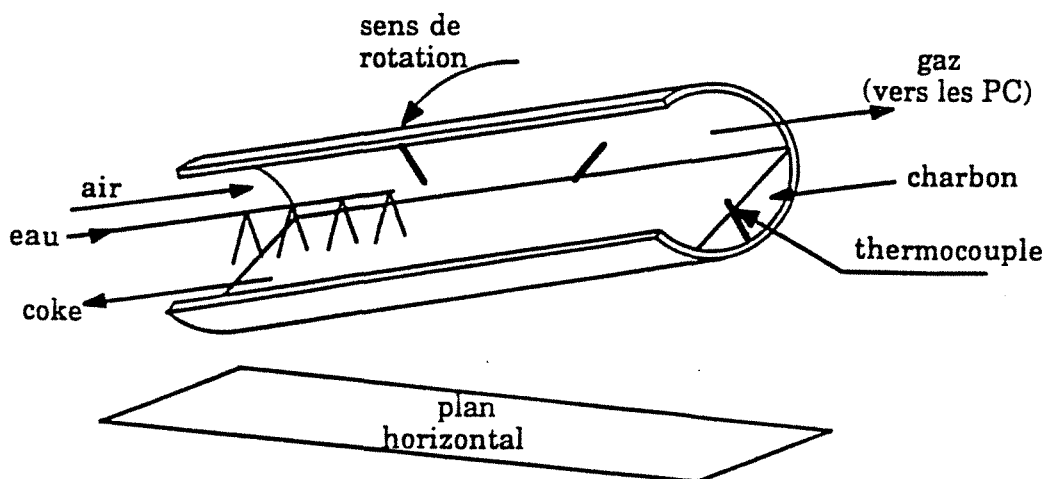


Figure I.3 : Schéma du tube, montrant le talus formé par la charge, ainsi que trois des thermocouples "fumées" fixés à la paroi.

Cinq paires de thermocouples, solidaires de la paroi et répartis régulièrement sur la longueur du four, sont utilisées pour les mesures de température (fig.I.4). Chaque paire comprend une sonde affleurant au niveau du béton (sonde "produits"), et une autre qui pénètre de 60 cm dans le four (sonde "fumées"). La première est destinée à la mesure de température de la charge, et le signal qu'elle délivre est capté une fois par tour, lorsqu'elle se trouve en contact avec la charge, en haut du talus, peu avant de pénétrer dans les fumées. De même, la température indiquée par la sonde "fumées" est relevée lorsqu'elle se trouve en contact avec les gaz. Ces sondes sont toutes constituées d'un thermocouple du type chromel-alumel de 20 mm de diamètre, protégé du frottement avec les grains par une gaine cylindrique en inconel de 80 mm de

diamètre. La sonde "produits" n °3, située au milieu du four, a été modifiée : son extrémité se trouve actuellement à 20 cm de la paroi.

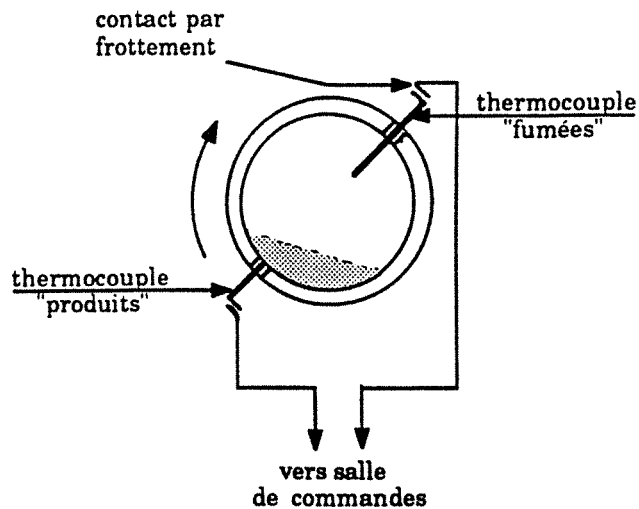


Figure I.4 : Disposition des thermocouples dans une section.

Une solution simple (pour l'exploitant), et économique, a été retenue pour le système de chauffage : de l'air injecté à contre-courant brûle une partie des matières volatiles issues de la pyrolyse (et éventuellement une fraction du coke ou du charbon), entretenant ainsi la réaction. Le four est donc tout-à-fait autonome du point de vue thermique. Seul le démarrage de l'installation nécessite une injection de gaz pour la mise en régime.

Les gaz chauds qui sortent du four contiennent encore une quantité importante de matières volatiles, mais aussi des fines envolées et du noir de carbone. Ils sont difficilement utilisables sans lavage préalable, et ne présentent pas l'intérêt des gaz de cokerie. C'est pourquoi il a été choisi de les brûler dans des chambres de post-combustion (PC) et d'envoyer les fumées à l'air après récupération de leur chaleur sous forme de vapeur (sur le four semi-industriel, cette valorisation des fumées n'est que partielle : la chaudière traite environ un tiers des gaz).

A l'autre extrémité du tube, le coke est, quelques mètres avant sa sortie du four, refroidi par une injection d'eau. L'extinction se termine à l'extérieur, toujours par arrosage, avant le criblage (aucun broyage n'est nécessaire).

Le principe du four tournant est donc de fabriquer du coke et de la vapeur, à partir du charbon et de l'air.

L6 Pilotage de l'installation :

L'opérateur a trois paramètres de réglage à sa disposition :

- la vitesse de rotation du ventilateur de tirage, qui permet de modifier le débit d'air entrant dans le four,
- le débit d'eau injectée dans le four (entre 1 et 2 m³.h⁻¹),
- la vitesse de rotation du tube (comprise entre 0,90 et 1,10 tour.min⁻¹), qui influe à la fois sur le temps de séjour et le débit de solide.

La quantité d'air injectée est difficilement mesurable (cf annexe I) ; un tube de Pitot, situé à l'entrée du canon, donne une valeur qui est purement comparative.

D'autre part, le débit de charbon n'est pas vraiment maîtrisé puisque le four est chargé par débordement, le refus étant recyclé en continu. Le taux de remplissage est donc maintenu constant, et le débit s'ajuste de lui-même en fonction de la pente du tube, de la vitesse de rotation, et de la hauteur des diaphragmes (60 cm côté charbon, 12 cm côté coke). C'est pourquoi la capacité maximale de 24 t/h peut chuter à 20 t/h lorsque des dépôts de carbone pyrolytique, formés par craquage des matières volatiles, forment des accrétions sur la paroi : le diamètre intérieur s'en trouve réduit localement, et par conséquent la pente du lit (dans le sens longitudinal) et le débit diminuent (fig. I.5).

Pour surveiller la marche du four, les seuls indices de fonctionnement sont les températures indiquées par les thermocouples, qu'il faut distinguer des températures réelles de la charge ou des gaz. Ce sont en fait des indicateurs, qui ont là aussi une valeur comparative (cf. annexe I). La production de vapeur est également une indication puisqu'elle peut varier en fonction du degré de cuisson du coke.

Les valeurs des paramètres de réglage ont été déterminées par tâtonnement lors de la livraison du four, de façon à obtenir une marche stable, et à produire un coke de teneur en matières volatiles voulue. D'un charbon à l'autre, les réglages changent légèrement, sans qu'on en connaissent véritablement la raison : l'opérateur sait "par expérience" comment réagir lorsqu'un indice de dysfonctionnement apparaît. Par exemple, si le maximum de température a tendance à se déplacer vers le bas du four, le coke produit est de mauvaise qualité (pas assez dévolatilisé), et trop chaud (d'où des risques d'inflammation) : on y remédie en augmentant le débit d'air, et en réduisant la vitesse de rotation ; parfois un seul de ces paramètres est modifié.

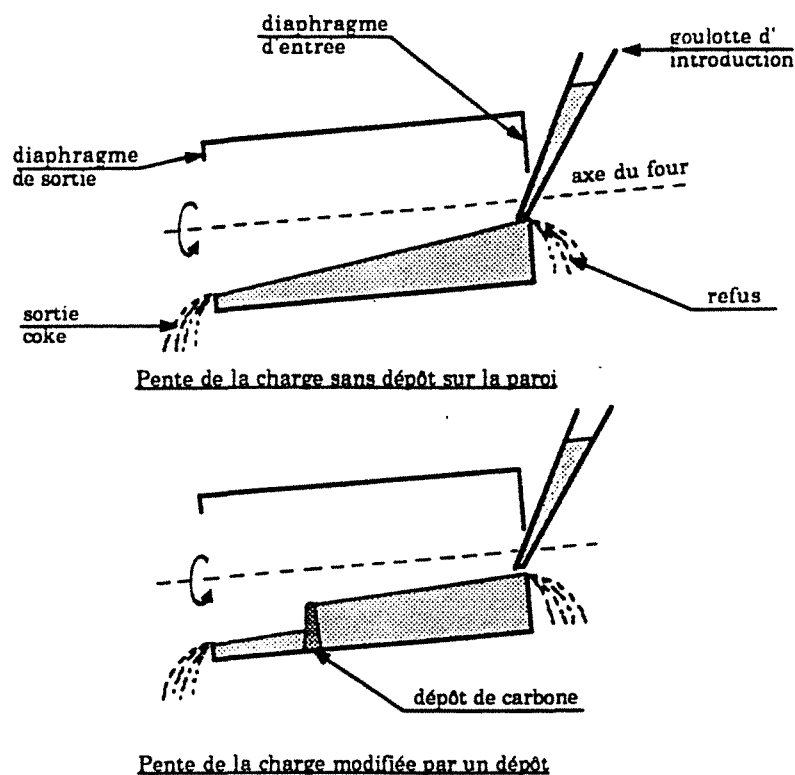


Figure I.5 : Relation entre pente du lit et débit de solide.

L.7 Intérêt industriel de l'étude :

Comme nous venons de le voir, la connaissance actuelle du procédé relève surtout d'un savoir-faire empirique. Le dimensionnement lui-même a été calculé par le constructeur en se fondant sur l'expérience des fours à ciments. Les phénomènes étant très différents dans les deux cas (pyrolyse de charbon et calcination de ciment), rien ne permet d'affirmer que les dimensions soient optimales, ni que le débit de charbon traité soit maximal.

Depuis la mise en route de l'installation, aucune étude à caractère scientifique n'a été menée sur ce four, et il n'existe pas de données précises sur les conditions opératoires à l'intérieur du tube (profils de température de la charge et du gaz), ni sur les transformations qui s'y opèrent (évolution du taux de conversion, composition de la phase gazeuse et réactions de combustion). Les mesures expérimentales sont en effet très difficiles : la rotation du four rend impossible la mesure des températures et le prélèvement d'échantillons ailleurs qu'aux extrémités.

Ayant à gérer un réacteur si mal connu, il est naturel que l'exploitant soit intéressé par une étude qui se donne pour objectif de comprendre, de prévoir et d'optimiser son fonctionnement. Même si les tonnages produits sont sans commune mesure avec ceux des cokes sidérurgiques classiques, ils ne sont pas négligeables pour autant, et un gain de productivité ou une amélioration

de la qualité peut avoir des répercussions importantes. Un modèle capable de représenter globalement le procédé peut aussi être d'une grande utilité pour dimensionner d'autres unités industrielles.

I.8 Démarche de l'étude :

L'objectif final de cette recherche est donc de construire un modèle mathématique, qui puisse donner une image aussi fidèle que possible du réacteur qui vient d'être décrit. L'analyse d'un procédé où intervient un milieu particulière, nécessite en général deux étapes : il faut connaître en premier lieu les mécanismes mis en jeu à l'échelle d'un grain lorsqu'il est soumis à des conditions données ; l'étude de l'hydrodynamique du réacteur permet ensuite de déterminer l'environnement que rencontrent les grains pendant leur traitement. En combinant les deux approches, on peut alors en déduire les transformations subies par les particules à l'intérieur du réacteur.

Nous avons retenu cette méthode pour modéliser la pyrolyse des grains de charbon dans le four tournant. La première phase de l'étude a donc porté sur la carbonisation d'une particule isolée. Ce travail, d'aspect assez fondamental dans la mesure où il n'a pas d'application industrielle directe, a abouti à un modèle de grain, qui a été validé au laboratoire. Dans un second temps, ce modèle de grain a été inséré dans une représentation globale du four, qui tient compte des différents phénomènes impliqués à l'échelle du tube (mouvements des grains, transferts de chaleur entre la charge, la paroi, et le gaz, combustion des matières volatiles). Le plan de ce mémoire respecte la même démarche, en exposant d'abord le modèle de grain, puis la modélisation globale du procédé.

Il nous a semblé préférable de regrouper au préalable dans un chapitre indépendant l'ensemble des informations disponibles dans la littérature, de façon à donner au lecteur une vue d'ensemble des problèmes impliqués dans le procédé.

Chapitre II : Bibliographie

Les phénomènes physico-chimiques impliqués dans la pyrolyse de grains de charbon en four tournant peuvent se classer en quatre catégories.

Il s'agit tout d'abord du mouvement de la charge dans le tube, qui concerne à la fois la distribution des temps de séjour (DTS), et le "comportement du lit".

Viennent ensuite les transferts de chaleur, entre les différents composants du réacteur (paroi, charge, phase gazeuse).

Ces deux classes de phénomènes (mouvement de la charge et transferts de chaleur) sont liées à la technologie du four tournant en général, et se retrouvent quelles qu'en soient les applications. Le troisième type de problème concerne la nature du matériau à traiter (calcaire, ciment, coke de pétrole, charbon...), et les transformations physico-chimiques à opérer (réduction, calcination, séchage, pyrolyse...) ; il se situe plutôt à l'échelle d'un grain. Dans le cas présent, il s'agit de la cinétique de conversion d'une particule de charbon, qui constitue en soi un vaste champ de recherche.

Enfin, la combustion des matières volatiles issues de la pyrolyse, au contact de l'air injecté dans le four, constitue le dernier volet de l'étude.

II.1 Mouvement de la charge dans un four tournant :

Avoir des informations sur les mouvements de la charge a un double intérêt : mieux connaître la DTS, bien sûr, mais aussi mieux appréhender les échanges thermiques entre le lit et la paroi ou le gaz.

II.1.1 Les différents types de comportement de la charge :

Lorsqu'un matériau granulaire est chargé dans un tube tournant, le mouvement d'ensemble des grains, vu dans une section transversale, peut varier en fonction des conditions expérimentales.

Les travaux de HENEIN et BRIMACOMBE (1-5) ont exploré sans doute la totalité du sujet, grâce à une étude expérimentale très vaste et une interprétation approfondie, qui ont porté sur différents matériaux (sable, calcaire, oxyde de fer, gravier). Leur matériel expérimental comprend un four pilote (5,5 m de long ; $\varnothing$ intérieur 0,4 m), et des cylindres de laboratoire (maquettes froides) ($0,5 \text{ m} < \text{longueur} < 1 \text{ m}$; $0,4 \text{ m} < \varnothing \text{ intérieur} < 1 \text{ m}$). Ils ont établi une classifi-

cation très précise du mouvement transversal et ont montré que les paramètres qui le déterminent sont :

- le diamètre du tube,
- la vitesse de rotation,
- la profondeur du lit,
- les caractéristiques des particules, qui sont essentiellement leur taille et leur forme,
- le frottement paroi/charge.

Les comportements possibles de la charge sont au nombre de six (figure II.1).

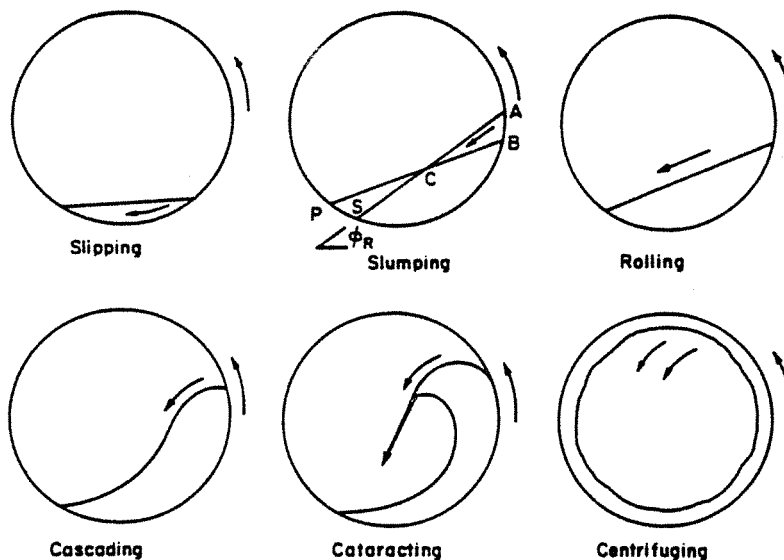


Figure II.1 : Les différents mouvements transversaux de la charge, d'après (1).

II.1.1.1 le glissement (slipping) :

Il se produit quand le frottement paroi/charge est faible, quels que soient les autres paramètres. La charge glisse alors sur la paroi et se comporte comme un solide indéformable où les grains ne bougent pas les uns par rapport aux autres. Si le frottement est très faible, le glissement peut être continu : la charge reste à peu près immobile. Lorsque le frottement est un peu plus élevé on assiste à un va-et-vient périodique : le tube entraîne la charge dans son mouvement de rotation, jusqu'au moment où la gravité l'emporte sur les forces de frottement, et la charge redescend en glissant le long de la paroi. Cette périodicité du mouvement est due au fait que le frottement est plus faible en dynamique qu'en statique, conformément aux lois de Coulomb.

Le brassage de la charge est, dans cette situation, réduit à néant, et les

échanges thermiques très médiocres (6). Le glissement est donc à éviter. Pour cela, il faut augmenter la force de frottement paroi/charge, en augmentant soit le coefficient de frottement (rugosité de la paroi), soit la composante normale (en chargeant davantage le four) (7).

II.1.1.2 le régime d'avalanches (slumping) :

Lorsque le glissement n'est pas possible (frottement paroi/charge suffisant), on observe, aux faibles vitesses de rotation, un mouvement alternatif. Périodiquement, une partie de charge, située au sommet du talus, se détache de la masse et dévale la pente pour se retrouver en bas du talus. La charge reste ensuite solidaire du tube dans son mouvement de rotation, jusqu'à ce qu'une nouvelle avalanche se produise.

L'angle de talus (cf figure II.2) oscille donc entre deux valeurs extrêmes : une limite supérieure juste avant avalanche, sensiblement égale à l'angle statique de repos, et une limite inférieure juste après l'éboulement, voisine de l'angle dynamique de repos. L'angle compris entre ces deux limites, appelé angle de cisaillement, peut varier de 12 à 15 degrés. La périodicité s'explique par un angle de repos plus élevé en statique qu'en dynamique, ce qui est de nouveau à rapprocher des lois de Coulomb.

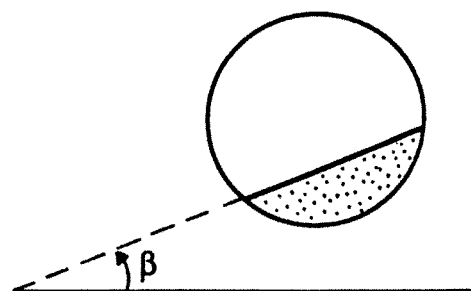


Figure II.2 : Définition de l'angle de talus

HENEIN a caractérisé les lits en slumping par trois paramètres : l'angle de repos maximal et l'angle de cisaillement, qui ne dépendent que des particules, et la fréquence des avalanches, fonction croissante de la vitesse de rotation et décroissante du diamètre du four.

II.1.1.3 le roulement (rolling) :

Lorsque la vitesse de rotation augmente, le régime d'avalanches fait place progressivement au roulement. On observe alors un mouvement continu d'une partie de la charge sur la surface du lit. LEHMBERG et al. (6) ont montré de façon très pertinente, au moyen d'un traceur coloré, que seule une couche relativement mince participe à ce roulement en surface. Le reste de la charge est totalement lié au tube. Il en est de même lors des avalanches dans le cas du régime d'écoulement précédent.

Les caractéristiques de ce type de mouvement sont (1, 5) :

- l'angle d'inclinaison du talus, qui reste constant et ne dépend que des particules,

- l'épaisseur de la couche superficielle qui roule sur la charge ; elle augmente avec le diamètre des grains, la vitesse de rotation, et la hauteur totale de la charge, dont elle peut représenter 5 à 30% (figure II.3).

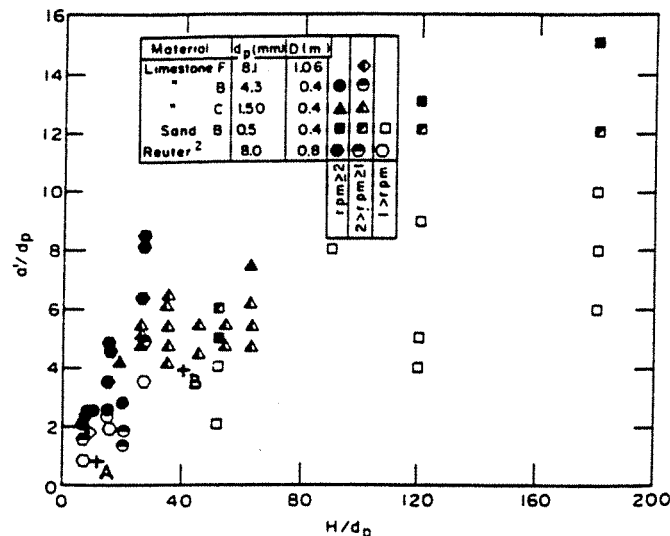


Figure II.3 : Épaisseur de la couche active en fonction de la hauteur de la charge, tous deux exprimés en nombre de grains (d'après (1)).

Selon HENEIN, le passage du régime d'avalanches au roulement se produit quand le temps nécessaire pour renouveler la partie supérieure du talus (angle ACB sur la figure II.1) devient égal à la durée d'une avalanche. Cela explique que la transition soit favorisée (c'est-à-dire intervient pour des vitesses de rotations faibles) quand :

- le taux de remplissage est élevé ;
- les grains ont une bonne aptitude au roulement (angle statique de repos faible). C'est le cas pour des particules petites et sensiblement sphériques ;
- le diamètre du tube est grand.

Il s'ensuit que dans un procédé où les particules changent de forme ou de taille, ou si la hauteur du lit n'est pas uniforme (en raison des diaphragmes d'entrée et de sortie), le comportement de la charge peut varier d'un endroit à l'autre, comme l'a constaté HENEIN.

II.1.14 cascade, cataracte, centrifugation :

Pour des vitesses de rotations encore plus élevées, les particules situées au sommet du talus ont une vitesse qui leur permet de décoller légèrement de la surface. La section transversale de la charge adopte alors une forme de haricot : ce mouvement a été nommé cascade.

Entre la cascade et la centrifugation, HENEIN a distingué un autre type de mouvement, la cataracte, caractérisée par une inversion de ségrégation radiale (cf. § suivant).

Enfin, la centrifugation se produit quand la force d'inertie compense le poids, soit $n \geq \frac{30}{\pi} \sqrt{\frac{2g}{D}}$, où n représente la vitesse de rotation (tour.min^{-1}), g l'accélération de la pesanteur ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$), et D le diamètre intérieur du tube (m).

HENEIN a établi des abaques qui, pour un four et un matériau donnés, délimitent les différentes zones de glissement, avalanches et roulement, sur des diagrammes hauteur de lit en fonction de la vitesse de rotation (figure II.4). Il a également élaboré, tout comme CROSS (8), un modèle pour prédire les transitions entre ces trois zones.

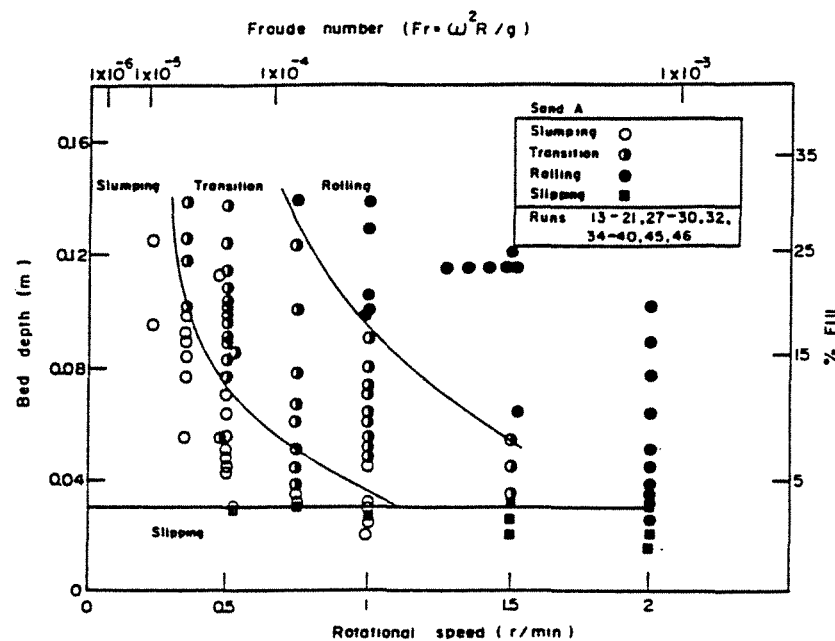


Figure II.4 : Diagramme de comportement du lit, pour du sable (d'après (1)).

II.1.2 Ségrégations :

Elles proviennent des différences en taille, en forme, ou en densité des particules.

II.1.2.1 Ségrégations radiales :

HENEIN et al.(3, 5) ont mis en évidence que les ségrégations radiales dépendent du type d'écoulement et sont provoquées par un phénomène de percolation : dans le cas des lits en roulement ou en avalanches, les fines (ou les particules les plus denses (9)), lorsqu'elles se trouvent en surface, se glissent dans les interstices laissés par les grosses particules (ou les moins denses). Elles ont tendance à former un cœur à l'intérieur de la charge, les gros grains étant confinés près de la paroi et en surface du lit. Cette répartition se fait très rapidement, en un ou deux tours de la charge (4).

NITYANAND (4) a montré que la ségrégation s'inverse en centrifugation :

les fines ont leur centre de gravité plus proche de la paroi, donc centrifugent pour des vitesses de rotation plus faibles que les grosses particules, et se concentrent contre la paroi du tube. La cataracte montre déjà ce type de ségrégation. Par conséquent, c'est la cascade, intermédiaire entre le roulement et la cataracte, qui donne un brassage parfait, quelle que soit la distribution granulométrique. Il faut noter enfin l'influence d'éventuelles cornières placées sur les parois : elles ont bien sûr pour effet de diminuer les ségrégations (4, 10).

II.1.2.2 Ségrégations longitudinales :

Elles peuvent être dues aux ségrégations radiales, les grains ayant des trajectoires différentes suivant leur taille ou leur densité : ROBIN (11) a constaté que les fines ont un temps de séjour légèrement plus long.

Les diaphragmes aux extrémités du tube peuvent également être la cause de ségrégation axiale ; NITYANAND (4) a observé que près (c'est-à-dire à moins de 5 cm) de l'entrée et de la sortie du four, la proportion de fines est plus faible qu'ailleurs, mais que la vitesse d'apparition de cette ségrégation est très faible.

Quoiqu'il en soit, les ségrégations longitudinales restent un phénomène négligeable, et les différents auteurs (10, 11) considèrent la distribution des temps de séjour du four tournant comme celle d'un réacteur piston : un calcul théorique du temps de séjour nous permettra d'expliquer cette DTS (cf § IV.1.3.3). Cela ne signifie pas pour autant qu'une section transversale puisse être considérée comme parfaitement agitée ; KELBERT et al. (12) ont montré qu'il peut exister des gradients thermiques radiaux dans la charge.

II.1.3 Temps de passage :

Puisque la DTS du réacteur a une dispersion à peu près nulle, nous pourrions désormais assimiler le temps de séjour (unique) au temps de passage τ .

C'est sans doute la donnée la plus ancienne qui ait été étudiée sur le four tournant. En 1927, SULLIVAN (13) donnait déjà une formule empirique qui a depuis été confirmée par l'expérience et des calculs plus ou moins précis :

$$\tau = K \frac{L}{D p n} \quad (\text{II.1}) ,$$

L étant la longueur du four (m), p sa pente (%), et K une constante de proportionnalité (s.%.rpm).

Suivant les auteurs, K est constant (14, 15), ou proportionnel à l'angle de talus β (fig. II.2) (9, 16) ou à $\sin\beta$ (17), $\sqrt{\beta}$ (18), $\text{tg}\beta$ (7), ou bien prend la forme d'une fonction de β et du taux de remplissage (23, 106). Dans la plupart des cas ($30^\circ < \beta < 40^\circ$, taux de remplissage compris entre 10% et 15%), K a une valeur

comprise entre 1200 et 1800 (en s.%.rpm).

Les variations de K ne sont pas dues uniquement à β , mais aussi à une éventuelle différence de taux de remplissage entre l'entrée et la sortie du four, due à la présence de diaphragmes. Cela provoque une inclinaison supplémentaire du lit dans le sens longitudinal, qui s'ajoute à la pente du four. En effet, comme le fait remarquer VAHL (7), la formule (II.1) donne un temps de passage infini pour $p=0$, alors qu'un cylindre horizontal muni d'un diaphragme d'entrée fournit un débit de solide non nul. Il a donc établi une formule pour les cylindres horizontaux:

$$\tau = 0,91 \left[\frac{L}{D} \right]^2 \left[\frac{D}{h_0} \right]^{0,57} \frac{\text{tg}\beta}{n} \quad (\text{II.2}),$$

h_0 étant la hauteur du lit à l'entrée. Si on admet que dans ce cas, $p = \frac{h_0}{L}$, on peut réécrire (II.2) sous la forme :

$$\tau = 0,91 \text{tg}\beta \left[\frac{h_0}{D} \right]^{0,43} \frac{L}{D p n}, \text{ à rapprocher de (II.1).}$$

Un paramètre n'intervient pas dans ces formules, c'est le diamètre D_p des particules. Il intervient sans doute de façon implicite dans β , mais doit influencer aussi sur l'épaisseur de la couche active en surface du lit (voir § II.1.5) et donc sur le débit : c'est ce que montrera le calcul théorique de τ (§ IV.1.4.1 et IV.1.4.2). On ne dispose pas actuellement de données expérimentales concernant l'effet de D_p sur τ .

II.1.4 Hauteur de la charge le long du four :

HENEIN (5) ainsi que CHATTERJEE et al. (9, 16, 19) ont étudié expérimentalement le profil longitudinal de chargement du tube, en fonction du débit de solide, de l'inclinaison du four (figure II.5), de la hauteur des diaphragmes et de la vitesse de rotation.

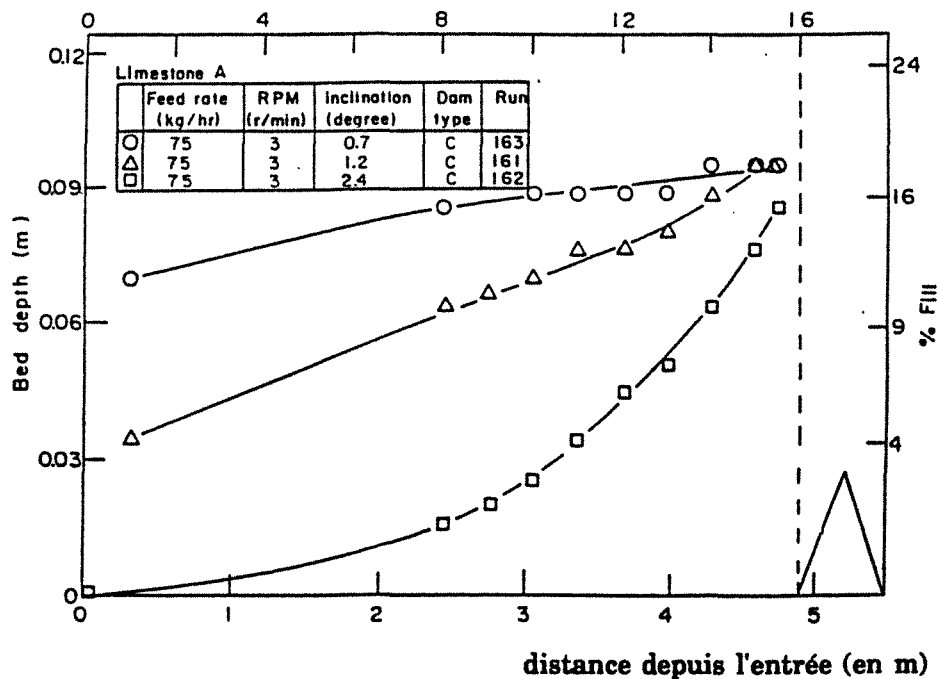
Il nous semble que l'ensemble de leurs résultats peut s'expliquer de la manière suivante : les différents paramètres ne sont pas indépendants, car ils sont reliés par l'égalité

$$\tau = \frac{V_s}{Q_s} = \frac{KL}{D p n} \quad (\text{II.3}),$$

où V_s et Q_s sont le volume et le débit de solide.

Ainsi, lorsqu'on impose plusieurs paramètres, les autres tendent à s'ajuster pour satisfaire la relation (II.3). Par exemple, à vitesse de rotation et débits constants, le rapport $\frac{KL}{V_s p D}$ doit rester lui aussi constant. On constate effectivement sur la figure II.5 que si p augmente, V_s diminue et K augmente (car l'inclinaison du lit par rapport à l'axe du four diminue).

SAI et al. (104) ont observé que dans leurs conditions expérimentales (présence d'un diaphragme de sortie), le débit de solide Q_s n'a pas d'influence sur τ . Ceci n'est possible que par variation du volume de la charge (variation de l'inclinaison du lit par rapport à l'axe du four).



enfournement

défournement

Figure II.5 : Profil de chargement d'un four pilote, d'après (5).

Il est très difficile, enfin, de prévoir le profil de chargement, car cela nécessite de connaître la trajectoire précise des grains pour pouvoir déterminer le débit de solide dans chaque section du four. Nous proposerons au § IV.1.3 une démarche de calcul, basée sur des considérations géométriques et des bilans de grains.

II.1.5 Trajectoire d'un grain au sein de la charge :

Comme nous l'avons mentionné, LEHMBERG (6) a montré expérimentalement qu'en régimes d'avalanches et de roulement, la majeure partie de la charge a un mouvement de rotation solidaire du tube, et qu'une couche de grains roule sur la charge. Dans la première zone, les trajectoires sont donc circulaires. Par contre, la zone de surface est mal connue car on sait difficilement prévoir son épaisseur et les mouvements de brassage qui y ont lieu. ROSE et SULLIVAN (20) ont proposé une mise en équation de la surface séparant les deux régions, qu'ils nomment "surface d'équilibre" ; aux faibles vitesses de rotation, elle coïncide avec la surface libre, et sa courbure augmente avec la

vitesse de rotation.

TSCHENG (21) a mis en évidence, en suivant individuellement des particules, qu'il existe un gradient de vitesse dans la couche superficielle, et qu'un grain, au cours de ses passages successifs en surface et dans la charge, suit des trajectoires différentes. C'est également la conclusion de HOGG (22) : une particule passe d'une position radiale à une autre de façon aléatoire, et ne peut conserver la même position pendant plus de deux ou trois tours.

Les auteurs qui ont modélisé les mouvements des particules (7, 17, 23), ont tous considéré que l'épaisseur de la couche superficielle est négligeable devant la hauteur totale de la charge, et que le temps de passage des grains dans cette couche est également négligeable devant leur temps de passage dans la zone inférieure.

Une modélisation plus précise du mouvement transversal de la charge nécessiterait la donnée d'une loi reliant contrainte et déformation dans un milieu granulaire, ce qui à notre connaissance n'est pas encore disponible dans la bibliographie. Les seules études concernant le sujet ont une approche statistique.

II.2 Les transferts de chaleur :

Les échanges thermiques se font suivant différents modes entre les trois éléments constitutifs du réacteur :

- échange gaz/paroi par convection et rayonnement
- échange gaz/solides par convection et rayonnement
- échange solides/paroi découverte par rayonnement
- échange solides/paroi couverte par conduction et rayonnement
- échange paroi extérieure/air ambiant par rayonnement et convection.

Comme le souligne WATKINSON (24), les transferts de chaleur sont un aspect essentiel du procédé, mais sont difficiles à étudier expérimentalement, car les mesures de températures sont très délicates dans un four tournant. Il semble qu'après 1975, les préoccupations concernant les économies d'énergie ont incité à des recherches dans ce domaine. Avant cette date, les études sur le sujet étaient purement théoriques (25, 26, 27), et fondées sur des hypothèses simples ; ensuite, les travaux de BRIMACOMBE et al. (21, 24, 28-33) ont là encore apporté beaucoup, tant du point de vue expérimental que théorique.

II.2.1 Convection gaz/paroi :

Il existe plusieurs corrélations donnant le coefficient de transfert par convection h_{gpc} entre un gaz et la paroi intérieure d'un cylindre :

$$h_{gpc}(x) = 23,7 \cdot Q_g^{0,67} \quad \text{(II.4)} \quad (100)$$

$$h_{gpc}(x) = 2,63 \frac{Q_g^{0,46}}{D} \quad \text{(II.5)}$$

$$h_{gpc}(x) = 24,8 \frac{Q'_g}{D^{1,5}} \quad \text{(II.6)} \quad (34)$$

$$h_{gpc}(x) = 0,036 \frac{\lambda_g}{D} Re^{0,8} Pr^{0,33} \left[\frac{D}{L} \right]^{0,055} \quad \text{(II.7)} \quad (35)$$

$$h_{gpc}(x) = 1,26 \frac{\lambda_g}{D} \left[\frac{Re Pr}{2(L-x)/D} \right]^{0,4334} \quad \text{(II.8)} \quad (36)$$

(h_{gpc} en $W.m^{-2}.K^{-1}$; x distance depuis l'entrée du four en m ; Q_g flux massique de gaz en $kg.m^{-2}.s^{-1}$; Q'_g débit massique de gaz en $kg.s^{-1}$; D en m ; λ_g conductivité thermique du gaz en $W.m^{-1}.K^{-1}$).

WES (25) fut le premier à mesurer des valeurs de h_{gpc} ; il obtient $5 W.m^{-2}.K^{-1}$ pour un four vide balayé par de l'air à $100^\circ C$ en convection pure. Cette valeur concorde bien avec celles obtenues par TSCHENG (21, 28), toujours en l'absence de rayonnement, pour des débits comparables, et des températures comprises entre $100^\circ C$ et $300^\circ C$ ($1600 < Re_D < 7800$) : h_{gpc} variait de 3 à $7 W.m^{-2}.K^{-1}$. WATKINSON (24, 29) a étudié les transferts en présence d'une flamme ($T_g = 900^\circ C$). Il a mesuré $h_{gp} = 20 W/m^2K$, ce qui montre l'importance du rayonnement dans ce cas : par la formule (II.8) il estime la part du transfert par convection à 15% seulement.

Les résultats de TSCHENG et WATKINSON montrent également que la vitesse de rotation du tube ($0,5 < n < 6$ rpm) n'a pas d'effet mesurable sur le transfert gaz/paroi.

II.2.2 Rayonnement gaz/paroi, gaz/solide, paroi découverte /solide :

Dans les calculs d'échanges thermiques par rayonnement, la situation la plus difficile est celle où les différentes températures sont inconnues : c'est justement le cas du four tournant.

Par une approche purement numérique, GOROG (30, 33) a étudié en détail l'ensemble des transferts par rayonnement entre le gaz, la charge, et la paroi. La conclusion principale est que, à quelques pour-cent près, les échanges radiatifs sont localisés dans une section du four : le flux entre deux surfaces (ou entre un volume gazeux et une surface) distantes suivant l'axe de plus d'un diamètre du four, est négligeable.

Même en se limitant aux échanges dans une section, le traitement numérique des transferts par rayonnement reste lourd car les surfaces ne sont pas

isothermes. Néanmoins, plusieurs formules ont été proposées en supposant les surfaces et le gaz isothermes, notamment, pour le flux entre le gaz et la charge (38) :

$$\phi = \sigma (T_g^4 - T_s^4) \frac{1}{1/\epsilon_g + 1/\epsilon_s - 1}$$

$$\phi = \left(\frac{\epsilon_s + 1}{2} \right) \sigma (\epsilon_g T_g^4 - \alpha_g(T_s) T_s^4) \quad \text{(II.9)}$$

(σ constante de Stephan = $5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$; ϵ_g émissivité du gaz ; α_g coefficient d'absorption du gaz ; T_g et T_s températures du gaz et de la charge)

BARR (38) a montré que la formule (II.9), où α_g est calculé à la température de la charge, donne des résultats très cohérents avec l'expérience. Elle s'applique aussi au rayonnement gaz/paroi.

II.2.3 Flux de chaleur reçu par la surface supérieure de la charge :

L'expérience montre que l'échange de chaleur est plus facile entre le gaz et la charge qu'entre le gaz et la paroi.

Ainsi, WES (25) a mesuré $h_{gs} = 60$ à $100 \text{ W/m}^2\text{K}$, soit $h_{gs} = 15.h_{gp}$.

TSCHENG (28) obtient un rapport de 10 entre les deux coefficients de transfert. WATKINSON, en présence de flamme fait la même constatation : le flux de chaleur transféré à la charge est environ 10 fois celui cédé à la paroi.

BARR (37, 38), par des mesures beaucoup plus précises, obtient un rapport plus faible entre ces deux flux : entre un et deux seulement.

L'énergie transmise à la charge est plus importante pour deux raisons : tout d'abord, la surface du lit est très rugueuse et offre ainsi une surface d'échange plus grande que la paroi, et d'autre part, le brassage, en renouvelant continuellement la surface, augmente l'apport thermique.

WATKINSON a d'ailleurs décrit le transfert thermique gaz/charge comme un processus en deux étapes : transfert du gaz à la surface, puis de la surface au cœur de la charge. Il a constaté que la seconde résistance est limitante pour un lit en régime d'avalanches, et devient négligeable lorsque le roulement s'établit. Ceci montre l'importance des phénomènes mécaniques de brassage dans l'optimisation du procédé.

Notons que pour les mesures de flux et de coefficients de transfert, les auteurs cités considèrent la charge comme isotherme dans une section transversale, ce qui soulève un point important pour la compréhension du procédé. En utilisant un thermocouple solidaire du tube et réglable à volonté suivant le rayon, BARR (37) n'a pas décelé d'écart de température dans l'épaisseur de la

charge. En revanche, KELBERT et al. (12), à l'aide d'un dispositif plus précis où les thermocouples sont fixes par rapport au laboratoire, ont mesuré des écarts pouvant atteindre 50°C entre le cœur et la surface, même pour des vitesses de rotation élevées (6 rpm).

II.2.4 Transfert solide/paroi couverte :

Comme l'a montré expérimentalement WATKINSON (24), la face intérieure de la paroi oscille en température pendant la rotation du four (figure II.6) : elle s'échauffe lorsqu'elle est exposée au gaz, puis se refroidit au contact de la charge, en lui cédant une certaine quantité de chaleur. Ce phénomène de transfert d'énergie du gaz vers la charge via la paroi porte le nom de régénération. WATKINSON et BARR ont constaté que seule une couche assez fine près de la surface est affectée par ces oscillations, le reste de la paroi étant en régime stationnaire. Le calcul montre également que l'épaisseur de la "zone active" est de 10 mm environ (31, 37). Le sens de l'échange de chaleur peut s'inverser lorsque la charge progresse le long du four : le transfert peut se faire alors de la charge vers la paroi (24, 37, 38). C'est le cas pour les procédés où la source de chaleur se trouve dans le gaz.

Par contre, lorsque la source thermique se trouve dans la paroi (chauffage électrique(39)) ou à l'extérieur (chauffage par vapeur(25)), l'échange se fait bien sûr toujours au profit de la charge, et il est alors fondamental de le quantifier puisque c'est la seule source d'énergie. C'est ce qui justifie des études importantes sur ce sujet (40). Néanmoins, les études expérimentales sont difficiles et chaque auteur (6, 25, 29, 37, 39) adopte une démarche et des hypothèses particulières pour interpréter ses mesures. La méthode de P.V. BARR est sans doute la plus précise pour faire la part de tous les flux de chaleur.

Une fois connu le flux paroi/charge, le coefficient de transfert h_{pc} ne peut en être déduit que si l'on a mesuré les températures paroi et charge près de leur surface de contact, ce qui est délicat. WES (25), LEHMBERG et al.(6) et LYBAERT (39) supposent la charge isotherme dans une section et la température de la paroi constante ; ils obtiennent alors un coefficient de transfert global, qui, comme pour le transfert gaz/charge, résulte de deux résistances en série : une résistance paroi/surface qui dépend du contact paroi/grain et une

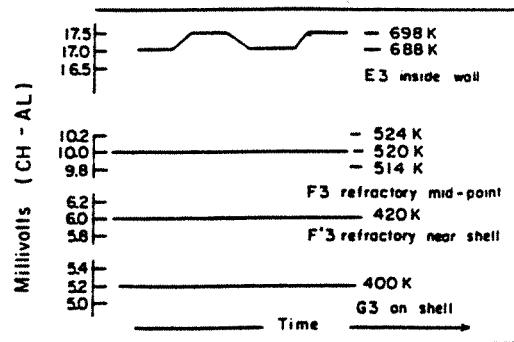


Figure II.6 : Profils thermiques à différentes profondeurs dans la paroi, d'après (24).

résistance surface/cœur qui dépend du brassage et de la conductivité thermique. C'est pourquoi les valeurs de h_{pc} ainsi mesurées dépendent de la vitesse de rotation, du taux de remplissage, des diffusivités thermiques de la paroi et de la charge, etc...

Les modèles élaborés pour calculer h_{pc} reposent sur la théorie de la pénétration (6, 25, 39), où est résolue en régime transitoire l'équation de la chaleur pour un élément de la charge en contact avec la paroi ; on en tire :

$$h_{pc} = \frac{2\lambda_{eff}}{\sqrt{\pi \alpha_{eff} \tau_c}} \quad \lambda_{eff} \text{ et } \alpha_{eff} \text{ étant la conductivité et la diffusivité effectives}$$

de la charge, et τ_c le temps de contact paroi/charge.

LYBAERT a montré que cette formule, qui ne tient compte que du transfert dans le lit, devait être améliorée en introduisant une résistance de contact paroi/particule, et une zone inhomogène contenant une fraction de solide et une fraction de gaz. La formule obtenue est très complexe et contient des paramètres difficiles à déterminer (surface projetée d'une couche de grains, rugosité paroi/particule). Comme les autres auteurs, LYBAERT a mesuré des valeurs de h_{pc} comprises entre 50 et 350 W/m²K.

BARR en conclut qu'une "valeur universelle" pour h_{pc} n'existe pas et que l'échange de chaleur doit être modélisé de façon dynamique par un calcul dans la paroi.

II.2.5 Les pertes thermiques à travers la paroi :

Elles peuvent parfois représenter un poste énergétique important (voir § suivant) ; la seule technique expérimentale permettant d'y accéder est de mesurer le profil thermique à l'intérieur de la paroi (24, 37).

Le coefficient de transfert dû à la convection naturelle autour d'un cylindre est donné par la relation suivante (41, 42) :

$$Nu = 0,11 \left(\frac{1}{2} Re_{\omega}^2 + Gr \right) Pr^{0,35}.$$

Dans la plupart des cas, l'effet de la rotation peut être négligé (30, 31).

II.2.6 Part relative des différents flux de chaleur :

La figure II.7 est un exemple de mesures faites sur une charge de sable inerte. On y voit que les pertes peuvent être largement supérieures à l'énergie reçue par la charge. Le flux transféré à la charge via la paroi est faible dans cet exemple, mais BARR a observé qu'il pouvait parfois représenter la moitié du flux total aux solides.

GOROG a calculé la part relative des trois sources de chaleur vers la

charge (par rayonnement, convection, et régénération), qui peut être très variable suivant la température du gaz.

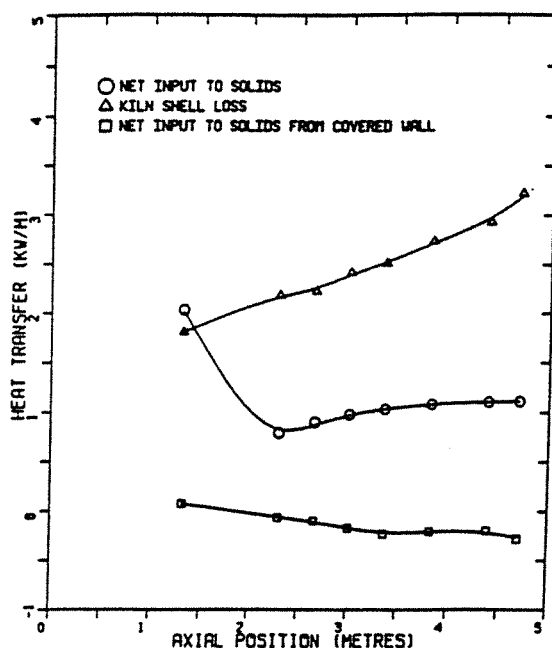


Figure II.7 : Flux de chaleur mesurés par BARR (38).

Le problème des transferts de chaleur en four tournant, par sa complexité, est donc un vaste domaine de recherche, qui est loin d'être épuisé.

II.3 Les Modèles de Grains pour la Pyrolyse des Charbons :

Si on se place à l'échelle d'une particule qui transite dans le four, les phénomènes sont de nouveau nombreux et complexes : ce sont ceux qui interviennent dans une cellule de four à coke, mais ici sur une distance de quelques millimètres.

1. Il s'agit d'abord du transfert de chaleur, du milieu ambiant vers la surface du grain, puis par conduction dans le grain.

2. Lorsqu'en un point du grain, la température atteint une valeur suffisante, débutent les réactions de pyrolyse proprement dites.

3. Les matières volatiles produites doivent alors migrer dans le grain pour être évacuées vers l'extérieur.

4. Rencontrant des zones plus chaudes, ces matières volatiles peuvent subir des réactions secondaires de craquage avant de quitter définitivement la particule.

5. Enfin, le gonflement et la fissuration du grain s'ajoutent aux autres phénomènes.

II.3.1 Transfert de chaleur ; propriétés thermo-physiques du charbon et du coke :

De nombreux auteurs (43-50) ont élaboré des modèles de pyrolyse de grains en considérant les propriétés thermo-physiques (λ , ρ , C_p) comme constantes pendant toute la pyrolyse :

AGARWAL (45, 49, 50) :	$\alpha = 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$; $C_p = 1,25 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $1100 < \rho < 1250 \text{ kg m}^{-3}$, suivant l'humidité.
LANAUZE (47) :	$\alpha = 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.
SAXENA (46) :	$\alpha = 4.10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$; $\lambda = 0,23 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$.
PHUOC (44) :	$C_p = 1,2 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$.
JAMES (43) :	$\lambda = 0,67 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$.
HAJALIGOL (48) :	$\lambda = 0,25 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $\rho = 1300 \text{ kg m}^{-3}$; $C_p = 1,67 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Ceci constitue une approximation très grossière, car entre le charbon à 20°C et le coke à 1000°C, les variations de température, de composition et de morphologie modifient beaucoup λ , ρ , et C_p . Signalons également qu'en raison de la très mauvaise conductivité thermique du charbon (voisine de celle du PVC), il existe en général un gradient thermique dans une particule en cours de carbonisation, ce qui rend caduque la notion de vitesse de chauffe (celle-ci ne peut être définie que pour des grains sensiblement isothermes).

II.3.1.1 Chaleur spécifique :

Comme l'a constaté MELCHIOR (51), il existe une grande dispersion sur les valeurs de C_p disponibles dans la littérature, ce qui les rend peu fiables. Les paramètres qui influent sur la chaleur spécifique sont la température, le rang du charbon, l'humidité, et la teneur en cendres.

L'effet le plus important est celui de la température, mais en réalité, deux phénomènes influent sur C_p pendant l'échauffement. Le premier est l'élévation de température qui, comme pour tous les solides, tend à faire croître C_p vers sa valeur maximale de $\frac{3R}{M}$. Le second provient du changement de composition ; MERRICK explique que les réactions chimiques de pyrolyse et le départ des matières volatiles provoquent un accroissement de la masse molaire moyenne M , notamment par départ de l'hydrogène. La valeur maximale $\frac{3R}{M}$ s'en trouve réduite et par conséquent la valeur réelle de C_p diminue. La compétition entre ces deux phénomènes (température et composition) devrait aboutir à un maximum sur C_p pendant la cuisson, mais ceci n'a pas

été vérifié expérimentalement.

L'effet du rang s'explique de façon analogue par une variation de la masse molaire moyenne : un accroissement du rang peut être comparé à une pyrolyse, et donc, parmi plusieurs charbons à une température donnée, C_p décroît si la teneur en matières volatiles diminue. Cela se vérifie à la fois dans le modèle élaboré par MERRICK (52) et dans les mesures faites par MELCHIOR (51) sur quatre charbons différents (figures II.8 et II.9).

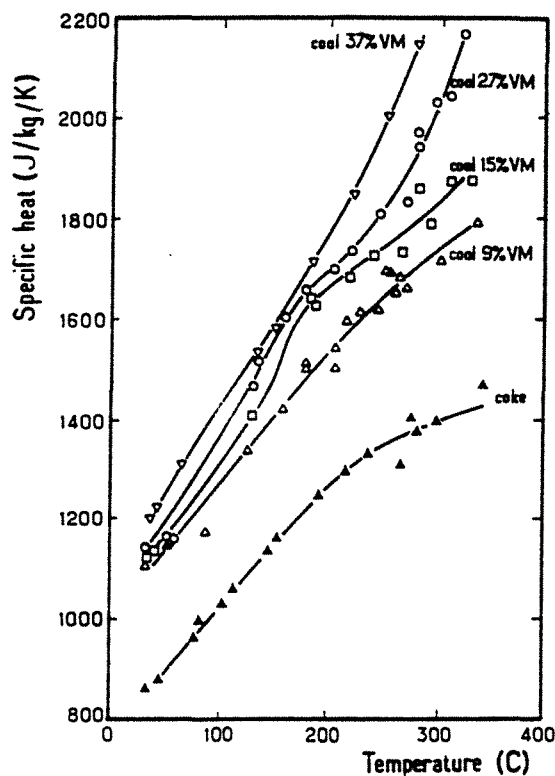


Figure II.8 : Chaleurs spécifiques mesurées par MELCHIOR (51).

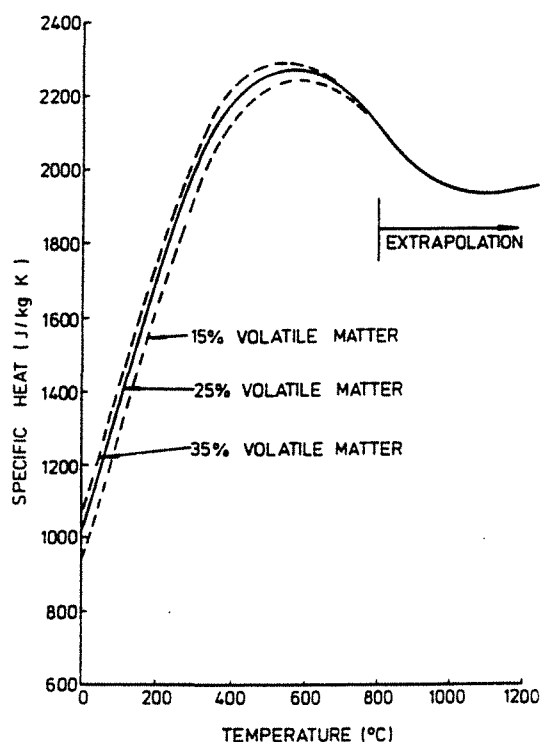


Figure II.9 : Modèle de MERRICK pour la chaleur spécifique (52).

L'eau ayant à l'ambiante une chaleur spécifique quatre fois supérieure à celle du charbon, l'humidité accroît sensiblement la valeur de C_p . Les différents auteurs considèrent que l'effet est purement additif, tout comme celui des cendres.

Plusieurs corrélations ont été établies :

- pour le charbon sec et sans cendres (C_p en $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$; T en $^{\circ}C$; V^* titre massique en matières volatiles en %) :

pour des charbons allemands ($T < 250\ ^{\circ}C$) (53) :

$$\overline{C_p} \frac{T}{0} = 849 (1 + 0,008 V^*) (1 + 1,55 \cdot 10^{-3} T + 2 \cdot 10^{-8} T^2 - 8 \cdot 10^{-10} T^3) ;$$

pour des charbons américains ($V^* > 14\%$; $T < 275\text{ °C}$) (54) :

$$\overline{C_p}^T_0 = 836 + 0,0015V^* + 4,4 \cdot 10^{-4}T ;$$

pour des charbons américains ($V^* < 14\%$; $T < 275\text{ °C}$) (54) :

$$\overline{C_p}^T_0 = 711 + 0,0054 V^* + 3,0 \cdot 10^{-4}T ;$$

$$\overline{C_p}^T_0 = 691 + 1,42 T - 5,9 \cdot 10^{-4} T^2 \quad (T < 1100\text{ °C}) \quad (55) ;$$

$$C_p = 870 + 2,55 T \quad (56).$$

- pour les cendres

$$\overline{C_p}^T_0 = 752 + 0,293.T \quad (T < 1200\text{ °C}) \quad (57)$$

$$\overline{C_p}^T_0 = 754 + 0,586.T \quad (T < 1200\text{ °C}) \quad (52)$$

$$\overline{C_p}^T_0 = 711 + 0,502.T \quad (T < 1200\text{ °C}) \quad (58).$$

II.3.1.2 Conductivité et diffusivité thermiques :

Une des rares études expérimentales sur ces grandeurs a été publiée par BADZIOCH (59) (figures II.10 et II.11). Cet auteur a mesuré λ et α sur un grand nombre de charbons, couvrant une large gamme de teneur en matières volatiles et gonflement.

Ses observations sont les suivantes :

1. il n'existe pas de corrélation entre le rang ou le gonflement du charbon et α ou λ . L'explication proposée en est la formation assez aléatoire des fissures, qui provoque aussi une dispersion sur les échantillons d'un même charbon.

2. pour λ , la valeur moyenne des différents charbons reste constante à $0,2\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$ entre l'ambiante et 400 °C , puis augmente rapidement pour atteindre $1,7\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$ à 900 °C . Elle est sensiblement plus élevée dans le sens parallèle aux strates que dans le sens perpendiculaire.

3. la diffusivité thermique moyenne du charbon est de l'ordre de $1,5 \cdot 10^{-7}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$ à l'ambiante, puis passe vers 300 °C par un minimum à $10^{-7}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$ dû à l'augmentation de C_p , et atteint $5 \cdot 10^{-6}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$ à 850 °C .

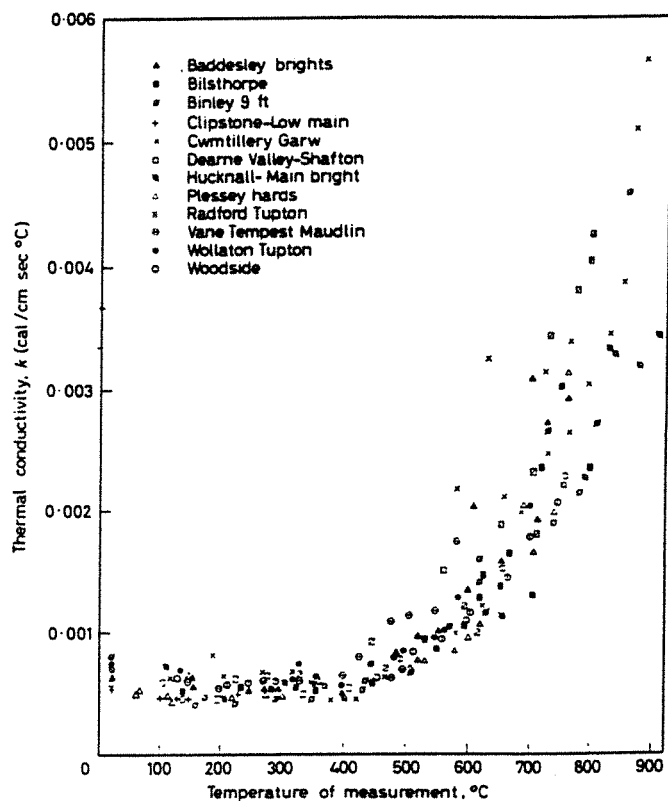


Figure II.10 : Conductivités thermiques mesurées par BADZIOCH (59).

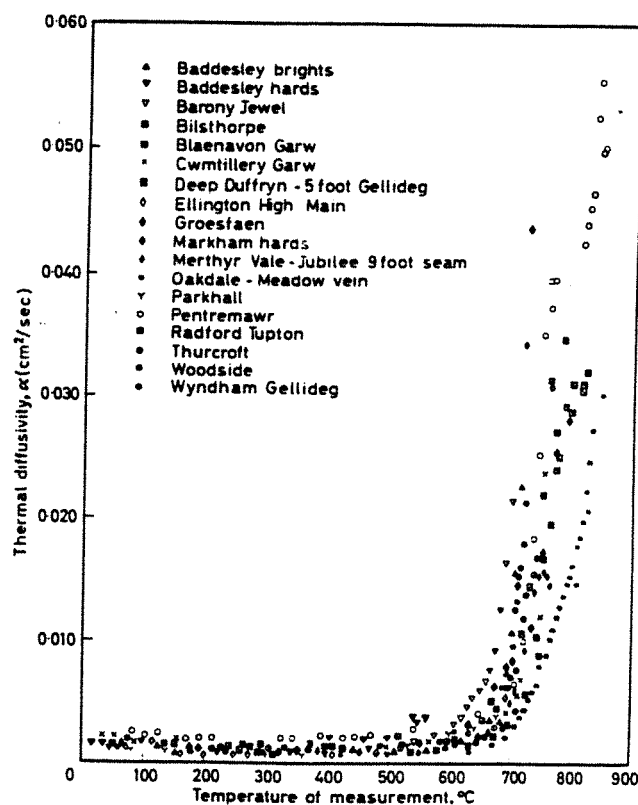


Figure II.11 : Diffusivités thermiques mesurées par BADZIOCH (59).

BADZIOCH n'a pas pu obtenir une chaleur spécifique volumique par le rapport λ/α , qui donnait des résultats trop dispersés.

Des résultats de BADZIOCH, BLIEK (56) a tiré la corrélation (λ en $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, T en $^\circ\text{C}$) :

$$\lambda = 0,186 \text{ si } T < 500^\circ\text{C}$$

$$\lambda = 0,186 + 3,61 \cdot 10^{-3} (T-500) \text{ si } T > 500^\circ\text{C}.$$

Dans "Technical Data on Fuel" (55), on trouve :

$$\lambda = 0,130 + 0,67 T + 6,7 \cdot 10^{-4} T^2,$$

$$\lambda = 0,130 + 0,54 T + 6,3 \cdot 10^{-4} T^2,$$

$$\lambda = 0,130 + 0,54 T + 4,2 \cdot 10^{-4} T^2,$$

pour des charbons donnant respectivement des cokes denses, de densité moyenne, ou très poreux.

MERRICK a également modélisé les variations de λ pour une charge de four à coke, en prenant en compte la conduction dans le solide et dans le gaz, ainsi que le rayonnement dans les fissures et dans les pores (60).

II.3.1.3 Masse volumique :

Tous les charbons possèdent des masses volumiques voisines, de l'ordre de 1300 kg/m^3 ; il en est de même pour les cokes de haut fourneau, dont la densité reste proche de 1. MERRICK a élaboré un modèle pour la masse volumique et la fissuration dans une charge de four à coke (61). En revanche, il est presque impossible de décrire l'évolution de la masse volumique en fonction de la température pour un grain isolé en cours de pyrolyse en raison du caractère aléatoire du gonflement et des fissures. Tous les modèles de grain publiés choisissent de considérer ρ comme constante.

II.3.2 La cinétique des réactions de pyrolyse :

II.3.2.1 Loi cinétique :

La pyrolyse du charbon n'est pas une réaction chimique "simple" en raison de la complexité du matériau lui-même. En particulier, la cinétique et le rendement en coke dépendent de la loi de chauffe, de la pression ambiante, et de la température finale atteinte par le coke :

- l'accroissement de la vitesse de chauffe déplace la zone de plasticité vers les températures plus élevées, les réactions de pyrolyse se faisant alors à plus haute température (62) ;

- plus la température finale est élevée, plus la quantité globale de M.V. est importante (63, 64) (voir la figure II.12, qui correspond à un charbon à 46,2 % M.V.) ;

- les gaz, générés par la rupture de liaisons d'énergies différentes, se dégagent à des températures différentes.

Jusqu'aux travaux d'ANTHONY et HOWARD (65) en 1976, on a tenté de décrire le processus global de pyrolyse par une seule réaction du premier ordre :

$$\frac{dV}{dt} = k (V^* - V).$$

Cependant, cette équation ne permet pas d'expliquer que la valeur de V^* (titre massique en matières volatiles) soit fonction de la température finale. De plus, l'expérience montre que la pyroly-

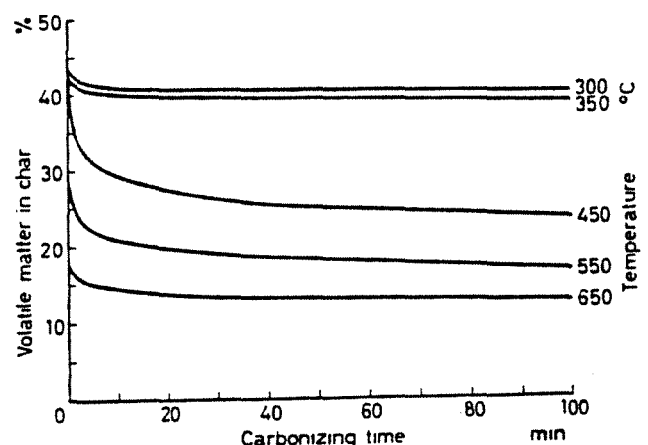


Figure II.12 : Evolution de la teneur en matières volatiles selon la température de cuisson (d'après (64)).

se commence par une décomposition rapide entre 450°C et 600°C, suivie d'une dévolatilisation assez lente du semi-coke.

PITT (64) fut le premier à suggérer que "le charbon était constitué de nombreux composants, qui se décomposent indépendamment, avec des énergies d'activation différentes". La question est alors de savoir combien de réactions ont lieu, et comment accéder expérimentalement aux valeurs de k_0 , E et V^* pour chacune. PITT a simplifié le problème en supposant que toutes ces réactions sont d'ordre un, ont le même facteur de fréquence k_0 , et qu'elles sont suffisamment nombreuses pour qu'on puisse représenter les valeurs de E par une fonction continue de distribution f . Cette fonction $f(E)$ a été déduite des données expérimentales, en fixant k_0 à $1,67 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$. Cette approche a été reprise par ANTHONY, qui a choisi pour $f(E)$ une distribution gaussienne, caractérisée par sa moyenne E_0 et son écart-type s . C'est actuellement le modèle le plus utilisé (44, 45, 49, 50, 66-69). On introduit de cette façon une infinité de réactions, en utilisant seulement 4 paramètres (E_0 , s , k_0 , V^*), contre trois (E , k_0 , V^*) pour une réaction unique.

Les valeurs données par ANTHONY sont :

k_0 fixé à $1,67 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$,

$E_0 = 210 \text{ kJ/mol}$ (mesuré),

$s = 41,8 \text{ kJ/mol}$ (mesuré).

Le modèle de PITT ne fait pas de distinction entre les cinétiques de dégagement des différents gaz ; il donne plutôt une représentation globale de la perte de masse pendant la pyrolyse.

D'un autre point de vue, il peut être intéressant de décrire individuellement la production de chaque gaz. Ainsi, GAVALAS (105) cite un modèle utilisé par le Bergbau-Forschung, basé sur une réaction du premier ordre pour chaque produit. SUUBERG (cité également dans (105)) observe que certains gaz se dégagent en présentant parfois non pas un seul mais plusieurs pics, dûs à la rupture de liaisons d'énergies différentes ; il reprend donc l'idée précédente, en attribuant à chaque produit non pas une seule mais plusieurs réactions du premier ordre (une, deux ou trois suivant l'allure des courbes expérimentales). Malheureusement, les constantes cinétiques données par SUUBERG sont sujettes à caution car elles ont été obtenues par analyse des courbes :

masse totale de gaz produite = f (température de pyrolyse)

alors que le concept de cinétique fait appel aux courbes :

masse de gaz produite = f (temps).

MERRICK (70), enfin, a élaboré un modèle qui combine l'approche de PITT et celle de SUUBERG : chaque gaz est supposé provenir de la rupture

d'une infinité de liaisons chimiques, représentée par une infinité de réactions du premier ordre, dont les énergies d'activation sont réparties selon une fonction de distribution. Les distributions choisies par MERRICK sont des lois de Rosin-Rammler (k_0 est fixé à $1,3 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$) :

$$f(E) = \exp - \left(\frac{E - E_0}{\epsilon} \right)^\beta .$$

La modélisation est alors beaucoup plus lourde, et la mesure des 27 paramètres (trois paramètres (E_0 , β , ϵ) pour chacun des neuf gaz considérés) plus difficile.

Récemment, KO et al. (71) ont donné une solution simple pour décrire la perte de masse globale (sans distinguer les gaz), dans l'optique de réduire les temps de calcul : elle consiste à revenir à une seule réaction du premier ordre, mais k_0 et E étant des fonctions de la vitesse de chauffe, ce qui n'a guère de sens physique, et ne résout pas le problème de la dépendance de V^* vis-à-vis de la température.

Mentionnons enfin qu'il existe de nouvelles théories pour tenter d'expliquer les phénomènes de la cokéfaction. Elles sont complexes et n'ont pas encore abouti à des lois cinétiques exploitables (72, 73).

II.3.2.2 La thermicité des réactions de pyrolyse :

Comme pour bien des problèmes liés au charbon, l'unanimité est loin d'être faite concernant les chaleurs de réaction de la pyrolyse. BREWSTER et al. (74) soulignent que les auteurs ne sont d'accord ni sur la valeur ni sur le signe des enthalpies de réactions.

AGARWAL (45, 50) et DEVANATHAN (46) les considèrent comme athermiques ; HAJALIGOL (48), sans prendre position, étudie le cas où ΔH varie de 0 à 210 J/g de charbon. BLIEK (56), estimant ΔH à 200 J/g, considère cette valeur comme négligeable devant la chaleur sensible d'échauffement du charbon. JAMES (43) distingue trois réactions : athermique, exothermique ($\Delta H = - 310 \text{ J/g}$) et endothermique ($\Delta H = 120 \text{ J/g}$). MERRICK (52) calcule les chaleurs de réactions à partir des chaleurs de formation des neuf espèces composant les matières volatiles de son modèle cinétique ; selon lui, les réactions sont purement exothermiques, et sur l'ensemble de la pyrolyse $\Delta H = - 240 \text{ J/g}$. Enfin, des essais ont été réalisés sur un charbon australien par la société SETARAM (75) ; LE PARLOUER en déduit que le début de la pyrolyse est endothermique ($\Delta H = 580 \text{ J/g}$) et la fin exothermique ($\Delta H = - 590 \text{ J/g}$).

Si les avis divergent tant, c'est qu'il est difficile de faire une mesure directe. Les effets thermiques pendant la pyrolyse ont en effet deux causes : les chaleurs de réactions elles-mêmes, et le changement de capacité calorifique de

l'échantillon par variation de sa chaleur spécifique et de sa masse. Les mesures, généralement réalisées par analyse thermique différentielle sur du charbon en cours de pyrolyse, comprennent donc ces deux effets cumulés. Ainsi, l'interprétation quantitative d'une mesure d'ATD pour en déduire les chaleurs de réaction nécessite la connaissance de la capacité calorifique de l'échantillon à chaque instant, c'est-à-dire sa chaleur spécifique vraie et sa masse. Ceci implique donc la pesée de l'échantillon pendant l'expérience, et la détermination précise de C_p . Nous proposerons plus loin une méthode d'investigation.

IL3.2.3 Ordre d'apparition des différents gaz de pyrolyse :

ANTHONY et HOWARD (65) donnent l'ordre suivant, pendant une montée en température : eau d'humidité, eau de constitution, CO_2 , CO , hydrocarbures lourds, C_2H_6 , CH_4 , H_2 . Ils précisent que cet ordre peut varier, et que d'importants recouvrements existent entre les différents gaz.

HILAIRE (76) a suivi par spectrométrie de masse la pyrolyse de grains de charbon dans un four isotherme ($700^\circ\text{C} < T < 1000^\circ\text{C}$), balayé par un courant d'argon. Ses résultats montrent que dans ces conditions, rien ne permet de distinguer les trois taux de conversion calculés à partir des enregistrements des ions de masses 16, 28, et 44. Les gaz produisant ces ions se dégagent donc en même temps, et ne diffèrent que par la quantité totale produite.

STUBINGTON (77), sur des charbons australiens pyrolysés dans un lit fluidisé, a suivi l'évolution du dégagement de plusieurs espèces gazeuses. Aucune différence n'est décelable quant au moment où apparaissent CH_4 , CO_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , et CO : chacun de ces gaz présente un pic, qui ne diffère des autres que par son intensité, mais pas par sa durée ni sa position dans le temps. Par contre, l'hydrogène présente deux pics : le premier coïncide dans le temps avec celui des autres gaz, tandis que le second, qui est plus important, survient plus tard.

Les résultats et les avis concernant les réactions de pyrolyse sont donc souvent divergents. Ceci montre la complexité des phénomènes, qui sont liés à la complexité de "la molécule" de charbon elle-même.

IL3.3 Le transfert de matière et les réactions secondaires de craquage :

Le transfert des gaz de pyrolyse dans le grain et les réactions secondaires de craquage sont intimement liés. Leurs effets se conjuguent pour déterminer la quantité de matières volatiles qui quittent effectivement le grain et leur composition, en fonction de la taille de grain, de la vitesse de chauffe, et de la

pression ambiante.

D'après ANTHONY et HOWARD (78), un accroissement de la vitesse de chauffe (entre 600°C/s et 10000°C/s) a peu d'influence sur V^* , mais semble augmenter la fraction de goudron. Une légère augmentation du rendement en goudron a été effectivement observée par ARENDT (79) (20% en poids à 3 °C/min, contre 26% à 210°C/s, sous 1 atm, pour un charbon à 32% de matières volatiles).

L'effet le plus important est celui de la pression extérieure : lorsqu'elle diminue, le temps de séjour des gaz s'en trouve réduit, et ne leur permet pas de se craquer avant de quitter le grain. C'est pourquoi une baisse de la pression extérieure provoque un accroissement du taux de matières volatiles et du rendement en goudrons :

$P_{ext}(atm)$	2	0,5
$V^* (\%)$	19	26

(80)

$P_{ext}(atm)$	10^2	10^{-3}
$V^* (\%)$	38	54

(65)

$P_{ext}(atm)$	100	1
goudron	14%	20%

$V^* = 32 \% (79)$

ANTHONY a observé que la taille de grain a le même effet que la pression extérieure (le taux de M.V. croît si D_p diminue), mais GAVALAS (80) n'a constaté aucune différence sur V^* pour $0,1 \text{ mm} < D_p < 0,4 \text{ mm}$. Le modèle de PHUOC confirme les expériences de GAVALAS sur ce point. La nature du charbon a une importance puisque les lignites ne montrent aucune sensibilité à la pression ni à la taille de grain (65).

Le modèle de BLIEK et al. (56), met en évidence que l'augmentation de la vitesse de chauffe a deux effets opposés : par activation des réactions chimiques, elle crée une surpression dans le grain et diminue ainsi le temps de séjour des volatiles, d'où un accroissement du rendement en goudron. Mais le gradient thermique plus élevé favorise le craquage de ces mêmes matières volatiles et donc pénalise la production de goudrons. D'après BLIEK, cette situation devrait provoquer un maximum sur le rendement en goudron en fonction de la vitesse de chauffe, ce qui reste à vérifier expérimentalement.

Les auteurs qui ont modélisé le transfert de matière dans le grain ont donné des estimations de la surpression qui apparaît pendant la pyrolyse entre le cœur et la surface. Elle dépend de la taille des pores, du diamètre de la particule, de la vitesse de chauffe et de la pression ambiante, et sa valeur calculée peut atteindre 1 atm selon GAVALAS (80), 10 atm d'après PHUOC (44) ou BLIEK (56), et 1000 atm (!) d'après SIMONS (81) (nous avons toutefois décelé des erreurs dans les calculs de ce dernier auteur). Les informations expérimentales font défaut sur ce point.

IL3.4 La cinétique de séchage de particules :

Comme le charbon doit être systématiquement lavé à sa sortie de la mine, il contient encore au moment de l'enfournement une humidité de l'ordre de quelques pour-cent (entre 2 et 5%), qui est éliminée au début du chauffage. Bien que le séchage puisse constituer un poste thermique important, il existe très peu d'études sur le sujet. Le travail de Mc INTOSH (82) porte vraisemblablement sur des tourbes puisque ses humidités initiales atteignent 200%. Aucune courbe caractéristique de séchage ne semble avoir été obtenue jusqu'à présent.

Mc INTOSH et AGARWAL (50) ont modélisé le séchage de façon simple, en distinguant deux zones dans la particule : un cœur humide et une enveloppe sèche, séparés par un front à température fixée (température humide de l'air (82) ou bien 100°C (50)).

IL3.5 Les modèles de grains globaux :

Etant donné le nombre et la complexité des phénomènes mentionnés ci-dessus, il n'existe actuellement à notre connaissance aucun modèle capable de tenir compte de tout ceci pour représenter la pyrolyse d'un grain de charbon isolé. Les hypothèses varient d'un auteur à l'autre, suivant les conditions expérimentales dont ils cherchent à rendre compte (taille de grain, température, pression, type de chauffage).

Par exemple, WANZL (83) a montré que pour des diamètres de grain inférieurs à 100 μm , le gradient thermique dans le grain est négligeable, et ceci même pour des vitesses de chauffe de 10000 K/s ; pour des vitesses de 100 K/s, ce rayon critique est de 2 mm d'après les mesures de STUBINGTON (77). Le transfert thermique dans le grain n'est plus alors un phénomène limitant, et l'échantillon peut être considéré comme isotherme (44, 80, 81). AGARWAL au contraire, s'intéresse à des particules d'une taille supérieure au mm, et prend donc en compte le transfert de chaleur ; il inclut également la cinétique sous la forme d'une distribution gaussienne des énergies d'activation, et néglige le transfert de matière (45, 49, 50, 66, 67, 84). Le modèle de DEVANATHAN (46), qui travaille également sur de grosses particules, est basé sur le transfert de chaleur et tient compte de façon simplifiée du transfert de matière (gradient de pression négligé) et de la cinétique (une seule réaction du premier ordre). A l'inverse, GAVALAS (80) SIMONS (81) et PHUOC (44) ont étudié en détail le transfert de matière, en s'affranchissant des problèmes thermiques (particule isotherme) et chimiques (une seule réaction). Pour sa part, CIURYLA (85) ne tient compte que de la cinétique chimique (distribution gaussienne de E).

Les modèles les plus complets sont ceux de JAMES (43) et de BLIEK (56) ; ils décrivent le transfert de matière, le transfert de chaleur et une réaction de craquage. Il faut cependant garder présent à l'esprit qu'un modèle complexe où interviennent de nombreux paramètres perd de son sens physique si les paramètres inconnus doivent être déterminés par ajustement à l'expérience.

II.4 La combustion des Matières Volatiles :

Le terme générique de "matières volatiles" recouvre en fait tout un ensemble d'espèces chimiques, comprenant essentiellement deux grandes catégories : des "gaz" condensables à température et pression ambiantes et dénommés goudrons, et des gaz légers (hydrogène, méthane, monoxyde de carbone, dioxyde de carbone, et en faible quantité des hydrocarbures légers). A cela s'ajoute aussi de l'eau et quelques pour-cent de benzols. La complexité de cette phase rend difficile l'étude de sa réaction avec l'oxygène et il n'existe pas de données expérimentales sur cette question.

II.4.1 Réactions possibles :

Si l'on exclut les goudrons, qui ne semblent pas subir de combustion ni de craquage importants dans le four tournant, les réactions possibles sont encore nombreuses :

- combustion du méthane : $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- combustion de l'hydrogène : $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
- combustion du monoxyde de carbone : $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$
- combustion du carbone (fines envolées) : $\text{C}_s + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$
 $\text{C}_s + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$
- réaction de gazéification (en raison de l'eau utilisée pour l'extinction) : $2\text{C}_s + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$
 qui en réalité se fait en trois étapes (86)
 $2\text{C}_s + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$
 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$
 $3\text{H}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- réaction de méthanation : $\text{C}_s + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$
- la réaction de Boudouard (entre le gaz et la charge ou les envols de fines) : $\text{C}_s + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$

KAO (87) souligne que les cinétiques des réactions hétérogènes gaz/solide que sont la réaction O_2/C et la réaction de Boudouard dépendent beaucoup de la température bien sûr, mais aussi de la surface spécifique offerte par le solide au gaz. Ceci est tout aussi vrai pour la réaction de gazéification, voire même

pour les réactions homogènes en phase gazeuse qui peuvent devenir catalytiques au contact des surfaces disponibles (la charge, la paroi, et les envols).

La réaction de gazéification est vraisemblablement limitée à sa première étape ($C_s + H_2O \rightarrow CO + H_2$), qui est, d'après LAURENDEAU (116), trois fois plus rapide que la réaction de Boudouard. Par contre, la réaction de méthana-tion a peu de chance de se produire, puisque, toujours selon LAURENDEAU, elle est 300 fois moins rapide que la réaction de Boudouard.

Pour la réaction $C_s + 1/2 O_2 \rightarrow CO$, MON et AMUNDSON (115) donnent une énergie d'activation de 150 kJ.mol^{-1} .

II.4.2 La réaction de Boudouard :

Elle a fait l'objet de nombreuses études expérimentales (88-91) qui ont abouti à diverses valeurs de l'énergie d'activation : 200 KJ/mole (91), 251 KJ/mole (90), 305 KJ/mole (89), 368 KJ/mole (88). Quant à la loi cinétique, d'après WALKER (88), plusieurs auteurs ont réussi, par un calcul théorique, à mettre la vitesse de réaction sous la forme

$$r = \frac{k_1 p_{CO_2}}{1 + k_2 p_{CO} + k_3 p_{CO_2}} \quad \text{(II.10).}$$

k_1, k_2, k_3 sont fonctions d'une ou plusieurs constantes cinétiques des différentes étapes de la réaction, et dépendent donc des conditions opératoires (certains catalyseurs permettent d'accélérer une des étapes). Dans certaines conditions, l'expression de r peut se simplifier ; par exemple, d'après WALKER (88), à basse température et basse pression, ou bien à haute température et haute pression, l'équation (II.10) se réduit à

$$r = k.p_{CO_2} \quad \text{(II.11).}$$

KEILMAN (92) a réalisé des mesures expérimentales dans des conditions proches de celles qui nous intéressent : il a mesuré la cinétique de la réaction de Boudouard sur du coke de haut fourneau et du charbon en lit fixe traversé, à la pression atmosphérique, entre 850°C et 1200°C . Ses résultats montrent que la loi cinétique (II.11) est vérifiée et que les constantes cinétiques valent :

- pour le coke : $8350 < k_0 < 13240$ pour le facteur de fréquence, en (moles de C converti).(moles de C présentes dans le lit) $^{-1} \cdot s^{-1} \cdot (\text{atm } CO_2)^{-1}$,

$E = 191 \text{ kJ.mol}^{-1}$, pour l'énergie d'activation

- pour le charbon : $20980 < k_0 < 33254$ en (moles de C converti).(moles de C présentes dans le lit) $^{-1} \cdot s^{-1} \cdot (\text{atm } CO_2)^{-1}$,

$E = 191 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

MON et AMUNDSON (115) donnent une énergie d'activation supérieure :

$E = 250 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

II.4.3 Les trois réactions de combustion en phase gazeuse :

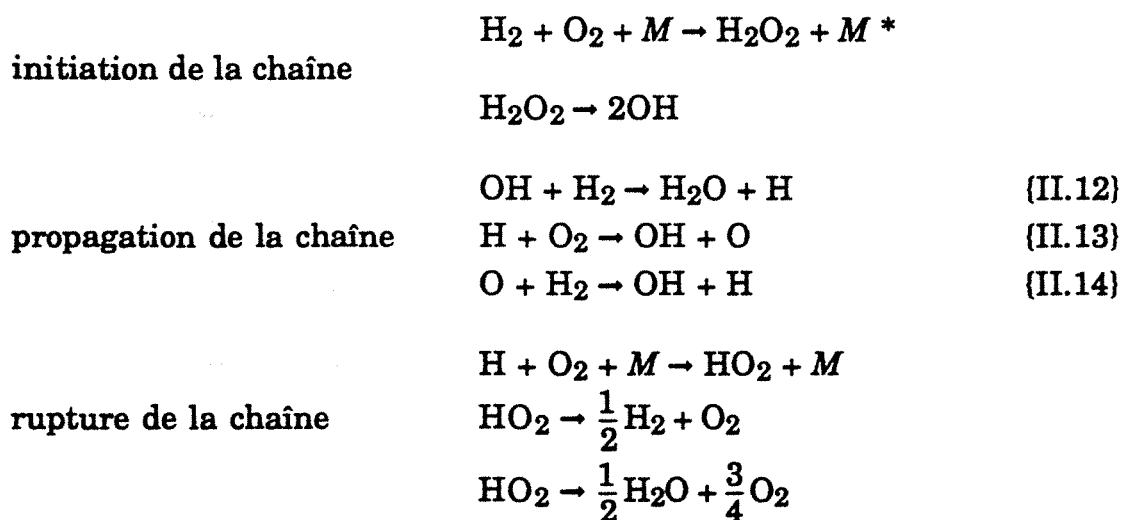
Elles sont en fait extrêmement complexes. Elles sont composées d'une succession de réactions en chaîne, comme c'est le cas pour tous les phénomènes de combustion (93).

Pour l'oxydation du méthane, LAIDLER (94) cite le mécanisme suivant en neuf étapes :

1. $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CH}_3$
2. $\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$
3. $\text{OH} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
4. $\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$
5. $\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CHO} + \text{HO}_2$
6. $\text{CHO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{HO}_2$
7. $\text{HO}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$
8. $\text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CHO} + \text{H}_2\text{O}_2$
9. désorption de OH.

D'après LAIDLER, ce mécanisme implique que la réaction soit du 1^{er} ordre par rapport à l'oxygène et du second ordre par rapport au méthane, ce qui, toujours selon LAIDLER, correspond bien à l'expérience.

D'après KUO, la combustion de l'hydrogène évoluera selon le schéma suivant (93) (LAIDLER (94) propose un mécanisme légèrement différent, dû à HINSHELWOOD) :



Le symbole M représente une troisième molécule intervenant dans le choc, et capable de stabiliser H_2O_2 ou HO_2 ; M^* représente M dans un état excité. Sa nature peut être importante. Ainsi, un mélange CO/O_2 n'a plus du tout le

même comportement lorsqu'on lui adjoint une petite quantité de H_2 ou de H_2O .

C'est pourquoi il n'est pas possible de donner de loi cinétique universelle pour les réactions de combustion. Les cinétiques ne peuvent être obtenues que par résolution d'un système d'équations différentielles, qui tient compte de chaque étape du schéma réactionnel, et qui est d'autant plus complexe que les réactions sont nombreuses. Des codes de calcul sont actuellement développés dans ce but. Mais KUO (93) souligne que "pour la plupart des processus de combustion, les constantes cinétiques des étapes élémentaires sont ou bien inconnues, ou bien approchées de façon très grossière".

Pour les réactions (II.12), (II.13) et (II.14), STREHLOW (101) donne les lois cinétiques suivantes (k_0 en $m^3.mol^{-1}.s^{-1}$ et E en J) :

$$(II.12) : k_0 = 1,86.10^8 \quad E = 293650$$

$$(II.13) : k_0 = 1,82.10^4 \quad E = 155660$$

$$(II.14) : k_0 = 2,19.10^7 \quad E = 90080.$$

L'oxydation du monoxyde de carbone, ayant une énergie d'activation très élevée (101), est lente même à haute température. Dans les systèmes comme le four tournant où sont présents des composés hydrogénés, l'oxydation du CO se fait via la réaction :



II.5 Les modèles globaux de four tournant :

A notre connaissance, il n'existe actuellement pas de modèle de pyrolyse de charbon en four tournant. Par contre, des modélisations ont été faites pour d'autres applications du four tournant : réduction d'oxyde de fer par le procédé SL/RN (95), calcination de coke de pétrole (96, 97), calcination de sulfate d'aluminium (98), calcination d'oxyde de titane (34). Le modèle de BARR (38) et celui de KELBERT (99) sont purement thermiques, applicables à une charge inerte ou subissant une réaction athermique. Les calculs de BARR se limitent aux échanges de chaleur dans une section transversale.

A l'exception du modèle de KELBERT, tous ces programmes ont été conçus à partir des hypothèses suivantes :

- le régime permanent est établi ;
- l'écoulement est piston pour la charge comme pour le gaz : dans une section du four, la charge et le gaz sont chacun à une température et une composition homogènes, et il n'y a pas de diffusion axiale de matière ou de chaleur ;
- lorsqu'une combustion a lieu dans le gaz (93, 96), elle est considérée comme instantanée et totale.

KELBERT et al. (99) s'intéressent à un cas de laboratoire très particulier, où la charge est chauffée par rayonnement au moyen d'une source immobile faisant face au talus. Pour modéliser les transferts thermiques transversaux dans la charge, les auteurs distinguent deux zones : une couche superficielle parfaitement agitée, et le reste de la charge où la température dépend de la position. Pour résoudre le problème, le transfert de chaleur est supposé unidirectionnel et la seconde zone (zone inférieure) immobile.

SASS (27), DUMONT (34), VENKATESWARAN (95), BROOKS (96) et MANITIUS (98) ont modélisé l'évolution des températures de la charge et du gaz le long du four. L'écoulement ayant lieu dans chacun des cas à contre-courant, les conditions initiales posent problème : température et composition des gaz sont connues à une extrémité du tube, tandis que celles du solide le sont à l'autre extrémité. Pourtant, la résolution numérique doit être faite dans le même sens pour les deux milieux. BROOKS ne précise pas quelle solution il retient, et les autres auteurs font des choix différents. DUMONT fait le calcul dans le sens de l'écoulement de la charge, ce qui nécessite de fixer arbitrairement la température d'évacuation des gaz. Cette température est ajustée par une succession d'essais/erreurs de façon à obtenir à la fin de l'intégration (côté défournement) la température d'injection des gaz. A l'inverse, SAAS et VENKATESWARAN résolvent le problème dans le sens du déplacement des gaz, et fixent a priori la température de sortie des solides (VENKATESWARAN l'estime par un bilan thermique global du procédé). MANITIUS a étudié une autre méthode itérative de résolution ; elle consiste à partir de deux profils arbitraires de température (pour la charge et pour le gaz), et à effectuer les calculs dans le sens d'écoulement des solides pour la charge, puis dans le sens inverse pour les gaz ; à l'itération suivante, les profils thermiques sont une combinaison linéaire des profils initiaux et calculés. MANITIUS a constaté que cette méthode converge très lentement.

Le modèle de BARR est le seul à traiter de façon dynamique le transfert à la paroi ; les autres auteurs admettent que la paroi est isotherme et appliquent un coefficient de transfert global entre la charge et la paroi. Constatons enfin qu'aucun modèle de four tournant ne s'est attaché à prendre en compte les phénomènes dont sont le siège les particules (modèle de grain), ni les mouvements de brassage de la charge.

II.6 Conclusion :

Le sujet traité fait appel à de nombreux domaines scientifiques, qui sont la mécanique (mouvements des particules), la thermique (transferts de chaleur), la cinétique chimique (réactions de pyrolyse et de combustion). Cette revue bibliographique ne prétend pas être exhaustive, mais elle décrit les phénomènes, souvent complexes, qui interviennent dans le procédé, et reflète l'état des connaissances actuelles sur les différents problèmes rencontrés au cours de cette thèse : certaines questions, comme le mouvement des grains, sont à présent bien connues dans la littérature, tandis que d'autres, comme les lois cinétiques pour la pyrolyse ou la combustion, n'ont pas encore obtenu de réponse définitive.

Chapitre III : Modèle de grain

Comme nous l'avons expliqué au chapitre I, la démarche choisie pour la modélisation du procédé est de s'intéresser en premier lieu à la pyrolyse d'un grain de charbon isolé.

Le but de ce modèle de grain n'est pas de rendre compte de tous les phénomènes qui ont été recensés au § II.3, ni d'être applicable dans toutes les situations. Un tel modèle n'existe pas (cf. § II.3.5), et constituerait en soi un travail de thèse complet. L'objectif est ici de trouver un compromis entre le temps de calcul et la fiabilité des résultats, dans le cadre plus général d'une modélisation complète du four.

Les hypothèses ont donc été faites en fonction des conditions opératoires rencontrées dans la pratique industrielle (§ III.1). Ensuite, des mesures expérimentales ont fourni les données nécessaires au calcul qui n'étaient pas disponibles dans la littérature : chaleurs spécifiques du charbon et du semi-coke (§ III.2), et cinétique de séchage (§ III.3). Les résultats obtenus à l'aide du modèle seront discutés à la fin du chapitre, en les confrontant aux cinétiques de pyrolyse observées en laboratoire.

III.1 Hypothèses :

Rappelons que la pyrolyse d'une particule isolée fait intervenir le transfert de chaleur (vers et dans le grain), les réactions de pyrolyse, le transport des matières volatiles vers l'extérieur, les réactions de craquage des matières volatiles, et la déformation du grain. Il s'agit de déterminer lesquels de ces cinq phénomènes sont les plus importants dans le procédé étudié.

Dans le four tournant, les conditions thermiques subies par une particule de charbon sont très variées. En raison du brassage provoqué par la rotation du tube, chaque grain passe alternativement en surface et à l'intérieur de la charge ; il subit donc un échauffement au contact des gaz dans le premier cas, puis un refroidissement dans le second. La situation est bien sûr inversée peu avant la sortie du four, là où l'air est plus froid que le coke. De plus, les grains enfournés peuvent atteindre 20 mm de diamètre, ce qui est important compte tenu de la faible diffusivité thermique du charbon ($10^{-7} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ à l'ambiante). Il est donc indispensable de s'intéresser au transfert de chaleur dans les grains.

D'autre part, les charbons utilisés doivent être peu agglutinants, ce qui coïncide en général avec un gonflement faible. Le charbon charbon A, par exemple, a un indice de gonflement égal à 1. Le changement de taille du grain

a donc été négligé, comme c'est d'ailleurs le cas dans tous les autres modèles existants, pour des raisons évidentes (mais pas nécessairement justifiées !) de simplicité des calculs (maillage constant). Par contre, l'évolution de porosité intervient par l'intermédiaire du changement de masse volumique.

Comme dans les modèles d'AGARWAL, le transfert de matière n'a pas été inclus. Cette hypothèse repose sur des mesures de température au cœur d'un grain en cours de pyrolyse réalisées par HILAIRE (76). Il a ainsi été démontré que la durée de la carbonisation, déterminée par analyse des gaz émis, correspond exactement au temps nécessaire pour chauffer complètement le grain (c'est-à-dire pour atteindre au centre la température du milieu ambiant). Si le transfert des matières volatiles était limitant, le dégagement gazeux se poursuivrait après cette période d'échauffement.

Enfin, les réactions secondaires de craquage sont du second ordre par rapport aux autres phénomènes, et ne présentent pas d'intérêt dans le cadre de cette étude ; elles ont donc été négligées.

La démarche consiste ainsi à résoudre simultanément les équations du transfert de chaleur et de la cinétique chimique, pour en déduire au cours du temps l'évolution du taux de conversion et du profil thermique dans la particule. D'autres auteurs (45, 48, 49, 50, 66, 67, 84) ont déjà élaboré des modèles fondés sur les mêmes hypothèses, mais en cherchant une solution analytique. Il est alors nécessaire de considérer la diffusivité thermique comme constante, ce qui est peu réaliste. L'intérêt du présent modèle réside, grâce à l'emploi d'un calcul numérique, dans la possibilité de prendre en compte les variations de λ , ρ et C_p , et la complexité des réactions de pyrolyse, et de faire varier à volonté au cours du temps les conditions aux limites.

III.2 Paramètres thermo-physiques du charbon et du coke :

Tout calcul de transfert de chaleur en régime transitoire nécessite la connaissance de la chaleur spécifique (C_p), de la conductivité thermique (λ) et de la masse volumique (ρ).

III.2.1 Chaleur spécifique :

III.2.1.1 Mesures expérimentales :

L'étude bibliographique (cf § II.3.1.1) a montré la difficulté d'extraire de la littérature des données fiables concernant les chaleurs spécifiques du charbon, du semi-coke et du coke. Parmi les rares mesures utilisables figurent celles de MELCHIOR, qui cependant se limitent au charbon (température inférieure à 400°C). Nous avons donc été amenés à effectuer des analyses calorimétriques,

de façon à déterminer, avec la meilleure précision possible, l'évolution de C_p au cours de la cokéfaction.

Une méthode expérimentale particulière doit alors être utilisée. En effet, la démarche classique, suivie pour la plupart des matériaux, consiste à chauffer un échantillon, à mesurer l'enthalpie nécessaire à cet échauffement, et à en déduire la chaleur spécifique en fonction de la température. Cette approche n'est valable que si la chaleur spécifique est réellement la seule cause des variations d'enthalpie pendant le chauffage. Ce n'est pas le cas du charbon, pour les raisons évoquées au § II.3.2.2 : en plus de C_p , interviennent ici la perte de masse de l'échantillon et la thermicité des réactions de décomposition. Il n'est donc pas possible d'extraire des thermogrammes l'effet de la chaleur spécifique seule.

Pour contourner ces difficultés, nous avons procédé de la façon suivante : huit échantillons, provenant du charbon charbon A, ont été carbonisés à des températures différentes : 350, 400, 500, 600, 700, 800, 900, et 1000°C. Puis la fonction $C_p = f(T)$ a été mesurée sur chaque échantillon, entre 20°C et la température à laquelle avait été préparé le semi-coke. Les deux derniers échantillons (pyrolysés à 900 et 1000°C) n'ont pu être analysés au-delà de 800°C, qui est la limite du calorimètre utilisé.

La mesure a porté ainsi, dans chaque cas, sur un matériau inerte ; le principe de fonctionnement du calorimètre, et les précautions expérimentales à respecter, font l'objet des paragraphes AII.1 et AII.2 de l'annexe II.

Les huit courbes obtenues sont portées sur la figure III.1. On y observe le phénomène prévu par le modèle de MERRICK (cf. § II.3.1.1) : **à une température fixée, C_p est d'autant plus faible que l'échantillon a été porté à une température plus élevée.** On constate également que les deux derniers échantillons suivent sensiblement la même courbe, ce qui prouve qu'**au-dessus de 900°C, C_p n'est plus modifié par les dernières réactions chimiques de la pyrolyse.**

La chaleur spécifique vraie en fonction de la température pendant la cokéfaction a été déduite de ce réseau de courbe (figure III.2). En dessous de 350°C, aucun changement important n'intervient dans la composition du charbon. La valeur de C_p suit donc, au début de la carbonisation, celle du premier échantillon étudié. Puis, lorsque la température atteint, par exemple, 400°C, la chaleur spécifique est alors égale à celle mesurée à 400°C sur le second semi-coke. Il suffit ainsi d'extraire de chaque courbe le point correspondant à la température maximale (température à laquelle l'échantillon a été cuit) : la courbe moyenne qui passe par ces points est celle suivie par C_p lorsque le charbon est chauffé de l'ambiante jusqu'à 900°C. Au delà de 900°C, la chaleur spécifique devient identique à celle d'un coke complètement dévolatilisé.

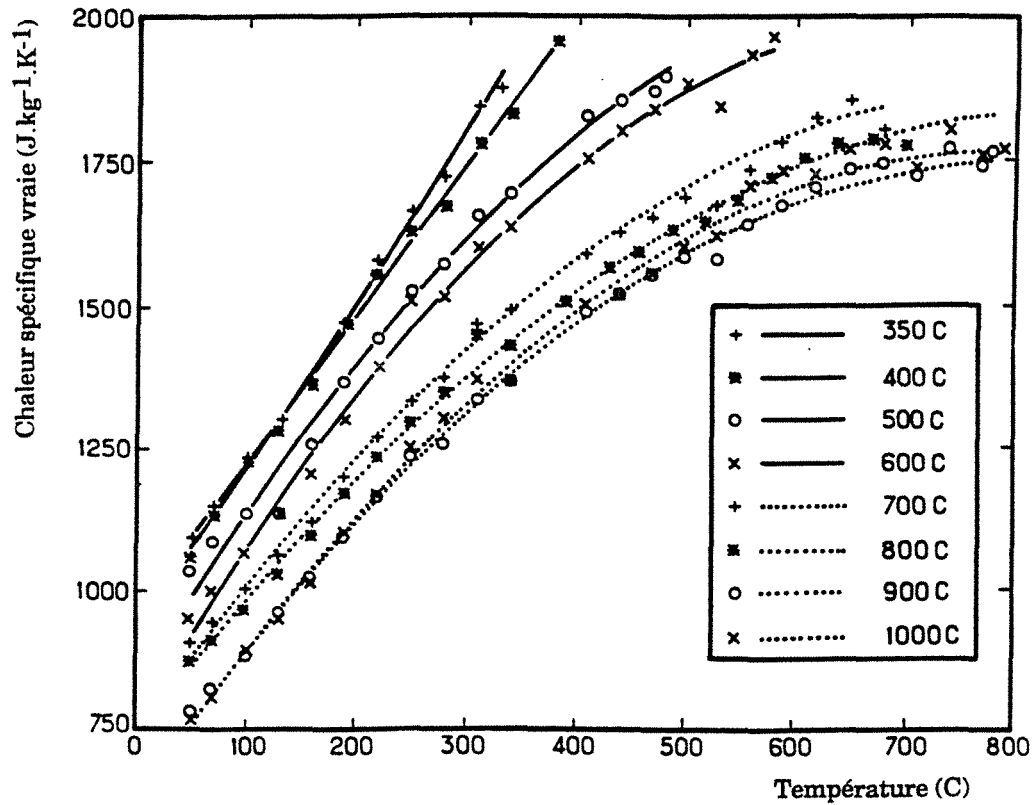


Figure III.1 : Chaleurs spécifiques vraies en fonction de la température pour chacun des huit échantillons.

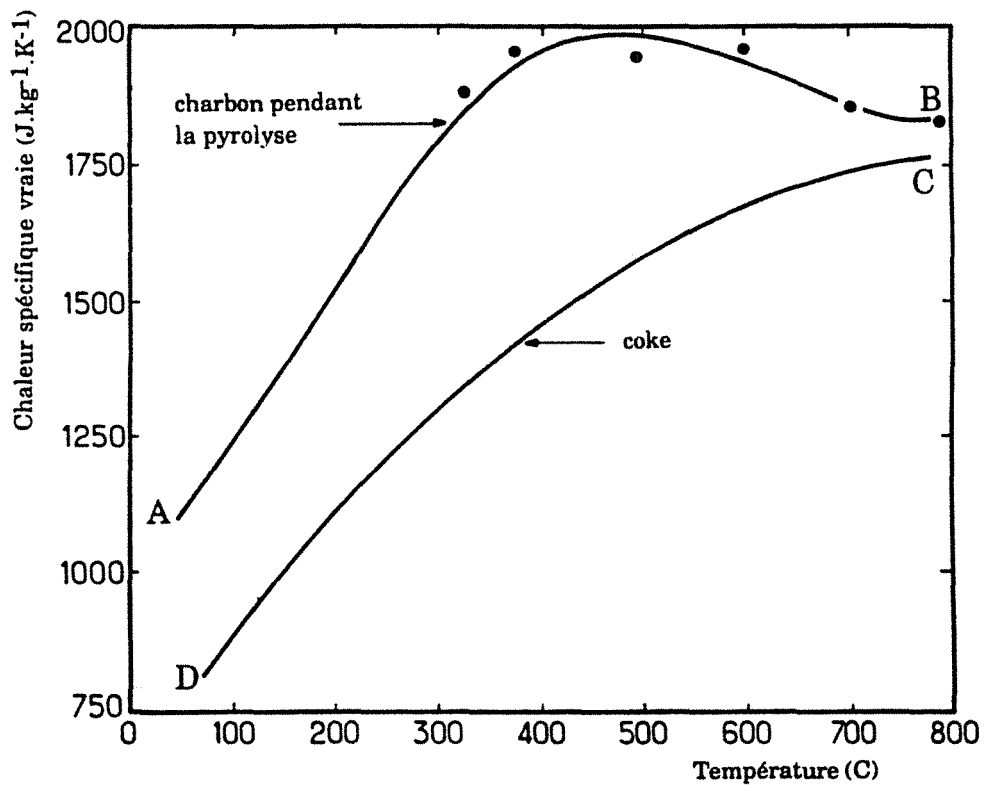


Figure III.2 : Chaleur spécifique du "charbon" pendant la pyrolyse, déduite de la fig. III.1 (les points représentent l'extrémité des courbes des semi-cokes préparés à 350, 400, 500, 600, 700, et 800°C).

Sur la figure III.3, on peut comparer ces mesures au modèle élaboré par MERRICK pour un charbon à 35 % de matières volatiles. De façon qualitative, les deux couples de courbes ont la même allure ; en particulier, le **maximum prévu par MERRICK est effectivement observé expérimentalement**. Du point de vue quantitatif, les valeurs mesurées et calculées sont en bon accord en ce qui concerne le coke, mais divergent pour le charbon et le semi-coke ; cet écart ne peut être dû aux incertitudes expérimentales. De plus, nos analyses, qui ont porté sur un charbon à 37 % de matières volatiles, devraient fournir des valeurs légèrement plus élevées que celles d'un charbon à 35% de matières volatiles.

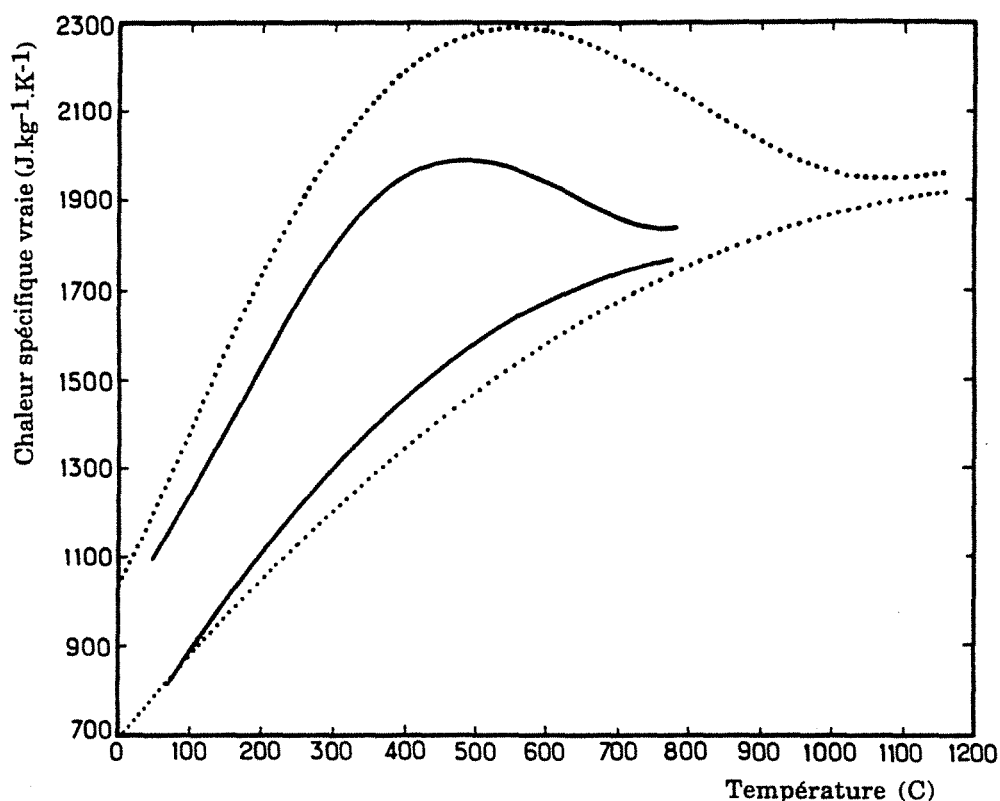


Figure III.3 : Confrontation des mesures avec le modèle de MERRICK (35 % de matières volatiles). — : mesures ; : modèle de MERRICK.

Il semble donc que les calculs de MERRICK surestiment les chaleurs spécifiques. Ce résultat remet aussi en question les conclusions de ce même auteur concernant les chaleurs de réactions de pyrolyse. En effet, connaissant C_p , la chaleur totale de carbonisation permet d'obtenir l'enthalpie des réactions chimiques ; les valeurs de C_p élevées utilisées par MERRICK l'ont conduit à considérer la pyrolyse comme exothermique, de façon à satisfaire le bilan thermique global de la carbonisation. D'autres auteurs (109, 110), se fondant sur des valeurs plus faibles pour C_p (ce qui est cohérent avec nos

mesures), estiment au contraire que la pyrolyse est endothermique entre 400 et 700°C.

III.2.1.2 Valeurs de C_p utilisées dans le modèle de grain :

Lorsque la cokéfaction a lieu avec une vitesse de chauffe monotone, comme c'est le cas dans un four à coke traditionnel, il suffit d'utiliser pour C_p les résultats de la figure III.2 : pendant la cuisson, la chaleur spécifique du matériau (charbon, semi-coke, puis coke) décrit la courbe AB et son prolongement à plus haute température ; au cours du refroidissement, la chaleur spécifique du coke suit la courbe CD, en présentant un phénomène d'hystérèse dû aux transformations chimiques provoquées par la pyrolyse.

Dans le four tournant, la montée en température n'est pas monotone : les grains s'échauffent au contact de la phase gazeuse, puis se refroidissent en disparaissant au sein de la charge. Le phénomène d'hystérèse décrit plus haut se répète donc de nombreuses fois : une particule de semi-coke qui a été portée à une température comprise entre 400°C et 900°C, et qui se trouve refroidie par immersion dans la charge, voit sa chaleur spécifique diminuer en suivant une courbe intermédiaire entre AB et CD.

Pour représenter de façon relativement simple cette situation, nous avons choisi d'attribuer à la température un effet purement linéaire. Ceci est bien vérifié pour le charbon entre 20 et 300°C ; pour le coke, l'approximation par une parabole serait mieux adaptée (55), mais nous négligerons le terme en T^2 pour éviter d'alourdir le modèle. La fonction utilisée pour C_p , reprenant les résultats de la figure III.2 est donc la suivante (fig. III.4) (le détail du calcul et les valeurs numériques utilisées dans le programme peuvent être consultés au paragraphe AII.3 de l'annexe II) :

- si T n'a pas atteint 250°C, aucune transformation ne s'est produite et par conséquent, la valeur de C_p se déplace sur la droite Aa représentative du charbon, même pendant un refroidissement ;

- si T a déjà dépassé 950°C, la cokéfaction est terminée et C_p suit la droite DC caractéristique du coke ;

- enfin, pour un semi-coke qui a atteint une température maximale T_0 comprise entre 250 et 950°C, $C_p(T)$ sera représenté par une droite située entre les deux précédentes : la droite EF si $T_0 = 600^\circ\text{C}$, la droite GH si $T_0 = 700^\circ\text{C}$, etc... Cette représentation restera valable tant que la particule de semi-coke restera à une température inférieure à T_0 .

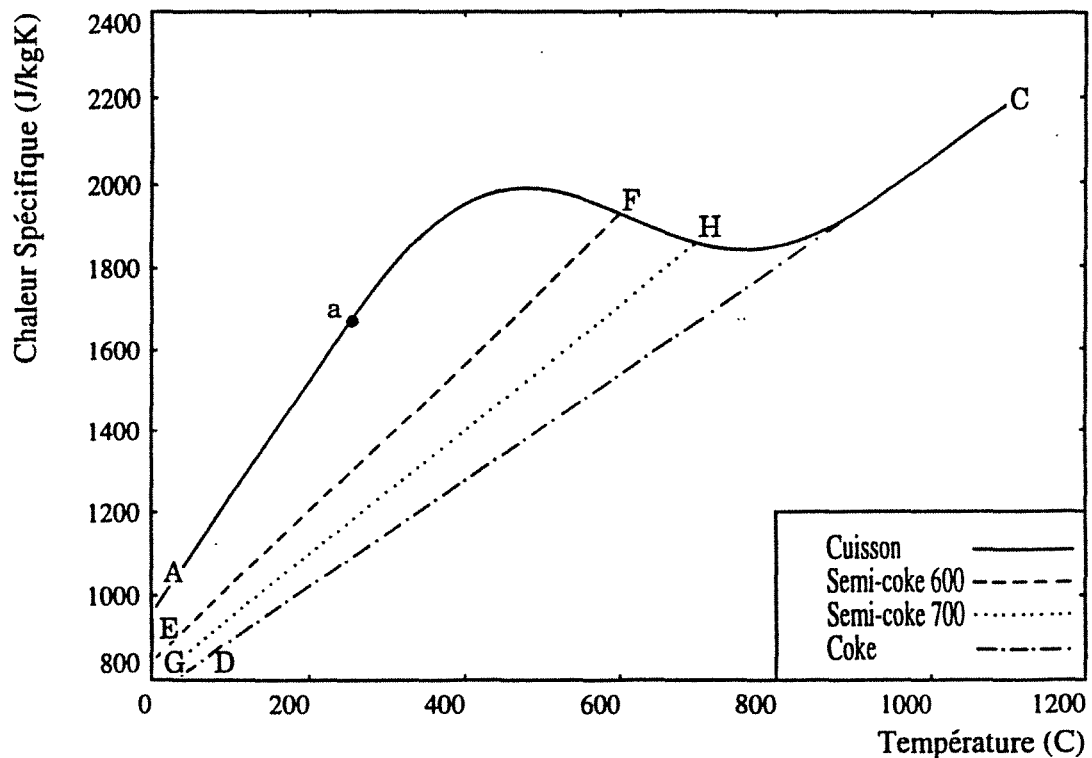


Figure III.4 : Chaleur spécifique à sec utilisée dans le modèle de grain.

L'influence de l'humidité est considérée comme additive. Celle des cendres est déjà prise en compte dans les mesures : aucune correction n'est à apporter.

Comme nous l'avons expliqué, la chaleur spécifique dépend à la fois de la température et de la composition. On pourrait donc reprocher à une fonction $C_p = f(T)$ de ne tenir compte de la composition que par le truchement de la température, et non pas de façon explicite. Il est clair, cependant, que décrire l'évolution de composition du semi-coke pendant la pyrolyse (c'est-à-dire les teneurs atomiques et les liaisons inter-atomiques) est tout-à-fait impossible. C'est pourquoi la chaleur spécifique est toujours exprimée en fonction de la température seule.

III.2.2 Conductivité thermique :

En dehors des mesures faites par BADZIOCH (cf § II.3.1.2), et qui datent de 1964, aucune autre information expérimentale ne semble disponible concernant la conductivité thermique du charbon pendant la pyrolyse. C'est pourquoi nous avons également mesuré ce paramètre, non pas directement, mais par l'intermédiaire de la diffusivité thermique α .

De même que pour la chaleur spécifique, plusieurs échantillons de semi-coke ont été préparés à différentes températures, à partir du charbon A. La

méthode de mesure de la diffusivité est décrite en annexe III, et l'ensemble des résultats sont rassemblés dans le tableau suivant (les échantillons cuits à 800 et 900°C, trop friables pour être mis en forme, n'ont pu être utilisés) :

	charbon	semi-coke 500°C	semi-coke 600°C	semi-coke 700°C
masse volumique sec apparente (kg.m^{-3})	1220	628	644	933
chaleur spécifique sec ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	1100	1000	950	900
diffusivité thermique ($\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$)	0,146	0,186	0,299	0,346
conductivité thermique sec ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	0,196	0,117	0,183	0,291

Tableau III.1 : Conductivités thermiques déduites des mesures de masses volumiques, de chaleurs spécifiques, et de diffusivités thermiques.

Les valeurs de λ obtenues sont comparées aux résultats de BADZIOCH sur la figure III.5.

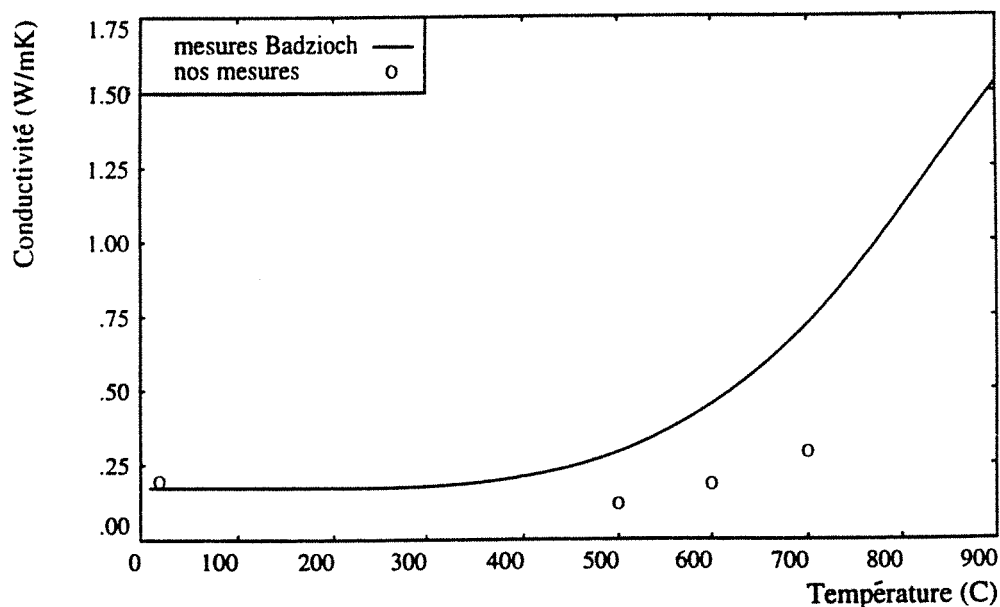


Figure III.5 : Mesures de conductivités thermiques comparées à celles obtenues par BADZIOCH.

Il est évident qu'entre les deux séries de mesures, l'accord est excellent pour le charbon, mais beaucoup moins bon pour les semi-cokes. Cet écart peut

s'expliquer par deux sources d'erreurs qui entachent nos résultats, et qui sont la température de mesure et le faible nombre d'échantillons étudiés.

En effet, le dispositif expérimental utilisé ne comportant pas de système de chauffage, nos mesures sont effectuées à l'ambiante. Il est fort probable que pour un solide poreux comme le coke, une élévation de température provoque un accroissement de λ , en favorisant le rayonnement à travers les pores. D'autre part, les masses volumiques des semi-cokes observées à 500 et 600°C sont anormalement faibles, et ne sont pas dans un ordre logique, qui devrait être décroissant avec la température. Ceci peut être attribué à la grande hétérogénéité du charbon, qui nécessiterait davantage de mesures.

Etant donné ces causes d'incertitude et l'absence de données au-delà de 700°C, ce sont les résultats de BADZIOCH qui seront employés pour le modèle de grain.

III.2.3 Masse volumique :

La pyrolyse provoque une chute de la densité à la fois par perte de masse et par gonflement. Si la perte de masse peut être décrite par une cinétique assez reproductible, l'augmentation de volume, par contre, est très aléatoire : les mesures du tableau III.1 l'ont montré. De plus, tenir compte d'un changement de taille du grain est complexe sur le plan du calcul numérique. Par conséquent, on considérera que la masse volumique varie de façon monotone avec la température entre 1250 kg.m⁻³ à 20°C et $(1 - V^*) \times 1250$ kg.m⁻³ à 1000°C, V^* étant la teneur massique en matières volatiles.

Les deux seuls points connus pour $\rho(T)$ sont donc les points extrêmes (à 20°C et 1000°C). Nous les avons reliés par une courbe d'allure sigmoïdale : la fonction de GAUSS (ce choix est purement géométrique) (figure III.6).

Tout comme pour la chaleur spécifique, le changement de masse volumique dû à la carbonisation est irréversible ; le paramètre utilisé n'est donc pas la température réelle mais la température maximale déjà atteinte depuis le début de la pyrolyse.

En toute rigueur, ρ devrait être exprimée, en fonction non pas de la température mais de l'avancement de la réaction. Cependant, la loi cinétique adoptée (cf. § suivant) impose que le taux de conversion soit déterminé par intégration sur l'ensemble des énergies d'activation. Dans le cadre de la méthode numérique choisie (schéma implicite), expliciter ρ comme fonction du taux de conversion nécessiterait donc à chaque itération un calcul d'intégrale pour chaque nœud d'espace. L'accroissement du temps de calcul qui en résulterait semble peu justifié, compte tenu des autres incertitudes (méconnaissance des chaleurs de réactions par exemple).

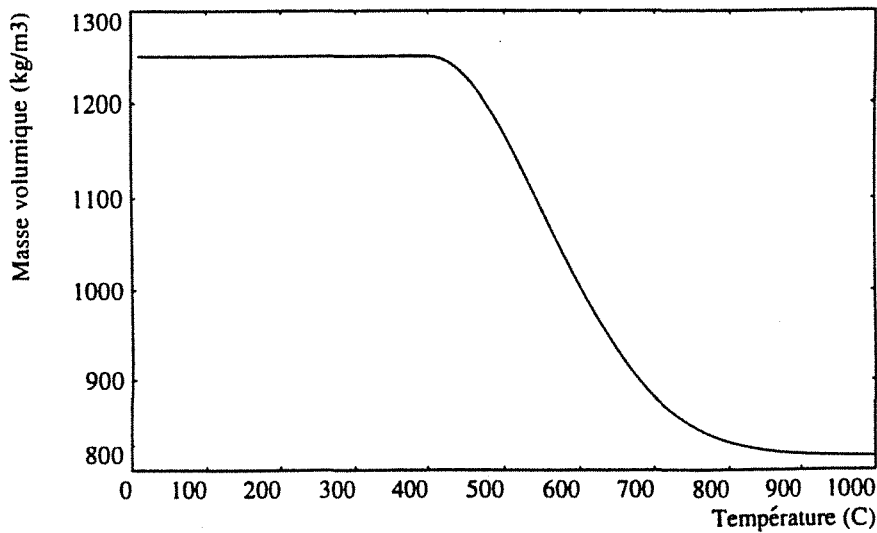


Figure III.6 : Evolution de la masse volumique au cours de la pyrolyse, pour un charbon à 35 % de matières volatiles.

III.3 Loi cinétique et chaleurs de réactions :

La cinétique chimique retenue est celle utilisée par la plupart des auteurs, à savoir un ensemble de réactions du premier ordre, de même facteur de fréquence, et dont les énergies d'activation sont réparties selon une fonction de distribution gaussienne. Tous les résultats sont obtenus à partir des valeurs numériques suivantes, données par ANTHONY (65) :

facteur de fréquence	$k_0 = 1,67 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$,
énergie d'activation moyenne	$E_0 = 210 \text{ kJ/mol}$,
écart-type	$s = 41,8 \text{ kJ/mol}$.

Chaque réaction chimique intervenant dans la pyrolyse possède sa propre enthalpie. Les chaleurs des réactions devraient donc suivre également une fonction de distribution gaussienne, de même écart-type que la précédente. Cependant, en l'absence de toute information expérimentale, nous avons inclus dans le modèle une seule valeur de ΔH (identique pour toutes les réactions), puis examiné son influence sur la cinétique globale de conversion d'un grain (cf § III.6.6).

Notons que les chaleurs spécifiques données au § III.2.1 permettraient de mesurer les enthalpies de réactions tout au long de la carbonisation, à condition d'employer un calorimètre équipé d'une balance.

III.4 Cinétique de séchage :

La littérature étant également très pauvre dans ce domaine, une étude expérimentale était nécessaire ; elle a été menée à bien par P. SCHOENHERR, dans le cadre d'un stage au LSG2M. Les essais ont porté sur les charbons A et B (plus trois charbons étrangers C, D, E, pour les mesures d'humidités initiales).

III.4.1 Humidité initiale du charbon :

Tout matériau poreux est susceptible de retenir une certaine quantité d'eau, par capillarité ou par adsorption sur la surface de ses pores. L'humidité Y d'un solide est définie en général comme le rapport de cette masse d'eau sur la masse anhydre de l'échantillon, déterminée après passage à l'étuve (à une température légèrement supérieure à 100 °C : 105 ou 110 °C). C'est cette définition que nous adoptons ici. L'eau dite "de constitution", issue d'une recombinaison entre atomes d'oxygène et d'hydrogène à plus haute température, n'est donc pas prise en compte.

La première étape est de mesurer la quantité maximale qui peut être ainsi emprisonnée par des grains de charbon. Elle est donnée, en %, dans le tableau III.2, pour cinq charbons distincts, et dans trois cas différents :

- 1. après contact avec l'air ambiant pendant une semaine ;
- 2. après une immersion de plusieurs jours dans l'eau ;
- 3. après mise sous vide puis immersion dans l'eau.

Chaque valeur est une moyenne calculée sur quatre grains, de masses comprises entre 500 mg et 2 g.

	charbon A	charbon B	charbon C	charbon D	charbon E
cas n°1	2,60	1,73	0,73	0,79	0,35
cas n°2	3,23	4,50	3,80	3,90	4,87
cas n°3	10,2	9,74	7,06	9,10	7,37

Tableau III.2 : Humidités en %.

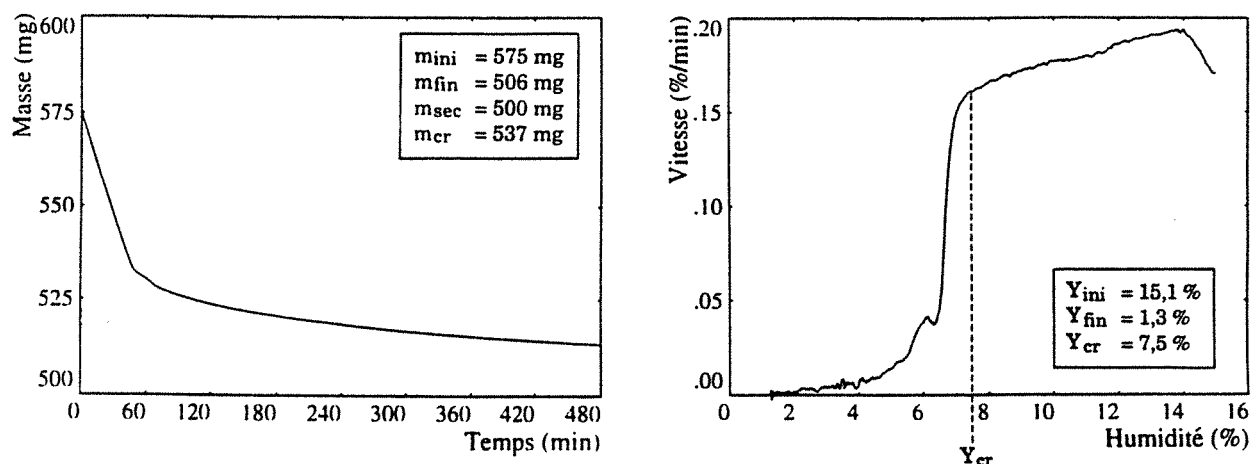
La disparité entre les cinq charbons pour le premier cas (humidité d'équilibre avec l'air) est difficilement explicable : peut-être faut-il plus d'une semaine pour obtenir l'équilibre. On constate en outre qu'après un contact avec l'eau (cas n°2), l'humidité reste assez faible (< 5 %). Seule la dernière méthode

permet d'atteindre des valeurs voisines de 10 %. En effet, après mise sous vide, l'eau peut pénétrer dans les pores habituellement occupés par l'air.

Après ces mesures préliminaires, la méthode la plus simple pour étudier la cinétique de séchage d'un objet est de suivre l'évolution de sa masse au cours du temps. L'étude se fait ici par thermogravimétrie, en enregistrant en continu la masse de l'échantillon, placé dans un courant d'azote pur dont la température est maintenue constante.

III.4.2 Analyse des phénomènes de séchage :

La figure III.7.a montre un exemple typique d'enregistrement thermogravimétrique, obtenu sur un grain de charbon A, et à une température d'azote de 36°C (seul le début de la courbe est représenté). La cinétique peut également être visualisée sous la forme d'une courbe "vitesse de séchage en fonction de l'humidité" (fig. III.7.b).



a) masse fonction du temps

b) vitesse fonction de l'humidité

Figure III.7 : Deux représentations possibles d'une cinétique de séchage.

On observe très nettement qu'après une mise en régime, la masse (et donc l'humidité) décroît linéairement, puis tend asymptotiquement vers sa valeur finale. Les mécanismes physiques à l'œuvre au cours du séchage permettent d'expliquer l'allure de cette courbe.

Le passage de l'eau du matériau vers le gaz séchant est en fait le résultat des transferts dans le milieu poreux (transport interne) et dans la couche limite gazeuse (transport externe). En général, trois phases peuvent être distinguées dans le déroulement du processus :

- Pendant la première phase "à vitesse constante", la succion capillaire achemine l'eau de l'intérieur de la particule vers la surface, où elle s'évapore. Ce mécanisme de transfert interne est suffisamment efficace pour que l'humidité reste, dans tout le grain, au delà du domaine hygroscopique (un

corps a un comportement hygroscopique lorsqu'aux faibles humidités, l'eau, adsorbée physiquement, n'y exerce plus sa pleine pression de vapeur saturante). Toute la chaleur fournie au solide est alors consommée par l'évaporation à la surface du solide, dont la température est théoriquement égale à la température humide de l'écoulement gazeux. Ce sont donc les conditions aérothermiques (constantes) qui gouvernent la cinétique.

- Lorsque l'humidité moyenne atteint une valeur critique Y_{cr} , les forces capillaires ne sont plus suffisantes pour alimenter en eau liquide la surface du grain : celle-ci passe dans le domaine hygroscopique. Une résistance au transfert interne apparaît, et la cinétique dépend de plus en plus des propriétés physiques du corps. Pendant cette seconde phase, la vitesse de séchage diminue et la température augmente.

- La dernière phase débute quand le produit est entièrement dans le domaine hygroscopique. La vitesse décroît alors fortement et l'humidité tend de façon asymptotique vers une valeur d'équilibre (non nulle si le gaz n'est pas sec).

En pratique, la vitesse de séchage en première phase peut ne pas être rigoureusement constante, et la transition entre la seconde et la troisième phase est souvent difficile à déceler.

III.4.3 Notion de courbe caractéristique :

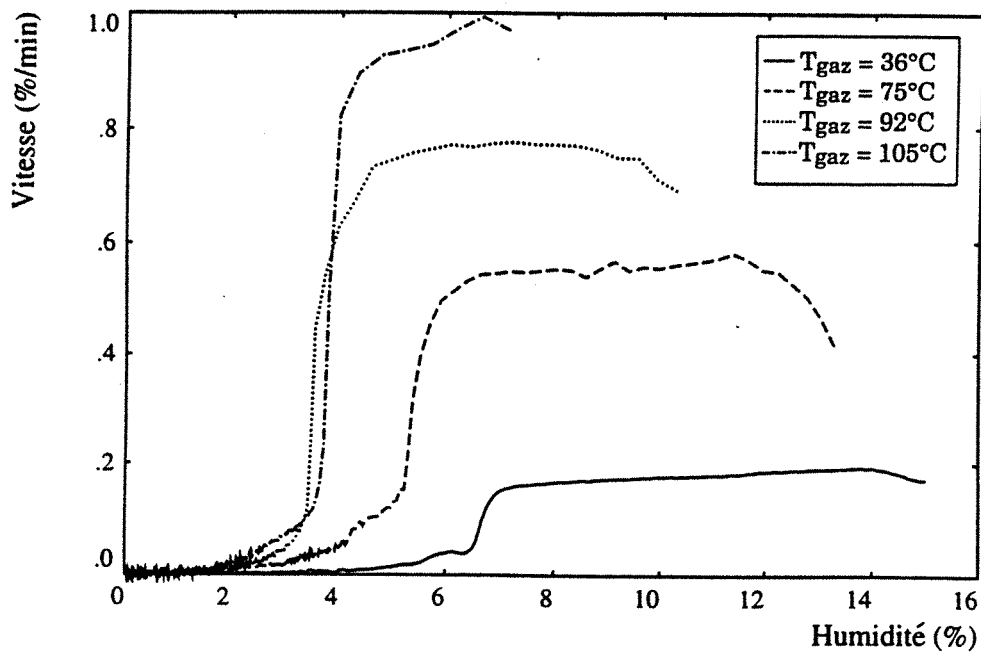
En faisant varier les conditions opératoires (vitesse, humidité et température du gaz ; taille de l'échantillon), on obtient un réseau de courbes $v = f(Y)$ (fig.III.8).

On cherche alors à ramener à une courbe unique l'ensemble de ces résultats, en leur faisant subir une normation convenable (111) :

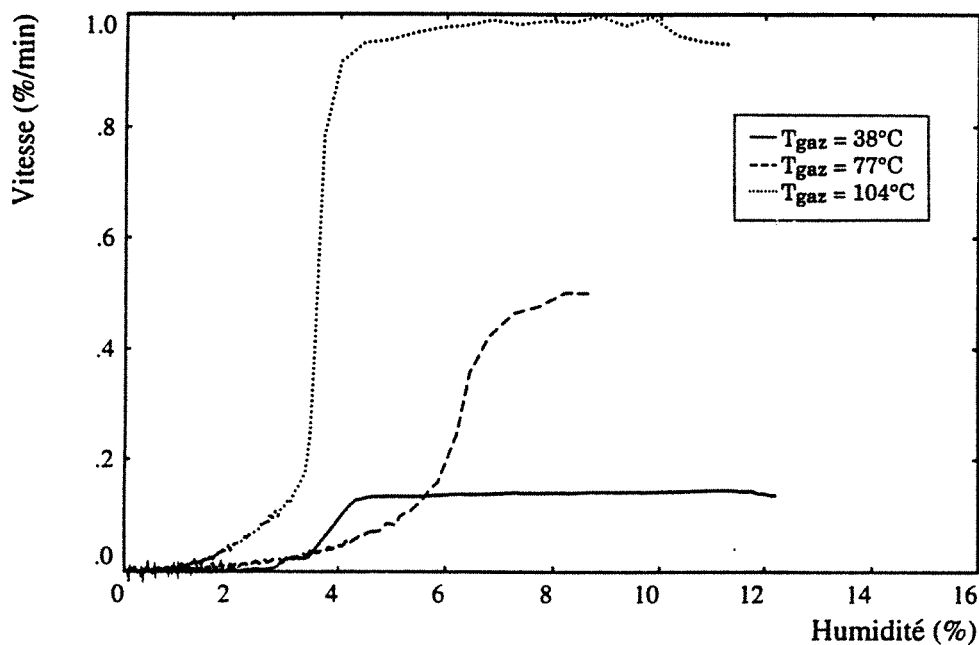
- en abscisse, l'humidité réduite est définie par $W = \frac{Y - Y_{eq}}{Y_{cr} - Y_{eq}}$;
- en ordonnée, la vitesse de séchage - $\frac{dY}{dt}$ est rapportée à la vitesse en première phase en posant $\Phi = \frac{-(dY/dt)}{-(dY/dt)_i}$ (l'indice i désigne l'instant initial).

Le principe de la courbe caractéristique suppose que la courbe normée $\Phi = f(W)$ est unique, indépendante des paramètres expérimentaux, et donc caractéristique du matériau. Elle vérifie les propriétés suivantes :

- si $W \geq 1$, $\Phi = 1$;
- si $0 \leq W \leq 1$, $0 \leq \Phi \leq 1$;
- si $W = 0$, $\Phi = 0$.



a) charbon A



b) charbon B

Figure III.8 : Courbes vitesse/humidités.

L'intérêt pratique est le suivant : la première phase de séchage a lieu en régime de transfert externe, et $\left[\frac{dY}{dT}\right]_i$ se déduit donc d'un calcul dans la couche limite gazeuse ; la partie de courbe caractéristique $0 \leq W \leq 1$ donne ensuite le coefficient de proportionnalité entre la vitesse de séchage à un instant quelconque et la vitesse initiale. La courbe caractéristique, jointe à

l'humidité critique Y_{cr} et à l'humidité d'équilibre Y_{eq} , permet ainsi de décrire la cinétique de séchage du produit. Les phénomènes élémentaires de transfert de chaleur et de masse ont lieu à l'échelle microscopique, mais on peut dire que la courbe caractéristique contient toute l'information sur leurs effets à l'échelle macroscopique (humidité moyenne de l'échantillon).

Bien que ce concept soit difficile à justifier théoriquement, il est cependant vérifié pour de nombreux matériaux : lits de billes de verre, sable, bois, papier, argile, etc... **La figure III.9 montre que le charbon vient s'ajouter à cette liste. De plus, les deux charbons lorrains étudiés possèdent la même courbe caractéristique.**

En raison des valeurs observées pour les humidités critiques (figure III.8), seule la troisième méthode d'humidification (avec mise sous vide préalable) permet l'obtention d'une première phase de séchage. Dans les autres cas, l'humidité initiale est inférieure à l'humidité critique.

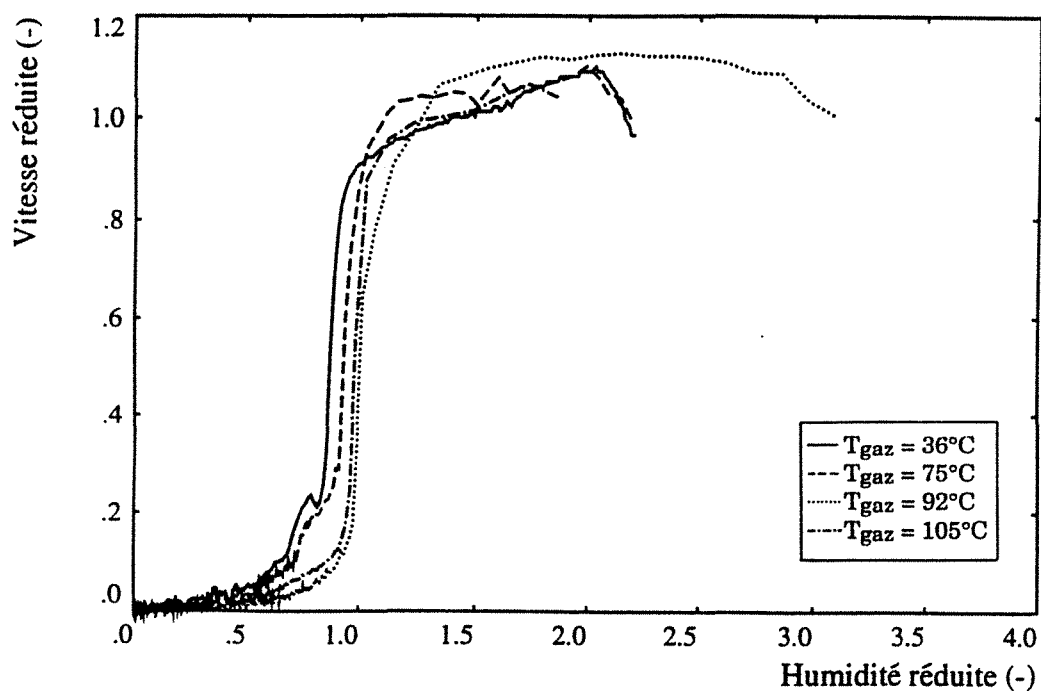
Toutes les courbes obtenues (fig. III.8 et III.9) présentent une décroissance très rapide de la vitesse de séchage dès la fin de la première phase, comme si la seconde phase était absente. **Ce comportement est assez particulier** (le sapin, à titre d'exemple, a une courbe caractéristique linéaire), **et mériterait d'être étudié, en relation avec les propriétés physiques du charbon** (volume poreux, diamètre des pores...).

III.4.4 Exploitation des résultats expérimentaux dans le modèle de grain :

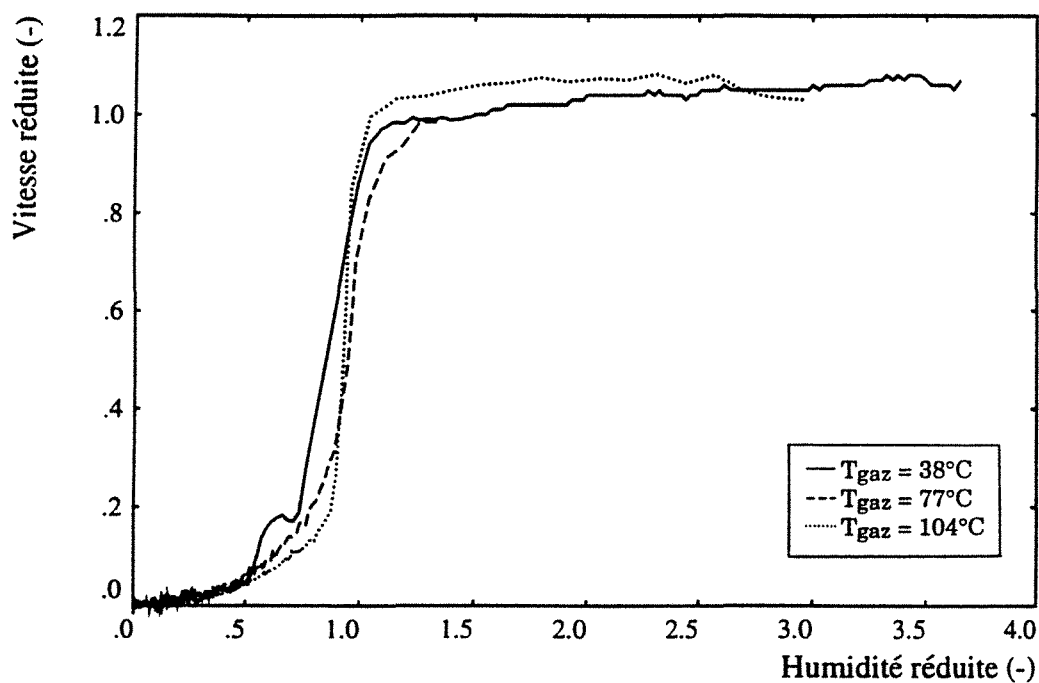
Nous avons mentionné qu'une courbe caractéristique, sans décrire les mécanismes des phénomènes de transport, traduit leurs effets sur l'humidité moyenne de l'échantillon. Un modèle de grain, au contraire, s'attache à décrire ces phénomènes dans chaque volume élémentaire de la particule, et à fournir des grandeurs locales à l'intérieur du grain. Les deux approches sont donc peu compatibles.

De plus, les grains de charbons traités dans le tube tournant ont une humidité initiale comprise entre celles mentionnées au tableau III.1 pour les cas n°1 et n°2 : nous avons mesuré une valeur de 3,5 % sur du charbon B prêt à être enfourné. La première phase de séchage est donc impossible.

C'est pourquoi nous avons choisi d'exploiter, sur la figure III.8, le domaine d'humidité inférieure à 3,5 %. Les portions de courbes sont considérées comme des droites, ce qui revient à attribuer à la cinétique de séchage une loi du premier ordre : $-\frac{dY}{dt} = k Y$.



a) charbon A



b) charbon B

Figure III.9 : Courbes caractéristiques de séchage déduites des expériences.

En admettant que k suit une loi d'Arrhénius, les paramètres cinétiques k_0^* (facteur de fréquence) et E^* (énergie d'activation) se déduisent de la figure III.10 (droite des moindres carrés, coefficient de corrélation $r = 0,92$) :

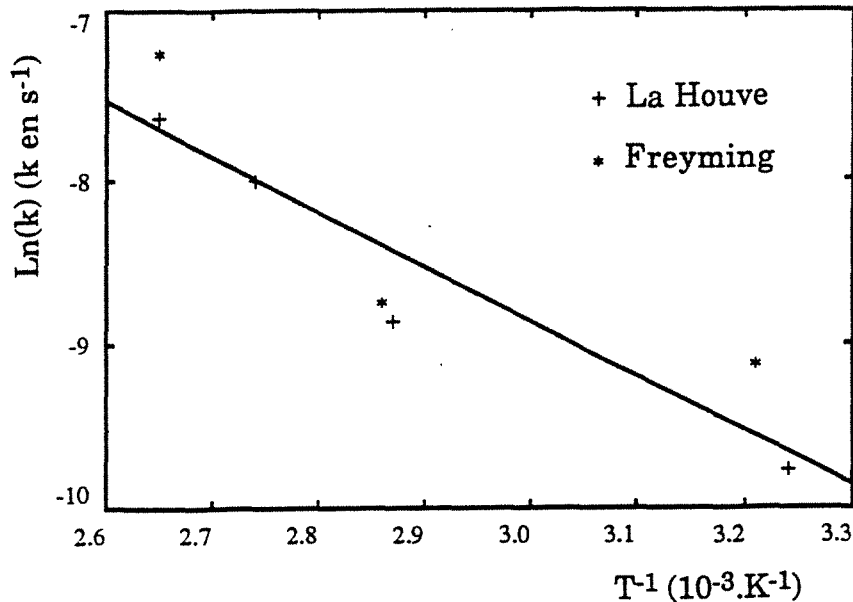


Figure III.10 : Détermination des paramètres cinétiques pour le séchage.

$$k_0^* = 3,11 \text{ s}^{-1},$$

$$E^* = 27,7 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

Pour utiliser ces données dans le modèle de grain, nous devons supposer que lors des expériences de séchage, le transfert interne n'était pas limitant, si bien que la cinétique observée au niveau des grains est en fait la cinétique du processus élémentaire de désorption-vaporisation (le séchage a lieu "en régime chimique"). Cette hypothèse peut effectivement être juste si la deuxième phase de séchage est absente, car pendant la troisième phase, l'étape limitante est la désorption des molécules d'eau.

III.5 Principe du calcul :

III.5.1 Equations différentielles et méthode numérique :

Le problème a été traité par la méthode numérique dite des volumes de contrôle. Elle consiste à discrétiser le grain en couronnes sphériques concentriques, et à écrire un bilan thermique dans chacun de ces volumes élémentaires. Le système d'équations ainsi obtenu est résolu à chaque pas de temps.

On tient compte de cette façon des phénomènes de couplage entre les effets thermiques et de cinétique chimique, qui ont trois causes différentes :

- l'enthalpie des réactions de pyrolyse,
- les chaleurs de désorption et de vaporisation de l'eau dues au séchage,

- le réchauffement des gaz migrant vers l'extérieur (le coeur de la particule étant plus froid que sa surface) qui provoque en contre-partie un refroidissement du grain.

Le passage d'un pas de temps à l'autre se fait par un schéma implicite.

Par cette méthode, l'écriture des équations différentielles n'est pas nécessaire, puisque les bilans sont exprimés directement à l'échelle d'un volume élémentaire. Néanmoins, pour faciliter la compréhension physique du modèle, il est préférable d'explicitier ces équations différentielles.

Le transfert de chaleur se traduit alors par :

$$\left[\frac{\partial(\rho C_p T)}{\partial t} \right]_{(r,t)} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right]_{(r,t)} - \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial T}{\partial r} \right]_{(r,t)} C_{pg}(T(r,t)) \int_0^r v(x,t) x^2 dx$$

$$- v(r,t) \Delta H - v(r,t)^* \Delta H^*$$

r et t représentant ici le rayon et le temps, tandis que v se réfère à la vitesse de dévolatilisation et v^* à la vitesse de séchage ; ΔH et ΔH^* sont les enthalpies des réactions de pyrolyse et de désorption de la vapeur d'eau. C_{pg} désigne la chaleur massique du mélange gazeux constitué des gaz de pyrolyse.

Le deuxième terme du membre de droite de l'équation représente le terme d'échange thermique entre le grain et les matières volatiles qui le traversent, dans l'hypothèse où cet échange est parfait.

Les cinétiques de réaction (pyrolyse et séchage) s'écrivent :

$$v(r,t) = \int_0^{+\infty} k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) C(E,r,t) dE$$

$$v(r,t)^* = k_0^* \exp\left(-\frac{E^*}{RT}\right) Y.$$

$C(E,r,t)$ est la concentration massique en matières volatiles à l'instant t et au rayon r , distribuée suivant les énergies d'activation E . Le bilan matière s'écrit :

$$\left[\frac{\partial C}{\partial r} \right]_{(E,r,t)} = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) C(E,r,t) dE$$

ce qui traduit qu'à un endroit donné, la distribution des énergies d'activation évolue au cours du temps : les fractions de masse qui possèdent une énergie d'activation faible réagissent avant les autres.

Les conditions initiales sont les suivantes :

$$T(r,t=0) = T_{\text{ambiante}}$$

$$C(E,r,t=0) = V^* \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(E-E_0)^2}{2\sigma^2}\right)$$

E_0 et σ étant la moyenne et l'écart-type de la distribution (gaussienne) des énergies d'activation, et V^* la concentration massique initiale en matières volatiles.

Les deux conditions aux limites s'écrivent à chaque instant :

$$\text{en surface du grain : } \lambda(t,R) \left[\frac{\partial T}{\partial r} \right]_{(R,t)} = h (T_g - T(t,R)) + \sigma \varepsilon (T_{\text{four}}^4 - T_{(t,R)}^4)$$

$$\text{au centre du grain : } \left[\frac{\partial T}{\partial r} \right]_{(0,t)} = 0.$$

III.5.2 Condition à la limite en surface du grain :

Aux températures considérées (700°C à 1000°C), le rayonnement est largement prépondérant sur la convection gazeuse : HILAIRE (76) a montré que pour un grain de 10 mm de diamètre dont la température de surface est de 700 °C, et pour une température de four de 900°C, **le flux rayonné est 15 fois supérieur au flux convectif.**

Le coefficient de transfert par convection h peut être évalué par la formule de RANZ-MARSHALL : $Nu = 2 + 0,6 [Pr^{1/3} \times Re^{1/2}]$. A 900°C, pour le débit d'argon choisi, on obtient :

$$h = 29 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}, \text{ si } D_p = 5 \text{ mm}$$

$$h = 17 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}, \text{ si } D_p = 10 \text{ mm}$$

$$h = 10 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}, \text{ si } D_p = 20 \text{ mm}.$$

Etant donné l'importance secondaire de la convection, tous nos calculs sont effectués avec la valeur unique $h = 15 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$.

Le flux rayonné est calculé par la formule de STEPHAN :

$$\Phi_r = \sigma \varepsilon (T_{\text{four}}^4 - T_{\text{surface du grain}}^4) \quad (\text{III.1}).$$

Le charbon et le coke peuvent être assimilés à des corps noirs ($\varepsilon = 1$). Cependant, les gaz de pyrolyse qui entourent le grain pendant la réaction ne sont pas transparents, et absorbent une partie du rayonnement. Le calcul du flux thermique transmis à la particule est alors complexe, puisque chaque gaz possède son propre coefficient d'absorption, qui dépend en plus de la longueur d'onde du rayonnement incident. Nous ferons néanmoins l'hypothèse que le flux garde la même forme que dans l'équation (III.1), avec une valeur de ε inférieure à 1, qui représente alors le coefficient de transmission moyen du gaz (sur toutes les longueurs d'onde). Ce point sera examiné lors de l'analyse des résultats du modèle.

III.6 Résultats du modèle et confrontation avec l'expérience :

Sur la figure III.11, on peut comparer les taux de conversion mesurés dans un four isotherme, avec la cinétique calculée par le modèle de grain en fonction de divers paramètres (voir plus bas). Pour chaque température de four, la comparaison s'effectue pour deux diamètres de grain extrêmes.

III.6.1 Remarques sur les courbes expérimentales :

III.6.1.1 Ecart entre les cinétiques des ions de masse 16 et 28 :

Les expériences ont été réalisées par HILAIRE (76) sur du charbon B, à l'aide d'un spectromètre de masse, en suivant les masses atomiques 2, 16, 28, et 44 uma (fig. III.11).

Ces masses sont bien sûr celles de H_2 , CH_4 , CO (en l'absence d'azote, la pyrolyse ayant lieu sous argon), et CO_2 . Cependant, l'ionisation des molécules gazeuses dans le spectromètre provoque leur craquage. C'est ainsi qu'un gaz comme le méthane, par exemple, donne plusieurs signaux (en plus de la masse 16, les masses 1, 12, 13, 14, et 15, qui correspondent à "l'arrachement" d'atomes d'hydrogène à la molécule). Réciproquement, les ions de masse 16 uma peuvent provenir du méthane mais aussi de molécules plus grosses, craquées dans la source d'ions du spectromètre. C'est pourquoi le taux de conversion mesuré à partir de la masse 16 ne représente pas rigoureusement la cinétique de production du méthane par la pyrolyse. Il en est de même pour les autres gaz de pyrolyse.

On observe sur la figure III.11 que les cinétiques de conversion données par les ions de masses 16 et 28 sont identiques dans le cas des petits grains, mais différent pour les gros grains. De plus, dans le cas des grosses particules l'écart entre les deux courbes est d'autant plus faible que la température ambiante est élevée : la différence entre les deux taux de conversion est au maximum de 29 % à 700°C, 19 % à 800°C, 17 % à 900°C et 7 % à 1000°C.

L'effet des réactions secondaires de craquage peut apporter une explication à ce phénomène, et confirmerait les conclusions de BLIEK (cf § II.3.3). Pour qu'un craquage important ait lieu, il faut un fort gradient thermique et un long temps de séjour des matières volatiles dans le grain. Ces deux conditions sont toujours vérifiées si la taille de la particule augmente ; par contre, l'accroissement de la vitesse de chauffe favorise le gradient thermique seul et pénalise le temps de séjour en accélérant la cinétique.

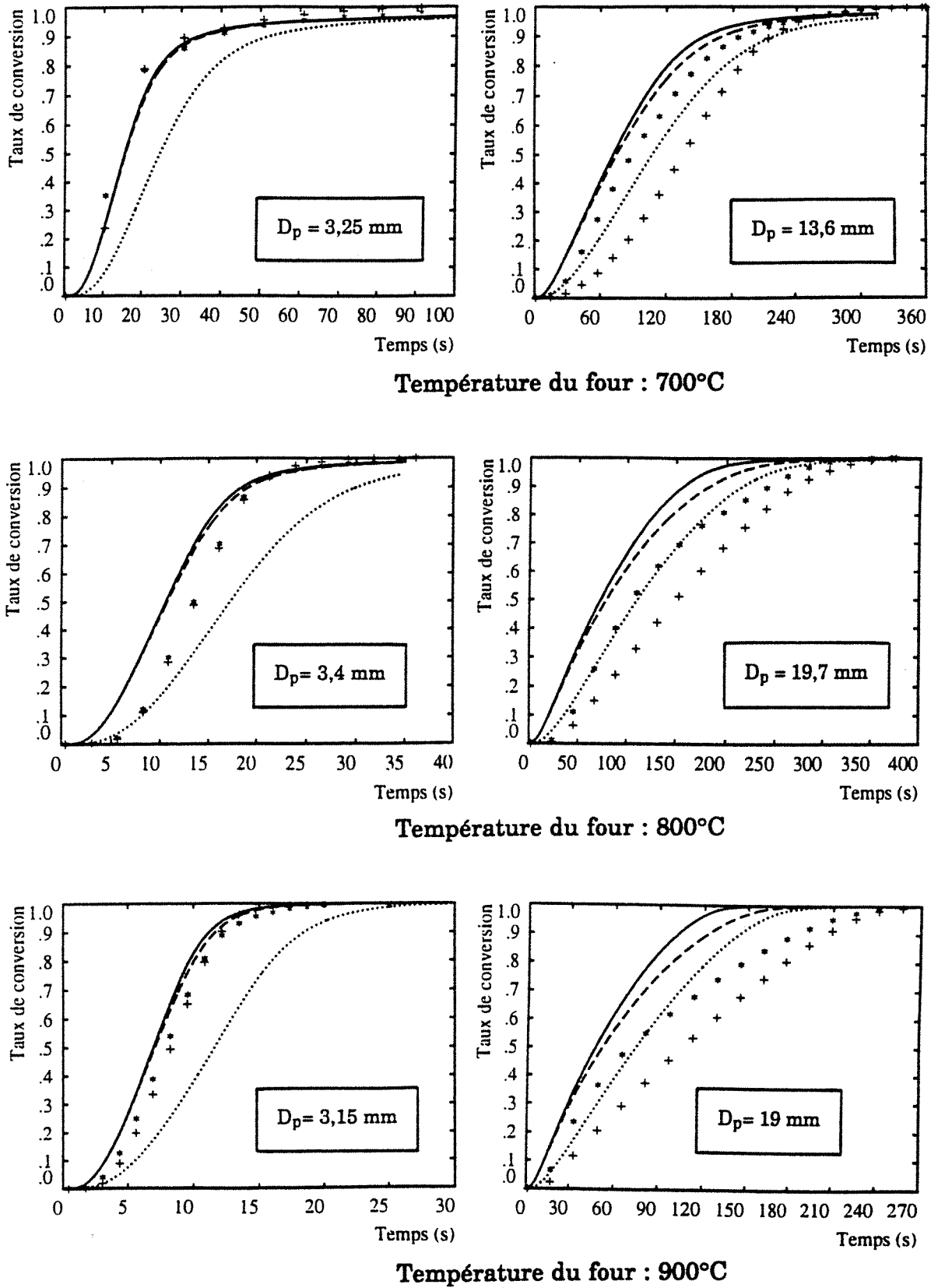
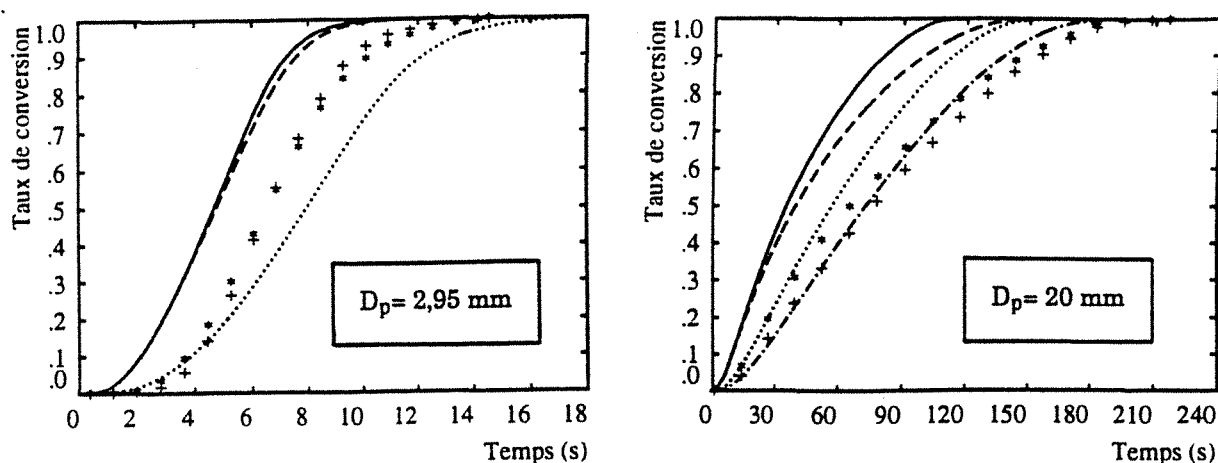


Figure III.11 : Taux de conversion mesurés (+ masse 16 ; * masse 28) et calculés (— λ normal, $\epsilon=1$; - - - λ divisé par 2, $\epsilon=1$; λ normal, $\epsilon=0,5$).



Température du four : 1000°C

Figure III.11 (suite) : Taux de conversion mesurés (+ masse 16 ; * masse 28) et calculés (— λ normal, $\varepsilon=1$; - - - λ divisé par 2, $\varepsilon=1$; λ normal, $\varepsilon=0,5$; - . - . - λ normal, $\varepsilon=0,35$).

Si on attribue aux réactions secondaires de craquage la différence entre les taux de conversion des ions 16 et 28, l'influence du diamètre des grains est logique, et on en déduit par ailleurs que pour les tailles considérées, la température a plus d'effet sur le temps de séjour que sur le gradient thermique.

III.6.1.2 Taux de conversion à la fin de l'expérience :

La méthode expérimentale employée suppose que la réaction est terminée lorsque le dégagement gazeux passe en dessous du seuil de détection du spectromètre. Néanmoins, si la température du four est faible (700 ou 800°C), la dévolatilisation n'est pas achevée (cf § II.3.2.1, et fig.II.12). Le taux de conversion final n'est donc pas connu.

Sur les courbes expérimentales de la figure III.11, cette valeur finale a été fixée à 1, faute de données précises, mais elle est en réalité légèrement inférieure.

III.6.2 Confrontation des calculs aux mesures expérimentales ; sensibilité du modèle à λ et à ε :

En relation avec le paragraphe précédent, rappelons que la loi cinétique choisie est identique pour chaque espèce gazeuse ; seule la quantité totale dégagée varie d'un gaz à l'autre. En conséquence, le taux de conversion calculé est aussi bien le taux de conversion massique que le taux de conversion calculé à partir de chacun des gaz de pyrolyse. Par ailleurs, la distribution des éner-

gies d'activation permet d'obtenir un avancement non nul à la fin du calcul, pour les basses températures (700° C) ; le modèle est en cela plus conforme à la réalité que les taux de conversion calculés à partir des mesures par spectromètre.

Sur la figure III.11, les courbes en trait plein sont calculées en utilisant pour tous les paramètres (λ , ρ , C_p , k_0 , E_0 , s ,...) les valeurs décrites précédemment, avec un taux d'humidité initiale de 2 %, et en fixant le coefficient d'absorption des matières volatiles à 0 ($\epsilon = 1$) pendant toute la réaction. Les taux de conversion ainsi obtenus sont conformes à l'expérience seulement pour les petites particules, et aux températures inférieures à 900°C. Dans les autres cas, le calcul peut s'écarter de la réalité pour deux raisons : le transfert de chaleur est mal représenté, ou bien la loi cinétique n'est pas adaptée. Nous avons vérifié que la première hypothèse est la bonne, en utilisant les mesures de température à cœur du grain pendant la réaction, dues également à HILAIRE (76) : lorsque ce profil thermique au cours du temps est bien représenté, le taux d'avancement est en accord avec l'expérience, et inversement, un profil thermique inexact correspond à une cinétique fausse.

C'est pourquoi les calculs ont été repris en conservant la même cinétique chimique, et en faisant varier les deux paramètres thermiques les moins certains : la conductivité thermique et le coefficient de transmission des gaz. Ceci permet par ailleurs de tester l'influence des transferts de chaleur interne et externe sur la cinétique globale.

III.6.2.1 Sensibilité du modèle à la conductivité thermique :

Une cinétique trop rapide peut provenir d'une conductivité thermique trop grande. Pour le vérifier, λ est modifiée de la façon suivante : la valeur à l'ambiante semble fiable (cf fig.III.5), et peut être conservée ; seule l'amplitude des variations de λ avec la température est divisée par 2, ce qui donne 0,85 W.m⁻¹.K⁻¹ à 900°C. ϵ est maintenu à 1. On obtient alors les courbes en pointillé - - - sur la figure III.11.

Le taux d'avancement n'est vraiment affecté par cette variation de λ que pour les gros grains, et surtout à partir de 800°C. L'influence de λ est en effet liée au gradient thermique qui se développe dans le grain : il est faible aux basses températures et pour les petits diamètres (cf § III.6.4).

Par ailleurs, il est clair que malgré cette nouvelle fonction $\lambda = f(T)$, le calcul reste assez loin de la réalité pour les grosses particules et au delà de 900°C. L'accord avec l'expérience nécessiterait des valeurs de λ extrêmement faibles, qui sont peu vraisemblables.

III.6.2.2 Sensibilité du modèle au coefficient de transmission ϵ :

La valeur initiale de λ étant rétablie, ϵ est porté à 0,5. Il s'agit de la troisième série de courbes, en trait pointillé Le comportement du modèle est ici très différent du cas précédent. On constate un ralentissement important de la cinétique, pour toutes les tailles de grains et à toutes températures. Le transfert de chaleur externe est par conséquent une étape importante vis-à-vis de la cinétique.

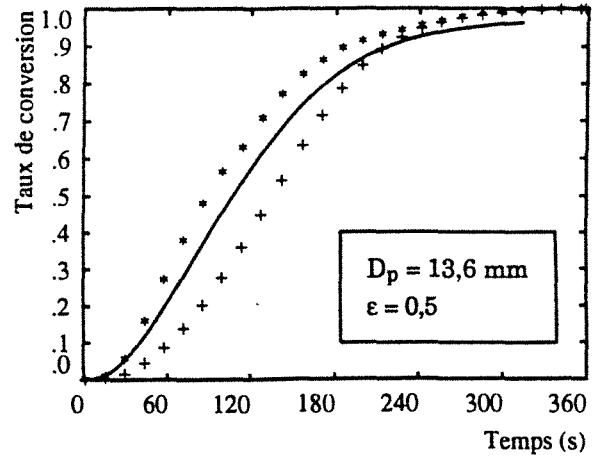
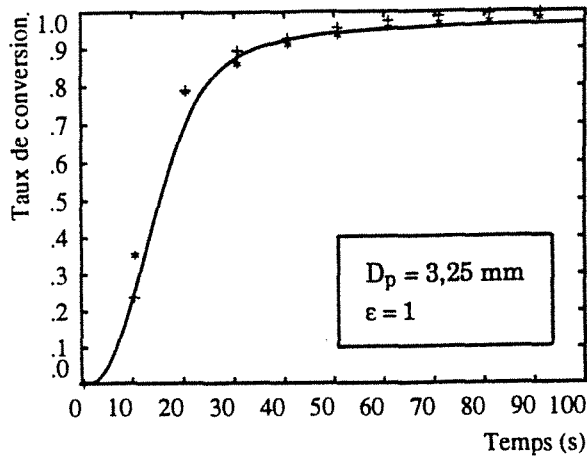
On observe également que suivant les cas, la valeur $\epsilon = 0,5$ semble cohérente avec l'expérience ($T_{\text{four}} = 700^\circ\text{C}$ et $D_p = 13,6$ mm), ou bien trop faible (petits diamètres à toutes températures), ou bien trop élevée ($T_{\text{four}} = 900^\circ\text{C}$ et $D_p = 19$ mm ; $T_{\text{four}} = 1000^\circ\text{C}$ et $D_p = 20$ mm).

Cela est à rapprocher du problème soulevé au § III.5.2, concernant le rôle d'écran thermique joué par les gaz et les autres produits de la pyrolyse. Le rayonnement absorbé par les fumées dépend de leur concentration autour du grain, et de leur pouvoir absorbant. Ces deux paramètres dépendent de la taille de la particule et de la température. En effet, pour un petit grain, les matières volatiles sont en faible quantité ; elles sont donc mieux diluées dans le gaz porteur et laissent mieux passer le rayonnement que pour un gros grain. Si la température augmente, la cinétique s'accélère et, à taille de grain égale, la concentration en fumées s'accroît. La température modifie aussi la composition des gaz de pyrolyse, et par conséquent leur coefficient de transmission (on observe, dans le spectre visible, qu'en sortie du réacteur, les fumées sont blanches à 700°C , et brunes à 900 et 1000°C).

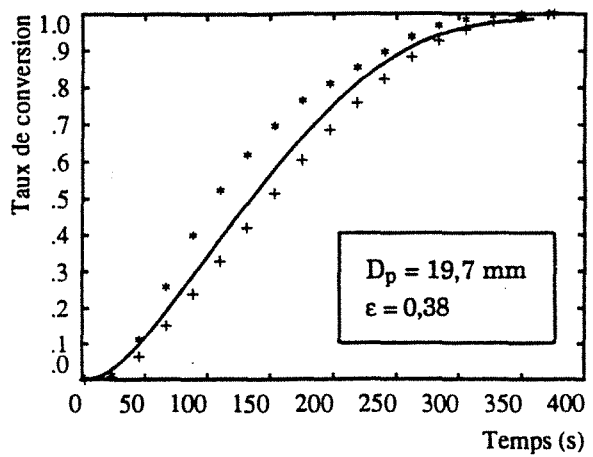
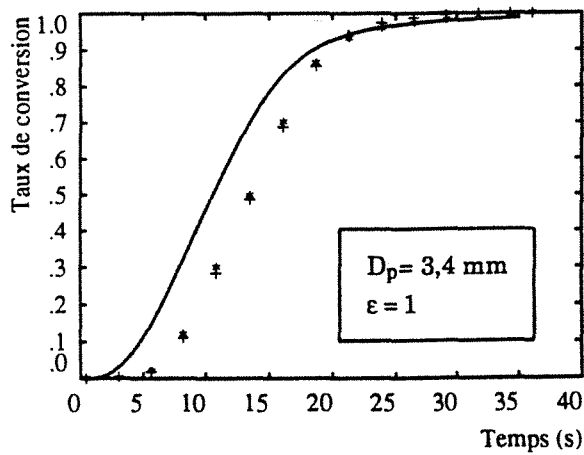
Il est donc intéressant de rechercher, dans chacun des cas de la figure III.11, s'il existe une valeur de ϵ qui permette de reproduire la cinétique observée expérimentalement. La figure III.12 montre que c'est effectivement le cas, et les valeurs de ϵ dépendent comme prévu de D_p et de T_{four} : ϵ est fonction décroissante de D_p et de la température. En toute rigueur, ϵ varie aussi au cours du temps, en passant par un minimum quand la vitesse de réaction est maximale.

Comparées aux coefficients de transmission de CO_2 et H_2O , qui sont au minimum de 0,7, les valeurs de ϵ obtenues pour les gros grains sont très faibles. Elles ne peuvent s'expliquer que par la présence dans le gaz de particules (noirs de carbone), ou de micro-gouttellettes de goudrons.

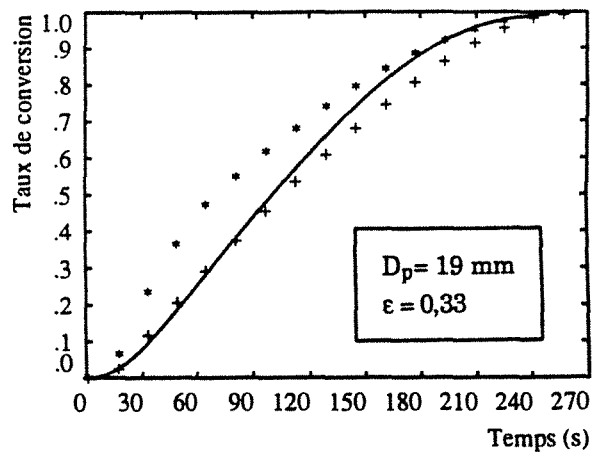
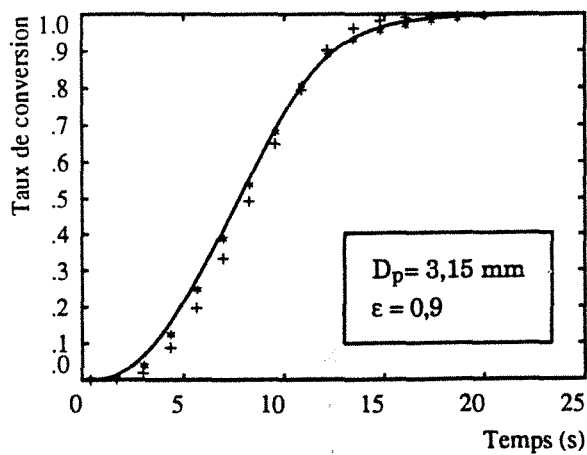
Cette question du rayonnement à travers les gaz de pyrolyse nécessiterait d'être approfondie, d'autant plus qu'elle n'est évoquée dans aucun modèle de grain publié, et qu'elle doit se poser aussi, à une échelle plus grande, dans les cellules de four à coke.



Température du four : 700°C

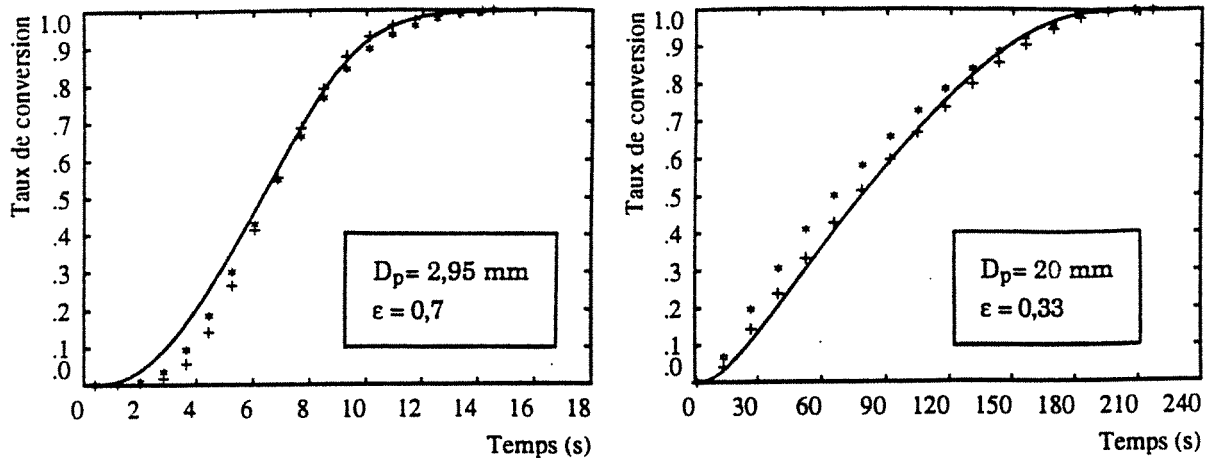


Température du four : 800°C



Température du four : 900°C

Figure III.12 : Taux de conversion mesurés (+ masse 16 ; * masse 28) et calculés (— λ normal, ϵ constant pendant chaque calcul).



Température du four : 1000°C

Figure III.12 (suite) : Taux de conversion mesurés (+ masse 16 ; * masse 28) et calculés (— : λ normal, ϵ constant pendant chaque calcul).

III.6.3 Validation du modèle par les mesures de température :

Le taux de conversion n'est pas le seul critère de validité des calculs. L'aspect thermique du modèle peut également être comparé à l'expérience. C'est l'objet de la figure III.13, qui reproduit la température au cours du temps mesurée au cœur d'un grain de charbon B de 18,4 mm de diamètre, dans un four à 900°C. On y voit également la température calculée dans les mêmes conditions par le modèle, en jouant sur λ et ϵ comme sur la figure III.11.

Ces courbes confirment les conclusions déjà tirées plus haut, à savoir :

- une diminution de moitié des variations de λ ne suffit pas à rétablir l'accord avec l'expérience ;
- la valeur $\epsilon = 0,35$ donne un résultat plus proche des mesures. Si l'émissivité passait par un minimum au cours de la pyrolyse, l'accord serait encore meilleur.

Sur la figure suivante (fig. III.14), les calculs sont donc repris pour ce même cas, en utilisant pour ϵ une fonction du temps assez plausible. Ce nouveau profil de température est cohérent avec les mesures, compte tenu des incertitudes expérimentales : d'une part il est difficile de placer exactement l'extrémité du thermocouple au centre du grain, d'autre part la gaine, chauffée par rayonnement, transmet la chaleur par conduction à la soudure. On commet ainsi une erreur par excès.

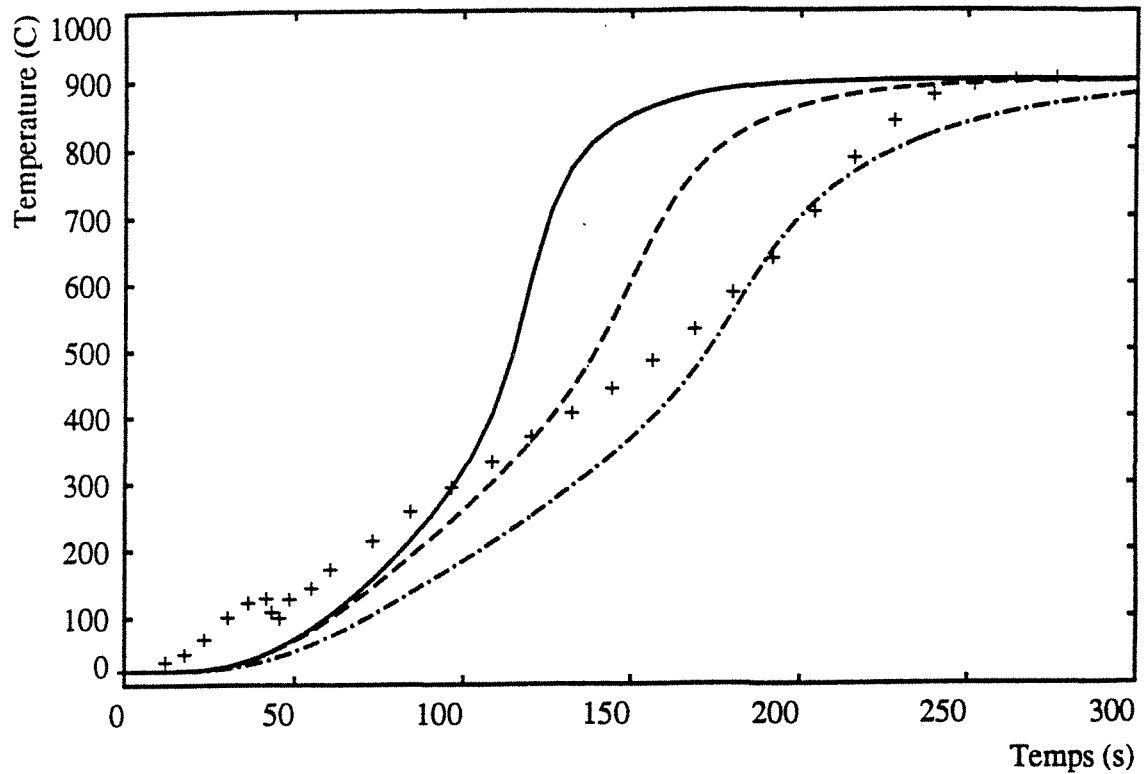
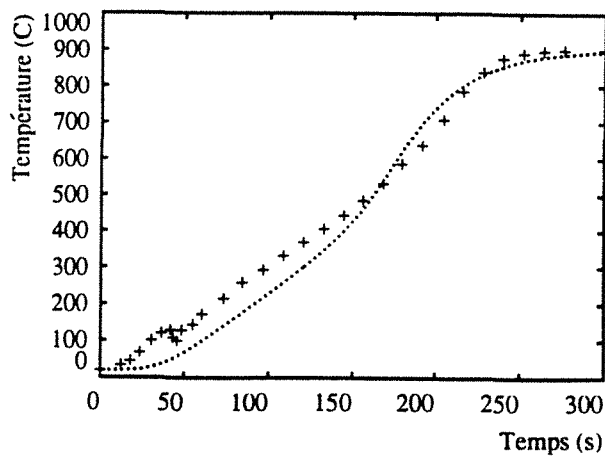
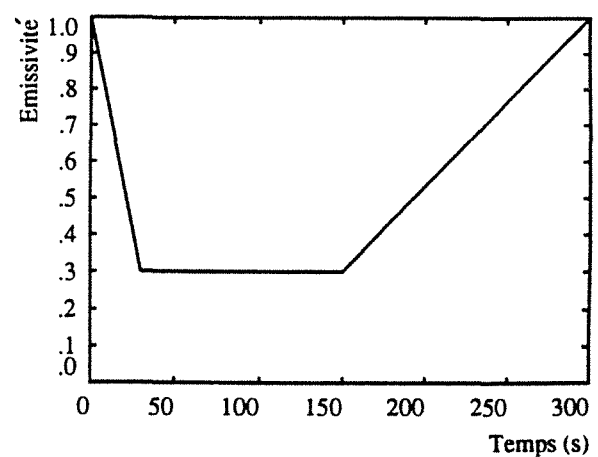


Figure III.13 : Profil de température au centre d'un grain de 18,4 mm dans un four à 900°C, mesuré (+) et calculé (— λ normal, $\epsilon = 1$; - - - λ divisé par 2, $\epsilon = 1$; - · - · - λ normal, $\epsilon = 0,35$).



Montée en température



Variations du coefficient de transmission ϵ utilisées pour le calcul.

Figure III.14 : Température à cœur ($D_p = 18,4$ mm ; $T_{\text{four}} = 900^\circ\text{C}$) calculée (.....) à l'aide d'une valeur du coefficient de transmission ϵ variable.

III.6.4 Gradient thermique dans un grain en cours de pyrolyse :

Il est intéressant d'évaluer l'écart de température qui existe entre le centre et la surface d'un grain pendant la pyrolyse (figure III.15). Ce gradient dépend évidemment des conditions expérimentales : il ne dépasse pas 180°C à 700°C pour $D_p = 3\text{ mm}$, mais peut atteindre 600°C dans un gros grain à 1000°C !

On retrouve sur ces courbes l'explication de l'influence de λ et de ε sur la cinétique (cf § III.6.2.1). Le transfert de chaleur rencontre en effet deux résistances en série : la première pour parvenir par rayonnement ou convection jusqu'à la surface du grain (résistance externe), la deuxième en pénétrant à l'intérieur par conduction (résistance interne). Un petit grain a une résistance interne négligeable, à cause de sa faible taille : il est donc presque isotherme et beaucoup plus sensible à ε qu'à λ . Pour une grosse particule, les deux résistances sont sans doute du même ordre de grandeur.

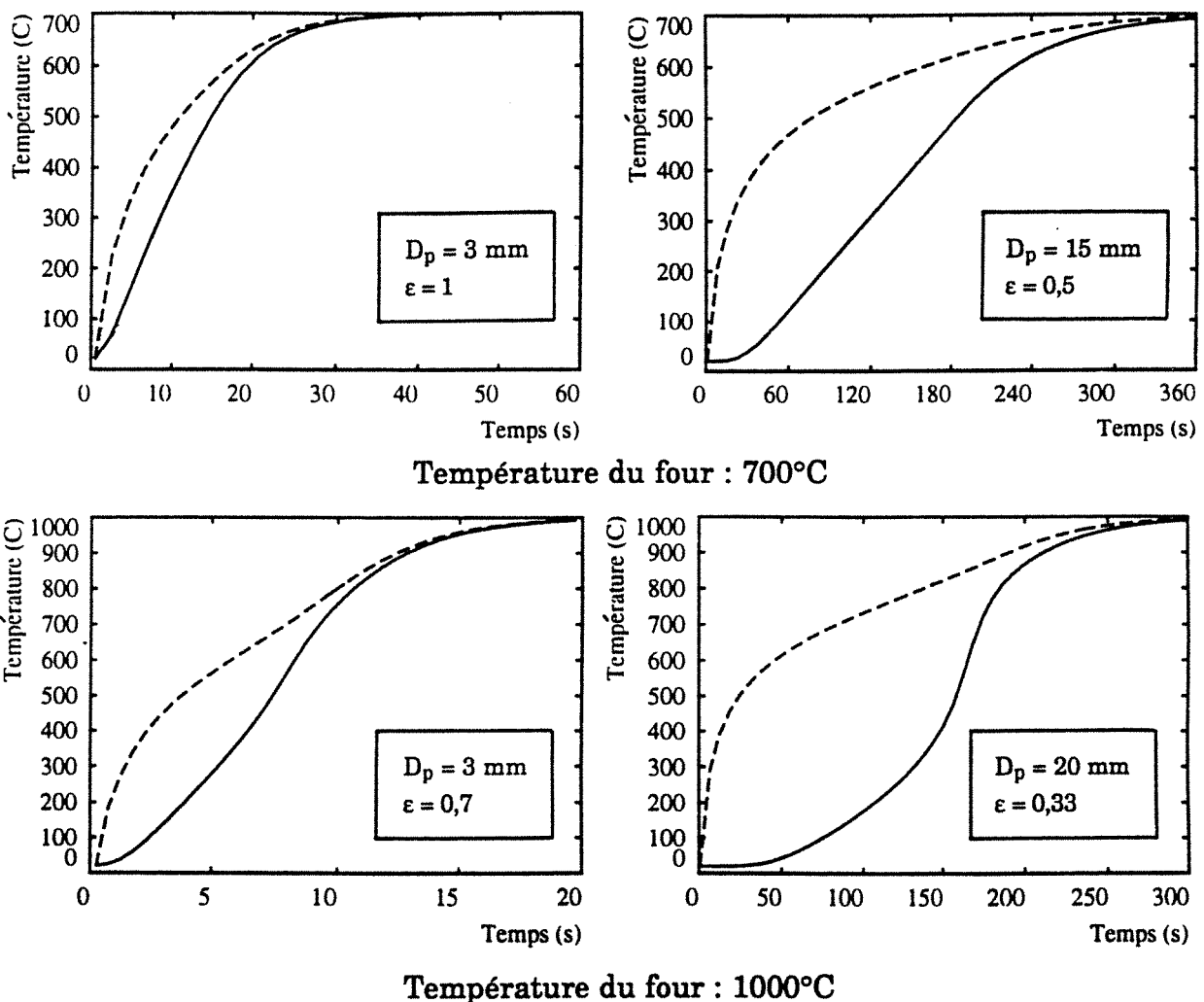


Figure III.15 : Températures calculées au centre (—) et en surface (----) pendant la carbonisation (les valeurs de ε sont extraites de la fig. III.12).

III.6.5 Influence du réchauffement des matières volatiles :

Les gaz de pyrolyse dégagés au centre du grain s'échauffent, pendant leur transfert vers l'extérieur, au contact des régions plus chaudes situées à la périphérie de l'échantillon. Ce phénomène est très rarement pris en compte dans les modèles de grain. Pourtant, dans le cas du charbon, la question peut se poser, en raison du fort gradient thermique dans la particule, et de la grande quantité de gaz produits.

Sur la figure III.16 sont représentées les cinétiques de carbonisation à 900°C, pour deux hypothèses opposées : dans le premier cas, les matières volatiles sortent sans échanger de chaleur avec le grain, dans le second elles se mettent à chaque instant en équilibre thermique avec celui-ci.

La réalité se situe en fait entre ces deux extrêmes, l'échange se faisant via un coefficient de transfert de chaleur h ; le premier cas revient à supposer $h = 0$, le second $h = \infty$.

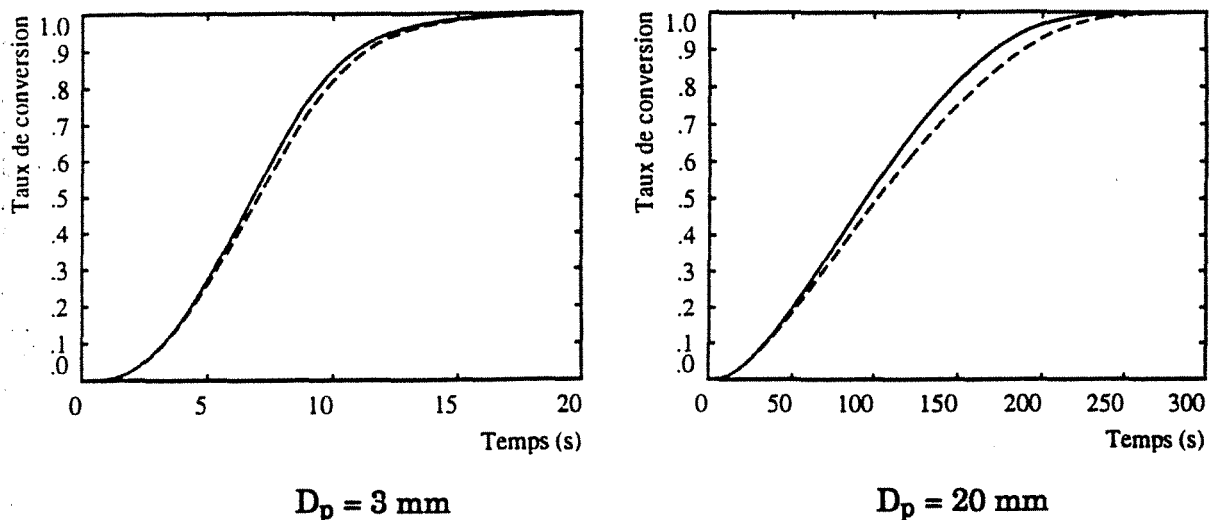


Figure III.16 : Taux de conversion calculés avec (- - - -) et sans échange thermique gaz/particule (—).

Comme on pouvait le prévoir, la différence entre les deux calculs est plus marquée pour une grosse particule. Elle est négligeable pour $D_p = 3 \text{ mm}$, mais atteint 6 % pour $D_p = 20 \text{ mm}$.

III.6.6 Influence de la thermicité des réactions de pyrolyse :

Puisque les valeurs des enthalpies de réactions sont très controversées, nous avons testé leur influence sur la cinétique en examinant les cas $\Delta H = 150 \text{ kJ} \cdot (\text{kg de mat.vol.})^{-1}$ et $\Delta H = 500 \text{ kJ} \cdot (\text{kg de mat.vol.})^{-1}$, ce qui correspond respectivement à $\Delta H = 60 \text{ kJ} \cdot (\text{kg de charbon})^{-1}$ et $\Delta H = 200 \text{ kJ} \cdot (\text{kg de charbon})^{-1}$ pour un charbon à 40 % de matières volatiles. On se place toujours à 900°C , avec $D_p = 3 \text{ mm}$ ou $D_p = 20 \text{ mm}$.

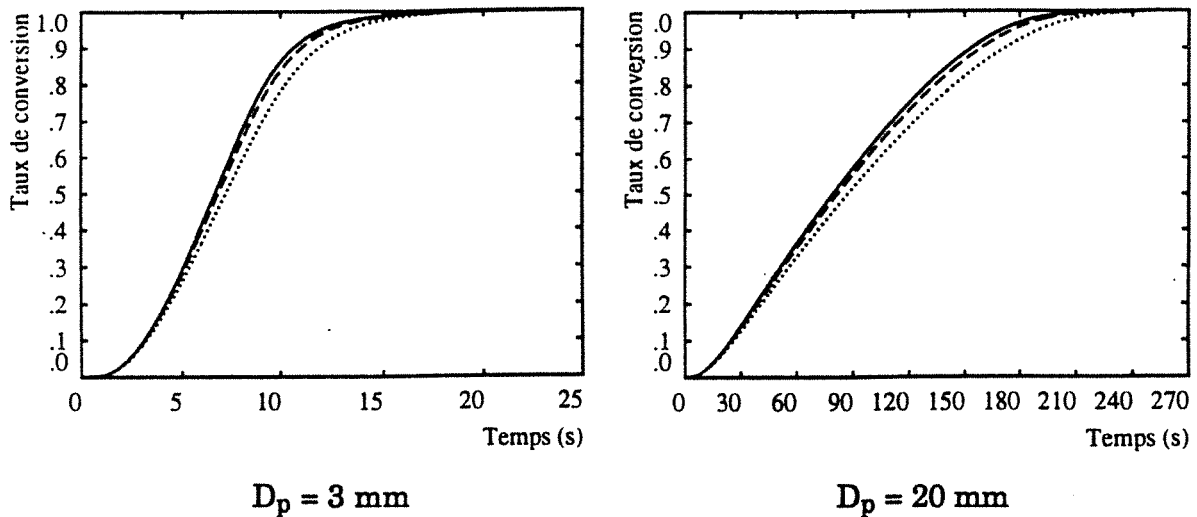


Figure III.17 : Taux de conversion calculés pour $\Delta H = 0$ (—),
 $\Delta H = 150 \text{ kJ/kg}$ (- - -), $\Delta H = 500 \text{ kJ/kg}$ (.....).

De façon logique, l'écart entre les trois courbes est indépendant du diamètre de grain. D'autre part, seule la deuxième valeur de ΔH modifie sensiblement la cinétique. L'absence de données expérimentales ne permet donc pas d'affirmer que la chaleur latente des réactions soit négligeable ou non.

III.7 Conclusion :

On peut tirer de ce chapitre les conclusions suivantes, sur la pyrolyse d'un grain de charbon isolé.

Tout d'abord, des mesures expérimentales ont permis d'obtenir pour la première fois **des valeurs précises de la chaleur spécifique vraie du charbon et du semi-coke pendant la carbonisation, ainsi que les courbes caractéristiques de séchage de deux charbons lorrains.**

Par ailleurs, le transfert de matière pendant la pyrolyse ne semble pas limitant ; **le transfert de chaleur et la cinétique chimique suffisent pour représenter l'avancement de la réaction.**

En ce qui concerne le transfert de chaleur, **la résistance interne devient négligeable en dessous d'une certaine taille de grain.** Par contre, **la résistance externe due à la présence des matières volatiles autour de la particule est toujours importante.** Le calcul du flux rayonné à travers cet écran gazeux étant très complexe, on peut le modéliser à l'aide d'une valeur variable de l'émissivité du grain, qui est le seul paramètre ajustable du modèle. Par ailleurs, le refroidissement du grain par les gaz qui s'en échappent peut, dans certains cas, retarder sensiblement la pyrolyse.

Enfin, les données de la littérature ne permettent pas de conclure quant à l'influence des chaleurs des réactions chimiques. Les mesures de chaleurs spécifiques présentées ici permettraient toutefois d'accéder à des valeurs précises de ces enthalpies de réaction, par un couplage des techniques de thermogravimétrie et de calorimétrie.

Chapitre IV : Représentation de l'écoulement des grains dans le four

Après avoir modélisé les phénomènes de la pyrolyse à l'échelle d'un grain, l'étude du procédé nous conduit à examiner le comportement de la charge dans son ensemble ; or, il se trouve que les transferts de matière ou de chaleur qui s'opèrent entre la charge, la phase gazeuse, et la paroi, dépendent des mouvements des grains.

Ce chapitre sera donc consacré à une réflexion sur deux aspects très spécifiques au four tournant, qui en font un réacteur difficile à modéliser, et qui nécessitent une démarche et des hypothèses originales par rapport aux autres procédés ; ce sont les mouvements de brassage des grains, et le caractère particulier de la charge, qui de ce fait ne peut pas être considérée comme un milieu continu.

Les bilans matières et thermiques feront ensuite l'objet du chapitre V.

IV.1 Mouvement des particules à l'intérieur de la charge :

IV.1.1 Régime d'écoulement transversal :

Pour déterminer le type de mouvement de la charge selon la classification de HENEIN (1,5) (cf § II.1.1), il est possible d'utiliser les abaques établis par ce même auteur.

Celui de la figure II.4 a été obtenu sur du sable, dont la granulométrie (0,5 mm) est plus faible que celle des charbons introduits dans le four industriel (entre 10 mm et 18 mm). Néanmoins, le paramètre lié au solide qui détermine le passage d'un régime à l'autre, est la plus ou moins grande aptitude au roulement. Celle-ci ne dépend pas seulement de la granulométrie, mais aussi de la forme des grains et de leur densité : ce sont les angles statique et dynamique de repos qui contiennent l'ensemble de ces informations.

Des photographies de la charge prises lors d'un arrêt momentané du four industriel, nous ont permis d'estimer l'angle statique de repos à 30 °, celui du sable utilisé par HENEIN étant de 33 °. Ces deux valeurs sont suffisamment voisines pour que les résultats de la figure II.4 soient applicables, du moins en ce qui concerne les frontières roulement/transition et transition/avalanches. La zone de glissement, par contre, dépend de la rugosité de la paroi, et est donc difficilement transposable d'un tube à l'autre.

Par ailleurs, dans le cas du four industriel ($D = 2,80 \text{ m}$; $n = 1 \text{ tour.min}^{-1}$), le nombre de Froude vaut $Fr = 1,57.10^{-3}$. Pour tenir compte de l'influence du diamètre du tube, HENEIN préconise de corriger Fr par le coefficient $\left(\frac{D}{D_m}\right)^{0,5}$, D_m étant le diamètre du tube "modèle" qui a servi à établir le diagramme ($D_m = 0,4 \text{ m}$ pour la figure II.3 bis). La valeur du nombre de Froude à utiliser est donc : $Fr = 1,57.10^{-3} \left(\frac{2,8}{0,4}\right)^{0,5} = 4,15.10^{-3}$.

Enfin, toujours sur le four industriel, le taux de remplissage varie de 15,6 % côté charbon, à 1,5 % côté coke (valeurs calculées à partir des hauteurs des diaphragmes, respectivement 60 cm et 12 cm). On en déduit que du côté de l'entrée charbon, le comportement de la charge est celui du roulement. A l'autre extrémité, la faible valeur du taux de remplissage pourrait laisser prévoir, selon le diagramme, des phénomènes de glissement. Ce n'est pourtant pas le cas, et la charge, que l'on peut observer par une trappe, s'écoule également suivant un régime de roulement. Cela est dû probablement à un coefficient de frottement élevé entre les grains et la paroi, et au fait que le paramètre important pour l'apparition du glissement est davantage la hauteur du lit que le taux de remplissage.

Par conséquent, **le roulement prévaut tout le long du four**, comme pour la plupart des fours tournants industriels. Nous nous limiterons donc désormais au cas d'une charge présentant ce type de mouvement.

IV.1.2 Champ des vitesses :

IV.1.2.1 Représentation qualitative du champ des vitesses :

Nous avons déjà souligné la faible dispersion des distributions de temps de séjour que l'on observe expérimentalement sur la progression des solides le long d'un tube tournant (cf § II.1.2.2).

De nombreux auteurs en ont conclu que l'écoulement des grains pouvait être considéré comme piston. Ce terme n'est pas rigoureusement exact, puisqu'il signifie que tous les paramètres (température, composition...) sont indépendants du rayon, et que le mouvement est unidirectionnel, suivant le sens longitudinal. Or, dans le cas des fours tournants, des gradients de température non négligeables ont déjà été mesurés dans la charge suivant le rayon (12), et les particules suivent une trajectoire gauche.

En effet, d'après les observations de LEHMBERG (6), de TSCHENG (21) et de HENEIN (1,5) (cf § II.1.5), la majeure partie (c'est-à-dire 70 à 95 %) de la charge, est solidaire du tube dans son mouvement de rotation ; **les grains y décrivent donc des trajectoires planes et circulaires, situées dans un plan**

perpendiculaire à l'axe du four (figure IV.1.a)). Leur vitesse longitudinale est alors nulle.

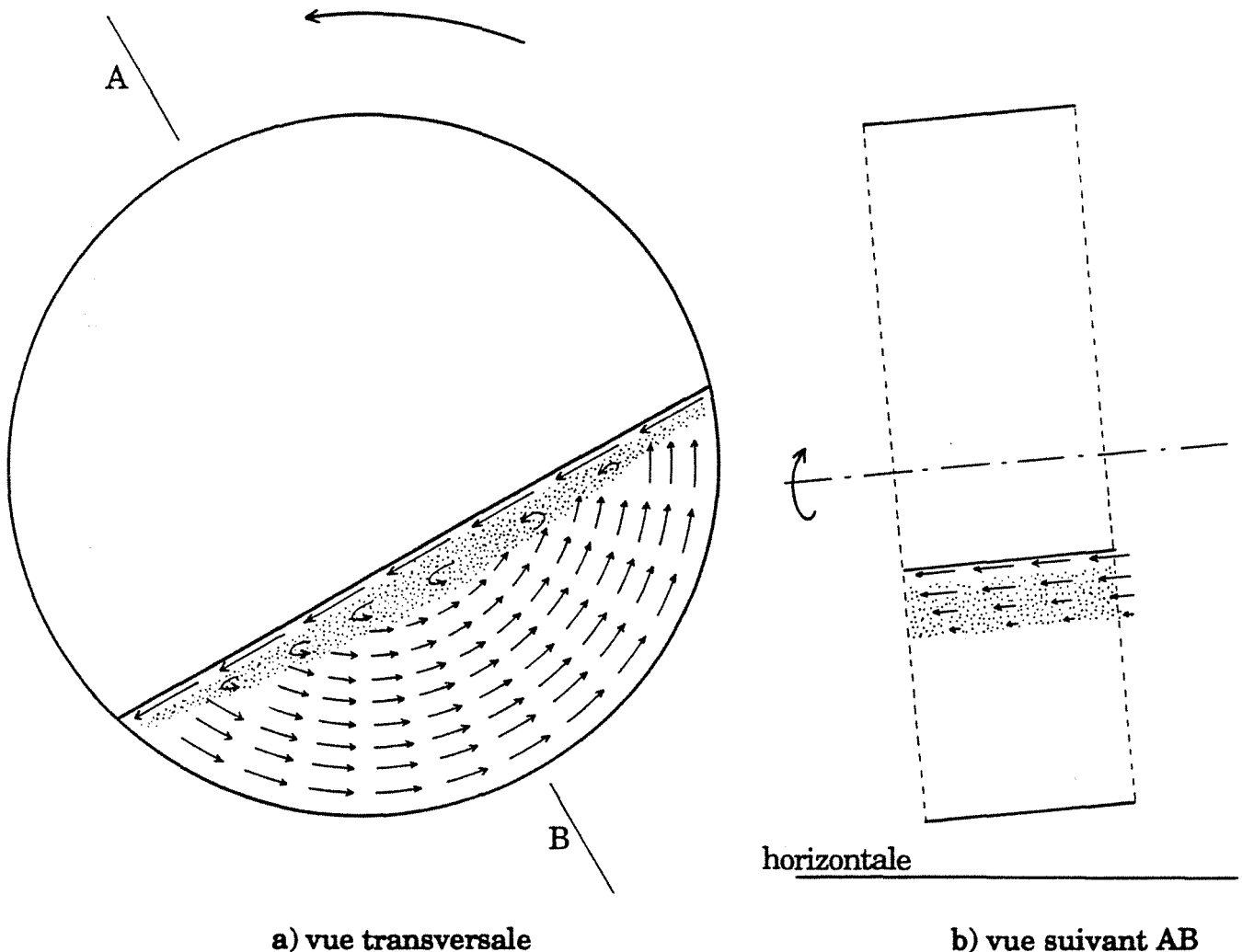


Figure IV.1 : Représentation qualitative du champ des vitesses dans la charge.

Puis, lorsqu'une particule, entraînée par ce mouvement de rotation, émerge de la charge, elle roule alors sur le talus en suivant la ligne de plus grande pente. Du fait de l'inclinaison du tube par rapport à l'horizontale, cette ligne a une composante non nulle suivant l'axe du tube, ce qui fait progresser les grains dans le sens longitudinal (figure IV.1 b)).

Entre la partie inférieure de la charge (en rotation) et la couche de grains située en surface, existe une zone où les mouvements sont plus complexes (région grisée sur la figure IV.1). Les grains qui s'y trouvent peuvent en effet être entraînés par les particules qui les recouvrent et rouler vers le bas du talus, ou bien être réincorporés dans la zone en rotation.

A cause de ce mouvement de "recirculation", la partie supérieure de la charge a été parfois qualifiée de "zone parfaitement agitée", par opposition à la partie inférieure où règne un écoulement piston (dans le sens transversal).

On peut ainsi imaginer que la vitesse passe progressivement de la valeur imposée par la rotation dans la partie inférieure, à celle déterminée par le roulement en surface. C'est pourquoi PERRON (97) suggère qu'il existe une surface traversant le talus de haut en bas, sur laquelle la vitesse s'annule, car une discontinuité de vitesse supposerait une contrainte infinie. Cependant, cet argument, valable pour un fluide, ne semble pas s'appliquer ici, puisque HENEIN a observé des cas où l'épaisseur de la "zone agitée" est limitée à un seul grain (figure II.3 bis) : la discontinuité de vitesse est alors bien réelle, et l'écoulement sur le talus est nécessairement piston et non pas parfaitement agité. Le terme de "zone active" employé par HENEIN est donc préférable.

Quoiqu'il en soit, seule la connaissance de la loi reliant contraintes et déformations permettrait d'accéder de façon précise aux champs des vitesses. Pour étudier le mouvement des particules en surface du lit (pour le reste de la charge, la question ne se pose pas), nous supposons que la vitesse dans la zone active est uniforme dans son épaisseur et sur toute la largeur du talus. Nous verrons que le calcul de cette vitesse moyenne par une approche purement géométrique permet de tirer des conclusions intéressantes sur la forme de la surface.

IV.1.2.2 Vitesse des grains sur le talus :

On l'obtient en calculant d'abord la composante v_{long} de cette vitesse parallèlement à l'axe du four (figure IV.2).

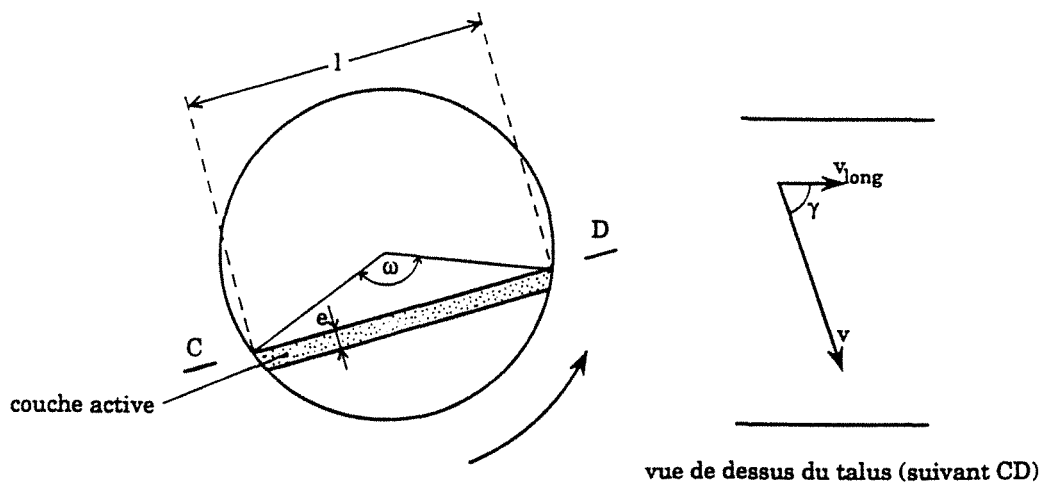


Figure IV.2: Coupe transversale et vue de dessus de la charge.

Pour un débit massique d'enfournement Q_s de 20 t.h⁻¹ de charbon, et une granulométrie moyenne D_p de 15 mm, le débit "numéral" est

$$Q_n = \frac{Q_s}{\rho \pi \frac{D_p^3}{6}} = 2515 \text{ grain.s}^{-1} \text{ (la masse volumique } \rho \text{ est de } 1250 \text{ kg.m}^{-3}\text{)}.$$

Ce débit Q_n passe intégralement à travers la couche en roulement sur le talus, puisque seuls les grains qui s'y trouvent ont une vitesse longitudinale non nulle. Il suffit donc de connaître le nombre n_a de particules présentes dans cette couche active pour en déduire leur vitesse longitudinale. n_a dépend du nombre n_l de grains que l'on peut aligner le long de la corde l , et du nombre n_c de couches empilées pour former la couche active : $n_a = n_l \times n_c$.

Si les grains, supposés sphériques, étaient disposés côte-à-côte de sorte que leurs centres soient alignés, on aurait $n_l = \frac{l}{D_p}$, et la porosité du lit serait alors maximale ($47,6 \% = 1 - \pi/6$). En réalité, nous avons mesuré une porosité "intergranulaire" ϵ de 41,6%, à partir de la masse volumique en vrac ρ_{app} de 20 kg de charbon destiné à être enfourné dans le four industriel : $\rho_{app} = 730 \text{ kg.m}^{-3}$. Le volume total occupé par un grain dans le lit étant $\frac{\pi D_p^3}{6} \frac{1}{1-\epsilon}$, la distance occupée par un grain dans une direction est donc

$$D_{app} = \sqrt[3]{\frac{\pi}{6(1-\epsilon)}} \times D_p = 0,9643 D_p.$$

Si on suppose la vitesse v uniforme dans l'épaisseur e de la couche active, on peut établir la relation $\frac{v_{long}}{D_{app}} \times n_a = Q_n$, d'où on tire enfin la vitesse v_{long} suivant l'axe du four, en fonction de n_c :

$$v_{long} \times n_c = Q_n \frac{D_{app}}{n_l} = Q_n \frac{(0,96 D_p)^2}{l} = 6 \times 0,96^2 \frac{Q_s}{\pi \rho D_p l},$$

puis la vitesse réelle v :

$$v \times n_c = \frac{1}{\cos \gamma} v_{long} \times n_c = 5,58 \frac{Q_s}{\cos \gamma \pi \rho D_p D \sin \frac{\omega}{2}} \quad \{IV.1\}$$

Il reste à déterminer γ et n_c , c'est-à-dire l'orientation de la ligne de plus grande pente du talus et l'épaisseur e de la couche active.

IV.1.2.3 Détermination de la ligne de plus grande pente (lpgp) du talus :

Elle se fait par des considérations géométriques illustrées sur la figure IV.3. Le plan P' , qui est le plan tangent au talus à un endroit donné, est l'image d'un plan horizontal à travers deux rotations successives :

- la première autour d'une droite Δ horizontale perpendiculaire à l'axe du talus, d'un angle θ ; elle donne le plan P ;
- la seconde autour de l'axe du talus, d'un angle β (= angle de talus).

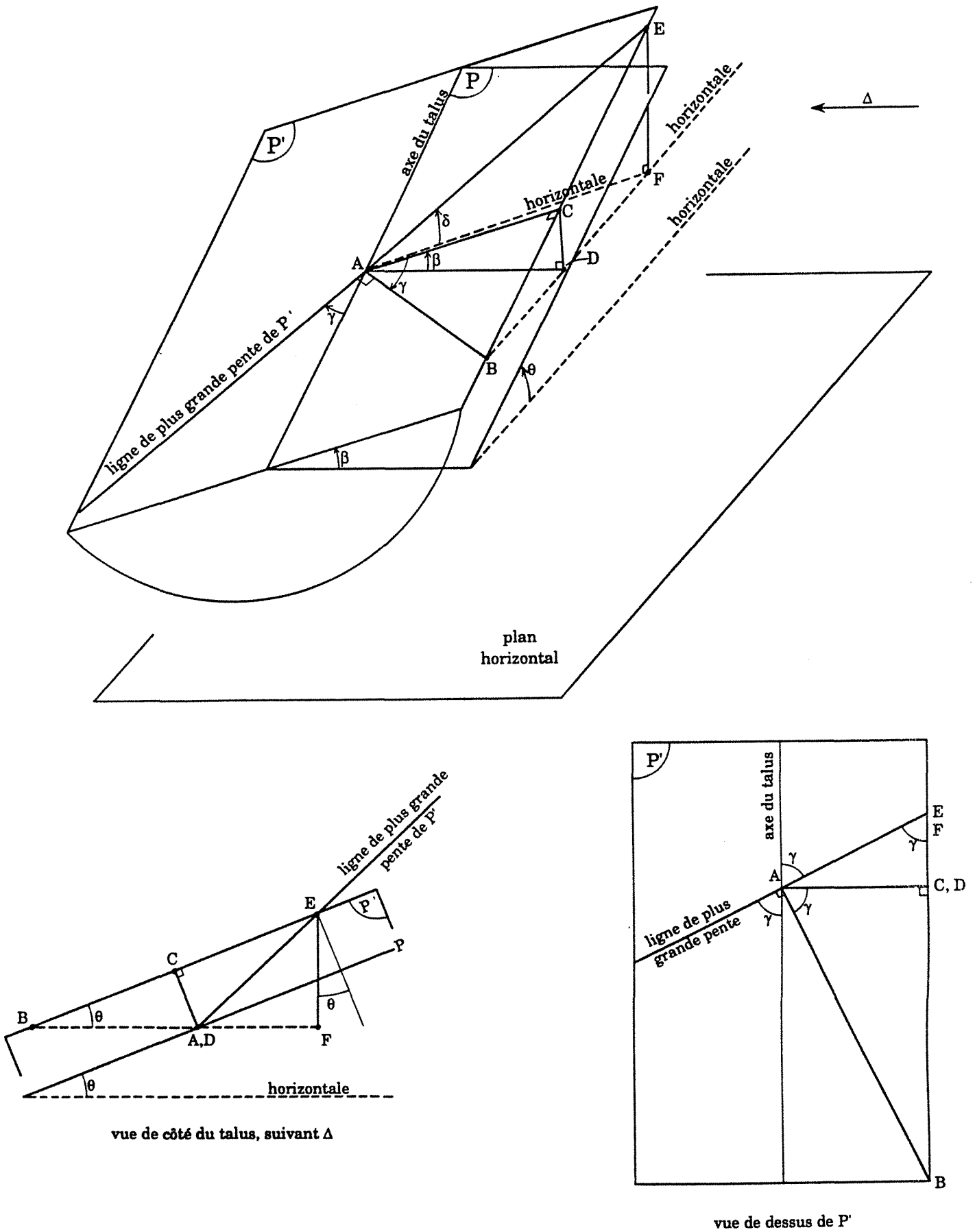


Figure IV.3 : Détermination de la ligne de plus grande pente du talus.

θ est la somme de deux termes (figure IV.4), dont le premier (θ_1) est dû à l'inclinaison du four lui-même, et le second (θ_2) à une variation de la hauteur de la charge le long de l'axe.

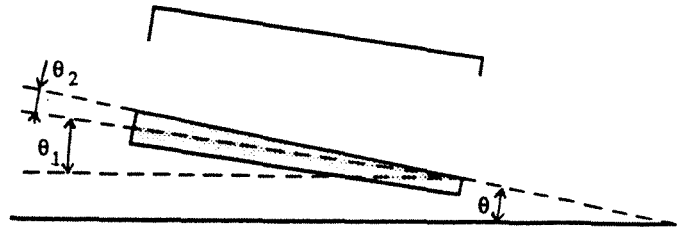


Figure IV.4 : Angle d'inclinaison du lit de solide (cas particulier où θ_2 est constant).

Les points ABD définissent un plan horizontal, qui coupe le talus suivant le segment AB ; la lpgp est la droite AE du plan P' qui est orthogonale à la droite horizontale AB. AC étant perpendiculaire à l'axe du talus, D a la propriété d'être la projection orthogonale de C sur le plan P. Si γ est l'angle entre AE et l'axe du talus, on obtient sa tangente par la relation :

$$\operatorname{tg} \gamma = \frac{BC}{AC} = \frac{BC}{CD} \times \frac{CD}{AC} = \cotg \theta \times \sin \beta \quad \{\text{IV.2}\}$$

En toute rigueur, l'angle de repos du solide n'est pas β , mais δ , qui est l'angle que fait la lpgp AE avec l'horizontale. On peut exprimer γ par son cosinus en fonction de θ et δ (et non pas en fonction de θ et β) :

$$\cos \gamma = \frac{AE}{BE} = \frac{AE}{EF} \frac{EF}{BE} = \frac{1}{\sin \delta} \sin \theta \quad \{\text{IV.3}\}$$

Dans la pratique, θ est toujours petit. Dans le four industriel :

- $\operatorname{tg} \theta_1 = 4 \%$ donc $\theta_1 = 2,5^\circ$;
- si θ_2 est constant, on a, d'après les hauteurs des diaphragmes (60 cm à l'entrée, 12 cm à la sortie) $\operatorname{tg} \theta_2 = \frac{0,48 \text{ m}}{56 \text{ m}} = 0,9\%$, soit $\theta_2 = 0,5^\circ$.

En conséquence, γ est voisin de 90° , et les deux angles β et δ sont presque identiques ; en effet :

$$\sin \beta = \operatorname{tg} \gamma \times \operatorname{tg} \theta \sim \operatorname{tg} \gamma \times \sin \theta$$

$$\text{et } \operatorname{tg} \gamma \sim \frac{1}{\cos \gamma}, \text{ car } \gamma \sim \frac{\pi}{2}$$

$$\text{donc } \sin \beta \sim \frac{\sin \theta}{\cos \gamma} = \sin \delta.$$

Pour un angle d'inclinaison du lit $\theta = 3^\circ$ et un angle de repos du solide de 30° , la formule {IV.2} donne

$$\cos \gamma = 10,5 \%, \text{ soit } \gamma = 84^\circ$$

IV.1.2.4 Epaisseur de la couche active :

Là aussi, un abaque établi par HENEIN est disponible (figure II.3). Le nombre de grains sur la hauteur de la charge $\left(\frac{H}{D_p}\right)$ est variable tout le long du four ; pour une granulométrie moyenne de 15 mm, et d'après les hauteurs des diaphragmes, il est de 40 grains côté charbon, et 8 grains côté coke. Ces deux valeurs donnent, pour le cas $n = 1 \text{ tour.min}^{-1}$, les points A et B portés sur la figure II.3. On en déduit, à l'aide de ce diagramme, que l'épaisseur de la couche "active" varie entre $n_c = 4$ grains côté charbon, et $n_c = 1$ grain côté coke.

Cependant, en reportant ces deux valeurs de n_c dans la relation IV.1, on obtient pour la vitesse v ($Q_s = 20 \text{ t.h}^{-1}$, $\gamma = 84^\circ$, $\rho = 1250 \text{ kg.m}^{-3}$, $D_p = 15 \text{ mm}$) :

- côté charbon, $\omega = 110^\circ$, d'où $v = 0,55 \text{ m.s}^{-1}$,
- côté coke, $\omega = 48^\circ$, d'où $v = 4,42 \text{ m.s}^{-1}$.

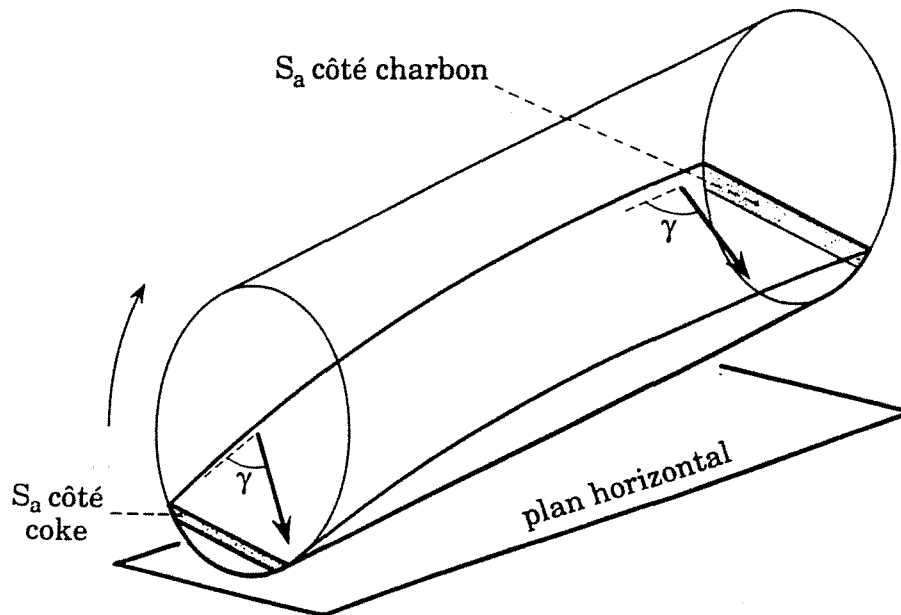
L'écart considérable entre ces deux valeurs n'est pas justifiable physiquement, puisque le mouvement des particules sur le talus est provoqué par la gravité, et que l'angle dynamique de repos varie peu entre le charbon et le coke.

Le paradoxe est donc le suivant : si le nombre de grains varie peu le long du four (agglutination et fractionnement négligeables), le débit Q_n doit se conserver entre l'entrée et la sortie. Q_n est par ailleurs proportionnel à la vitesse dans le sens longitudinal et à la section transversale S_a de la couche active :

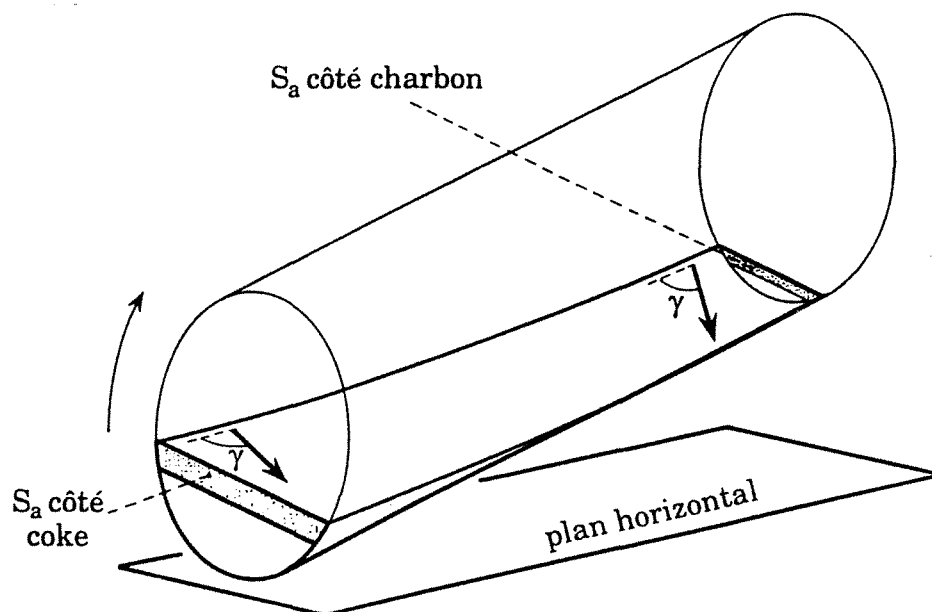
$$Q_n = \frac{v_{\text{long}} \times S_a}{\frac{\pi}{6} D_{\text{app}}^3} \quad \text{(IV.4).}$$

Si la hauteur du lit diminue d'une extrémité à l'autre, comme c'est le cas dans le four industriel, la surface S_a décroît également, car la largeur du talus et l'épaisseur de la couche active diminuent. Pour satisfaire l'équation (IV.4), la vitesse v_{long} doit augmenter dans des proportions importantes (d'un facteur 10 environ d'après les valeurs de v calculées côté charbon et côté coke).

Puisque la vitesse réelle v ne peut subir d'aussi grandes variations (dans la mesure où l'angle de repos reste sensiblement constant), la seule possibilité est donc d'envisager une orientation variable de la ligne de plus grande pente, c'est-à-dire une décroissance de l'angle γ entre l'entrée et la sortie du four. Cette variation de γ ne peut s'expliquer que par un changement d'inclinaison du lit par rapport à l'horizontale, qui entraîne une incurvation de la surface dans le sens longitudinal (courbure convexe si la profondeur du lit est décroissante entre l'entrée et la sortie comme dans le four industriel, et concave dans le cas contraire) (figure IV.5).



cas réel du four industriel



cas où les diaphragmes d'entrée et de sortie seraient intervertis

Figure IV.5 : Evolution de l'inclinaison du lit et de la ligne de plus grande pente (symbolisée par des flèches) le long du four, en fonction de la hauteur de la charge.

Du fait que γ est proche de 90° , une faible perturbation de l'angle θ_2 peut effectivement avoir une répercussion importante sur $\cos\gamma$, comme le montre le calcul d'ordre de grandeur suivant, où l'on fixe $v = 1 \text{ m.s}^{-1}$ (cette valeur sera justifiée au paragraphe IV.1.4.1) :

- côté charbon, pour $n_c = 4$ et $\omega = 110^\circ$, l'équation (IV.1) donne $\cos \gamma = 5,74\%$, soit

$$\gamma = 86,7^\circ \text{ et } \theta = 1,6^\circ$$

- côté coke, pour $n_c = 1$ et $\omega = 48^\circ$, on obtient $\cos \gamma = 18,48\%$, soit

$$\gamma = 62,5^\circ \text{ et } \theta = 13,4^\circ$$

Ces deux valeurs de θ sont vraisemblables, et elles encadrent la moyenne de 3° obtenue précédemment en supposant θ_2 constant.

Deux points confirment l'hypothèse d'une courbure de la surface :

- d'une part, cela apporte une explication à l'allure des courbes expérimentales présentées par HENEIN sur la figure II.5 ;
- d'autre part, les faibles valeurs de θ côté charbon sont cohérentes avec le fait que l'enfournement se fait à la limite du débordement : un certain refus n'est possible que si le lit est sensiblement horizontal près de l'entrée.

IV.1.3 Hauteur de la charge le long du four :

Puisque l'angle θ_2 n'est pas constant, la question se pose de savoir comment déterminer a priori le profil de chargement du four (c'est-à-dire la fonction $H = f(x)$, figure IV.6), ce qui est important pour la modélisation, puisque la fraction de temps passé sur la surface en dépend (cf plus loin § IV.1.4.1). Dans sa thèse (5), HENEIN soulignait qu'"il n'existe pas d'équation fondamentale, capable de relier le profil de chargement à la géométrie et aux conditions opératoires du four". Il semble que cette lacune ne soit toujours pas comblée aujourd'hui. Nous proposons ici une ébauche de calcul, qui permet de comprendre certains comportements de la charge dans les tubes tournants.

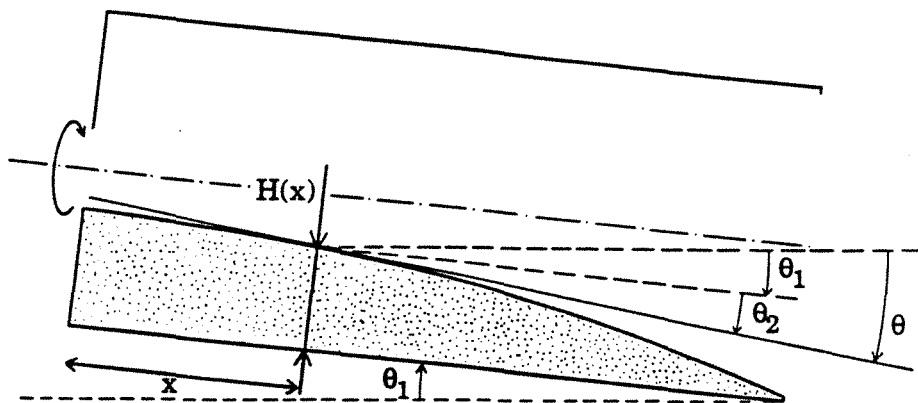


Figure IV.6 : Hauteur de la charge le long du four.

Si l'on suppose connus

- la vitesse v de descente sur le talus,
- l'épaisseur de la couche active en fonction de H ($n_c = f(H)$),

la relation (IV.1) fait alors intervenir deux inconnues : ω et γ , Q_s étant considéré comme un paramètre de fonctionnement du four. Il faut donc lui adjoindre une autre relation, qui s'exprime par :

$$\operatorname{tg} \theta = - \frac{dH}{dx} = - \frac{d \left[R \left(1 - \cos \frac{\omega}{2} \right) \right]}{dx} = \frac{1}{2} R \sin \frac{\omega}{2} \frac{d\omega}{dx} \quad (\text{IV.5})$$

En combinant (IV.1), (IV.3) et (IV.5), on obtient finalement le système différentiel suivant :

$$\begin{aligned} v n_c \cos \gamma \sin \frac{\omega}{2} &= \frac{5,58 Q_s}{\pi \rho D D_p} \\ \cos \gamma &= - \frac{\sin(\theta_1 + \theta_2)}{\sin \delta} \quad (\theta_1 + \theta_2 \text{ est orienté par la figure IV.6}) \\ \operatorname{tg} \theta_2 &= \frac{1}{2} R \sin \frac{\omega}{2} \frac{d\omega}{dx} \end{aligned} \quad (\text{IV.6})$$

qui permet (théoriquement !) de calculer tous les paramètres géométriques de la charge, qui sont les fonctions $\omega(x)$, $\theta_2(x)$ et $\gamma(x)$. Bien qu'insoluble analytiquement, ce système du premier ordre a l'intérêt de montrer qu'une seule condition initiale est nécessaire. Cela signifie physiquement que l'on ne peut pas imposer à la fois un débit (Q_s) et deux valeurs de ω par un diaphragme à l'entrée et la sortie : parmi ces trois paramètres, deux seulement sont laissés au choix de l'opérateur.

Dans la pratique, la valeur finale de ω (côté déchargement) est toujours imposée : les grains se déversent dès que la hauteur du lit atteint la hauteur du diaphragme. On peut donc choisir soit la hauteur de la charge à l'entrée (ou même à un endroit quelconque), soit le débit de solide. Dans le premier cas, on charge le four par débordement, et le débit Q_s , qui est alors le débit maximal admissible $Q_s^{\max}$, est parfaitement déterminé : cette situation est celle du four industriel. Dans le second cas, si on alimente le four par un débit $Q_s (< Q_s^{\max})$, la hauteur de la charge à l'entrée s'ajuste en conséquence.

Par ailleurs, lorsque les dépôts de carbone pyrolytique sur la paroi atteignent une épaisseur suffisante, ils jouent le rôle d'un diaphragme de sortie pour la portion du tube située en amont : le débit de charbon maximal s'en trouve donc réduit.

Un paramètre n'intervient pas explicitement dans le système (IV.6), c'est la vitesse de rotation n . Pourtant, l'expérience montre que le temps de séjour τ est inversement proportionnel à n (cf relation (II.1)). Puisque le volume total de

la charge est $V_s = \tau \times Q_s$, si, à débit constant, τ diminue par augmentation de n , alors V_s (et donc la hauteur de la charge) doit aussi diminuer.

L'influence de la vitesse de rotation sur le comportement de la charge est en fait difficile à cerner. La couche active est alimentée, dans sa partie amont, par le mouvement de rotation. Par conséquent, lorsque n augmente, le débit d'alimentation de la couche active augmente, si bien que le débit dans cette couche-même doit lui aussi s'accroître pour éviter l'accumulation de matière. Cette variation du débit dans la couche active est possible par une évolution de l'angle de talus, ou de l'épaisseur de la couche : c'est ce qui se produit de façon plus nette quand apparaît le régime de cascade (cf figure II.1). Il est donc possible que v et n_c dépendent de n .

On constate à quel point il est difficile, par ce type de démarche, de tenir compte de tous les paramètres. Une fois de plus, seule la connaissance du comportement rhéologique du lit de grains pourrait apporter une réponse à toutes ces questions.

IV.1.4 Estimation du temps de séjour par le calcul :

Moyennant quelques hypothèses, il est possible de calculer le temps de séjour d'un grain dans le four, en fonction de divers paramètres.

IV.1.4.1 Temps de séjour en surface de la charge et temps de séjour total :

On peut estimer, par un calcul purement géométrique, le temps passé en surface du lit τ_f par rapport au temps de séjour total τ . En effet, puisqu'il n'y a pas d'accumulation de matière dans une section transversale de la charge, on a nécessairement (les notations introduites précédemment restent valables) :

$$\frac{\tau_f}{\tau} = \frac{\text{nombre de grains sur la surface}}{\text{nombre total de grains}} = \frac{l/D_{app}}{S/s_{app}} \quad \text{(IV.7),}$$

où S désigne la section transversale de la charge, et s_{app} la surface occupée par un grain dans une section : $s_{app} = D_{app}^2$.

En utilisant les relations $l = D \sin(\omega/2)$ et $S = \frac{(\omega - \sin\omega) D^2}{8}$, on obtient :

$$\frac{\tau_f}{\tau} = \frac{8 \times 0,96 D_p \sin \frac{\omega}{2}}{(\omega - \sin\omega) D} \quad \text{(IV.8)}$$

Cette formule est valable pour des valeurs de ω suffisamment grandes, sans quoi l'équation (IV.7) n'est plus vérifiée (et $\frac{\sin \frac{\omega}{2}}{\omega - \sin\omega}$ tend vers l'infini !).

Le rapport $\frac{\tau_f}{\tau}$ vaut 3,4 % côté charbon ($\omega = 110^\circ$) et 16,3 % côté coke ($\omega = 50^\circ$), soit, en moyenne,

$$\frac{\tau_f}{\tau} = 10 \%$$

Pour un séjour de 1 h 30 dans le four, les particules sont donc en contact avec les fumées **pendant 9 mn environ**.

Le nombre de grains dans la couche active étant $n_c \times \frac{1}{D_{app}}$, la fraction de temps passé dans la couche active est par conséquent $n_c \times \frac{\tau_f}{\tau}$, qui est presque constante le long du four : $4 \times 3,4 \% = 13,6 \%$ à l'entrée, $1 \times 16 \% = 16 \%$ à la sortie.

On en déduit une estimation de la vitesse moyenne des grains dans la couche active ; en effet, si un grain est situé contre la paroi, puis roule ensuite sur toute la largeur du talus (nous verrons plus loin que le résultat reste valable pour une trajectoire quelconque), il passe une durée $\frac{60 \omega}{2\pi n}$ à l'intérieur

de la charge, et donc une durée $\frac{60 \omega}{2\pi n} \times \frac{n_c \tau_f / \tau}{1 - n_c \tau_f / \tau}$ dans la couche active, pour y parcourir la distance $D \sin \frac{\omega}{2}$. Sa vitesse moyenne sur le talus est donc

$$v = D \sin \frac{\omega}{2} \frac{2\pi n}{60 \omega} \times \frac{1 - n_c \tau_f / \tau}{n_c \tau_f / \tau} \quad (IV.9)$$

Les valeurs de v données par cette formule côté charbon et côté coke sont très voisines : respectivement $0,80 \text{ m.s}^{-1}$ et $0,73 \text{ m.s}^{-1}$. Elles justifient la valeur de 1 m.s^{-1} choisie au paragraphe IV.1.2.4.

Puisque c'est pendant leur passage sur le talus que les grains reçoivent le plus de chaleur, on peut s'étonner que le rapport τ_f / τ soit le plus faible à l'entrée du four, là où le besoin de la charge en énergie est le plus grand (surtout si l'on souhaite une cuisson rapide). Peut-être la taille des diaphragmes n'est-elle pas optimale de ce point de vue. La réponse à cette question doit bien sûr prendre en compte les autres paramètres du procédé.

IV.1.4.2 Calcul simplifié du temps de séjour :

Compte tenu des faibles valeurs de n_c mentionnées, nous supposons désormais, dans un souci de simplification des calculs, que l'épaisseur de la couche active est limitée à un seul grain.

En l'absence d'informations sur l'orientation de la ligne de plus grande pente (qui serait donnée par la résolution du système (IV.6)), nous admettrons ici qu'elle garde une direction constante, calculée à partir de l'inclinaison moyenne du lit dans le sens longitudinal ($\gamma = 84^\circ$). Cela signifie que la surface de la charge est considérée comme plane.

Les autres auteurs supposent également que le temps passé sur le talus est négligeable ; le paragraphe précédent nous permet de nous affranchir de cette hypothèse, en déterminant d'abord le temps τ passé à l'intérieur du lit de grains, puis le temps de séjour τ à l'aide de la formule (IV.8).

Il faut enfin connaître la trajectoire des particules pour déterminer τ ; nous étudierons deux cas.

Tout d'abord, nous nous plaçons dans l'hypothèse simple où un grain est systématiquement plaqué contre la paroi lors de son passage dans la zone inférieure (rotation pure) ; il suit donc la trajectoire en trois dimensions visualisée sur la figure IV.7.

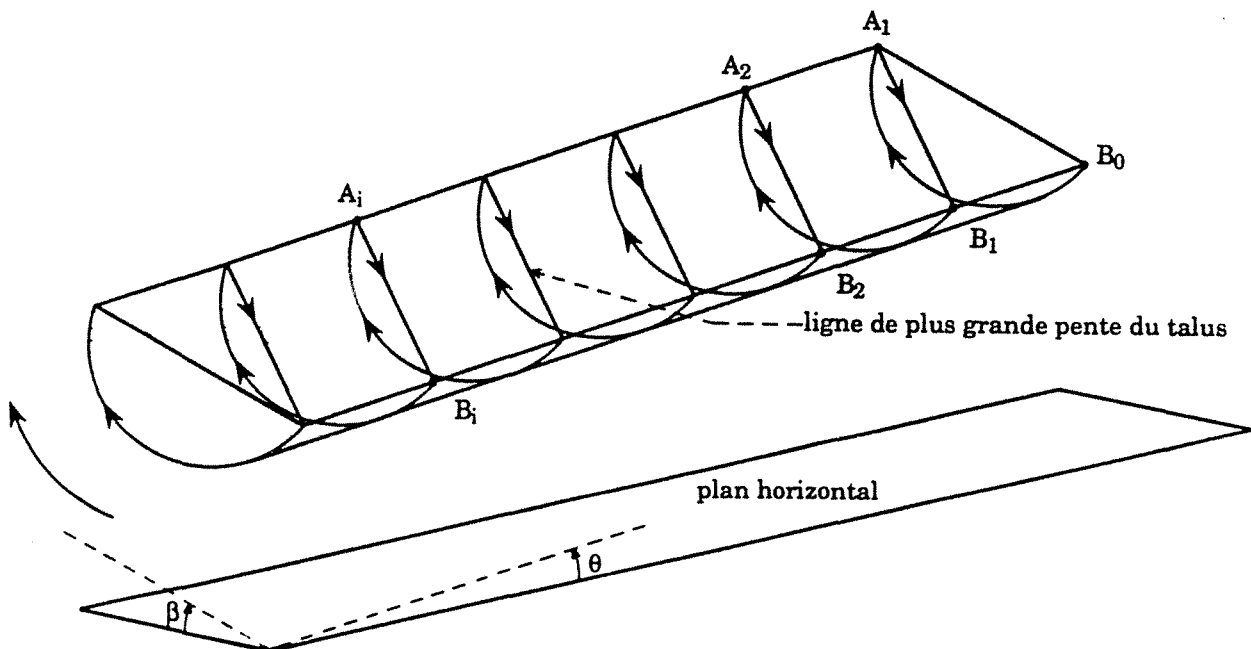


Figure IV.7 : Trajectoire hypothétique d'un grain dans le four (le taux de remplissage est maintenu constant, pour faciliter la représentation).

Entre les points B_0 et A_1 (ou B_1 et A_2 ...), s'écoule une durée $\frac{60 \omega}{2\pi n}$; d'autre part, entre A_1 et A_2 , le grain parcourt, suivant l'axe du four, une distance $B_0B_1 = \frac{1}{\tan \gamma}$; le cycle (roulement sur le talus, passage contre la paroi) se répète donc un nombre de fois égal à $\frac{L \tan \gamma}{1}$. Le temps de séjour dans la charge est par conséquent (à condition que ω soit constant) :

$$\tau = \frac{60 \omega}{2\pi n} \frac{L \tan \gamma}{1} = \frac{60 \omega}{2\pi} \frac{\sin \beta}{\sin \frac{\omega}{2}} \frac{L}{D \tan \theta n} \quad (\text{IV.10})$$

d'où on tire le temps de séjour total par la relation :

$$\tau = \frac{\tau}{1 - \tau_f/\tau} \quad (\text{IV.11})$$

τ s'exprime donc bien sous la forme de l'équation (II.1), le coefficient K étant fonction du taux de remplissage (ω), de l'angle de talus (β), mais aussi dans une moindre part de la granulométrie (D_p intervient dans (IV.8)) comme nous l'avions pressenti (cf § II.1.3), et du diamètre du four (D).

En donnant à ω sa valeur moyenne de 80° , on a, pour le four industriel :

$$\tau = 66 \text{ min}, \tau_f = 73 \text{ min.}$$

Le temps de séjour expérimental est de 90 min, ce qui prouve que la trajectoire supposée est trop approximative.

IV.1.4.3 Calcul plus précis du temps de séjour :

Ceci nous amène à considérer un parcours beaucoup plus réaliste (figure IV.8), qui a été observé par TSCHENG (21) : le grain subit toujours une succession de passages sur le talus et d'immersions dans la charge, mais cette fois, les points de disparition dans le lit (points B_i sur le dessin), sont aléatoires, à condition toutefois d'être situés en aval de l'axe du talus.

Entre les points O_1 et O_2 , la distance parcourue suivant l'axe est

$$x_1 = (O_1B_1 + A_2O_2) \cos \gamma = 2 O_1B_1 \cos \gamma = 2 \frac{R \cos \frac{\omega}{2} \tan \psi_1}{\sin \gamma} \cos \gamma =$$

$$2 \frac{R \cos \frac{\omega}{2} \tan \psi_1}{\tan \gamma}$$

et le temps passé dans la charge correspondant (entre B_1 et A_2) est

$$\tau_1 = 2\psi_1 \frac{60}{2\pi n} ;$$

de même, entre O_2 et O_3 , la distance parcourue suivant l'axe est

$$x_2 = (O_2B_2 + A_3O_3) \cos \gamma = 2 O_2B_2 \cos \gamma = 2 \frac{R \cos \frac{\omega}{2} \tan \psi_2}{\sin \gamma} \cos \gamma =$$

$$2 \frac{R \cos \frac{\omega}{2} \tan \psi_2}{\tan \gamma}$$

tandis que le temps passé dans la charge (entre B_2 et A_3) est

$$\tau_2 = 2\psi_2 \frac{60}{2\pi n} .$$

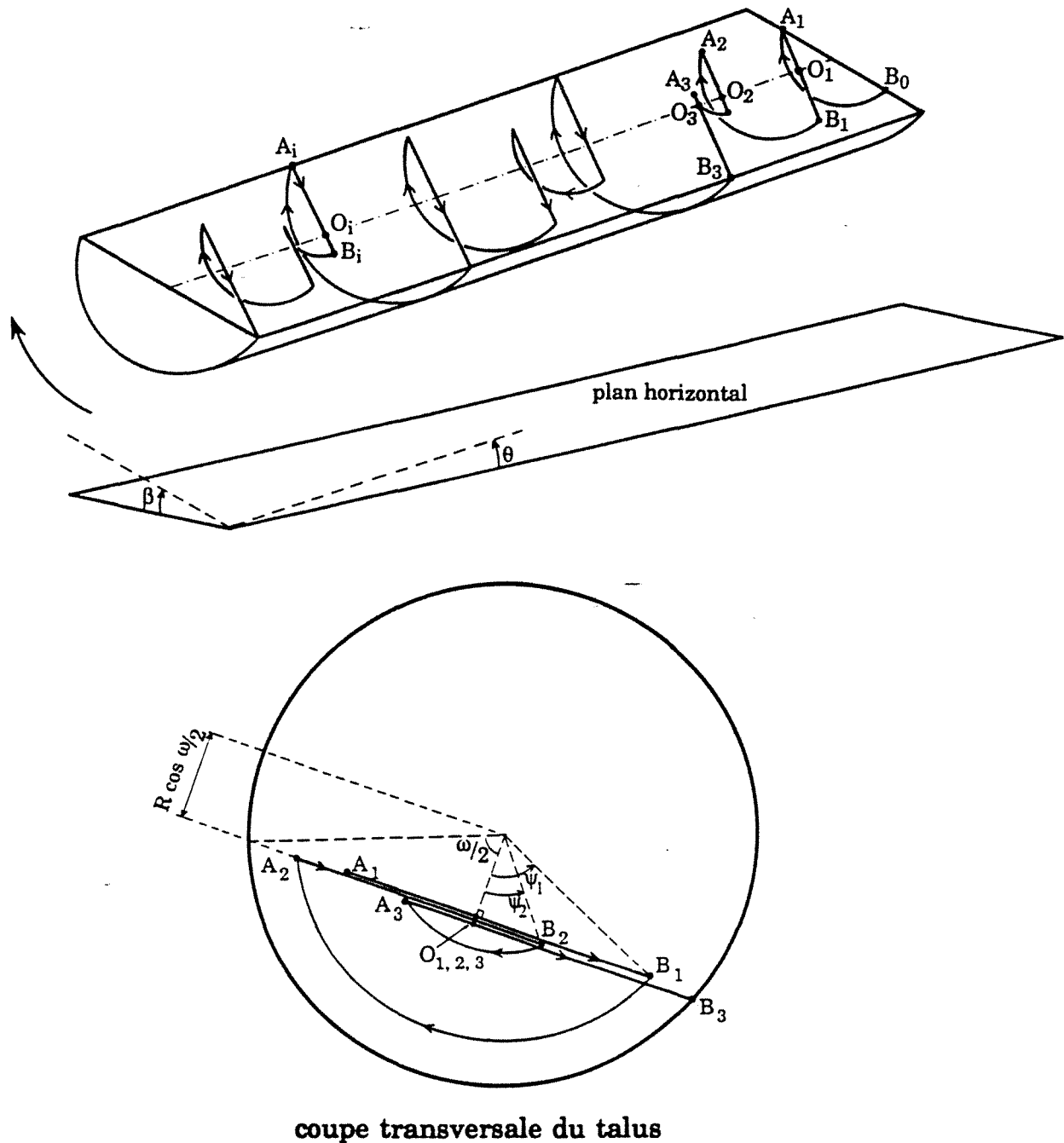


Figure IV.8 : Trajectoire réelle d'un grain dans le four.

En tenant compte du fait que $\psi < \omega/2 < 55^\circ$, on peut admettre que $\frac{\tan \psi}{\psi} \approx 1$ (figure IV.9), si bien que :

$$\frac{x_1}{\tau_1} = \frac{x_2}{\tau_2} = \frac{x_i}{\tau_i} = \frac{L}{\tau} = \frac{2R \cos \frac{\omega}{2}}{60 \tan \gamma} \pi n \quad (\text{IV.12})$$

Puisque τ est proportionnel à τ_i , le rapport $\frac{x_i}{\tau_i}$ représente, à un

coefficient multiplicatif près, la vitesse moyenne u du grain suivant

$$\text{l'axe du four : } u = \frac{x_i}{\tau_i} \times \frac{\tau_i}{\tau}.$$

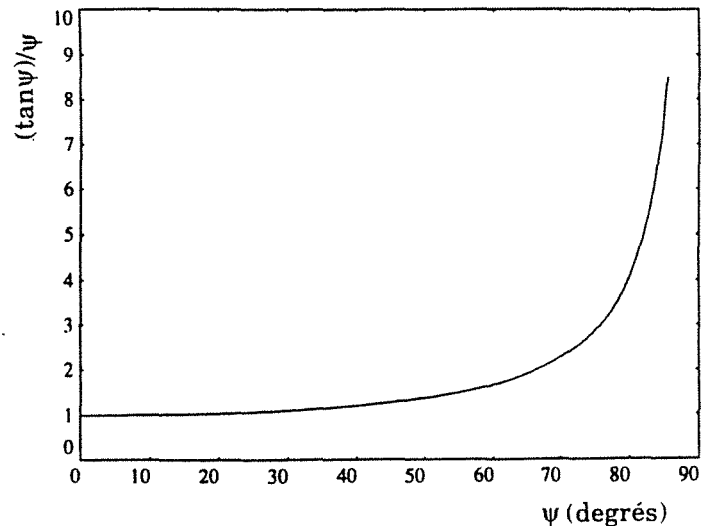


Figure IV.9 : Fonction $\frac{\tan \psi}{\psi}$ pour $0 < \psi < 85^\circ$.

On en tire donc une conclusion intéressante : la vitesse u de progression d'un grain le long du four est à peu près indépendante de la position radiale qu'il prend dans la charge (paramètre ψ). C'est pour cette raison que la DTS des tubes tournants est peu dispersée, proche de celle d'un réacteur piston.

En remplaçant $\tan \gamma$ dans l'équation précédente (IV.12), on obtient enfin le temps total passé dans la charge :

$$\tau = \frac{60 \sin \beta}{\pi \cos \frac{\omega}{2}} \frac{L}{D \tan \theta} n \quad (\text{IV.13})$$

qui, joint aux relations (IV.8) et (IV.11), fournit le temps de séjour. Le résultat correspond de nouveau à la forme de l'équation (II.1).

L'application au four industriel (valeurs moyennes : $\omega = 80^\circ$, $\theta = 3^\circ$) donne :

$$\tau_i = 79 \text{ min}, \tau = 88 \text{ min}.$$

L'excellent accord avec la réalité prouve cette fois la validité du calcul.

IV.2 Principe de la modélisation :

Les mouvements des grains étant mieux connus, nous pouvons à présent nous intéresser à la modélisation proprement dite.

IV.2.1 Discretisation du four en "tranches" :

Nous avons souligné que le terme de "piston" est impropre pour désigner l'écoulement des solides dans un four tournant. Cependant, il n'en est pas moins vrai que les transferts de matière ou de chaleur dans la charge par diffusion dans le sens longitudinal sont tout-à-fait négligeables, eu égard aux

échanges avec la phase gazeuse dans le sens transversal. Sans faire l'hypothèse d'un lit de solides parfaitement agité dans une section, il est donc possible malgré tout d'isoler une portion de la charge limitée par deux sections voisines, et de l'étudier individuellement.

La phase gazeuse, quant à elle, s'écoule en régime turbulent ; sur le four industriel, on peut estimer en effet que le nombre de Reynolds est supérieur à 40 000 tout le long du tube (cf annexe V). Les gradients de vitesse, de température, et de composition, suivant le rayon, sont donc négligeables dans les gaz, que l'on peut considérer cette fois comme parfaitement agités dans une section. De plus, le transport par convection et les transferts avec la charge dans le sens transversal sont également prépondérants, par rapport à une éventuelle diffusion suivant l'axe du four.

Par conséquent, le tube peut être assimilé à une succession de réacteurs élémentaires, délimités chacun par deux sections transversales distantes de ΔL (figure IV.10). Dans tous ces réacteurs, la phase gazeuse est parfaitement agitée, et les échanges avec les réacteurs voisins ne se font que par le transport convectif des deux milieux, et pas par diffusion. La longueur ΔL doit être suffisamment réduite pour que dans chaque portion du tube, les gradients axiaux puissent être négligés : dans une même tranche, les températures du gaz, des grains, et de la paroi, et la composition du gaz, seront ainsi indépendantes de la position axiale.

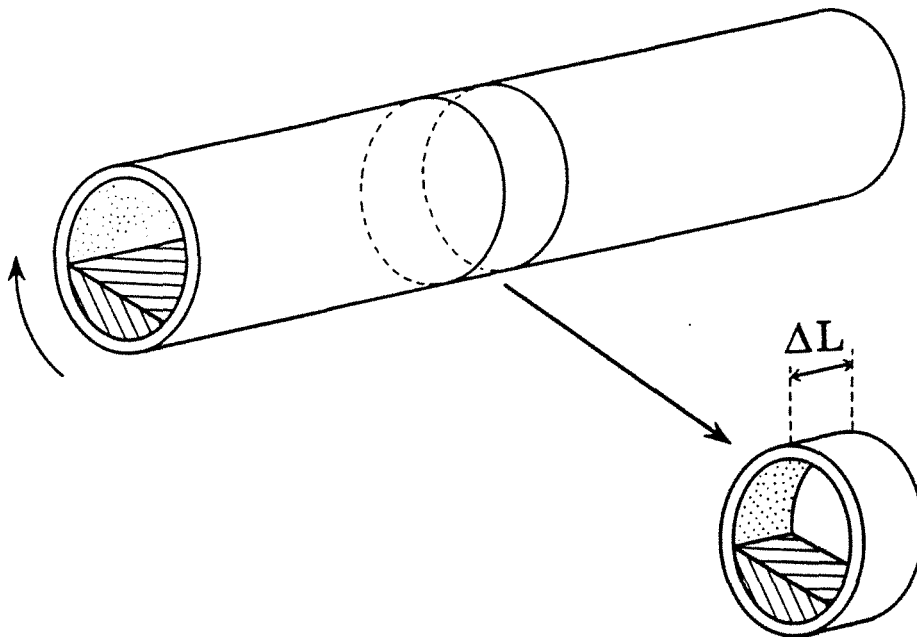


Figure IV.10 : Portion du tube, délimitée par deux sections transversales.

La seule objection qui pourrait être faite à cette hypothèse, serait d'envisager un échange par rayonnement dans le sens longitudinal : GOROG.

a montré que ce phénomène est négligeable (cf § II.2.2), même pour des écarts de température importants le long de l'axe.

IV.2.2 Utilisation du modèle de grain :

Pour insérer le modèle de grain dans un calcul complet du four, il faut modéliser "l'hydrodynamique" de la charge, pour tenir compte des mouvements qui ont été décrits au paragraphe IV.1. L'approche classique, issue du génie chimique, consiste à utiliser des réacteurs idéaux (réacteurs pistons et réacteurs parfaitement agités), qui sont bien connus, et à les associer entre eux de façon adéquate.

IV.2.2.1 Modélisation d'une portion de la charge par une série de réacteurs idéaux:

Compte tenu des remarques déjà faites, l'écoulement de la charge dans une tranche peut être modélisé de la façon suivante (figure IV.11).

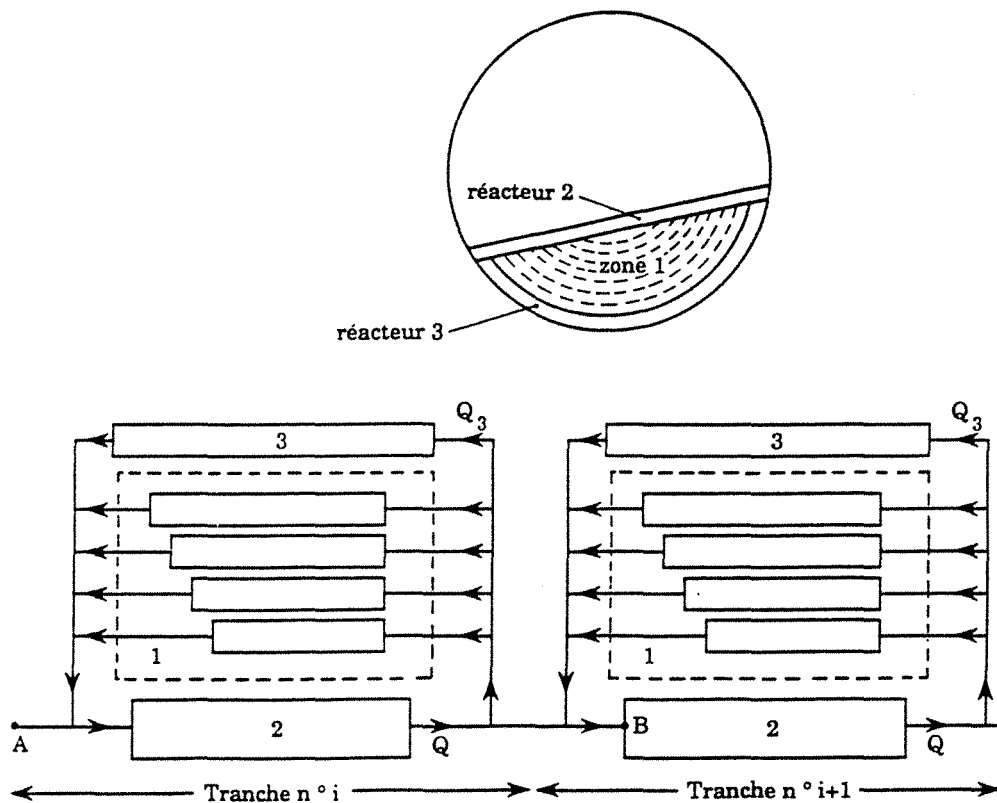


Figure IV.11 : Modélisation d'une tranche du four par une série de réacteurs idéaux.

La partie inférieure en rotation (région n° 1) est un ensemble de réacteurs pistons en parallèle, de longueurs inégales. Ils sont alimentés par la couche active (réacteur n° 2), et ils s'y déversent également. Bien que ces réacteurs soient en contact les uns avec les autres, les transferts de matière et de chaleur entre eux peuvent être considérés comme négligeables.

Parmi ces réacteurs pistons, il faut en distinguer un particulier, celui qui est situé contre la paroi, et qui s'en trouve affecté du point de vue thermique. Nous l'appellerons réacteur n° 3, bien que du point de vue de l'écoulement, il ne soit pas différent de la zone n° 1. Son épaisseur reste à déterminer (voir plus loin § IV.2.2.2).

Le réacteur n° 2, enfin, est un point de passage obligé pour entrer ou sortir de la tranche, puisque c'est la seule région où la vitesse longitudinale n'est pas nulle. En le quittant, les grains passent soit dans la tranche suivante, soit dans la zone 1 ou la zone 3. Ce réacteur n'est pas parfaitement agité : si tel était le cas, certaines particules pourraient y séjourner un temps infini, ce qui, une fois de plus, est incompatible avec la DTS peu dispersée des fours tournants. Il est donc préférable d'assimiler la couche active à un réacteur piston, pouvant échanger de la matière et de la chaleur avec la phase gazeuse.

Dans le cas où un fluide circulerait dans ce système, une telle configuration serait un moyen de calculer la carte thermique de la charge dans une section. Connaissant la température, le débit et le taux de conversion en A à l'entrée de la tranche, on calculerait ces grandeurs à l'intérieur et en sortie de chaque réacteur élémentaire, à partir de sa DTS et des échanges thermiques dans ce réacteur. Les conditions en B seraient donc les moyennes de celles en sortie des zones 1 et 3 de la tranche n° $i+1$, et de la zone 2 de la tranche n° i , pondérées par les débits respectifs.

Mais un ensemble de particules ne se comporte pas comme un fluide : des "paquets de fluide" différents peuvent fusionner et se mélanger pour donner un nouvel élément, qui possède des propriétés moyennes de celles des éléments de départ. Par contre, deux grains de charbon qui se rencontrent en ayant eu des histoires thermiques différentes, ne pourront pas donner naissance à deux nouveaux grains qui seraient chacun une moyenne des deux premiers. Cela pourrait se concevoir seulement pour des grains très petits, dans lesquels les gradients de température et de composition sont faibles, et qui peuvent se mettre rapidement en équilibre thermique avec leurs voisins.

Telle est la différence fondamentale entre un milieu continu comme un fluide, et un milieu particulaire. C'est sans doute à cause de cette difficulté que, dans les modèles de fours tournants existant, les phénomènes à l'échelle d'un grain ne sont jamais pris en compte. Pourtant, dans le cas présent, il est important de conserver l'aspect granulaire de la charge, en raison des gradients thermiques qui peuvent exister dans les particules, et pour pouvoir tester l'influence de la granulométrie sur le fonctionnement du procédé.

Il faut donc envisager une solution dans laquelle le modèle de grain a sa place.

IV.2.2.2 Epaisseur de la charge affectée par le gaz ou la paroi :

Puisque les transferts thermiques dans la charge sont le point clef (si la température dans les grains est connue, la cinétique de pyrolyse en découle), il est nécessaire d'examiner tout d'abord jusqu'à quelle profondeur se propage la chaleur reçue du gaz ou de la paroi.

- *contact avec la paroi :*

Pour faire ce calcul d'ordre de grandeur par la théorie de la pénétration, on peut ici assimiler le lit de charbon à un milieu continu, semi-infini, qui, initialement à la température T_c , entre en contact avec la paroi à une température imposée T_p (figure IV.12). Le profil thermique dans la charge en fonction du temps et de l'espace est alors donné par la relation classique :

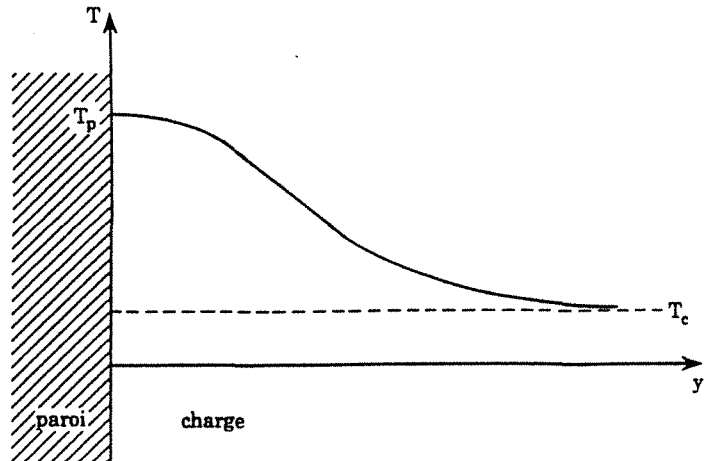


Figure IV.12 : Profil thermique dans la charge, selon la théorie de la pénétration.

$$T(y,t) = T_p - (T_p - T_c) \operatorname{erf}\left(\frac{y}{2\sqrt{at}}\right)$$

où erf est la fonction erreur : $\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-\xi^2) d\xi$.

Pour un temps de contact de 15 s, et une diffusivité thermique de la charge de $2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (valeur moyenne, cf § II.3.1.2), le coefficient $2\sqrt{at}$, défini comme la "profondeur de pénétration", est de 11 mm, et l'on a :

$$\frac{T - T_c}{T_p - T_c} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{y}{2\sqrt{at}}\right) < \frac{1}{100} \text{ si } y > 20 \text{ mm.}$$

Cela signifie qu'à 2 cm de la paroi, après 15 s de contact, la température de la charge est encore égale à T_c , à 1 % près.

- *contact avec le gaz :*

D'après l'estimation de la vitesse des grains sur le talus (environ $1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$), le temps de contact est beaucoup plus court : 2 s pour un taux de remplissage de 10 %. La profondeur de pénétration est donc 4 mm, et le rapport $\frac{T - T_c}{T_p - T_c}$ est inférieur à 10^{-2} dès que $y > 7 \text{ mm}$.

On peut donc admettre, en première approximation, qu'une seule couche de grains est sensible à la présence de la paroi ou du gaz.

IV.2.2.3 Fréquence de passage contre la paroi :

Lorsqu'il existe un fort gradient thermique entre le gaz et la charge, la surface interne de la paroi prend une température intermédiaire entre celles des deux milieux, si bien que l'écart de température entre la charge et la paroi peut lui aussi être important ; c'est le cas aux deux extrémités du four. Dans ces conditions, les échanges de chaleur paroi/charge peuvent jouer un rôle déterminant. Nous nous proposons ici d'examiner si ce phénomène affecte toute la charge de façon homogène. Il a déjà été montré que l'influence de la paroi ne peut pas s'étendre au delà d'une couche de particules ; il faut donc évaluer quelle fraction de la charge cela représente.

Au cours de la traversée d'une tranche du four, c'est-à-dire pour parcourir le long de l'axe une distance égale à la largeur de la tranche, un grain doit nécessairement passer sur la surface du talus (région n° 2 sur la figure IV.10). **En revanche, sa probabilité de passer contre la paroi est assez faible.** Si N est le nombre de grains présents dans la tranche, le temps nécessaire pour faire passer tous ces grains dans la tranche suivante est $t = \frac{N}{Q_n}$. Pendant cette durée, seul un nombre limité N_3 de particules, égal à $Q_3 \times t$, pourra passer contre la paroi, Q_3 étant le débit de grains emportés par la paroi (c'est-à-dire le débit dans le réacteur n° 3 sur la figure IV.11). La probabilité qu'un grain de passer près de la paroi dans cette tranche est donc

$$p = \frac{N_3}{N} = \frac{Q_3}{Q_n}$$

Pour une largeur de tranche ΔL , le débit Q_3 vaut

$$Q_3 = \frac{\text{vitesse linéaire contre la paroi}}{D_{app}} \times \left(\begin{array}{l} \text{nombre de grains sur la} \\ \text{longueur de la tranche} \end{array} \right)$$

$$= \frac{\pi D n}{60} \frac{1}{D_{app}} \frac{\Delta L}{D_{app}}$$

D'où l'expression de p :

$$p = \frac{\pi D n}{60} \frac{\Delta L}{D_{app}^2} \frac{1}{Q_n}$$



Pour des tranches de 20 cm par exemple, p vaut 5,6 %, ce qui signifie qu'un grain donné passe contre la paroi toutes les 18 tranches, puisque $\frac{1}{p}$ vaut 17,8. La distance parcourue le long du four entre deux passages successifs à la paroi est $\frac{\Delta L}{p}$; elle est indépendante de ΔL , et vaut, pour le four industriel, 3,5 m.

IV.2.2.4 Hypothèse du "grain-témoin":

Le paragraphe précédent met en évidence qu'il existe plusieurs populations de grains dans la charge. Aussitôt l'enfournement, dans la première tranche du modèle, une partie des grains va se distinguer des autres en passant contre la paroi. Dans la tranche suivante, viendra le tour pour un second groupe de particules d'entrer en contact avec la paroi, etc... Si $\Delta L = 20$ cm, ce n'est qu'après 18 tranches que tous les grains auront parcouru un trajet identique, et que le premier groupe réapparaîtra contre la paroi. Une modélisation rigoureuse consisterait donc, dans ce cas, à suivre 18 populations différentes, ce qui n'est guère envisageable.

Ce nombre diminue si la longueur de la tranche augmente : pour le cas extrême où $\Delta L = 3,5$ m, il n'y a plus lieu de faire de distinction entre les grains. En contrepartie, l'hypothèse selon laquelle les conditions sont indépendantes de la position axiale n'est plus vérifiée sur une distance de 3,5 m, alors qu'elle est acceptable pour 20 cm. Un compromis est donc nécessaire.

La solution adoptée consiste à faire le calcul pour une seule population de grains, jugée représentative de toutes les autres. De plus, parmi cette population, tous les grains sont équivalents, si bien qu'il **suffit de suivre une particule unique, qui devient ainsi l'image de toute la charge.**

Ce choix revient à considérer qu'il est égal pour un grain d'entrer en contact avec la paroi (x étant toujours la distance depuis l'entrée charbon)

- pour $x = 0$, puis 3.5 m, 7 m ...
- ou pour $x = 0.5$ m, puis 4 m, 7.5 m ...
- etc.

Une étude statistique sur le degré de cuisson d'un lot de grains de coke pourrait confirmer (ou infirmer !) cette hypothèse.

IV.3 Conclusion :

Des réflexions de ce chapitre, on pourra retenir les points suivants.

En l'absence de données sur le comportement rhéologique d'un lit de particules, nous avons pu néanmoins établir les équations qui régissent le comportement mécanique de la charge, en fonction de quatre paramètres (angle dynamique de repos δ , vitesse v , épaisseur de la couche active n_c , débit d'enfournement Q_s). Sans résoudre ce système complexe, on peut en déduire :

- qu'une variation de la hauteur de la charge, généralement créée par la présence de diaphragmes, s'accompagne automatiquement d'une incurvation de sa surface, et d'une évolution de la vitesse des grains suivant l'axe ;
- qu'il existe deux degrés de liberté parmi le débit Q_s et les diaphragmes aux extrémités.

Toujours en ce qui concerne les mouvements de grains, nous avons réalisé, sans faire d'hypothèses restrictives, un calcul du temps de séjour, qui est très bien validé sur le four industriel, et qu'il serait intéressant de vérifier pour d'autres conditions opératoires. Ce calcul

- permet d'expliquer la faible dispersion des distributions de temps de séjour observée expérimentalement sur les fours tournants,
- et fournit la fraction de temps passé sur le talus (environ 10 % sur le four étudié), et la fréquence de passage contre la paroi (3,50 m suivant l'axe).

Nous avons montré par ailleurs que la modélisation du four peut se faire par une succession de réacteurs constitués par des portions du tube.

Enfin, nous proposons de concilier les aspects mécaniques (mouvements des particules), et physico-chimiques (modèle de grain, transferts entre la charge et le gaz), en suivant, le long du four, la transformation d'un seul grain, considéré comme représentatif de toute la charge.

Chapitre V : Bilans matière et thermique dans une portion du four

Les conclusions qui viennent d'être tirées permettent d'isoler, pour la modélisation, une portion du tube. L'objet de ce chapitre est de traduire, en termes de bilans, les phénomènes qui prennent place dans une tranche de four, pour en déduire les conditions dans la tranche suivante.

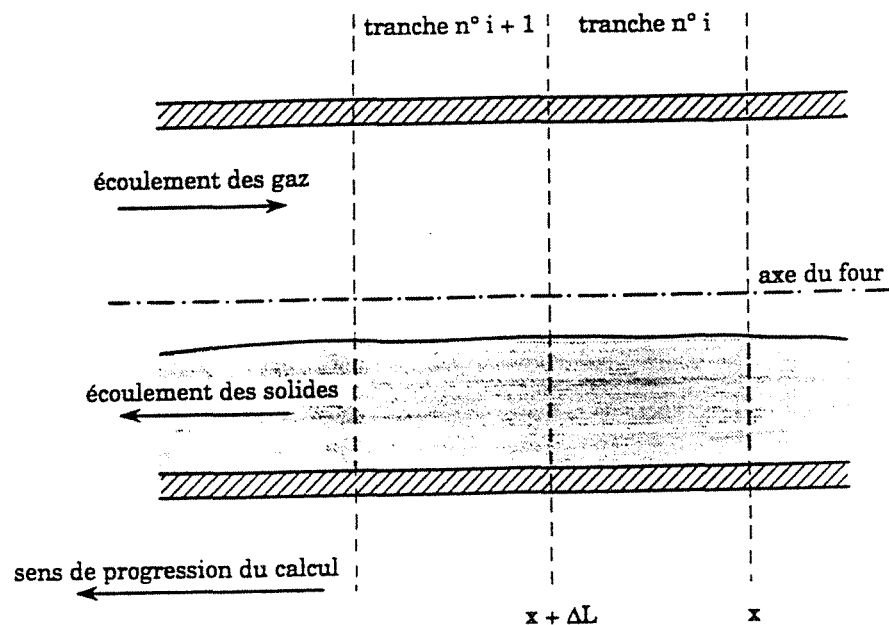


Figure V.1 : Coupe longitudinale du four.

Si l'on se place à une abscisse x le long de l'axe (figure V.1), les paramètres qui décrivent la charge sont le débit de grains, qui est constant, le gradient thermique dans les grains, leur humidité, et leur taux de conversion, tandis que la phase gazeuse est caractérisée par sa température (unique), sa composition, et son débit. La problématique est donc la suivante : si l'on suppose connu, à l'abscisse x , l'ensemble des paramètres qui viennent d'être énumérés, on doit les calculer à la sortie de la tranche, en $x + \Delta L$, en prenant en compte

- les transferts de chaleur entre le gaz, la charge, et la paroi
- les phénomènes qui ont lieu dans chacune des deux phases, à savoir
 - * pour la charge, tout ce qui relève du modèle de grain
 - * pour les gaz, les réactions de combustion
- éventuellement les réactions gaz/solide entre la charge et le gaz.

V.1 Hypothèses :

Le chapitre précédent a permis de montrer que dans chaque tranche, la phase gazeuse est bien mélangée (température et composition uniformes), comme cela est généralement admis pour les fours tournants. Par ailleurs, il est nécessaire de préciser que la modélisation portera sur un four ayant atteint une marche "stable", c'est-à-dire qui fonctionne en régime stationnaire : à un endroit quelconque, tous les paramètres physiques et chimiques sont indépendants du temps, pour la charge, le gaz ou la paroi. Il reste enfin à préciser les hypothèses qui seront nécessaires au calcul.

V.1.1 Conditions initiales :

Comme pour tous les procédés qui fonctionnent à contre-courant, se pose, pour la modélisation, le problème des conditions initiales (cf § II.5). En effet, l'état initial de la charge est connu à une extrémité du tube, côté charbon, tandis que les caractéristiques de l'air injecté sont fixées à l'autre extrémité, côté coke. Malgré cela, la résolution numérique doit s'effectuer en passant d'une tranche à l'autre, et donc en suivant la charge et le gaz dans le même sens.

Il est nécessaire, par conséquent, de commencer le calcul en faisant des hypothèses sur l'un des deux milieux, ce qui offre deux possibilités :

- Si la première tranche est située côté charbon, il faut fixer les conditions de sortie des gaz (température, débit et composition). La simulation progresse alors dans le sens de l'écoulement de la charge ; elle s'appuie sur le modèle de grain pour déterminer l'évolution du lit de solide, et sur un bilan matière et thermique pour calculer, à contre-courant, les conditions dans la phase gazeuse le long du four. A la fin du programme, si les paramètres de sortie des gaz ont été correctement choisis (et si le modèle est fiable !), on doit obtenir côté coke un gaz qui correspond à l'air injecté. Si tel n'est pas le cas, le calcul est repris en modifiant en conséquence les conditions initiales du gaz ; plusieurs itérations peuvent être nécessaires pour trouver les conditions initiales réelles du gaz.

- Si, au contraire, la résolution débute par le défournement, c'est le degré de cuisson et le profil thermique dans les grains qu'il faut imposer. La démarche consiste ensuite à calculer, pour la charge, la cinétique de pyrolyse "en remontant le temps". Cette méthode présente l'inconvénient de rendre inutilisable le modèle de grain, et de supprimer tout le sens physique des phénomènes physico-chimiques qui ont lieu dans la charge.

En outre, il est possible, dans le premier cas, d'avoir accès expérimentalement aux conditions dans les fumées qui sortent du four, tandis que le profil thermique dans un grain de coke n'est pas mesurable. C'est pourquoi notre choix s'est porté sur la première solution.

V.1.2 Profil thermique dans la paroi :

Le rôle de la paroi étant celui d'isolant, les gradients thermiques dans son épaisseur sont très importants. La figure II.5 en est une illustration : l'écart de température mesuré est proche de 300 °C entre les faces interne et externe, séparées par 10 cm de béton seulement. C'est pourquoi les transferts de chaleur dans la paroi se font essentiellement dans le sens radial (r sur la figure V.2), et peuvent être négligés dans les directions longitudinale (x) et tangentielle (θ) ; cela a été vérifié

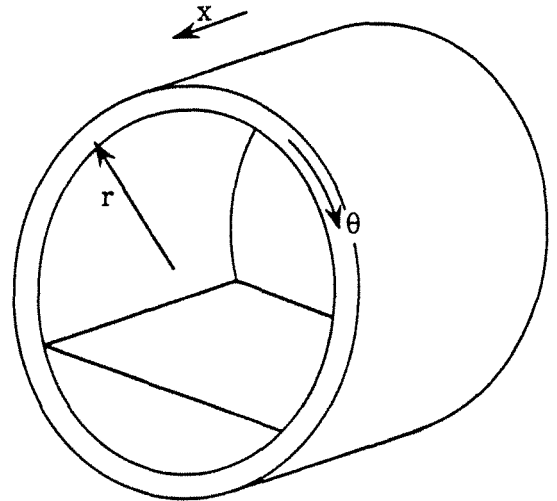


Figure V.2 : Coordonnées cylindriques dans la paroi.

expérimentalement par BARR (38). Le fait de négliger le gradient suivant x rend la discrétisation en tranches valable aussi pour la paroi.

Nous avons mentionné (cf § II.2.4) que plusieurs auteurs supposent la température de la paroi indépendante de r et de θ , ce qui a l'inconvénient de rendre le coefficient de transfert paroi/charge dépendant de l'épaisseur de réfractaire et des températures des trois milieux (paroi, charge et gaz). Pourtant, aucune hypothèse n'est a priori nécessaire en ce qui concerne le profil thermique dans la paroi, qui se déduit des phénomènes de transferts de chaleur.

A la mise en route de l'installation, la paroi, initialement froide, va s'échauffer peu à peu en recevant de l'énergie cédée par le gaz et la charge. Lorsque le four atteint un régime stable, chaque élément de paroi entre au contact successivement de la charge et du gaz, et sa température ne cesse de varier. Par contre, l'hypothèse du régime permanent impose que dans l'intervalle d'un tour, cet élément de paroi reprenne une température identique. On obtient donc une situation particulière, où le **champ de température, variable dans un repère lié à la paroi, est à l'inverse constant dans un repère fixe**. C'est cette condition que nous imposerons au profil thermique dans la paroi. Pour ne pas prêter à confusion, ce régime sera qualifié de "périodique",

et non pas de permanent, puisque chaque élément de paroi est individuellement en régime transitoire. La méthode de calcul qui conduit au profil de température ($T=T(r,\theta)$) sera détaillée au paragraphe V.2.

Par ailleurs, la paroi est composée de deux matériaux différents. A l'extérieur, une virole d'acier de 2 cm d'épaisseur remplit la fonction de support, et elle est garnie sur sa face interne de 20 cm de béton réfractaire. Ces deux milieux forment donc deux résistances thermiques en série ; un calcul d'ordre de grandeur permet de négliger la première par rapport à la seconde, du fait que l'acier est moins épais et bien meilleur conducteur de la chaleur que le béton. En supposant, pour simplifier, que toute l'épaisseur de la paroi est en régime permanent,

seules interviennent les conductivités thermiques ; dans le cas d'une géométrie plane (fig.V.3), les deux résistances seraient $R_1 = \frac{e_1}{\lambda_1}$ et $R_2 = \frac{e_2}{\lambda_2}$. Si la

température moyenne de l'acier est de 200 °C et celle du béton de 500°C, les valeurs des conductivités sont respectivement $\lambda_1 = 30 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (valeur moyenne entre l'austénite et la perlite) et $\lambda_2 = 0,85 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (valeur donnée par LAFARGE), ce qui donne $\frac{R_1}{R_2} = 0,3\%$.

On peut dès lors admettre que tout le gradient thermique est localisé dans le réfractaire, si bien que le calcul du transfert de chaleur dans l'acier est inutile. La paroi sera donc désormais assimilée au béton seul.

V.L3 Trajet d'un grain dans une tranche :

Lorsqu'il traverse une portion du tube, le grain qui représente l'ensemble de la charge est soumis à des conditions variables, suivant qu'il passe sur le talus, dans la charge ou contre la paroi. Il s'agit donc de définir la fraction de temps que la particule passe dans ces trois zones, et l'environnement qu'elle y rencontre, pour pouvoir appliquer le modèle de grain.

La situation réelle est complexe. Si toutes les tranches ont une longueur identique (égale à ΔL), la durée nécessaire pour traverser une tranche de part en part est variable, puisque la vitesse moyenne u des grains le long de l'axe varie avec la hauteur de la charge. Il en est de même pour la fraction de

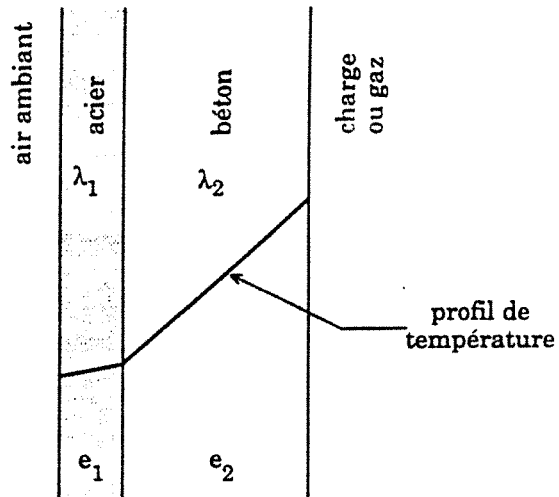


Figure V.3 : Profil thermique dans deux milieux contigus (géométrie plane, régime stationnaire).

temps d_f passé sur le talus, qui dépend elle aussi du taux de remplissage. Un calcul rigoureux nécessiterait donc

- de déterminer le taux de remplissage le long du four ($\omega = f(x)$),
- puis, dans chaque tranche, la vitesse u par conservation du débit de grains ($u = f(\omega)$),
- d'en déduire le temps d passé dans la tranche ($d = f(u)$),
- et enfin le temps d_f passé sur le talus ($d_f = f(d)$ par la relation (IV.8)), et par différence le temps d_i passé à l'intérieur de la charge.

De plus, la durée de chaque passage sur la surface est aléatoire (cf fig. IV.8), si bien que le temps total d_f passé dans une tranche sur le talus peut être fractionné également de façon aléatoire.

Des hypothèses simplificatrices sont donc nécessaires pour mener à bien les calculs. Nous supposons que la distance parcourue dans une tranche le long de l'axe l'est en un seul passage sur le talus, et le taux de remplissage sera considéré comme constant, égal à sa valeur moyenne. Il serait possible d'améliorer le modèle en donnant, dans un premier temps, une forme simple à la fonction $\omega = f(x)$ (loi linéaire par exemple), de façon à tester l'influence des diaphragmes.

Le parcours imposé à la particule est par conséquent le suivant : la traversée d'une tranche nécessite toujours la même durée d , déterminée à partir du temps de séjour total et de la longueur de la tranche. Le grain passe tout d'abord sur le talus (zone 2 sur la figure IV.11), pendant un intervalle de temps d_f calculé par la relation (IV.8), puis passe contre la paroi (zone 3), ce qui nécessite une durée $\frac{60 \omega}{2\pi n}$, et termine le temps qui lui reste au sein de la

charge (zone 1). Nous verrons, en étudiant le transfert avec la paroi, comment tenir compte du fait qu'une fraction seulement de la charge est concernée par cet échange de chaleur.

V.1.4 Longueur d'une tranche :

Lorsqu'on représente l'écoulement d'un fluide dans un réacteur réel en assimilant celui-ci à une cascade de J réacteurs parfaitement agités, ce nombre J ne doit pas être choisi au hasard ; VILLERMAUX (114) a montré que

J dépend de la DTS du réacteur à modéliser, par la relation $\sigma^2 = \frac{\bar{t}_s^2}{J}$, σ et $\bar{t}_s$ étant l'écart-type et le temps de séjour moyen de la DTS. Cette formule, désormais classique en génie chimique, n'est pas vraiment adaptée ici puisque nous avons exclu l'hypothèse d'une charge parfaitement agitée. De plus, ROBIN (11) a montré qu'elle pouvait donner des résultats très variables (du simple au

double) d'une mesure de DTS à l'autre. Il nous semble donc préférable de fixer ΔL en s'appuyant sur l'observation des mouvements de grains.

Comme nous supposons que le grain n'effectue, dans une même tranche, qu'un seul passage sur la charge, ce serait contraire au sens physique de donner à ΔL une valeur supérieure à $\frac{1}{\tan \gamma}$ (longueur $B_i B_{i+1}$ sur la figure IV.7),

qui correspond à la distance parcourue par la particule le long de l'axe lorsqu'elle roule sur toute la largeur du talus. Pour les valeurs moyennes $\omega = 80^\circ$ et $\gamma = 84^\circ$, $\frac{1}{\tan \gamma}$ vaut 19 cm sur le four industriel ; il est tout à fait correct

d'admettre que les caractéristiques du gaz ou de la charge sont constantes sur 20 cm.

D'autre part, la durée d pour traverser la tranche ne doit pas non plus être trop brève, puisqu'elle doit permettre de temps à autre de passer contre la paroi, ce qui demande un laps de temps imposé par la vitesse de rotation du tube et le taux de remplissage. Autrement dit, dans une tranche, le temps d_i d'immersion dans la charge doit être au moins égal à $\frac{60 \omega}{2\pi n}$, soit environ 15 s.

Puisque $d_i \approx 0,9 \times d$, on en déduit que d doit être supérieure à 17 s, ce qui correspond à $\Delta L > 17$ cm (les grains progressent à une vitesse moyenne de 56 m en 90 min, soit 1 cm.s^{-1}).

La longueur $\frac{1}{\tan \gamma}$, qui vérifie cette condition, semble donc bien adaptée pour la dimension d'une tranche dans la modélisation d'un four tournant.

V.1.5 Conditions aux limites du grain dans les trois zones :

Elles conditionnent le flux de chaleur reçu par la particule.

V.1.5.1 Condition à la limite pendant le passage sur le talus :

Le grain voit alors le gaz par la moitié de sa surface, et échange avec lui par convection et rayonnement. L'autre moitié du grain est en regard du talus, avec lequel peut s'effectuer un transfert de chaleur par conduction et rayonnement. Néanmoins, l'échange avec la charge par conduction est négligeable (cf § IV.2.2.2) ; cela est vraisemblablement le cas aussi pour le rayonnement, étant donné les faibles écarts de températures entre grains voisins, comparés à l'écart de température avec le gaz. Nous admettrons donc que la particule n'échange qu'avec le gaz, et que ce flux de chaleur est uniformément réparti sur la surface du grain (le modèle de grain est en effet monodimensionnel), ce qui revient à diviser le coefficient de transfert par 2.

Ce coefficient d'échange doit intégrer à la fois la convection et le rayonnement. Les auteurs précédents, en considérant la température de la charge uniforme et en négligeant les mouvements des grains, utilisent un coefficient de transfert global entre le gaz et le coeur de la charge. Leurs valeurs ne sont donc pas adaptées ici, et il serait préférable, pour le coefficient de transfert par convection, d'utiliser les corrélations classiques entre nombres de Nusselt, de Reynolds et de Prandtl (cf formules (II.7) et (II.8)). Néanmoins, on se heurte à la détermination de la conductivité thermique du gaz, lequel contient des espèces mal caractérisées ("goudrons", noirs de carbone, envols de fines...). Le problème est identique pour le calcul du flux de chaleur par rayonnement, qui fait intervenir les coefficients d'émission et d'absorption du gaz.

C'est pourquoi nous avons choisi de fixer le coefficient de transfert par convection à $10 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ en l'estimant par la formule de Ranz-Marshall (cf § III.5.2 ; il est bien sûr possible de modifier à volonté cette valeur), et de représenter le rayonnement, comme dans le modèle de grain, par une émissivité du grain inférieure à 1. Aux températures envisagées, le transfert radiatif est de toute façon largement prépondérant.

V.1.5.2 Condition à la limite pendant le contact avec la paroi :

Lorsque le grain rencontre un élément de paroi, ils échangent par rayonnement et par conduction, ce que nous représenterons par une seule conductance de transfert englobant les deux phénomènes.

Puisque seul le transfert de chaleur dans le sens radial est pris en compte, il suffit, pour le calcul, d'isoler un élément de paroi, représenté sur la figure V.4. Ses dimensions sont fixées par l'échange avec le grain ; on doit avoir :

$$\Delta x = D_{\text{app.}}$$

$$R_i \times \Delta \theta = D_{\text{app.}}$$

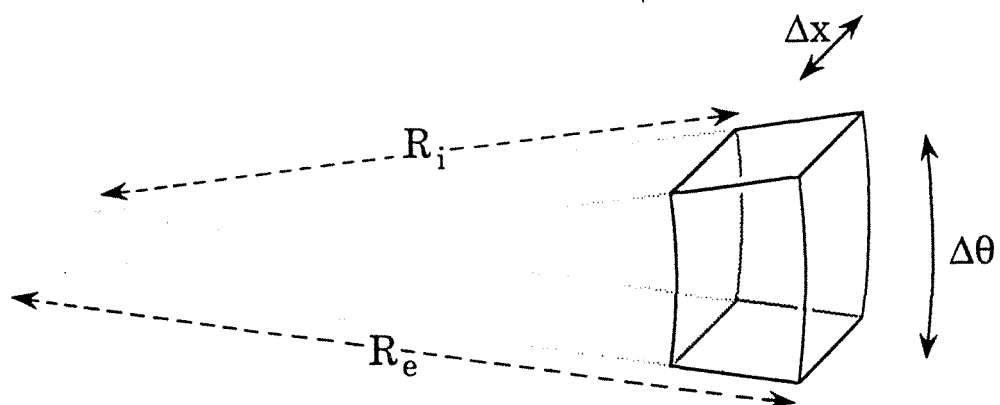


Figure V.4 : Élément de paroi utilisé pour le calcul.

Par ailleurs, pour pouvoir utiliser le modèle de grain, il faut de nouveau admettre que le flux de chaleur ϕ_{gp} reçu par la particule est uniformément réparti sur sa surface, bien que le transfert ne soit pas isotrope en réalité. Si T_{gs} et T_{ps} sont les températures de surface du grain et de la paroi, ϕ_{gp} s'écrit :

$$\phi_{gp} = \pi D_p^2 h_{gp} (T_{ps} - T_{gs}),$$

tandis que le flux ϕ_{pg} cédé par l'élément de paroi s'exprime par :

$$\phi_{pg} = R_i \Delta\theta \times \Delta x \times h_{pg} (T_{ps} - T_{gs}).$$

La conservation de l'énergie nécessite que $\phi_{gp} = \phi_{pg}$, ce qui impose la relation suivante entre les deux coefficients de transfert :

$$\frac{h_{pg}}{h_{gp}} = \pi \frac{D_p^2}{D_{app}^2} = \frac{\pi}{0,96^2}.$$

Il est de nouveau difficile de se fonder sur les valeurs données par la bibliographie pour h_{pg} , puisque là aussi c'est le coefficient global de transfert qui est donné par les auteurs, et non pas la valeur vraie au niveau du contact grain/paroi.

Nous utiliserons la valeur de $30 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$, puisque l'on peut supposer que l'échange paroi/solide est plus efficace que celui entre le gaz et la charge ; GOROG (31) a utilisé des valeurs comprises entre 50 et $100 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ pour le coefficient de transfert global, entre la paroi et le cœur de la charge.

Le coefficient de transfert réel au niveau du contact paroi/grain ne peut pas être mesuré directement et doit plutôt être considéré comme un paramètre ajustable. BARR (38) a mesuré avec une bonne précision le flux de chaleur entre la paroi et le lit de grains, mais n'a pas pu en déduire le coefficient de transfert h_{pg} , faute de pouvoir mesurer un écart de température suffisant entre les deux milieux. Puisque notre modèle fournit le flux thermique paroi/charge, la meilleure possibilité pour établir la valeur de h_{pg} est de faire coïncider le calcul avec une mesure expérimentale du flux.

V.1.5.3 Condition à la limite du grain pendant son immersion dans la charge :

Le flux de chaleur reçu par un grain situé dans la charge dépend de la température de surface de ses voisins. Théoriquement, il faudrait donc individualiser chaque particule pour pouvoir calculer les flux qu'elles échangent. Par contre, nous pouvons supposer que les différents grains ont des histoires thermiques assez semblables pour que leurs températures de surface soient sensiblement identiques. Dans ces conditions, le flux reçu par un grain au sein de la charge peut être considéré comme nul.

Cette hypothèse revient à considérer que les grains ne reçoivent (ou ne cèdent) de l'énergie que lorsqu'ils sont au contact de la paroi ou du gaz, et qu'à

l'intérieur de la charge, le phénomène prépondérant est la diffusion de cette énergie dans les grains.

V.2 Calcul du profil thermique et des flux de chaleur dans la paroi :

V.2.1 Choix d'une démarche qui prenne en compte le contact avec la charge :

Il a été montré qu'un grain particulier ne peut passer dans la zone n° 3 (cf figure IV.11) qu'avec une fréquence assez faible. Par ailleurs, il est nécessaire de calculer le profil thermique dans la paroi **dans chaque portion du four**, et donc de tenir compte du contact paroi/grain, qui ne peut cependant se réaliser que toutes les 18 tranches environ. Compte tenu de cette remarque, deux méthodes de résolution nous semblent possibles.

Dans le premier cas, le calcul du transfert de chaleur dans la paroi est fait pour chaque tranche, mais son effet sur le "grain-témoin" n'est pris en compte que dans une tranche sur 18. Cela signifie physiquement que dans chaque tranche, la paroi voit effectivement 1/18^{ème} de la charge, mais que cet apport (ou cette perte) d'énergie se répercute **en une seule fois sur l'ensemble des grains**, toutes les 18 tranches. L'échange paroi/charge est donc réparti le long du four de façon régulière pour la paroi, et de façon discrète pour la charge.

L'autre démarche consiste à distribuer régulièrement à la charge le flux reçu de la paroi. Dans chaque tranche, le calcul au niveau de la particule fait donc intervenir le contact avec la paroi, mais pour tenir compte du fait qu'une partie seulement des grains est vraiment concernée, le flux de chaleur qui rentre dans le grain est divisé par 18.

Aucune de ces deux méthodes n'est parfaite. La première tient compte du trajet réel d'une particule, mais engendre le long du four des à-coups sur les températures et les compositions, lorsque dans une seule tranche, l'ensemble des grains qui s'y trouvent passent contre la paroi. Dans la seconde, la particule sur laquelle porte le calcul n'est plus réelle, mais en quelque sorte une moyenne de tous les grains de la tranche.

Nous retiendrons la deuxième solution, qui a surtout l'avantage de donner une représentation plus continue des transferts, et qui conduit donc à des profils thermiques et chimiques plus réguliers le long du four.

V.2.2 Déroulement du calcul dans une tranche :

L'obtention d'un profil thermique périodique se fait en suivant par le calcul l'élément de paroi au cours de sa rotation. Le champ de température suivant r , arbitraire au départ, va peu-à-peu se modifier pour devenir cyclique, et ne plus dépendre du temps, pour un observateur immobile placé à une position angulaire θ donnée.

Le calcul dans une tranche est décomposé en quatre phases, et se déroule ainsi :

- 1^{ère} phase (passage sur le talus) : Dès son entrée dans la tranche, le grain roule sur le talus pendant une durée t_f . Il reçoit du gaz à la température T_g un flux par convection et par rayonnement. C'est le modèle de grain qui est alors utilisé, pour calculer l'évolution du champ de température et du taux de conversion dans la particule.

- 2^{ème} phase (contact paroi/charge) : Les grains qui entrent en contact avec la paroi sont nécessairement passés sur le talus au préalable. Il est donc logique de considérer qu'un élément de paroi rencontre, en bas du talus, un grain issu de la première phase du calcul. Pendant la durée $\frac{60 \omega}{2\pi n}$, l'échange

entre eux se fait via les coefficients de transfert h_{pg} et h_{gp} , tandis que la face externe de la paroi est soumise à la température ambiante au travers du coefficient h_{pa} . L'utilisation combinée du modèle de grain et d'un calcul de transfert de chaleur dans l'élément de paroi donne accès au profil thermique à la fois dans le grain et dans la paroi.

- 3^{ème} phase (contact paroi/gaz) : Le calcul du transfert dans l'élément de paroi se poursuit pendant $\frac{60}{n} \times \left(1 - \frac{\omega}{2\pi}\right)$, avec cette fois comme condition à la limite sur la face interne la température T_g et le coefficient d'échange h_{gp} .

L'élément de paroi a alors accompli un tour complet, et se retrouve en bas du talus. Pour vérifier que le profil est bien périodique (c'est-à-dire que $T = f(r, \theta)$ est indépendante de θ dans un repère fixe), le calcul continue pendant un second tour, en reprenant comme condition initiale pour le grain la fin de la première phase. Si les températures dans la paroi sont différentes de celles du premier tour, il faut poursuivre le calcul plus avant, jusqu'à ce que deux tours consécutifs donnent les mêmes résultats, à une incertitude près bien entendu.

Ce critère de convergence est fixé à 0,05 K par BARR (38). Nous avons pu constater qu'il faut effectivement choisir une valeur faible (de l'ordre de 0,1 K pour obtenir une précision d'environ 5 K), les transferts étant très lents dans la paroi. Il faut bien évidemment trouver un compromis entre la précision et le

temps du calcul. Dans tous les calculs présentés au chapitre VI, le critère retenu est de 0,5 K.

- 4^{ème} phase : Une fois connu le champ de température dans la paroi, il reste encore au grain à passer au sein de la charge avant de passer dans la tranche suivante.

V.2.3 Méthode numérique et condition initiale :

Comme pour le modèle de grain, c'est la méthode des volumes de contrôle dans son schéma implicite qui est utilisée pour la paroi, en raison de sa très grande souplesse. La discrétisation se fait en volumes d'égales épaisseurs (fig. V.5). Les paramètres thermophysiques, qui nous ont été communiqués par le constructeur (Bétons LAFARGE), sont considérés comme indépendants de la température :

conductivité thermique : $\lambda = 0,85 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$

masse volumique : $\rho = 2000 \text{ kg.m}^{-3}$

chaleur spécifique : $C_p = 850 \text{ J.kg}^{-1}\text{.K}^{-1}$.

Il serait bon, pour la poursuite de l'étude et l'amélioration du modèle, de vérifier ces données, en mesurant les variations de λ et de C_p avec la température.

Si on fixe comme condition initiale une température uniforme dans l'épaisseur, égale à la température ambiante, le temps nécessaire pour atteindre le régime périodique tel qu'il a été défini est de l'ordre d'une journée, soit 10 minutes de calcul (sur HP 9000/835), ceci pour une seule tranche du four. Il est donc préférable de partir d'une condition initiale moins éloignée du régime permanent, par exemple un profil linéaire dans l'épaisseur. Malgré cela, la recherche du profil thermique dans la paroi reste l'étape la plus longue dans la modélisation d'une tranche du four, en raison du phénomène physique sur lequel est elle basée : la propagation de la chaleur dans un matériau isolant. Nous verrons au paragraphe suivant qu'il est possible d'améliorer la vitesse de convergence.

Le champ de température obtenu à la fin du calcul dans une tranche, sert de condition initiale pour le calcul dans la tranche suivante, étant donné que

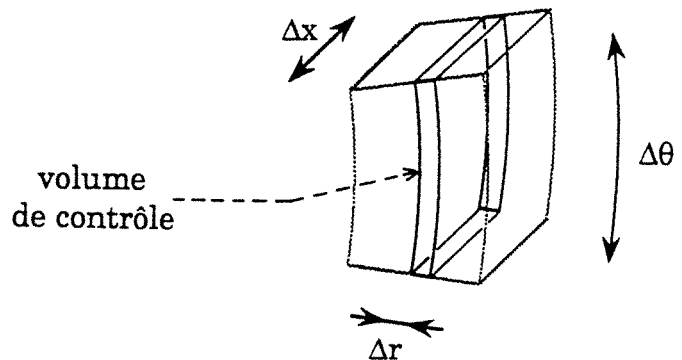


Figure V.5 : Volume de contrôle dans l'élément de paroi.

les variations de température sont relativement faibles sur une distance de 20 cm le long de l'axe.

V.2.4 Mise en évidence d'une zone sensiblement stationnaire en température :

Les variations cycliques de température sur la face interne de la paroi, provoquent des oscillations en température dans le béton, qui ne semblent affecter, d'après l'expérience, qu'une couche assez fine près de la surface (cf § II.2.4). Les différents auteurs en ont conclu que le reste de la paroi, côté extérieur, est insensible aux changements de température sur la face interne, et que le profil thermique y reste constant.

Il faut pourtant préciser que **ces oscillations se répercutent en réalité dans toute l'épaisseur**, mais qu'elles deviennent imperceptibles au-delà d'une certaine distance, amorties par la faible conductivité thermique du milieu (figure V.6).

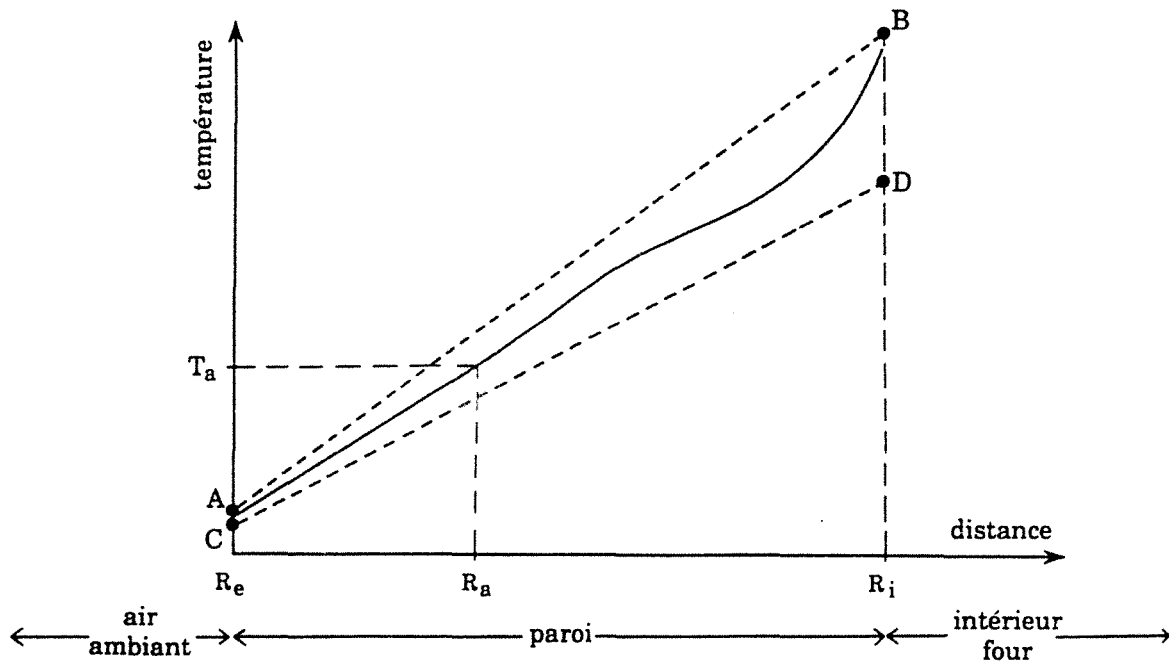


Figure V.6 : Représentation qualitative du champ de température dans l'épaisseur de la paroi.

Le profil de température dans un élément de paroi reste, à chaque instant, compris entre deux courbes, qui, elles, représentent deux régimes stationnaires au sens propre : elles correspondent aux deux cas fictifs où l'élément de paroi serait sans cesse en contact du gaz (AB sur la figure V.6), ou bien de la charge (CD). En un rayon donné, la température varie de façon périodique, avec la même fréquence que sur la face interne, mais avec une amplitude qui est presque nulle si l'on se trouve à plus de 10 mm de la paroi interne.

On retrouve effectivement par le calcul que les changements de température sont limités à une épaisseur de 15 mm de béton environ : nous avons obtenu les courbes de la figure V.7 sur la première tranche du four (côté charbon), pour une température de sortie des fumées de 1150°C.

La constatation de ce phénomène permet d'accélérer considérablement la convergence des calculs dans une tranche, en faisant l'hypothèse que dans l'élément de paroi en rotation, une certaine épaisseur, comprise entre les rayons R_a et R_e , est réellement en régime stationnaire. Un calcul analytique (cf annexe VI) permet alors, à partir de la température T_a en $R=R_a$, de la température extérieure, et du coefficient de transfert paroi/air ambiant, d'obtenir le champ de température qui existerait entre R_a et R_e , si T_a était la température en R_a correspondant au régime périodique.

La recherche du régime périodique peut donc se faire de la façon suivante : lorsqu'on est loin de la solution, le profil thermique dans l'élément de paroi est modifié au début de chaque tour en imposant, entre $R=R_a$ et $R=R_e$, les températures données par le calcul analytique. Physiquement, cela signifie qu'au lieu d'attendre que le transfert de chaleur se fasse de lui-même, on répercute instantanément entre R_a et R_e les changements de régime qui ont lieu entre R_i et R_a ; on repart ainsi à chaque tour d'une condition initiale plus proche du résultat. Quand l'élément de paroi n'est plus très éloigné du régime périodique, le calcul "normal" (sans calcul analytique) reprend, pour s'assurer que le résultat final ait bien un sens physique.

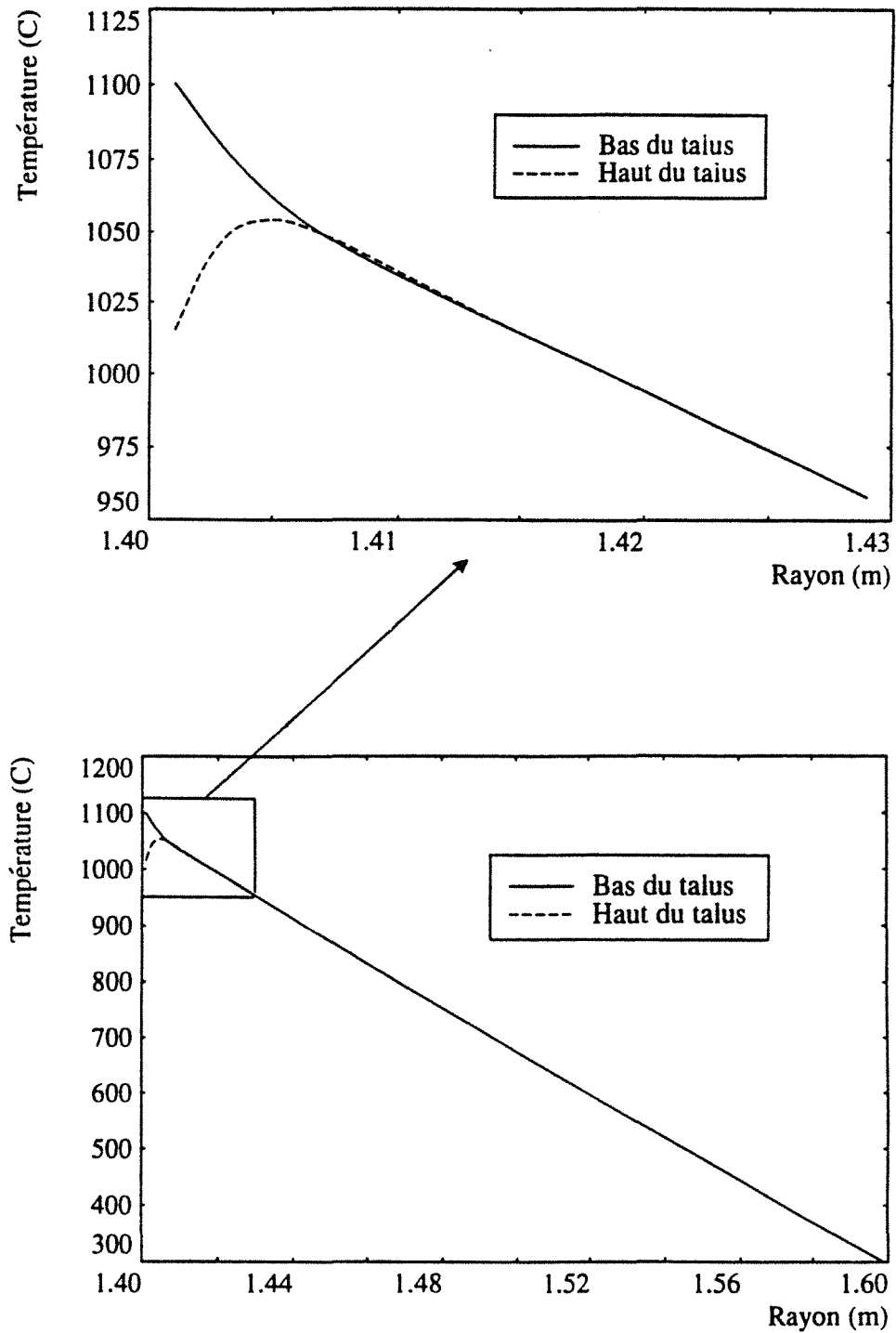


Figure V.7 : Profil thermique calculé dans la paroi
(le rayon est compté depuis l'axe du four).

V.3 Bilan thermique dans le gaz :

A ce stade du calcul dans une tranche, on connaît le profil thermique et le taux de conversion des grains à leur sortie de la tranche, ainsi que le profil thermique dans la paroi. Il reste à prendre en compte les bilans thermique et matière dans la phase gazeuse, pour remonter à la composition et à la température des gaz qui entrent dans la tranche en $x+\Delta x$.

Notons Δt le temps de séjour du grain dans la tranche n° i (c'est également le temps nécessaire pour faire passer dans la tranche i+1 tous les grains présents dans la tranche i). Le bilan thermique s'écrit en comptabilisant les termes d'entrée, de sortie et de création d'enthalpie pendant Δt , dans le volume délimité par un pointillé sur la figure V.8.

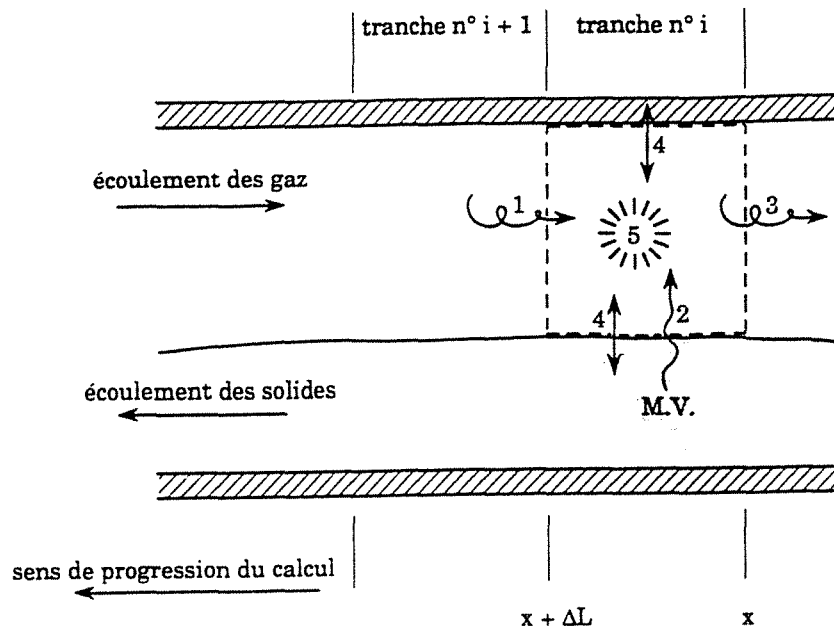


Figure V.8 : Les cinq termes du bilan thermique dans une tranche.

1. La flèche n° 1 représente l'apport d'enthalpie par "advection" (= transport de matière), qui est inconnu ; il vaut :

$$Q_{g\ x+\Delta L}^* \Delta t \int_{T_{ref}}^{T_{g(x+\Delta L)}} C_{p\ x+\Delta L}^*(T) dT$$

en notant $Q_{g\ x+\Delta L}^*$ le débit molaire en $x+\Delta L$, T_{ref} la température de référence, $T_{g(x+\Delta L)}$ la température du gaz en $x+\Delta L$, et $C_{p\ x+\Delta L}^*$ la chaleur spécifique molaire du gaz en $x+\Delta L$. Le choix des grandeurs molaires (plutôt que massiques) facilitera l'écriture du bilan matière.

2. Le second terme d'entrée (flèche n° 2), par advection également, est dû au passage des matières volatiles du lit de solides vers la phase gazeuse. Il s'exprime par :

$$\Delta m_{MV} \int_{T_{ref}}^{T_s} C_{p_{MV}}(T) dT .$$

Δm_{MV} est la masse de matières volatiles qui quitte la charge pendant Δt entre x et $x+\Delta L$, $C_{p_{MV}}$ la chaleur massique du mélange constitué de ces matières volatiles, et T_s la température de surface des grains. Δm_{MV} est donné par l'évolution du taux de conversion pendant la traversée de la tranche, et $C_{p_{MV}}$ est calculé à partir de la composition des matières volatiles, tirée d'un bilan en cornue Jenkner. L'utilisation des grandeurs massiques est imposée ici par le fait que le bilan en cornue exprime des rendements massiques en gaz, en eau et en goudrons, et que la masse molaire moyenne des goudrons n'est pas connue avec précision.

T_s évolue pendant le passage du grain dans la tranche, mais il n'est pas possible d'en tenir compte. La valeur de T_s retenue sera la température de surface du grain au moment où il quitte la tranche.

3. Les gaz qui quittent la tranche en x (flèche n° 3) véhiculent une certaine enthalpie, d'où un terme de sortie par advection, qui est parfaitement déterminé puisque l'on suppose connus débit et composition des gaz en x :

$$Q_{gx}^* \Delta t \int_{T_{ref}}^{T_g(x)} C_{p_x}^*(T) dT$$

4. Pendant Δt , la phase gazeuse cède une quantité de chaleur Q , dont une partie (Q_1) va à la charge, et l'autre partie (Q_2) à la paroi. Q_1 vaut N fois la chaleur reçue par un grain sur le talus (déterminée par le modèle de grain), tandis que la valeur de Q_2 provient du calcul de transfert thermique dans la paroi. Q est donc connue.

5. Enfin, les réactions de combustion entre espèces gazeuses, et les réactions hétérogènes entre le gaz et la charge, délivrent, pendant Δt , une énergie notée Q_{comb} .

En choisissant $T_{g(x)}$ comme température de référence, le bilan thermique s'écrit :

$$Q_{g_{x+\Delta L}}^* \Delta t \int_{T_{g(x)}}^{T_{g(x+\Delta L)}} C_{p_{x+\Delta L}}^*(T) dT + \Delta m_{MV} \int_{T_{g(x)}}^{T_s} C_{p_{MV}}(T) dT + Q_{comb} = Q$$

Le terme d'accumulation est nul, puisque le régime est permanent.

Le débit et la composition des gaz en $x+\Delta L$ (ou bien le débit molaire de chacun des gaz) sont donnés par un bilan matière, qui doit donc être formulé au préalable. Le bilan thermique fournit ensuite la température $T_{g(x+\Delta L)}$, par l'intermédiaire de l'enthalpie molaire des gaz en $x+\Delta L$:

$$H^* = \int_{T_{g(x)}}^{T_{g(x+\Delta L)}} C_{p_{x+\Delta L}}^*(T) dT.$$

La fonction $C_p^*(T)$ est approchée par un polynôme ; le calcul de $T_{g(x+\Delta L)}$ à partir de H^* devrait donc se faire par approche successive. Nous supposons, pour simplifier, que la chaleur spécifique est peu sensible à la température dans l'espace d'une tranche, étant donné que la variation de température sur la longueur ΔL ne dépasse jamais 5°C . Cela permet d'exprimer H^* sous la forme :

$$H^* = C_{p_{x+\Delta L}}^*(T_{g(x)}) \times (T_{g(x+\Delta L)} - T_{g(x)}).$$

V.4 Bilan matière :

Nous devons poser ici trois hypothèses, qui seront complétées par d'autres, suivant que l'on étudiera le cas d'une combustion à l'équilibre, ou bien régie par des vitesses de réactions.

1. **L'azote est supposé inerte** : la teneur en oxydes d'azote dans les fumées qui sortent du four a en effet été estimée expérimentalement à 112 ppm, ce qui est négligeable dans le bilan global en azote.

2. **Les goudrons sont également considérés comme inertes** ; cette hypothèse est plus restrictive et il est actuellement difficile de la justifier, puisque les quantités de goudrons recueillies sur le four industriel (voir plus bas) et sur le four pilote lors de certains essais, sont très différentes. Cependant, comme les gaz circulent à contre-courant, la combustion des "matières volatiles" (gaz, goudrons ...) ne peut se produire que dans la zone du four où elles sont produites, c'est-à-dire pendant la montée en température du coke, qui représente environ la moitié supérieure du four ; or, des bilans thermiques globaux, qui seront établis au chapitre suivant, montrent que la puissance apportée par la combustion du méthane, du monoxyde de carbone et de l'hydrogène (cette puissance est calculée en annexe VII) peut couvrir les besoins en énergie de la portion du tube où a lieu la carbonisation. **Rien ne permet donc d'affirmer que la combustion d'une partie des goudrons ou de leurs produits de craquage soit nécessaire au fonctionnement du procédé.** Par contre, la combustion d'une fraction du carbone solide, dans la charge ou sous forme de fines envolées, sera prise en compte dans le modèle.

3. Les différents gaz de pyrolyse se dégagent tous à la même vitesse, seule la quantité change de l'un à l'autre. C'est ce qui a été supposé dans le modèle de grain. Ceci reste à vérifier expérimentalement, en particulier pour l'hydrogène, qui est susceptible de se dégager plus tard que les autres gaz.

V.4.1 Condition initiale :

On a tout intérêt à utiliser, pour l'état de la phase gazeuse dans la première tranche, des conditions initiales les plus proches possibles de la réalité. C'est pourquoi une campagne de mesures a été réalisée sur le four industriel, pour déterminer la composition, le débit et la température des fumées qui sortent du tube.

V.4.1.1 Bilan global du prélèvement ; teneurs estimées en eau et en goudrons :

Le dispositif de prélèvement est adapté de la cornue Jenkner : les gaz, captés à leur sortie du four, sont d'abord refroidis, puis traversent un électro-filtre. On a séparé ainsi, pendant un prélèvement de 3 h 05 min :

- 18 g d'eau ;
- 116 g de résidu condensé, à 41,5 % d'humidité, et contenant 3,4 % sur sec de goudrons (96,6 % d'Insolubles à la Quinoléine) ;
- 332 g de dépôt à l'intérieur de la canne de prélèvement, à 58,1 % d'humidité ; ce dépôt est composé en majeure partie de fines envolées (88 % sur sec de particules d'une taille supérieure à 40 μm) et de très peu de goudrons (2,9 % sur sec) ;
- 3,42 Nm^3 de gaz, dont l'analyse est présentée au paragraphe suivant.

On peut en déduire la teneur en eau et en goudrons dans les fumées :

La masse d'eau recueillie est au total de $18 + 116 \times 0,415 + 332 \times 0,581 = 259 \text{ g}$, soit 14,4 mol.

La masse de goudrons est de $116 \times 0,585 \times 0,034 + 332 \times 0,419 \times 0,029 = 6,3 \text{ g}$, soit 0,02 mol (en utilisant une masse molaire moyenne de 300 g.mol^{-1}), ce qui est tout-à-fait négligeable.

Le nombre total de moles prélevées est donc de $\frac{3420}{22,4} + 14,4 = 167 \text{ mol}$

et la teneur en eau de :

8,6 %

La quantité extrêmement faible de goudrons collectés est surprenante, et ne correspond pas à d'autres essais réalisés par ailleurs en four tournant pilote.

V.4.1.2 Analyse chimique des gaz :

Nous avons retenu, parmi les gaz de pyrolyse (goudrons et eau exclus), les quatre espèces principales, qui sont CH_4 , CO , CO_2 , et H_2 , auxquelles s'ajoutent, dans le four tournant, O_2 et N_2 . Leurs concentrations ont été déterminées par chromatographie en phase gazeuse ; les mesures ont été faites en parallèle par nous-mêmes et par le laboratoire du CPM. Nous avons utilisé pour notre part une colonne garnie de Carbosieve, à 80°C , pour doser le CO_2 , et un tamis moléculaire de 5 Å à 40°C pour les cinq autres gaz. Les deux séries de résultats sont portées dans le tableau suivant :

	CH_4	CO	CO_2	H_2	O_2	N_2	total
analyse EMN (%)	3,5	8,1	11,2	0,4	2,1	80,2	105,5
analyse CPM (%)	2,7	12	< 0,1	10,0	0,1	75,0	99,9

Tableau V.1 : Teneurs en pourcentages molaires dans les fumées.

Les ordres de grandeurs sont assez voisins entre les deux laboratoires, sauf pour CO_2 et H_2 , ce qui peut s'expliquer par la méthode de prélèvement et de stockage du gaz. Nous avons utilisé des boudruches en Tedlar (matériau souple exempt de plastifiants), tandis que le CPM emploie des ampoules en verre remplies d'eau au préalable. La boudruche permet de stocker correctement le CO_2 mais est mal adaptée pour H_2 (fuites possibles à travers le septum) : à l'inverse, l'ampoule en verre conserve mieux l'hydrogène mais fausse la mesure de CO_2 par dissolution de ce gaz dans les gouttellettes d'eau qui mouillent la paroi.

Par ailleurs, on peut penser que les traces d'oxygène détectées proviennent plutôt d'entrées d'air parasites (notamment à travers la goulotte d'introduction du charbon), puisque la combustion se fait en défaut d'air dans le four.

Compte tenu de ces remarques, les teneurs probables nous semblent être, pour les fumées sèches et sans goudrons :

CH_4 : 3 % (moyenne des deux laboratoires)
 CO : 10 % (" " " " " ")
 CO_2 : 10 % (valeur EMN)
 H_2 : 10 % (valeur CPM)
 O_2 : 0 %
 N_2 : 67 % (par différence)

En corrigeant ces valeurs pour y intégrer 8,6 % d'eau, on obtient finalement :

CH ₄	CO	CO ₂	H ₂	O ₂	N ₂	H ₂ O
2,7 %	9,1 %	9,1 %	9,1 %	0	61,2 %	8,6 %

Tableau V.2 : Titres molaires corrigés.

V.4.1.3 Température et débit des fumées :

La température de sortie des fumées a été relevée à l'aide d'un thermocouple introduit dans la gaine de prélèvement. Deux mesures ont été faites :

- le 12/12/90, avec un enfournement de charbon B pur, la température des fumées était de 1140°C ;

- le 27/02/91, avec du charbon A pur, elle était de 1110°C.

Cette valeur est à comparer celle indiquée par la première sonde "fumées" côté charbon, qui est environ de 950 °C seulement.

Le débit des fumées peut être évalué à partir d'un bilan en oxygène sur une chambre de post-combustion (cf annexe VII). Il est de l'ordre de 10 Nm³.s⁻¹

pour les fumées sèches sortant du four. Le débit de vapeur d'eau doit représenter 8,6 % du total, et vaut donc $\frac{8,6 \% \times 10}{1 - 8,6 \%} = 0,941 \text{ Nm}^3.\text{s}^{-1}$, d'où on déduit le débit total, de l'ordre de

11 Nm ³ .s ⁻¹

Cette valeur se fonde sur une analyse chromatographique des gaz en amont et en aval d'une chambre de post-combustion ; sa précision est donc celle de l'analyse.

V.4.2 Cas d'une combustion à l'équilibre thermodynamique :

L'évolution de la phase gazeuse le long du four est éminemment complexe, car les espèces présentes sont très nombreuses, ainsi que les réactions chimiques qui peuvent se produire entre elles. C'est pourquoi il est nécessaire d'examiner d'abord si les transformations sont assez rapides pour qu'à chaque instant, l'équilibre thermodynamique soit réalisé, dans le gaz et entre le gaz et la charge. C'est en effet le cas le plus simple à traiter, puisque seules interviennent alors les constantes **thermodynamiques**, qui sont parfaitement connues ; il n'en va pas de même pour les paramètres **cinétiques** des réactions de combustion.

V.4.2.1 Bilan matière dans une tranche :

Si l'on suppose que la phase gazeuse a le temps de se mettre en équilibre (avec elle-même et avec la charge) au fur-et-à-mesure qu'elle progresse le long du four, le problème du bilan matière dans une tranche se pose dans les termes suivants : les gaz qui sortent de la tranche en x sont dans un état d'équilibre qui est connu ; il s'agit de déterminer un autre état d'équilibre, plus ancien, celui qui existe en $x+\Delta L$, et qui, après avoir été perturbé par l'apport de matières volatiles dans la tranche, a donné l'état d'équilibre en x .

Les goudrons et l'azote étant inertes, il existe six débits molaires à déterminer en $x+\Delta L$, qui sont notés Q_{CH_4} , Q_{CO} , Q_{CO_2} , Q_{H_2} , Q_{O_2} , Q_{H_2O} ; si les gaz se mettent en équilibre avec la charge (assimilée à du carbone pur), il apparaît une inconnue supplémentaire, Q_C , qui est le débit de carbone solide "brûlé" dans la tranche (il s'agit réellement d'une combustion si $Q_C > 0$, et d'un dépôt de carbone si $Q_C < 0$). Les débits molaires en x , notés Q_{CH_4}' , Q_{CO}' , Q_{CO_2}' , Q_{H_2}' , Q_{O_2}' , Q_{H_2O}' sont supposés connus, de même que les débits molaires de gaz de pyrolyse q_{CH_4} , q_{CO} , q_{CO_2} , q_{H_2} , q_{H_2O} , qui quittent la charge vers le gaz.

Puisque les molécules gazeuses se transforment, les bilans, toujours écrits à l'intérieur du volume représenté sur la figure V.8, doivent porter sur les espèces atomiques, qui, elles, se conservent, et qui sont au nombre de trois :

Bilan en C :

$$Q_{CO} + Q_{CO_2} + Q_{CH_4} + q_C + q_{CO} + q_{CO_2} + q_{CH_4} = Q_{CO}' + Q_{CO_2}' + Q_{CH_4}'$$

Bilan en H :

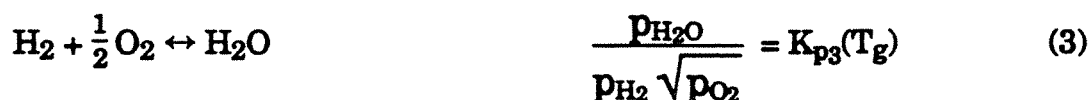
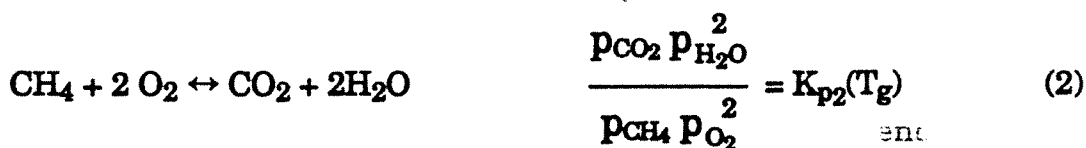
$$2Q_{H_2} + 2Q_{H_2O} + 4Q_{CH_4} + 2q_{H_2} + 2q_{H_2O} + 4q_{CH_4} = 2Q_{H_2}' + 2Q_{H_2O}' + 4Q_{CH_4}'$$

Bilan en O :

$$Q_{CO} + 2Q_{CO_2} + Q_{H_2O} + 2Q_{O_2} + q_{CO} + 2q_{CO_2} + q_{H_2O} = Q_{CO}' + 2Q_{CO_2}' + Q_{H_2O}' + 2Q_{O_2}'$$

entré par convection (inconnu)	+ apport par les MV = (connu)	sortie par convection (connu)
-----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------

Pour calculer les sept inconnues, quatre autres relations sont nécessaires ; ce sont quatre équilibres thermodynamiques :



Les pressions partielles sont celles en $x + \Delta L$.

Il existe beaucoup d'autres réactions possibles entre les 7 espèces, comme par exemple :



Néanmoins, la thermodynamique impose que 4 équilibres seulement soient indépendants parmi les 8 cités ici.

Les équilibres (1) à (4) sont nécessairement indépendants, puisque dans chacun d'eux intervient une espèce qui n'est pas présente dans les trois autres : CO dans (1), CH₄ dans (2), H₂ dans (3), et C dans (4). Les équilibres (5), (6), (7), et (8) doivent donc nécessairement s'exprimer en fonction des équilibres (1), (2), (3), et (4). Le lecteur pourra effectivement vérifier les quatre relations suivantes, qui sont indépendantes (déterminant = - 1) :

$$(5) = - 2 \times (1) + (4)$$

$$(5) - (6) = - (1) + (3)$$

$$(7) = - (1) + (4)$$

$$(8) = (2) - 2 \times (3) - (4)$$

Tel est l'autre intérêt de se placer dans l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique : quel que soit le nombre des réactions qui ont réellement lieu, la résolution est toujours identique. Pour tenir compte d'une espèce supplémentaire (C₂H₄ par exemple), il suffit d'introduire un équilibre qui fait intervenir cette molécule.

Si l'on suppose que les gaz obéissent à la loi des gaz parfaits, les pressions partielles p_i s'expriment en fonction de la pression totale p , des débits molaires Q_i et du débit total Q : $p_i = p \times \frac{Q_i}{Q}$, si bien qu'on obtient le système de sept équations à sept inconnues :

(V.1)

$$\begin{aligned}
 Q_{CO} + Q_{CO_2} + Q_{CH_4} &= Q_{CO}' + Q_{CO_2}' + Q_{CH_4}' - q_C - q_{CO} - q_{CO_2} - q_{CH_4} \\
 2Q_{H_2} + 2Q_{H_2O} + 4Q_{CH_4} &= 2Q_{H_2}' + 2Q_{H_2O}' + 4Q_{CH_4}' - 2q_{H_2} - 2q_{H_2O} - 4q_{CH_4} \\
 Q_{CO} + 2Q_{CO_2} + Q_{H_2O} + 2Q_{O_2} &= Q_{CO}' + 2Q_{CO_2}' + Q_{H_2O}' + 2Q_{O_2}' - q_{CO} - 2q_{CO_2} - q_{H_2O} \\
 \frac{Q_{CO_2}}{Q_{CO}} \sqrt{\frac{Q}{p}} &= K_{p1}(T_g) \\
 \frac{Q_{CO_2} Q_{H_2O}^2}{Q_{CH_4} Q_{O_2}^2} &= K_{p2}(T_g) \\
 \frac{Q_{H_2O}}{Q_{H_2}} \sqrt{\frac{Q}{p}} &= K_{p3}(T_g) \\
 \frac{Q_{CO_2}}{Q_{O_2}} &= K_{p4}(T_g)
 \end{aligned}$$

Ces sept équations sont en fait couplées au bilan thermique, puisque la température qui intervient dans les constantes d'équilibre est la température des gaz en $x+\Delta L$. Nous supposons pour simplifier que les constantes d'équilibre varient peu en l'espace d'une tranche, ce qui permet de les calculer en $T_g(x)$, qui est connue.

La résolution du système, effectuée par la méthode de Newton (cf annexe VIII), n'est pas possible sous cette forme, en raison des valeurs extrêmement élevées des constantes d'équilibre. Il est nécessaire, pour le calcul numérique, de remplacer les quatre dernières équations par leurs logarithmes.

V.4.2.2 Ecart à l'équilibre dans les fumées sortant du four :

Si l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique est valide, les gaz qui quittent le four doivent eux-mêmes se trouver à l'équilibre. A 1150 °C, les quatre constantes d'équilibre sont données par :

$$\ln K_1 = 13,462 ; \ln K_2 = 67,603 ; \ln K_3 = 14,262 ; \ln K_4 = 33,488.$$

On vérifiera facilement que les concentrations du tableau V.2 ne vérifient pas les quatre équations d'équilibre. Il est alors intéressant de rechercher si ce gaz est loin de l'équilibre.

Pour cela, il suffit de considérer 100 moles de gaz, et de déterminer comment évolue ce mélange pour se mettre en équilibre à 1150 °C (avec lui-même et avec la charge). La solution est donnée par le système V.1, où les variables expriment cette fois des nombres de moles et non plus des débits, et en imposant bien sûr des débits de matières volatiles nul entre la charge et le gaz. Le calcul n'est possible qu'avec une teneur initiale non nulle en O₂ : nous l'avons fixée à 0,2 %. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

	nombre de moles initial	nombre de moles à l'équilibre	titre molaire à l'équilibre
CH ₄	2,7	1,646.10 ⁻²	0,014 %
CO	9,1	36,247	30,07 %
CO ₂	9,1	1,537.10 ⁻²	0,013 %
H ₂	9,1	23,045	19,11 %
O ₂	0,2	4,395.10 ⁻¹⁷	0
N ₂	61,2	61,2	50,77 %
H ₂ O	8,6	2,176.10 ⁻²	0,018 %
total	100,0	120,5	100 %

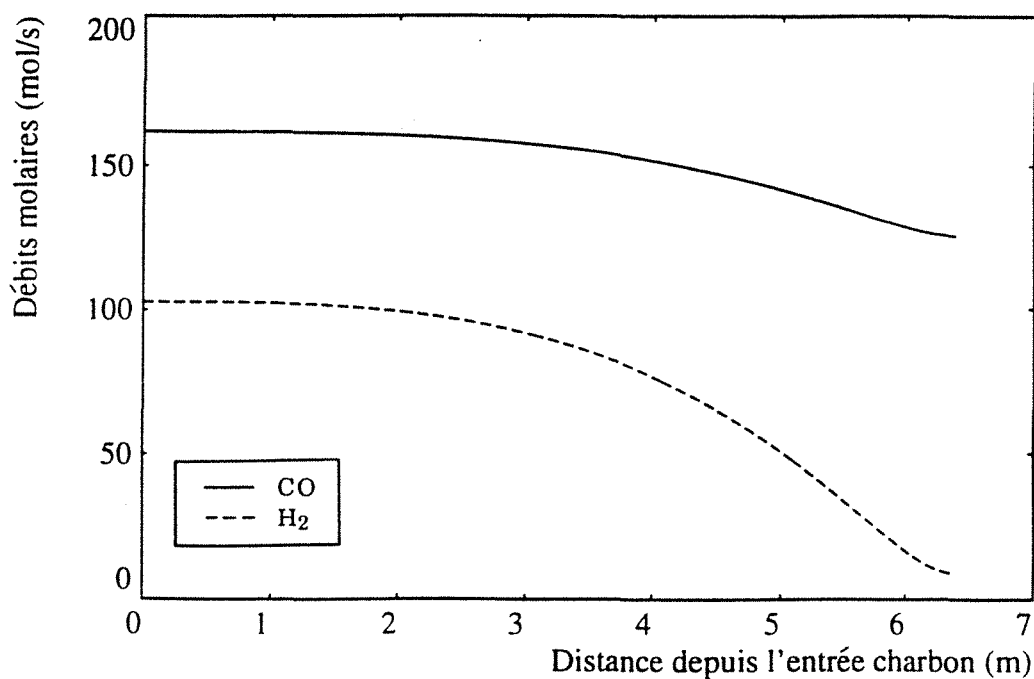
Tableau V.3 : Ecart à l'équilibre thermodynamique dans les fumées sortant du four.

La réalisation de cet équilibre provoque la combustion de 15,38 moles de carbone solide.

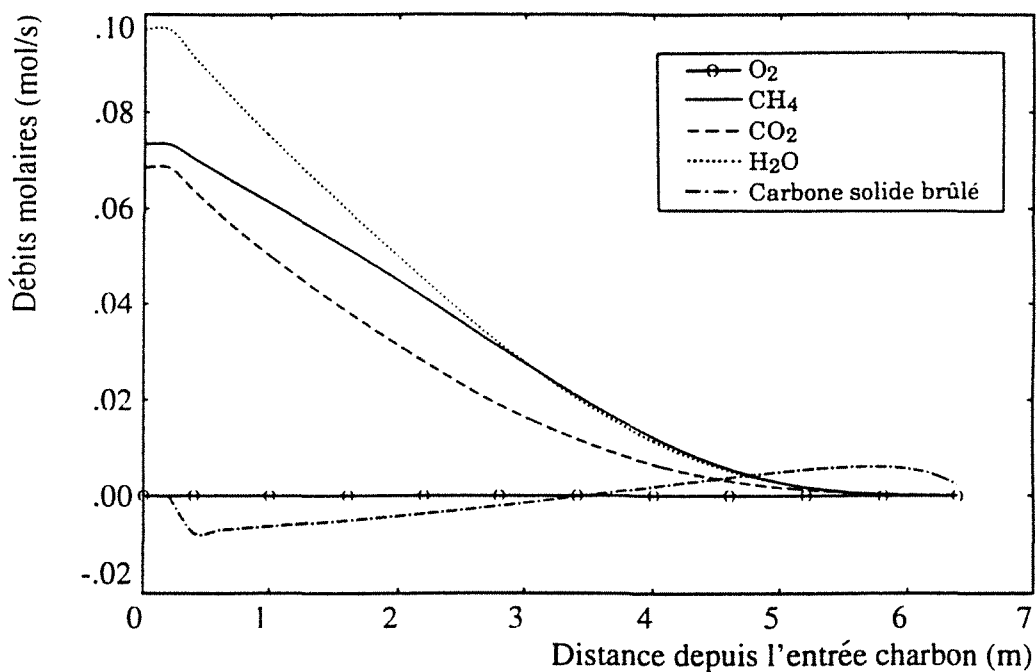
On constate qu'à l'équilibre, la composition serait assez différente de celle qui a été mesurée : le méthane, le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau devraient avoir complètement disparu, au profit du monoxyde de carbone et de l'hydrogène. Cela s'explique par le jeu des constantes thermodynamiques, les équilibres du méthane et du carbone solide ayant des valeurs de K_p plus élevées que les deux autres équilibres.

Ce comportement se retrouve également dans le calcul à l'intérieur du four ; en prenant comme condition initiale dans le gaz l'état d'équilibre du tableau V.3, et en supposant l'équilibre établi à tout instant, on obtient les débits molaires représentés sur la figure V.9 : on observe que CO et H₂ sont les principaux constituants, les autres gaz étant à l'état de traces. De plus, la phase gazeuse consomme de l'énergie au lieu d'en produire (figure V.10) ; cela provoque une élévation violente de température du gaz dans le sens charbon

→ coke (c'est-à-dire un refroidissement dans le sens réel de l'écoulement gazeux) (fig.V.11), si bien que la pyrolyse est extrêmement rapide (figure V.12).

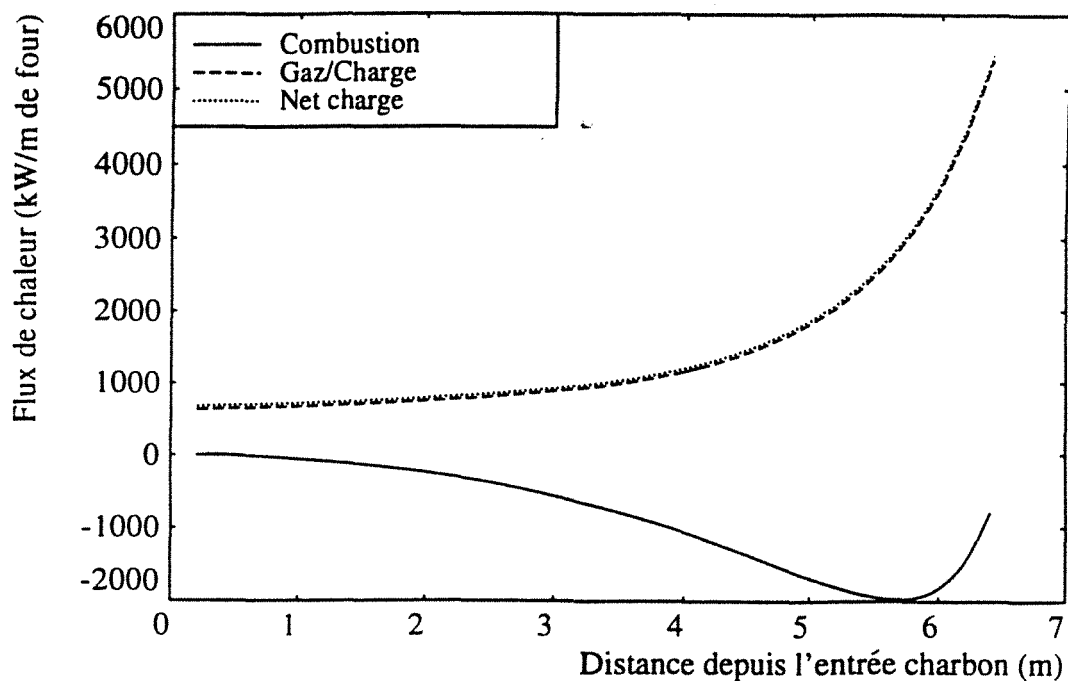


a) débits de monoxyde de carbone et d'hydrogène

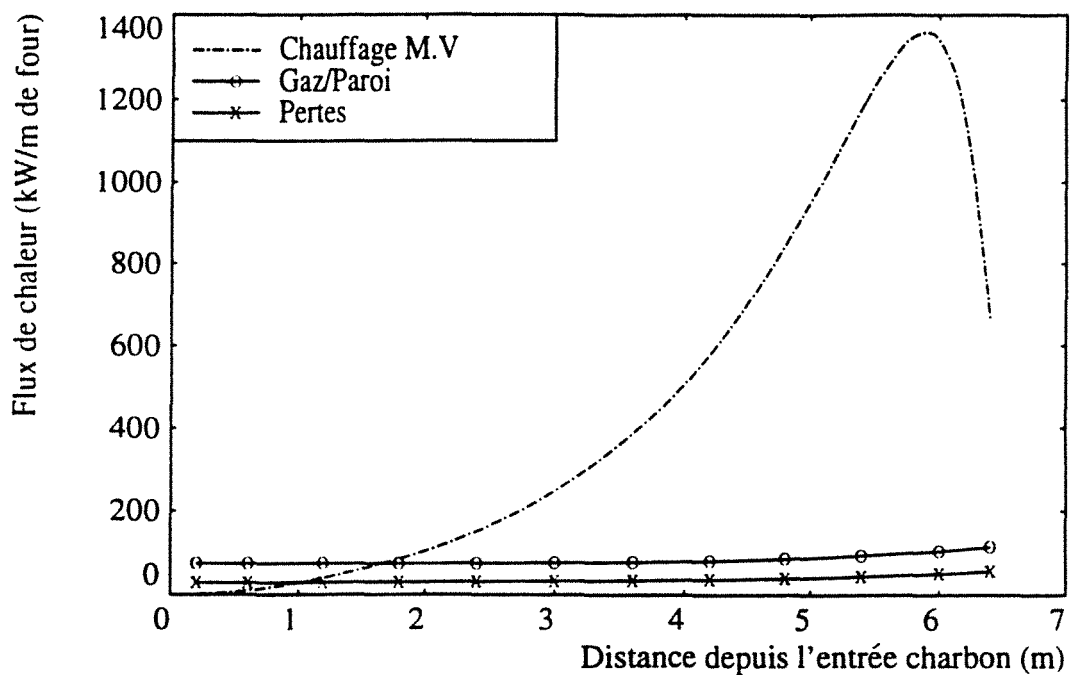


b) débits d'oxygène, de méthane, de dioxyde de carbone et de vapeur d'eau ;
quantité de carbone solide brûlé par tranche de four (soit 20 cm).

Figure V.9 : Débits molaires calculés dans l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique.



énergie dégagée par la combustion, flux entre le gaz et la charge,
et flux net reçu par la charge (gaz/charge + paroi/charge)



échauffement des matières volatiles, flux entre le gaz et la paroi, et pertes vers
l'extérieur

Figure V.10 : Postes thermiques calculés dans l'hypothèse de l'équilibre, rapportés à l'unité de longueur du four (on remarquera les différences d'échelle).

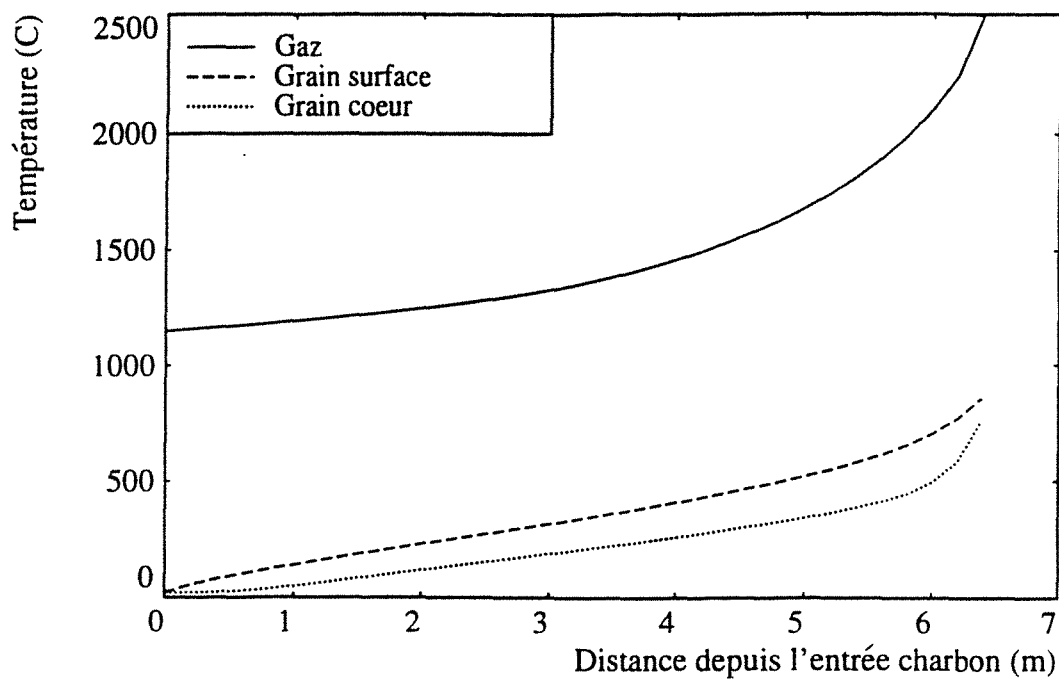


Figure V.11 : Températures du gaz et de la charge (en surface et à cœur des grains), dans l'hypothèse de l'équilibre.

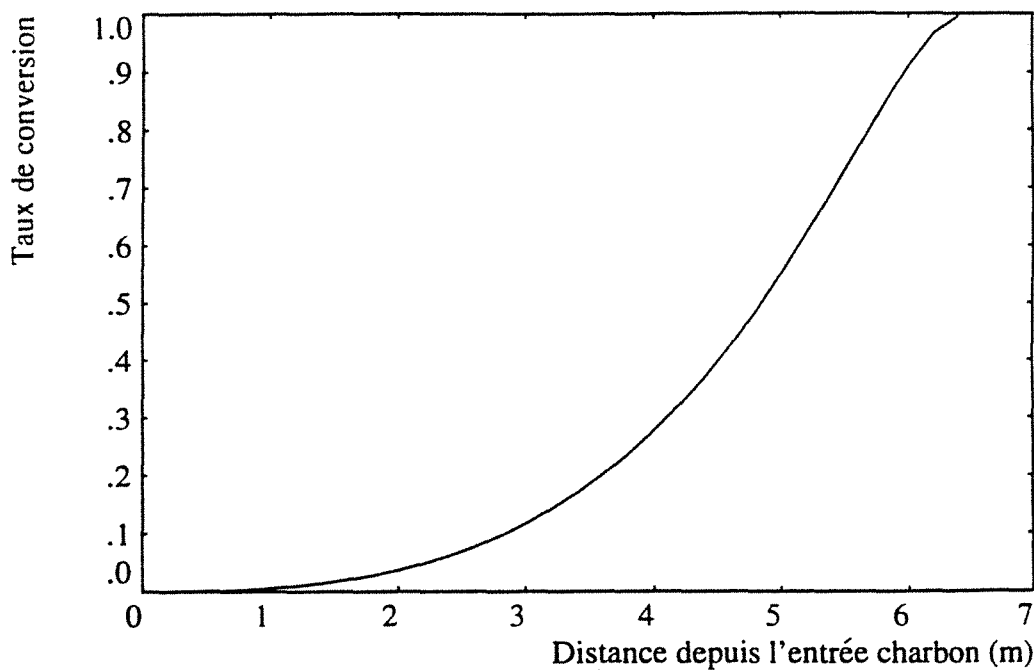


Figure V.12 : Avancement de la pyrolyse le long du four, dans l'hypothèse de l'équilibre.

Si l'on supprime l'équilibre gaz/solide en conservant uniquement l'équilibre dans la phase gazeuse, les résultats sont très peu modifiés. Cela revient en effet à imposer $Q_C = 0$. Or, l'énergie consommée (sur les trois premiers mètres, cf fig. V.9), ou apportée (entre 3 et 6 m depuis l'entrée) par le carbone solide, est infime : $20 \text{ kW} \cdot (\text{mètre de four})^{-1}$ au maximum, à comparer à plusieurs centaines de kW consommés au total par la phase gazeuse (fig. V.10).

L'hypothèse de l'équilibre est donc tout-à-fait irréaliste, ce qui nous oblige à représenter les réactions de combustion à l'aide de lois cinétiques. Ce résultat s'explique par la vitesse élevée des gaz dans le four ($7 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ pour un taux de remplissage de 10 % et un débit de 10 Nm^3 à 900°C), qui ne leur laisse pas le temps de se mettre en équilibre.

V.4.3 Cas où les réactions obéissent à des lois cinétiques :

V.4.3.1 Réactions possibles :

La différence par rapport au cas précédent est qu'il faut tenir compte à présent de toutes les réactions qui peuvent se produire, ou du moins des plus probables. Des prélèvements de gaz à différents endroits le long du four, s'ils étaient possibles, pourraient donner des indications précieuses à ce sujet. Pour l'heure, nous pouvons nous appuyer uniquement sur des bilans globaux en gaz.

Parmi les réactions homogènes en phase gazeuse, on peut penser que CH_4 , CO et H_2 brûlent préférentiellement ; un bilan global sur le four permet ensuite d'évaluer si d'autres réactions ont lieu. Le bilan en cornue Jenkner fournit les quantités de gaz introduit dans le four via les matières volatiles du charbon, et l'analyse des fumées donne accès aux débits qui quittent le four :

	Débits molaires enfournés, en $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ (débit de charbon : $22 \text{ t} \cdot \text{h}^{-1}$)	Débits molaires en sortie du four, en $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ (débit total de $11 \text{ Nm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)
CO	8,64	44,7
CH_4	19,3	13,3
H_2	24,5	44,7
CO_2	2,6	44,7
H_2O	45,0	42,2

Tableau V. 4: Débits molaires entrant et sortant du four.

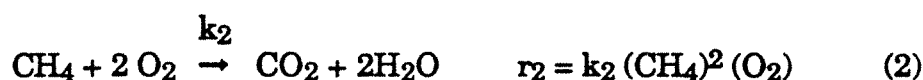
Le débit d'eau injecté comprend à la fois

- l'humidité du charbon (3 %),
- l'eau de constitution libérée pendant la pyrolyse (5,9 % sur sec)
- et l'eau utilisée pour l'extinction du coke ($1\text{m}^3.\text{h}^{-1}$).

Le débit d'eau sortant est limité à celui dans les fumées : nous avons vérifié en effet que le coke a une humidité nulle à sa sortie du four (avant le crible).

Le tableau V.4 montre, comme on pouvait s'y attendre, que le méthane brûle en partie, et que de grandes quantités de CO_2 sont produites. Par contre, il est intéressant de constater qu'il semble y avoir aussi création de H_2 et de CO , sans doute par gazéification et combustion du carbone solide, et par réaction de Boudouard.

Pour expliquer ces résultats, on peut supposer qu'ont lieu les réactions suivantes, supposées irréversibles :



Les k_i symbolisent les constantes cinétiques, et les r_i les vitesses des réactions. Les vitesses sont exprimées en fonction des concentrations pour les 3 réactions homogènes, et en fonction des pressions partielles des réactifs pour les réactions gaz/solide. Les ordres des réactions (2) et (6) sont tirés de la bibliographie (cf § II.4.2 et II.4.3), et nous avons choisi, de façon arbitraire, les coefficients stœchiométriques pour les autres. Les vitesses, exprimées en mol.s^{-1} , sont rapportées, pour les réactions homogènes, au volume gazeux total V , et, pour les réactions hétérogènes, au nombre N_C d'atomes de carbone disponibles (page suivante) :

$$r_1 = -\frac{1}{V} \frac{dn_{CO}}{dt} = -\frac{2}{V} \frac{dn_{O_2}}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dn_{CO_2}}{dt},$$

$$r_4 = -\frac{1}{N_C} \frac{dn_C}{dt} = -\frac{1}{N_C} \frac{dn_{CO_2}}{dt} = \frac{1}{2N_C} \frac{dn_{CO}}{dt}.$$

N_C est bien sûr un paramètre difficile à déterminer ; nous pouvons supposer dans un premier temps qu'il se limite au carbone disponible sur la surface de la charge, en négligeant les envois, qui ont un temps de séjour très faible dans la tranche. N_C est donc estimé à partir de la teneur en carbone fixe du charbon et du nombre de grains sur la surface de la charge.

Il est dès lors possible d'effectuer un bilan global en eau, pour vérifier la cohérence des analyses de fumées : on peut en effet calculer la quantité de H_2O consommée par les 7 réactions, et la comparer aux débits d'eau entrant et sortant.

Les réactions où intervient H_2O sont (2), (3), et (7) :

- *réaction (2)* : la combustion de 6 mol.s^{-1} de méthane (réaction (2)) produit 12 mol.s^{-1} de H_2O .

- *réactions (3) et (7)* : on peut déterminer la production nette de H_2O par les réactions (3) et (7) au moyen de la disparition de H_2 , puisque dans ces deux réactions, une mole de l'un donne une mole de l'autre, et que H_2 n'intervient pas ailleurs : comme $20,2 \text{ mol.s}^{-1}$ de H_2 sont produites dans le four (sans tenir compte de la pyrolyse bien entendu), la même quantité de H_2O disparaît par les réactions (3) et (7).

Au total, la consommation de vapeur d'eau dans le four devrait donc être de $20,2 - 12 = 8,2 \text{ mol.s}^{-1}$, alors que le tableau V.4 indique une différence de $2,8 \text{ mol.s}^{-1}$ seulement entre l'entrée et la sortie. L'écart entre les deux valeurs peut être dû ou bien à une teneur en eau trop élevée dans les fumées, ce qui est peu probable, ou bien plutôt à une teneur en hydrogène trop élevée : un débit de $39,3 \text{ mol.s}^{-1}$ de H_2 en sortie permet de rétablir l'équilibre du bilan en eau.

Puisque tous ces calculs reposent sur des analyses de gaz en amont et en aval des chambres de post-combustion, il est indispensable, pour la poursuite de l'étude, de mettre au point des techniques de prélèvement et d'analyse les plus fiables possibles.

V.4.3.2 Bilan matière :

Les bilans doivent porter cette fois sur les espèces moléculaires, et non plus atomiques. En gardant les mêmes notations que précédemment, le système à résoudre s'écrit (les inconnues sont les Q_i) :

$$\begin{array}{llll}
 Q_{CO} + q_{CO} & - r_1 V + r_5 N_C + 2r_6 N_C + r_7 N_C & - Q_{CO}' & = 0 \text{ (bilan CO)} \\
 Q_{CO_2} + q_{CO_2} & + r_1 V + r_2 V + r_4 N_C - r_6 N_C & - Q_{CO_2}' & = 0 \text{ (bilan CO}_2\text{)} \\
 Q_{CH_4} + q_{CH_4} & - r_2 V & - Q_{CH_4}' & = 0 \text{ (bilan CH}_4\text{)} \\
 Q_{H_2} + q_{H_2} & - r_3 V + r_7 N_C & - Q_{H_2}' & = 0 \text{ (bilan H}_2\text{)} \\
 Q_{H_2O} + q_{H_2O} & + 2r_2 V + r_3 V - r_7 N_C & - Q_{H_2O}' & = 0 \text{ (bilan H}_2\text{O)} \\
 Q_{O_2} & - \frac{1}{2} r_1 V - 2r_2 V - \frac{1}{2} r_3 V - r_4 N_C - \frac{1}{2} r_5 N_C & - Q_{O_2}' & = 0 \text{ (bilan O}_2\text{)} \\
 q_C & - r_4 N_C - r_5 N_C - r_6 N_C - r_7 N_C & & = 0 \text{ (bilan C}_s\text{)} \\
 \text{entré} & + & \text{créé} & - \text{sorti} = 0
 \end{array}$$

Le fait que le nombre d'équations et de réactions soient identiques est un hasard : on pourrait considérer moins ou davantage de réactions, ce qui modifierait simplement les termes de création dans les 7 équations de bilan.

La non-linéarité du système provient de l'expression des vitesses r_i . Si les gaz sont supposés parfaits, les concentrations molaires et les pressions partielles s'expriment en fonction des débits molaires et de la pression totale p ; par exemple :

$$(CO) = x_{CO} C = \frac{Q_{CO} + q_{CO}}{Q + q} \frac{p}{RT}$$

$$p_{O_2} = x_{O_2} p = \frac{Q_{O_2}}{Q + q} p$$

où x_{CO} est le titre molaire en CO, C la concentration molaire totale dans la phase gazeuse, Q le débit molaire total entrant dans la tranche, et q le débit molaire total de matières volatiles entre la charge et le gaz. Cela permet d'écrire les cinétiques sous la forme :

$$r_1 = k_1 \frac{(Q_{CO} + q_{CO}) \sqrt{Q_{O_2}}}{(Q + q)^{3/2}} \left(\frac{p}{RT} \right)^{3/2}$$

$$r_2 = k_2 \frac{(Q_{CH_4} + q_{CH_4})^2 Q_{O_2}}{(Q + q)^3} \left(\frac{p}{RT} \right)^3$$

$$r_3 = k_3 \frac{(Q_{H_2} + q_{H_2}) \sqrt{Q_{O_2}}}{(Q + q)^{3/2}} \left(\frac{p}{RT} \right)^{3/2}$$

$$r_4 = k_4 Q_{O_2} \frac{p}{Q + q}$$

$$r_5 = k_5 \sqrt{Q_{O_2}} \sqrt{\frac{p}{Q + q}}$$

$$r_6 = k_6 Q_{CO_2} \frac{p}{Q + q}$$

$$r_7 = k_7 Q_{H_2O} \frac{p}{Q + q}$$

Le système formé par les 7 équations de bilans est résolu par la méthode de Newton. La température des gaz en $x + \Delta L$ est ensuite déterminée à partir du bilan thermique, ce qui met fin aux calculs dans la tranche.

V.5 Conclusion :

Ce chapitre a permis d'établir les bilans matière et thermique et de montrer

- que le gradient thermique dans la paroi est limité au réfractaire seul ;
- que dans l'épaisseur de la paroi, la plus grande partie reste à température constante ;
- que la combustion des matières volatiles ne peut pas avoir lieu à l'équilibre thermodynamique.

Il est apparu également que des prélèvements et des analyses de gaz précis sont indispensables, pour progresser dans la compréhension et la modélisation des phénomènes très complexes dont la phase gazeuse est le siège.

Il reste à présent à examiner les résultats donnés par le modèle dans le cas où les réactions de combustion obéissent à des lois cinétiques.

Chapitre VI : Fonctionnement thermique du four. Résultats du modèle global et interprétations

Ce chapitre présente les résultats fournis par le modèle global. Auparavant, pour expliquer le fonctionnement du four du point de vue thermique, nous mènerons une réflexion sur les différents flux de chaleur et les profils de température le long du tube.

Pour faciliter la compréhension et l'interprétation des courbes, il faut rappeler que le calcul se fait à contre-courant de l'écoulement gazeux. Cela modifie le comportement du gaz par rapport au sens intuitif habituel : un apport d'énergie au gaz provoque une élévation de sa température dans le sens réel de l'écoulement, et donc une décroissance dans le sens du calcul. Il en est de même pour les débits molaires : dans le sens des x croissants, le débit de méthane, par exemple, augmente sous l'effet de la combustion, et diminue du fait de la pyrolyse.

VL1 Fonctionnement thermique du four :

L'évolution des températures le long d'un réacteur à contre-courant peut présenter différentes allures. Elle dépend de la présence ou non de réactions exothermiques dans les deux phases, et de leur puissance. Il n'y a pas lieu de décrire ici tous les cas de figure possibles, qui sont très nombreux. Le but de cette réflexion est de montrer, dans le procédé étudié, le rôle des phénomènes de combustion, et leur localisation.

Sur le four industriel, les fumées sont, côté charbon, à une température plus élevée que la charge. A l'autre extrémité du tube, la situation est inversée, puisque le coke sort à une température de 600 °C environ (nous avons mesuré cette température à l'aide d'un thermocouple immobile plongé dans la charge de coke). **Il s'ensuit qu'il existe nécessairement dans le four un point où les deux températures (du gaz et de la charge) sont identiques.** Nous le qualifierons de point d'inversion, puisqu'à cet endroit, le flux entre le gaz et la charge change de sens : en amont de ce point (côté charbon), le four fonctionne comme un échangeur thermique où le gaz chauffe la charge, tandis qu'en aval (côté coke), c'est la charge qui cède de l'énergie au gaz. L'abscisse du point d'inversion sera notée x_0 .

Pour comprendre l'origine de ce comportement, il faut établir tout d'abord, dans des hypothèses simples, les équations de bilan qui décrivent l'évolution des températures le long du four.

VL1.1 Bilan simplifié dans une tranche du four :

Si l'on suppose la température T_c de la charge uniforme dans une section, et la température T_p de la paroi uniforme sur la circonférence, le bilan d'enthalpie dans le gaz sur une distance dx s'écrit

$$dx \, Q_{\text{comb}} = h_{gc} (T_g - T_c) l \, dx + h_{gp} (T_g - T_p) l_g \, dx - Q^* C_p^* dT_g$$

création = sortie - entrée + sortie - entrée dans
dans le sens radial le sens longitudinal

avec T_g : température du gaz
 T_c : température de la charge
 T_p : température de la paroi
 h_{gc} : coefficient de transfert gaz/charge
 h_{gp} : coefficient de transfert gaz/paroi
 Q_{comb} : puissance dégagée par les réactions de combustion par mètre de four
 l : largeur du talus
 l_g : surface de paroi en contact avec le gaz par mètre de four
 Q^* : débit molaire de gaz
 C_p^* : chaleur spécifique molaire du gaz
 dT_g : variation de température du gaz sur dx , comptée dans le sens de l'écoulement des solides (x croissant).

Les variations de température du gaz sont donc données par :

$$\frac{dT_g}{dx} = \frac{1}{Q^* C_p^*} (- Q_{\text{comb}} + h_{gc} l (T_g - T_c) + h_{gp} l_g (T_g - T_p)) \quad \text{(VI.1)}$$

Pour la charge, on obtient de la même façon, en supposant que les réactions chimiques y sont athermiques :

$$\frac{dT_c}{dx} = \frac{1}{Q_c C_{pc}} (h_{gc} l (T_g - T_c) + h_{pc} l_c (T_p - T_c)) \quad \text{(VI.2)}$$

avec Q_c : débit massique de solide
 C_{pc} : chaleur massique de la charge
 h_{pc} : coefficient de transfert paroi/charge

l_c : longueur de paroi en contact avec la charge, par mètre de four.

Lorsque les pertes thermiques sont faibles, T_p est intermédiaire entre T_g et T_c , et les trois écarts de température ($T_g - T_c$), ($T_p - T_c$) et ($T_g - T_p$) sont de même signe ; les équations {VI.1} et {VI.2} peuvent alors s'écrire de façon simplifiée :

$$\frac{dT_g}{dx} = -\frac{Q_{comb}}{Q^* C_p^*} + K (T_g - T_c) \quad \text{(VI.3)}$$

$$\frac{dT_c}{dx} = K' (T_g - T_c) \quad \text{(VI.4)}$$

où K et K' sont positifs.

VL1.2 Interprétation des bilans thermiques :

En exploitant les deux équations précédentes, on peut mettre en lumière les différentes allures possibles pour les courbes $T_g(x)$ et $T_c(x)$.

VL1.2.1 Absence totale de combustion :

Remarquons tout d'abord que les courbes $T_g(x)$ et $T_c(x)$ **ne pourraient pas se rencontrer le long de l'axe s'il n'y avait aucune création d'énergie dans le gaz.**

En effet, lorsque $Q_{comb} = 0$, et si K et K' sont constants (coefficients de transfert constants, débits et chaleurs spécifiques constants), la solution du système différentiel ({VI.3}, VI.4) s'obtient en éliminant T_g ou T_c entre les deux équations, et les températures sont des fonctions exponentielles :

$$T_g(x) = \lambda e^{(K - K')x} + \mu$$

$$T_c(x) = \lambda' e^{(K - K')x} + \mu$$

où λ , λ' et μ sont des constantes d'intégration ; λ et λ' sont liés par la relation :

$$\frac{\lambda}{\lambda'} = \frac{K}{K'}$$

$\frac{dT_g}{dx}$ et $\frac{dT_c}{dx}$ ne peuvent donc pas s'annuler et on a

- ou bien $T_g > T_c$ sur tout le four,

- ou bien $T_g = T_c$ sur tout le four.

Cette conclusion reste vraie même dans le cas où K et K' dépendent de x , à cause du phénomène physique suivant : si on avait, en un point x_0 , $T_g = T_c$, la charge ne pourrait recevoir en ce point aucune énergie du gaz, et le gaz ne pourrait céder aucune énergie à la charge. Les températures des deux milieux

n'auraient donc aucune raison de varier autour de x_0 , et on en déduit de proche en proche qu'elles resteraient égales et constantes sur tout le four.

Par conséquent, $\frac{dT_g}{dx}$ et $\frac{dT_c}{dx}$ sont toujours de même signe (c'est-à-dire positifs, d'après le sens choisi pour les x croissants), et les profils thermiques ont l'allure représentée sur la figure VI.1 : la charge s'échauffe continuellement pendant son passage dans le four, tandis que les gaz se refroidissent, également de façon constante.

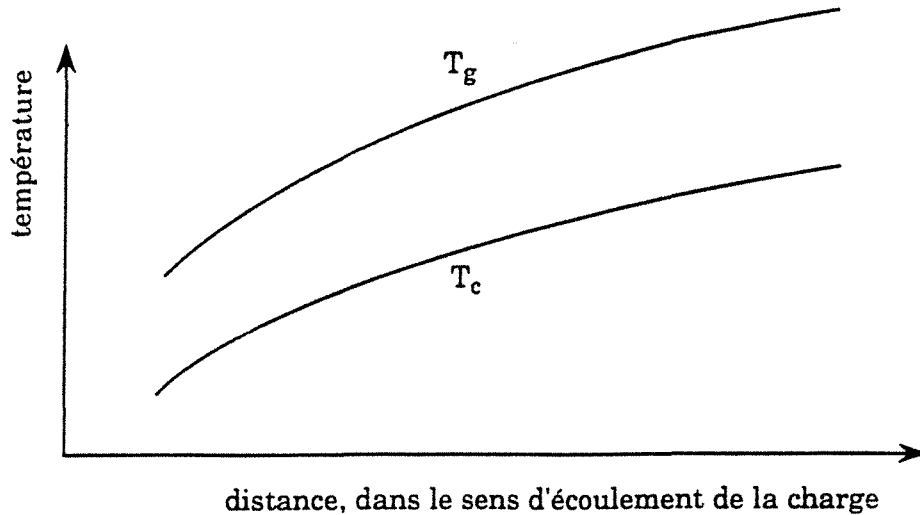


Figure VI.1 Variations qualitatives des températures le long du four, en l'absence de combustion dans le gaz.

Ce cas est celui d'un four alimenté par des gaz chauds et non réactifs, issus par exemple d'un brûleur à gaz, comme sur le four pilote du CPM.

VI.1.2.2 Cas où a lieu une combustion uniquement pour $x < x_0$:

D'après le paragraphe précédent, on peut dire que, partant de l'entrée charbon, où la charge est beaucoup plus froide que les fumées, les températures des deux milieux ne peuvent converger en x_0 que parce qu'il existe, juste avant x_0 , une région où il y a création d'énergie ($Q_{comb} > 0$). L'équation (VI.4) montre par ailleurs qu'au point d'inversion, la charge atteint sa température maximale. Par conséquent, la pyrolyse s'arrête en x_0 . Si la combustion des matières volatiles était la seule source d'énergie, on se trouverait alors dans le cas où Q_{comb} s'annule en x_0 , si bien que la température du gaz serait également extrême (tangente horizontale) en x_0 (équation (VI.3)). Suivant l'intensité de la combustion, le profil $T_g(x)$ pourrait avoir trois formes différentes avant le point d'inversion (figure VI.2).

Si les pertes thermiques sont nulles, on a en x_0 : $T_p = T_g = T_c$. Cela implique qu'il n'y a en ce point aucun échange de chaleur entre le gaz, la

charge et la paroi. Rien ne pourrait plus modifier T_g et T_c , qui resteraient donc égales et constantes sur tout le reste du four.

Si l'on prend en compte les pertes, T_p est, en x_0 , légèrement inférieure à la valeur commune de T_g et T_c , et le gaz et la charge cèdent de l'énergie à la paroi : leurs températures divergeraient (T_g augmente et T_c diminue), mais en restant voisines.

Quoiqu'il en soit, ce cas de figure (combustion stoppée au-delà du point d'inversion) est très particulier, et ne peut pas être celui du four industriel. Il a même peu de chance de se produire dans un quelconque réacteur à contre-courant, puisqu'alors

- la portion du four $x > x_0$ est inutile du point de vue thermique : aucun échange de chaleur n'a lieu entre la charge et le gaz ;
- la température d'injection des gaz est à peu près égale à la température de défournement des solides.

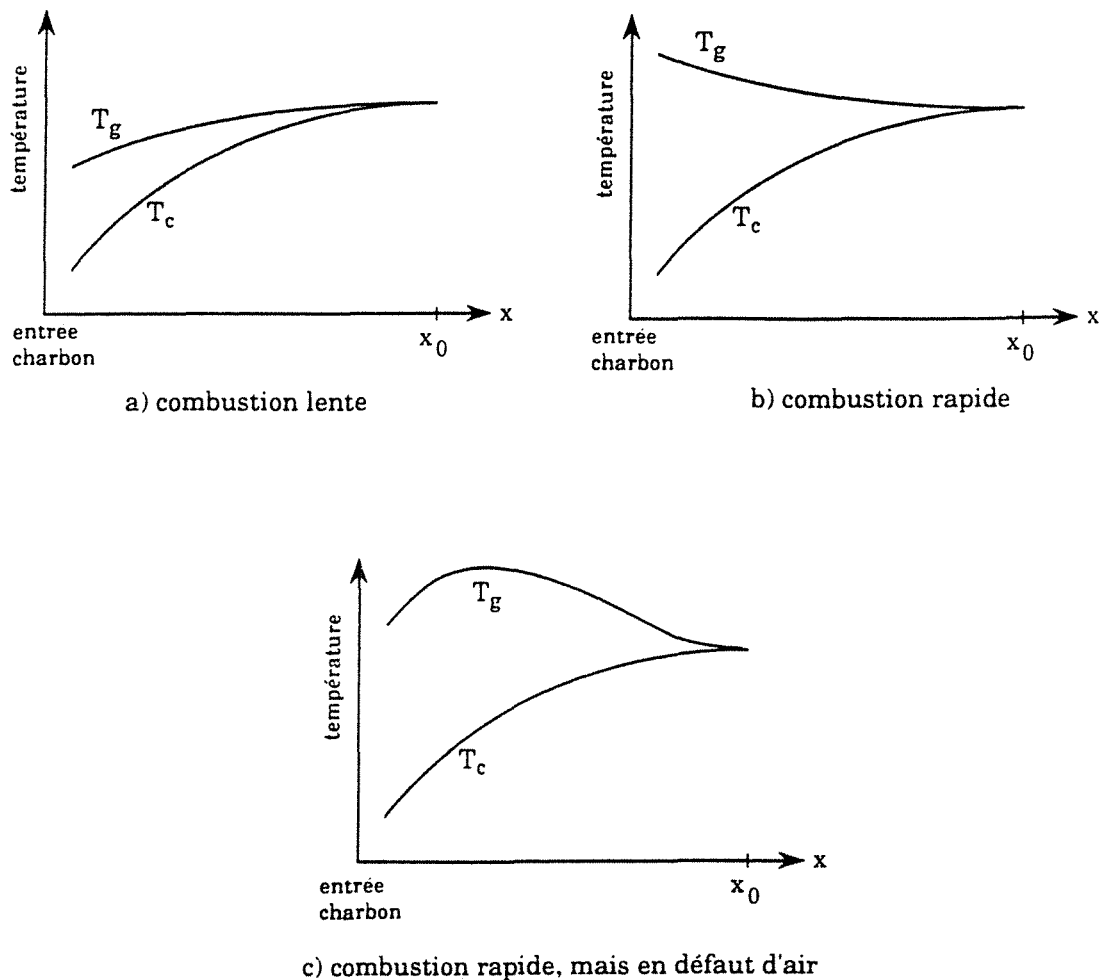


Figure VI.2 : Les trois profils de température possibles pour la charge et le gaz, avant le point d'inversion, en l'absence de combustion pour $x > x_0$.

VL1.2.3 Cas probable du four industriel :

Le four de Carling fonctionne suivant un autre régime, étant donné que du côté coke, T_g est très inférieure à T_c (et que, rappelons-le, T_g est très supérieure à T_c côté charbon).

Nous avons montré que les conditions

$$T_g(0) > T_c(0)$$

$$T_g(x_0) = T_c(x_0)$$

nécessitent un terme de combustion entre 0 et x_0 . Ce raisonnement est tout aussi valable à l'autre extrémité du four : dans le sens de l'écoulement gazeux, les températures du gaz et de la charge augmentent depuis la sortie coke, et ne peuvent se croiser que si des réactions exothermiques apportent l'énergie nécessaire.

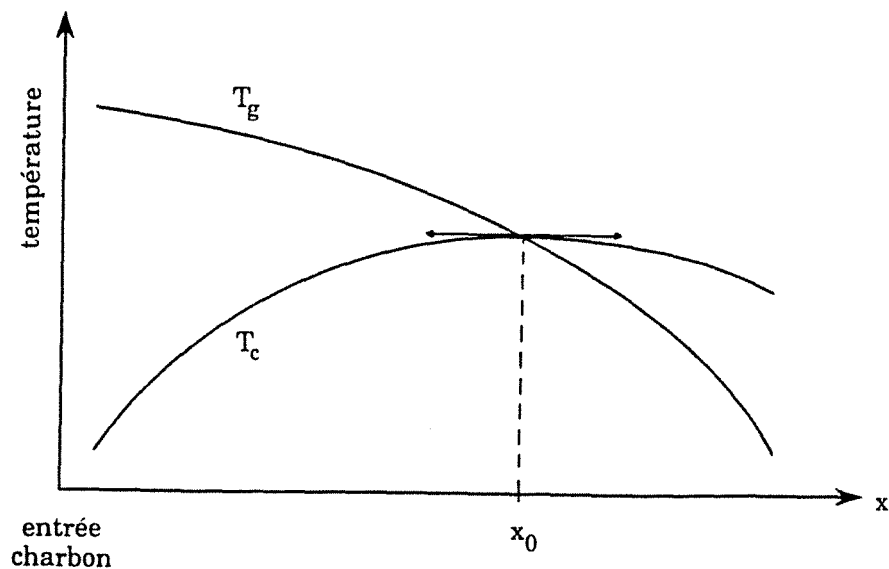
On en tire une conclusion importante, à savoir que la combustion a lieu de part et d'autre du point d'inversion. Comme la pyrolyse ne peut plus fournir, pour $x > x_0$, les gaz nécessaires à cette combustion, il reste, au-delà du point d'inversion, deux sources d'énergie disponibles : les grains de coke eux-mêmes, les fines de coke envolées, et les gaz (CO et H_2) générés par l'extinction ($H_2O + C_s \rightarrow CO + H_2$). La combustion étant, d'une façon générale, plus rapide que la gazéification, il est vraisemblable qu'elle soit prépondérante, mais cela reste à vérifier.

Ces phénomènes de combustion dans la partie inférieure du four n'ont jamais été considérés comme primordiaux, et n'ont sans doute pas été pris en compte lors de la conception de l'installation. Cependant, **sans eux, le procédé tel qu'il existe n'aurait jamais pu fonctionner.** Un bilan thermique sur la moitié inférieure du four confirmera leur existence et permettra d'estimer leur importance (cf § VI.3.8).

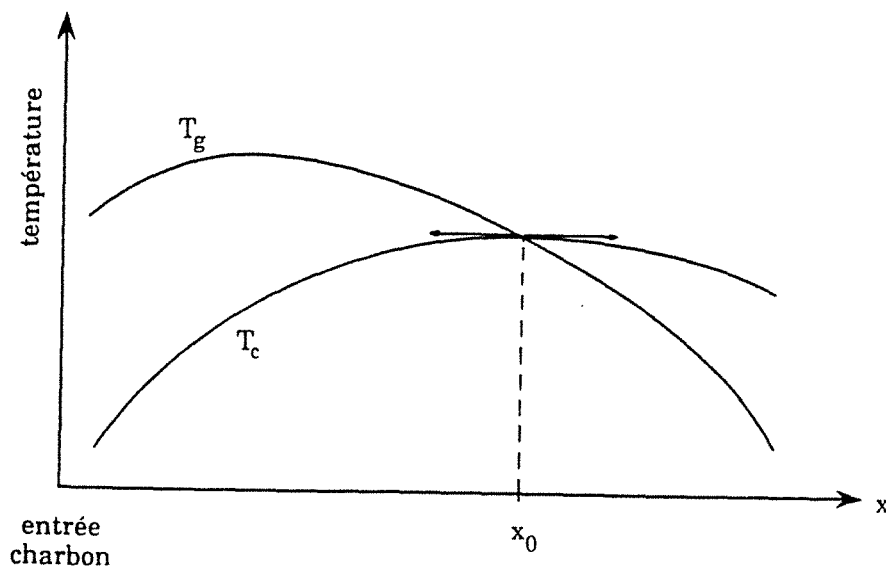
Deux cas de figure sont possibles pour les profils thermiques. La température des gaz peut

- soit décroître de façon monotone (dans le sens charbon $\rightarrow$ coke) si la combustion se fait en excès d'air : il reste alors de l'oxygène dans les fumées côté charbon (fig.VI.3 a),
- soit passer elle aussi par un maximum, situé entre $x = 0$ et x_0 , si la combustion a lieu en défaut d'air (fig.VI.3 b). Ce cas est le plus probable.

La température de la charge, quant à elle, passe par un maximum au point d'inversion (équation {VI.4}). Si l'on tient compte des pertes, ce maximum se produit légèrement avant le point d'inversion.



a) combustion en excès d'air



b) combustion en défaut d'air

Figure VI.3 : Les deux profils de températures possibles dans le four industriel.

Signalons enfin qu'une sonde "fumées" ou "produits" placée en x_0 fournirait, quelle que soit son inertie thermique, la température exacte, commune à la fois au gaz et à la charge (et à la face interne de la paroi si les pertes sont faibles). Il sera intéressant de comparer la position du point d'inversion déterminée par le calcul avec l'emplacement des thermocouples sur le four industriel.

VL2 Résultats du modèle et interprétations :

Faute de temps, deux phénomènes relevant du modèle de grain n'ont pu être intégrés au modèle global du four ; il s'agit du séchage, et de l'échange thermique gaz/solide à l'intérieur de la particule.

A la sortie du tube, l'extinction n'a pas non plus été prise en compte.

VL2.1 Importance du séchage comme poste thermique :

Pour évaluer l'incidence que peut avoir le séchage sur le fonctionnement du four et sur le modèle, il faut déterminer la puissance consommée par ce phénomène, qui comprend la vaporisation de l'eau et, comme pour les matières volatiles, l'échauffement de la vapeur jusqu'à la température des gaz.

La chaleur latente de vaporisation de l'eau varie de 2400 à 2200 kJ.kg⁻¹ entre 20 °C et 100 °C, soit une valeur moyenne de 2300 kJ.kg⁻¹. Lorsque l'on enfourne 22 t.h⁻¹ (= 6,1 kg.s⁻¹) de charbon à 3 % d'humidité, la puissance nécessaire pour vaporiser cette eau est donc :

$$6,1 \times \frac{0,03}{1,03} \times 2300 = 410 \text{ kW.}$$

Si l'on suppose que le séchage a lieu sur les cinq premiers mètres du four, la vaporisation consomme en moyenne 82 kW.(m de four)⁻¹ sur cinq mètres.

De plus, l'échauffement de la vapeur jusqu'à la température des fumées va nécessiter 3 % de l'énergie utilisée pour chauffer l'ensemble des matières volatiles, laquelle vaut en moyenne 100 kW.m⁻¹.

Au total, le séchage requiert donc tout au plus une puissance de 90 kW.m⁻¹ sur les cinq premiers mètres du four, soit environ 15 % de la puissance reçue par la charge sur cette distance. Ce pourcentage n'est pas négligeable, mais ne devrait pas modifier fondamentalement les résultats du modèle, pour deux raisons :

- cet apport supplémentaire de vapeur d'eau dans les gaz pourrait ralentir la combustion des matières volatiles par un effet de dilution ; cependant, cette dilution est faible étant donné les rapports des deux débits (eau vaporisée et fumées), et d'autre part, la combustion est presque terminée à cet endroit du four, par défaut d'oxygène.

- sur le bilan thermique global, l'influence du séchage est minime : en utilisant la valeur de 25 000 kW pour l'énergie apportée par la combustion sur l'ensemble du four (annexe VII), le séchage n'en représente que 1,7 %.

Par conséquent, la prise en compte du séchage dans le modèle aurait simplement pour effet de diminuer la température des fumées peu avant leur sortie du four, et donc d'augmenter la température des gaz dans le sens du calcul.

Il est bien évident que si, pour une raison ou une autre, l'humidité initiale des grains venait à prendre des valeurs plus élevées (enfournement de lignite par exemple), le séchage pourrait prendre plus d'importance.

L'échange de chaleur gaz/solide à l'intérieur des grains, qui pouvait modifier au maximum de 6 % le taux de conversion sur la figure III.16, est plus faible dans le four tournant, car la vitesse de chauffe y est plus lente. Le modèle global du four ne devrait pas être très sensible à ce phénomène.

VL2.2 Effet thermique de l'extinction du coke par arrosage d'eau :

Connaissant la température de sortie du coke (600 °C) et la quantité d'eau injectée pour l'extinction, on peut estimer la température de la charge avant l'arrosage, qui sera celle fournie par le modèle à la fin du calcul.

Le débit d'eau dans le four est de $1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. La vaporisation nécessite donc une puissance de 700 kW. En supposant que cette énergie soit entièrement fournie par la charge, cela entraîne pour le coke une chute de température de 100 °C (débit de charbon = $6,1 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$, rendement en coke = 65 %, $C_{p\text{coke}} = 1700 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), ce qui porte à 700 °C la température en amont de l'extinction.

Une fois vaporisée, cette eau peut gazéifier le coke, ce qui consomme aussi de l'énergie. Compte tenu du fait que la charge cède également de la chaleur au gaz (par convection et rayonnement) dans cette portion du four, une température de 750 à 800 °C comme température maximale de cuisson paraît réaliste ; elle est cohérente avec la teneur en matières volatiles du coke à sa sortie du four (entre 1,7 et 2,0 % sur sec).

L'extinction du coke se poursuit après le défournement : 3 à $3,5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ d'eau refroidissent les grains de 600 °C à 100 °C, pendant leur passage dans le crible. Ce débit d'eau employé dans le crible se retrouve par le calcul : l'échauffement d'un litre d'eau de 20 °C et sa vaporisation à 100 °C nécessite 2800 kJ. Pour refroidir de 600 °C à 100 °C un débit de $4 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$ de coke (débit de charbon = $22 \text{ t} \cdot \text{h}^{-1}$, rendement en coke = 65 %), il faut 2700 kW ($C_{p\text{coke}} = 1350 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). Le débit d'eau nécessaire est donc de $0,96 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$, soit $3,47 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

VL2.3 Données du programme :

Elles sont rassemblées en annexe IX, pour chaque exécution. Certaines données ne sont pas connues avec précision ; ce sont les différents coefficients de transfert, le coefficient de transmission des fumées, qui influe sur le flux de chaleur gaz $\rightarrow$ charge, la chaleur des réactions de pyrolyse, le débit et la composition des fumées côté charbon, et surtout les constantes cinétiques des réactions de combustion et de gazéification.

En l'absence d'informations, nous avons attribué aux trois réactions homogènes (combustion de CH_4 , CO et H_2) des constantes identiques (énergies d'activation et facteurs de fréquence). Leur énergie d'activation a été fixée à 200 kJ.mol^{-1} , qui est une valeur moyenne pour ce type de réactions chimiques, tandis que leur facteur de fréquence a été déterminé par approches successives.

Pour la réaction de Boudouard, nous avons utilisé les données de KEILMAN (92) (cf § II.4.2). Le facteur de fréquence étant rapporté au nombre de moles de carbone disponibles, nous avons considéré que seuls les grains situés sur le talus peuvent réagir.

La réaction de gazéification à la vapeur d'eau met en jeu, d'après MON (115), des mécanismes similaires à ceux de la réaction de Boudouard. Leurs énergies d'activation sont donc considérées comme identiques. Par contre, leurs facteurs de fréquence sont dans un rapport 3, puisque d'après LAURENDEAU (116), la réaction de boudouard est trois fois plus lente.

L'énergie d'activation de la réaction $\text{C} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$ est celle citée par MON, soit 150 kJ.mol^{-1} . L'oxydation totale ($\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$) est plus difficile à réaliser : son énergie d'activation est donc fixée à 300 kJ.mol^{-1} . Les valeurs des facteurs de fréquence de ces deux réactions sont arbitraires.

Nous avons supposé par ailleurs que les quatre réactions gaz/solide ont lieu à la température moyenne entre celle du gaz et celle de surface des grains.

Enfin, comme la zone d'extinction n'a pas encore été modélisée, la longueur du four sera limitée à 40 m.

VL2.4 Validation des calculs :

Puisqu'aucune mesure précise de température ou de composition à l'intérieur du four n'est encore disponible, les résultats du modèle ne peuvent éventuellement être confrontés qu'aux conditions opératoires avant l'extinction, qui sont :

- la température du coke, comprise entre 750 et 800 °C
- la composition des gaz.

Les débits de gaz, toutefois, ne sont pas non plus connus avec précision à cet endroit, car ils ne correspondent pas exactement à ceux de l'air injecté. Il a été montré en effet que des réactions de combustion ont lieu en aval du point d'inversion ; cela implique que les concentrations en CO et CO₂ ne soient pas nulles en $x = 40$ m, et que le débit d'oxygène en ce point soit inférieur au débit injecté. Le rapport des concentrations en O₂ et en N₂ doit donc être inférieur à 4 (valeur correspondant à l'air).

De même, les réactions de gazéification du coke font que le débit d'hydrogène n'est pas nul, et que le débit de vapeur d'eau est inférieur au débit injecté. Cependant, une mole d'eau donne, par gazéification, une mole d'hydrogène, et une mole d'hydrogène génère une mole d'eau par combustion : la somme des deux débits (H₂ et H₂O) doit donc être égale, dès la fin de la pyrolyse et jusqu'à la sortie coke, au débit d'eau d'extinction, soit 15,4 mol.s⁻¹.

Le bilan thermique global est aussi un élément d'appréciation : le calcul de l'énergie totale créée par les réactions (avant et après le point d'inversion) peut être comparé à la valeur de 33 350 kW, qui est estimée toutefois avec imprécision (cf annexe VII).

La température de la surface externe de la paroi est le dernier point de comparaison possible avec la réalité. Elle a été mesurée le long du four par pyrométrie infra-rouge. Les valeurs mesurées étaient comprises entre 130 et 190 °C.

Les calculs aboutissent à des températures de paroi extérieure plus élevées, légèrement inférieure à 300 °C. C'est pourquoi des mesures de diffusivité thermique du béton sont nécessaires, pour déterminer si l'imprécision provient du calcul ou de la mesure.

Nous donnons également les températures des sondes "fumées" à titre indicatif. Enfin, la sonde "produits" n°3 (située à 29 m de l'entrée charbon) affichait, le même jour, une température de 830 °C, rigoureusement identique à celle indiquée par le thermocouple "fumées" qui lui fait face. Cela laisse supposer que le point d'inversion est très proche. Rappelons que les autres sondes "produits" ne sont d'aucune utilité pour cerner la position du point d'inversion, puisqu'elles sont visiblement perturbées par la paroi (cf annexe I).

VL2.5 Premier calcul :

Chaque exécution du programme sera visualisée par un jeu de quatre courbes, qui sont :

- la température des gaz et de la charge (au cœur et en surface des grains) ;

- les différents flux de chaleur et le terme source dû à la combustion. Ces grandeurs, calculées sur une tranche, sont ramenées ensuite à l'unité de longueur du four, pour obtenir des valeurs indépendantes de la longueur d'une tranche. Le flux net reçu par la charge est la somme du flux venant du gaz et de celui cédé par la paroi ;
- les débits molaires des six gaz considérés (le débit d'azote, qui est constant, ne figure pas) ;
- le taux d'avancement de la pyrolyse.

Il nous semble préférable de représenter les débits molaires de gaz plutôt que les titres molaires, du fait que le débit molaire total est variable le long du four : le débit d'azote, par exemple, est constant, alors que la teneur en azote augmente dans le sens charbon $\rightarrow$ coke.

A cet ensemble de courbes, nous ajouterons le rapport O_2/N_2 à la fin du calcul, ainsi que l'énergie totale dégagée par les réactions de combustion et de gazéification.

Le premier jeu de données a abouti aux courbes des figures VI.4 à VI.7. On remarquera que le point de concours des températures correspond bien à la température maximale de cuisson.

L'énergie dégagée par la combustion étant largement supérieure aux besoins (qui sont la somme du flux net reçu par la charge et des pertes), la température des gaz peut croître, dans le sens de leur écoulement, jusqu'à proximité de l'entrée charbon ; elle atteint alors un maximum (tangente horizontale), du fait que la combustion se ralentit par défaut d'oxygène.

Sur les profils de débits molaires (fig VI.6), on observe les points suivants :

- le débit de méthane a une allure parfaite : la production par pyrolyse et la combustion combinent leurs effets, qui sont antagonistes, pour qu'à la fin de la cuisson, la teneur en méthane soit nulle dans les gaz.
- les débits de CO et H_2 passent par un maximum, dû au fait que les vitesses de production et de combustion sont alors égales.
- les débits d'eau et de CO_2 décroissent de façon monotone, indiquant que pour ces deux gaz, la vitesse de production (due aux réactions de combustion) est supérieure à la vitesse de consommation (due aux deux réactions de gazéification).

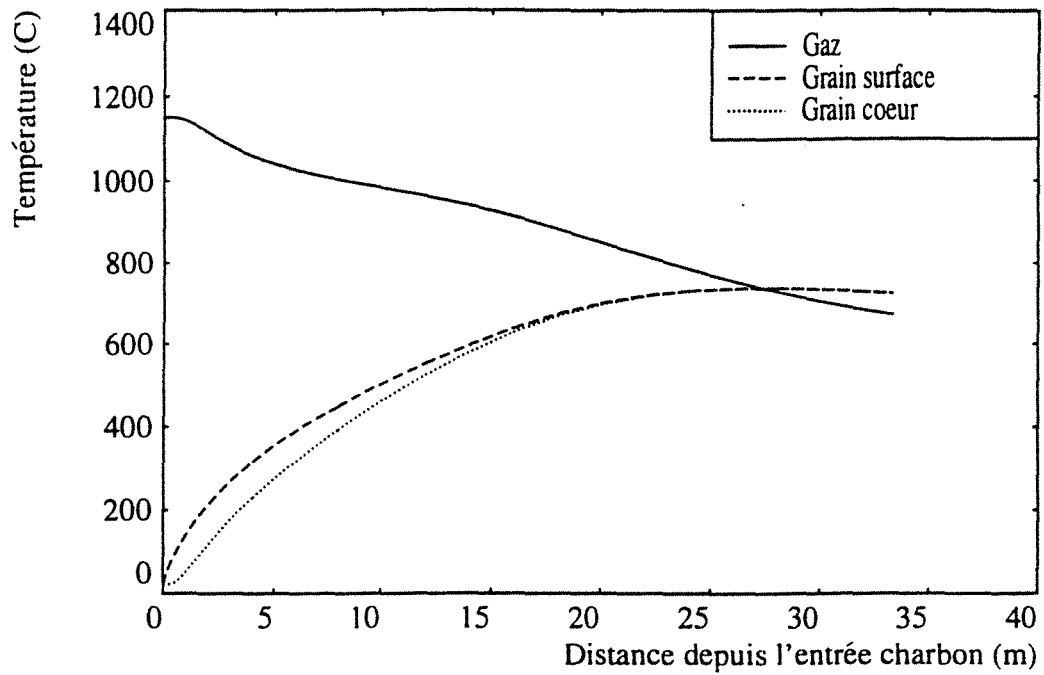
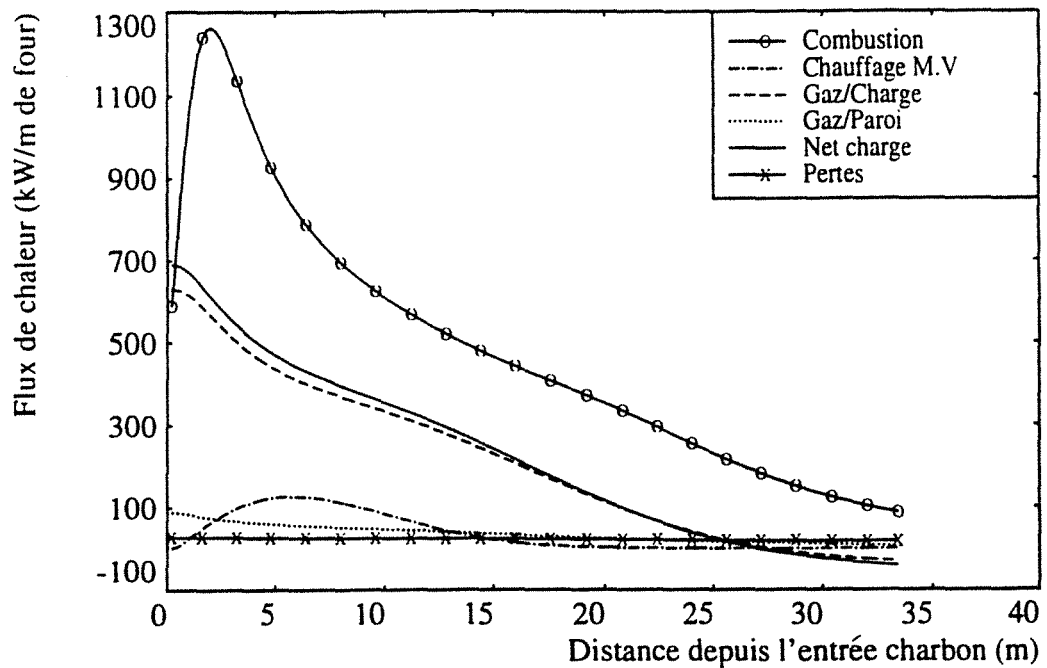
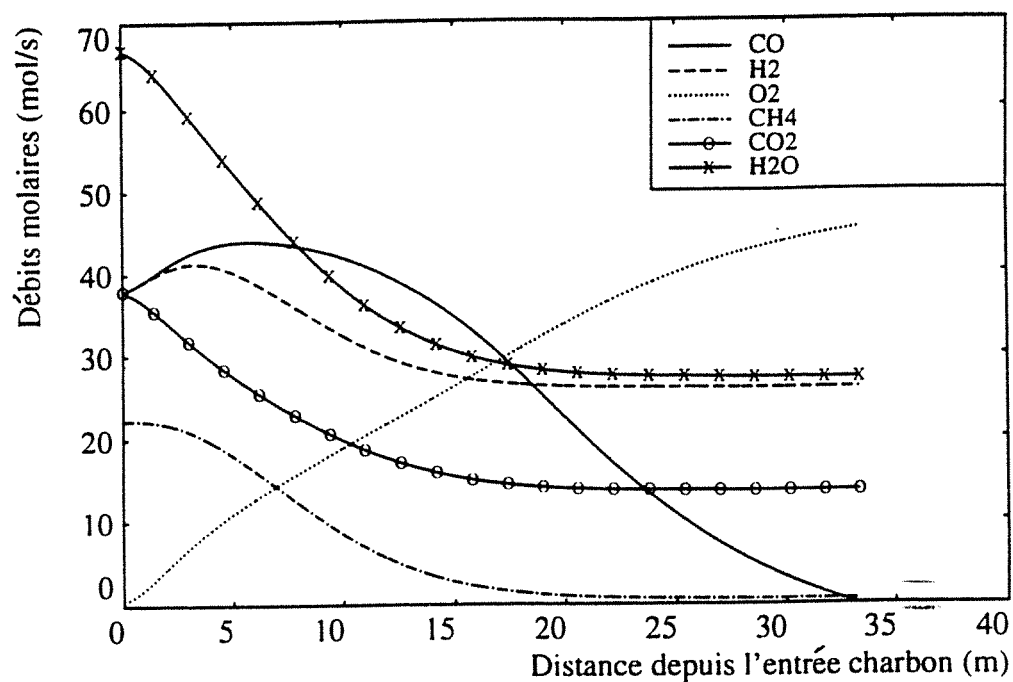


Figure VI.4 : Premier calcul ; températures de la charge et du gaz le long de l'axe.



puissance de combustion totale : 16 300 kW.

Figure VI.5 : Premier calcul ; flux de chaleur et terme source le long de l'axe.



rapport final O_2/N_2 : 18,7 %.

Figure VI.6 : Premier calcul ; débits molaires des gaz le long de l'axe.

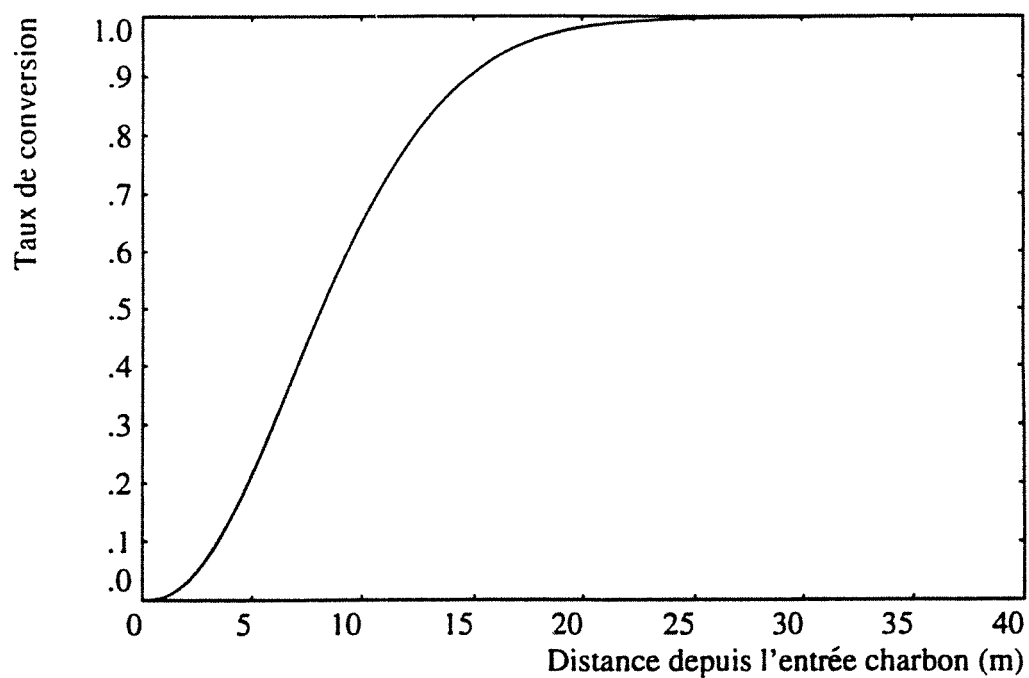


Figure VI.7 : Premier calcul ; taux de conversion le long de l'axe.

- le débit de CO s'annule vers $x = 33$ m, ce qui provoque l'arrêt du calcul. La somme $H_2O + H_2$ est alors de 55 mol.s^{-1} , ce qui est trop élevé par rapport au débit d'eau d'arrosage ($15,4 \text{ mol.s}^{-1}$). Cela peut provenir soit de mauvaises conditions initiales (CO trop faible en $x=0$, H_2 et H_2O trop élevés en $x=0$), soit de constantes cinétiques mal adaptées.

Il reste à s'assurer que les flux de chaleur calculés par le programme sont vraisemblables.

VL2 6 Vérification des calculs de flux de chaleur :

Elle peut se faire en établissant une relation entre les flux pour les comparer entre eux, et par des calculs d'ordre de grandeur.

VL2.6.1 Relation entre les différents flux de chaleur :

Le profil thermique périodique dans la paroi impose une relation entre le flux gaz/charge, le flux paroi/charge, et les pertes. Cette équation est donnée par un bilan thermique en l'espace d'un tour, portant sur un élément de paroi tel que celui de la figure V.4.

Supposons que la vitesse de rotation soit de 1 tour.min^{-1} , et le taux de remplissage de 10 %, c'est-à-dire que l'angle au centre occupé par la charge dans une section soit de 90° . Pendant son contact avec le gaz, qui dure 45 s, l'élément de paroi reçoit une quantité de chaleur $Q_{\text{gaz} \rightarrow \text{paroi}}$. En l'espace de 15 s, la chaleur qu'il cède ensuite à la charge est $Q_{\text{paroi} \rightarrow \text{charge}}$. L'élément de paroi a alors parcouru un tour, pendant lequel il a perdu une quantité de chaleur Q_{perte} vers l'extérieur. Le fait que le profil thermique soit périodique signifie qu'aucune énergie n'est accumulée dans l'élément de paroi entre les instants $t = 0$ et $t = 60$ s, ce qui permet d'écrire le bilan de chaleur en l'espace d'un tour (exprimé en Joules) :

$$Q_{\text{gaz} \rightarrow \text{paroi}} = Q_{\text{paroi} \rightarrow \text{charge}} + Q_{\text{perte}} \quad \text{(VI.5).}$$

Par ailleurs, le flux échangé entre le gaz et la paroi ne concerne, à chaque instant, que $3/4$ de la surface interne de la paroi, c'est-à-dire un nombre d'éléments de paroi égal à $\frac{3}{4} \times \frac{2\pi}{\Delta\theta}$. Rapporté à l'unité de longueur de four, le

flux gaz $\rightarrow$ paroi s'exprime donc sous la forme (en $\text{W} \cdot (\text{m de four})^{-1}$) :

$$\Phi_{\text{gaz} \rightarrow \text{paroi}} = \frac{Q_{\text{gaz} \rightarrow \text{paroi}}}{45} \times \frac{3}{4} \times \frac{2\pi}{\Delta\theta} \times \frac{1}{\Delta x}.$$

De la même façon, les deux autres flux peuvent s'écrire :

$$\Phi_{\text{paroi} \rightarrow \text{charge}} = \frac{Q_{\text{paroi} \rightarrow \text{charge}}}{15} \times \frac{1}{4} \times \frac{2\pi}{\Delta\theta} \times \frac{1}{\Delta x}$$

$$\Phi_{\text{perte}} = \frac{Q_{\text{perte}}}{60} \times \frac{2\pi}{\Delta\theta} \times \frac{1}{\Delta x}.$$

La relation entre les flux est donc similaire à l'équation (VI.5) :

$$\Phi_{\text{gaz} \rightarrow \text{paroi}} = \Phi_{\text{paroi} \rightarrow \text{charge}} + \Phi_{\text{perte}} \quad \text{(VI.6)}$$

Comme le flux total reçu par la charge $\Phi_{\text{net charge}}$ est par ailleurs égal à $\Phi_{\text{gaz} \rightarrow \text{charge}} + \Phi_{\text{paroi} \rightarrow \text{charge}}$, on en déduit que

$$\Phi_{\text{net charge}} - \Phi_{\text{gaz} \rightarrow \text{charge}} = \Phi_{\text{gaz} \rightarrow \text{paroi}} - \Phi_{\text{perte}}$$

On pourra effectivement constater que sur la figure VI.5, qui représente les flux de chaleur, l'écart entre les courbes représentées par — et - - - - est identique à l'écart entre les courbes et x . Ce sera aussi le cas pour les figures VI.9-13-17-21-25.

VI.2.6.2 Calculs d'ordre de grandeur des flux de chaleur :

Ils permettent de vérifier si les flux calculés par le modèle ont bien un sens physique.

VI.2.6.2.1 Flux net reçu par la charge :

Il doit être cohérent avec l'énergie nécessaire à l'échauffement de la charge, qui peut être estimée à l'entrée du four, côté charbon.

Pour un taux de remplissage de 15,6 % (correspondant à la hauteur du diaphragme à l'entrée : 60 cm), et une masse volumique du charbon en vrac de 730 kg.m^{-3} , la masse de charbon présente sur le premier mètre de four avant dévolatilisation est :

$$M = \pi R_i^2 \times 0,156 \times 1 \times \rho = \pi \times 1,4^2 \times 0,156 \times 730 = 700 \text{ kg}.$$

Toujours sur le premier mètre, le charbon s'échauffe, d'après le calcul, d'environ 100°C (cf fig.VI.4), ce qui représente, pour une chaleur spécifique de $1000 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$, une énergie :

$$Q = 700 \times 1000 \times 100 = 7.10^7 \text{ J}.$$

La charge progresse à une vitesse moyenne de 1 cm.s^{-1} , si bien que la quantité de chaleur Q est répartie sur un mètre de four pendant une durée de

100 s. On en déduit que le flux Φ reçu par la charge dans ces conditions (pour s'échauffer de 100 °C sur un mètre) vaut :

$$\Phi = \frac{Q}{100} = 7.10^5 \text{ J.s}^{-1} \cdot (\text{m de four})^{-1} =$$

$$\boxed{700 \text{ kW} \cdot (\text{m de four})^{-1}}$$

Cette valeur correspond tout-à-fait au flux calculé ; elle représente par ailleurs une puissance considérable.

VI.2.6.2.2 *Echauffement des matières volatiles :*

Il s'agit du second terme du bilan thermique (fig. V.8), correspondant à l'énergie nécessaire pour porter les matières volatiles de la température de la charge à la température du gaz.

Chaque mètre de four contient le semi-coke provenant de 700 kg de charbon. Si $V^* = 35 \%$, cette masse de charbon libèrera 245 kg de matières volatiles pendant son passage dans le four.

Pour la première série de courbes (fig. VI.4 à VI.7), le maximum de vitesse de dévolatilisation est atteint à 7 m de l'entrée charbon, et vaut $0,066 \text{ \%} \cdot \text{s}^{-1}$, ce qui représente à cet endroit un débit de matières volatiles de $160 \text{ g.s}^{-1} \cdot (\text{m de four})^{-1}$ entre la charge et le gaz. L'écart de température entre les deux milieux est alors de 600 °C, ce qui nécessite une puissance de

$$\boxed{190 \text{ kW} \cdot (\text{m de four})^{-1}}$$

pour porter les matières volatiles à la température de la phase gazeuse, si la chaleur massique du gaz est de $2 \text{ J.g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (estimée à partir de la composition des matières volatiles).

On pourra comparer ce résultat avec le maximum de la courbe correspondant sur la figure VI.5.

VI.2.6.2.3 *Pertes vers l'extérieur :*

La température calculée par le modèle sur la surface externe de la paroi est de l'ordre de 300°C. Le coefficient de transfert étant fixé à $10 \text{ W.m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$, le flux échangé par la paroi avec l'air ambiant vaut : $10 \times (300-20) \times 2\pi R_e =$

$$\boxed{28 \text{ kW} \cdot (\text{m de four})^{-1}}$$

soit 4 % seulement de l'énergie reçue par la charge près de l'entrée du four.

Les débits molaires calculés dans le premier calcul n'étant pas plausibles, il est nécessaire de modifier les données du programme. Auparavant, nous examinerons l'influence de la combustion du carbone solide sur le fonctionnement du four.

VI.2.7. Deuxième calcul :

Par rapport au calcul précédent, aucune donnée n'est modifiée, si ce n'est que les réactions de combustion des fines sont supprimées en annulant leurs facteurs de fréquence. Cela a pour effet de diminuer la production de CO, et donc d'augmenter le débit de CO dans le sens charbon $\rightarrow$ coke, jusqu'à une valeur irréaliste (fig. VI.10).

L'absence de combustion des fines crée une baisse de la puissance de chauffe par rapport au calcul précédent, d'où une température des gaz plus élevée. Le point d'inversion est plus difficile à atteindre mais se produit malgré tout, en raison de la présence de CO et H₂, dont la combustion produit suffisamment d'énergie.

On pourrait s'étonner de ce que le CO₂ ne soit pas modifié dans le même sens que le CO : les débits de CO₂ sont en effet plus faibles que pour le premier calcul, indiquant une production plus importante, malgré l'absence de combustion du carbone solide. Cependant, la combustion du méthane se trouve activée par une température plus élevée, tout comme la combustion de CO, laquelle est favorisée également par une concentration plus forte en réactif. La production de CO₂ qui en découle l'emporte ainsi sur la disparition du CO₂ qui provenait de la combustion des fines dans le premier calcul.

Ces résultats dépendent bien sûr des constantes cinétiques qui ont été choisies, mais ils mettent en évidence le couplage entre les sept réactions, la température, et les effets de dilution (ou d'enrichissement) dans le gaz.

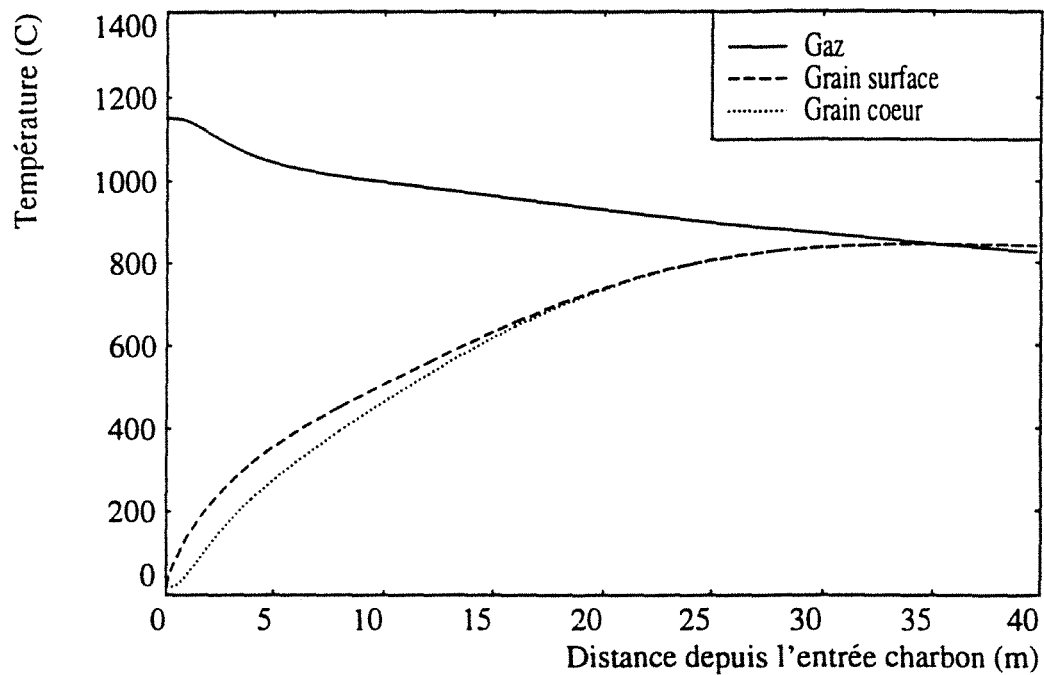
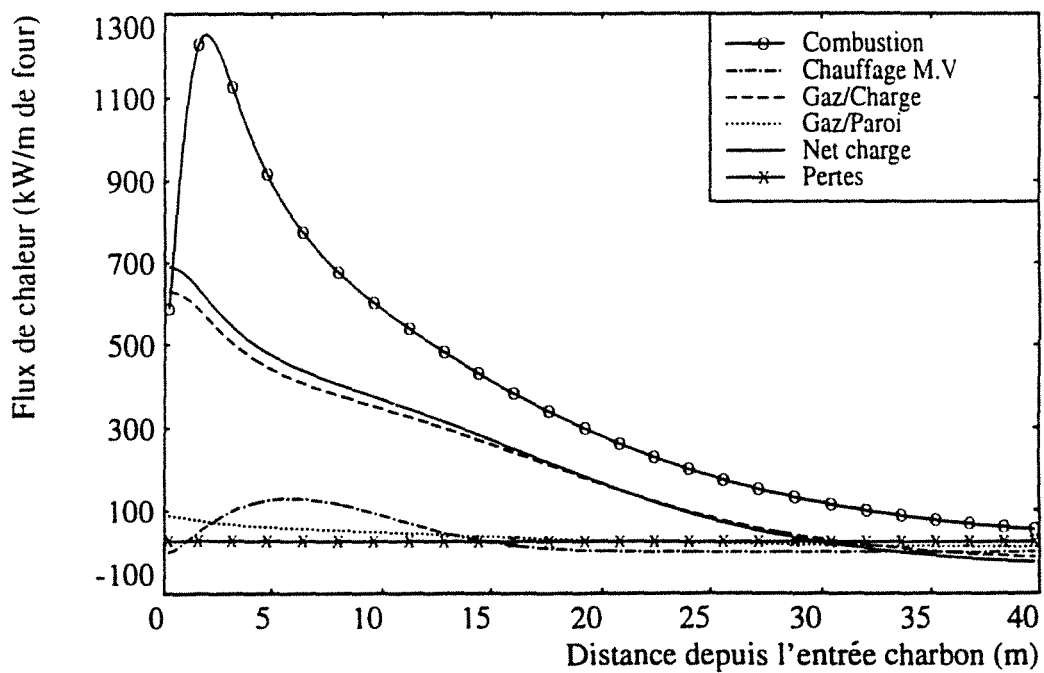
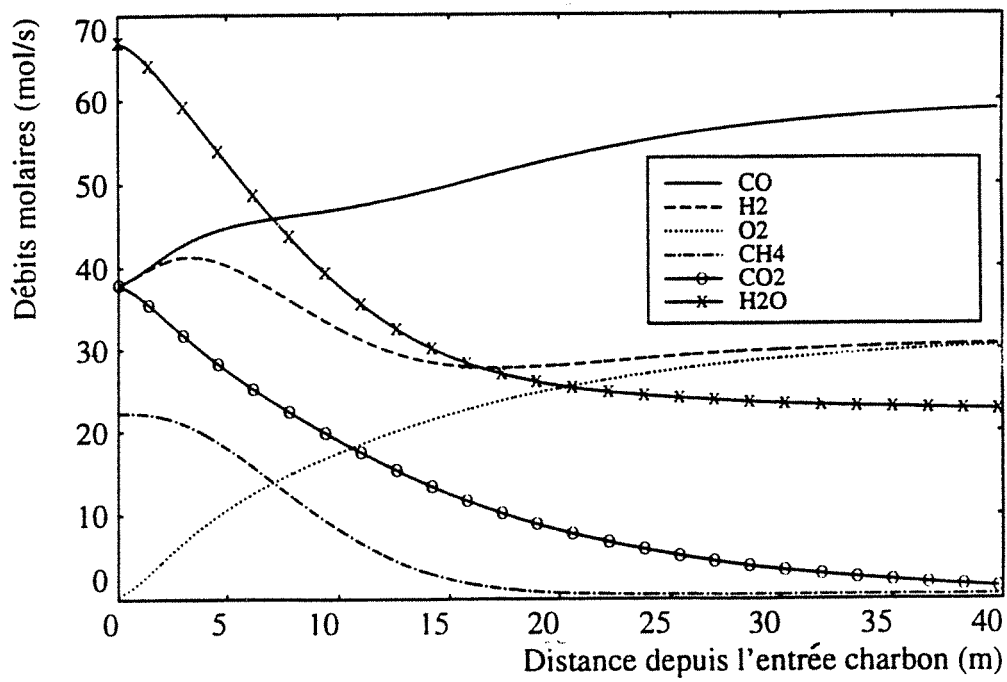


Figure VI.8 : Deuxième calcul ; températures de la charge et du gaz le long de l'axe.



puissance de combustion totale : 15 600 kW.

Figure VI.9 : Deuxième calcul ; flux de chaleur et terme source le long de l'axe.



rapport final O_2/N_2 : 12,5 %.

Figure VI.10 : Deuxième calcul ; débits molaires des gaz le long de l'axe.

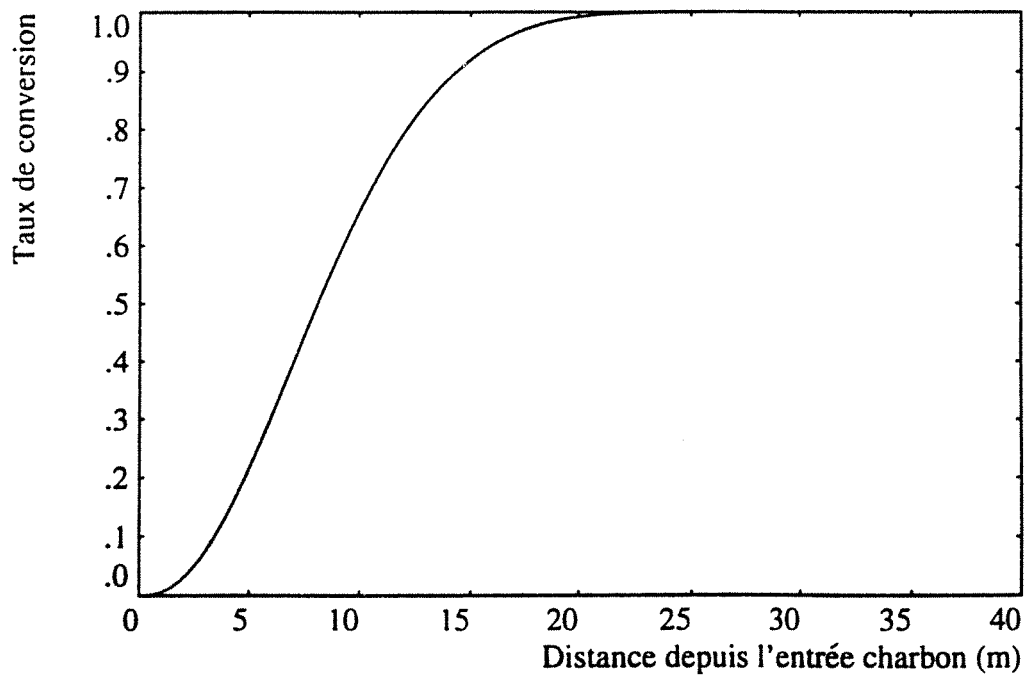


Figure VI.11 : Deuxième calcul ; taux de conversion le long de l'axe.

VL2.8 Troisième calcul :

Pour déterminer un régime de fonctionnement du four qui soit réaliste, les données du premier calcul doivent être modifiées en conséquence.

Notre objectif est ici

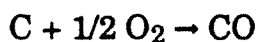
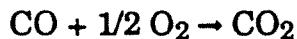
- de proposer une démarche pour modifier peu-à-peu les conditions initiales et les constantes cinétiques;
- d'examiner comment réagit le programme,
- de montrer qu'il est possible de s'approcher d'un régime de fonctionnement plausible, eu égard aux quelques informations expérimentales disponibles actuellement.

D'après la figure VI.6, il faut agir sur le premier jeu de données de façon à :

- augmenter le débit de CO le long du four,
- réduire les débits d'eau et d'hydrogène.

Cela peut être réalisé en modifiant soit les débits initiaux, soit les constantes cinétiques des réactions où interviennent CO, H₂ et H₂O.

Puisque la teneur initiale en CO semble avoir été mesurée avec une bonne précision, il est préférable de conserver le débit initial en CO, et de jouer sur les réactions :



en accélérant la première et en ralentissant la seconde.

Par contre, l'incertitude de la mesure de H₂ dans les fumées incite à modifier plutôt le débit initial d'hydrogène, qui sera réduit à 13 mol.s⁻¹, ce qui porte le débit total à 9,44 Nm³.s⁻¹. Enfin, le débit initial d'eau est ramené à 42 mol.s⁻¹ (cf tableau V.1). On obtient alors la troisième série de courbe (figure VI.12 à VI.15)

Par rapport au premier calcul, les flux de chaleur et les températures varient peu, mais le débit d'hydrogène chute rapidement et s'annule à 8 m de l'entrée du four. On observe ici de nouveau l'effet de la dilution : la faible concentration en H₂ défavorise la combustion de ce gaz, et son débit accuse alors une décroissance rapide, due à l'apport des matières volatiles.

De plus, la cinétique de combustion du CO est cette fois trop rapide, car elle entraîne une chute trop brusque du débit en CO₂.

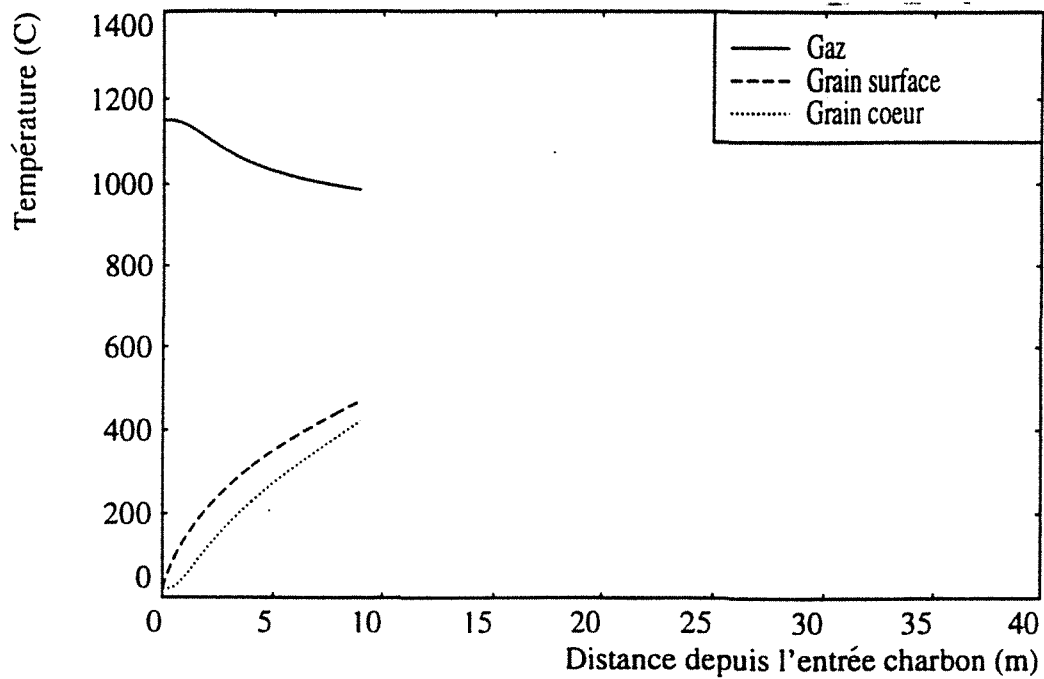
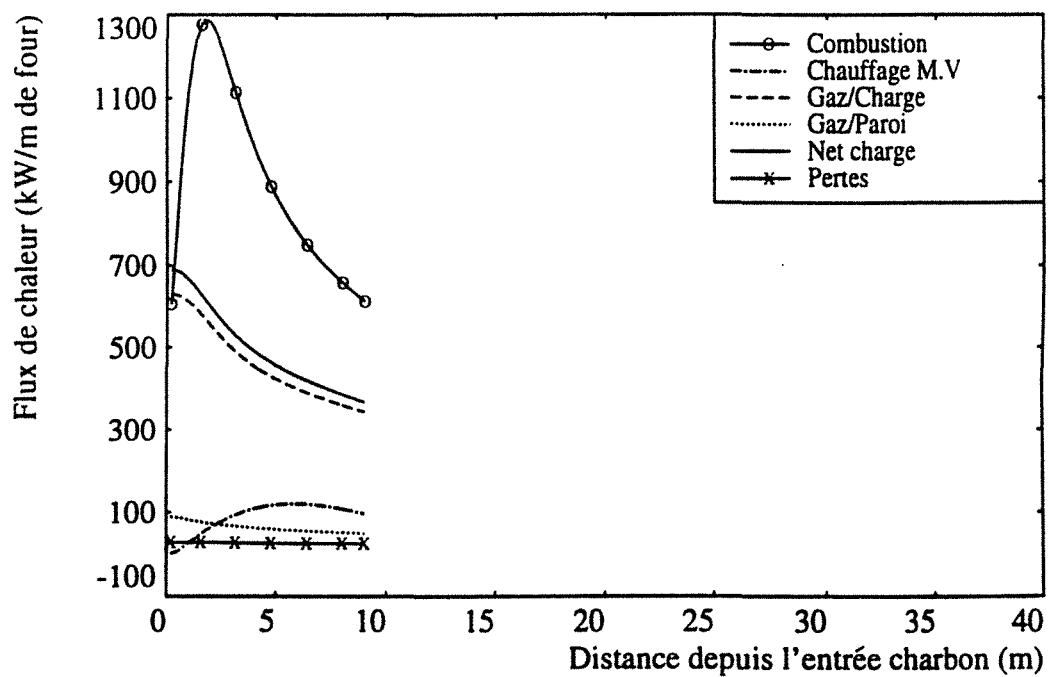
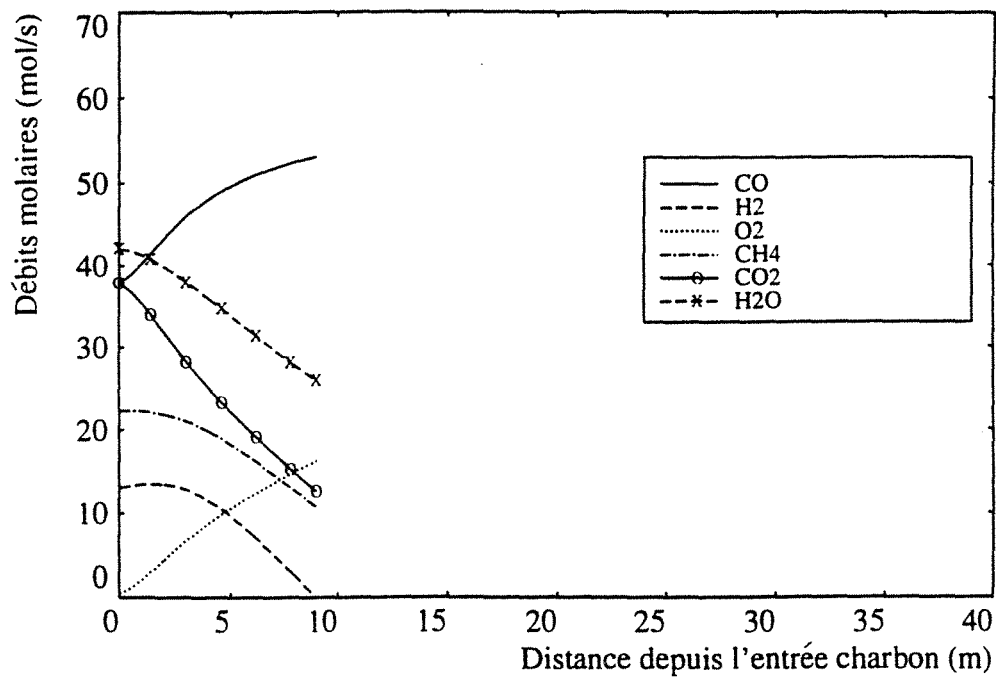


Figure VI.12 : Troisième calcul ; températures de la charge et du gaz le long de l'axe.



puissance de combustion totale : 8 160 kW.

Figure VI.13 : Troisième calcul ; flux de chaleur et terme source le long de l'axe.



rapport final O_2/N_2 : 6,0 %.

Figure VI.14 : Troisième calcul ; débits molaires des gaz le long de l'axe.

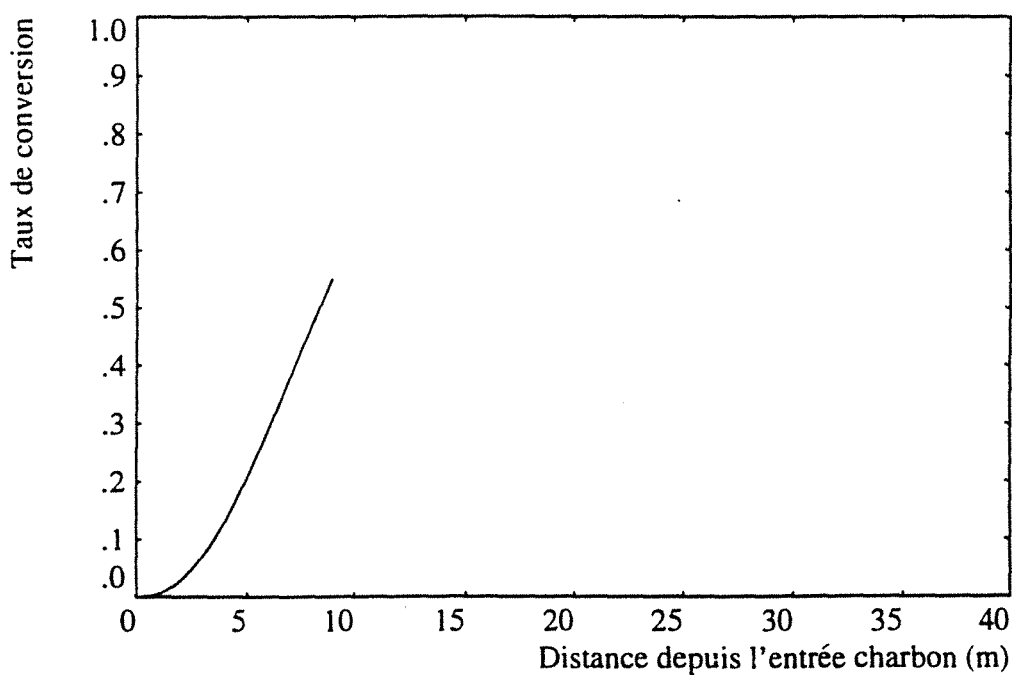


Figure VI.15 : Troisième calcul ; taux de conversion le long de l'axe.

VI.2.9 Quatrième calcul :

Pour remédier à ces anomalies, le calcul suivant est effectué en donnant au débit initial d'hydrogène la valeur intermédiaire de 25 mol.s^{-1} , et en réduisant la vitesse de combustion du CO (figure VI.16 à VI.19)

Les résultats sont cette fois beaucoup plus conformes aux informations dont nous disposons :

- la température de cuisson du coke est de 760°C ; elle est atteinte au milieu du four ($x_0 = 29 \text{ m}$) ;
- le débit eau + hydrogène est de $15,6 \text{ mol.s}^{-1}$ côté coke (contre $15,4 \text{ mol.s}^{-1}$ pour le débit d'eau d'extinction) ;
- le rapport O_2/N_2 est, à la fin du calcul, de 16 %.

Il est particulièrement intéressant de remarquer que la position calculée du point d'inversion correspond exactement à l'emplacement des sondes "produits" et "fumées" n° 3, qui indiquent effectivement des températures identiques pour le gaz et la charge (cf § VI.2.4). Ces deux thermocouples sont d'ailleurs ceux utilisés en priorité pour la conduite du four, car les opérateurs ont constaté que la stabilité de la marche du four dépend de la stabilité des températures à cet endroit. La conduite de l'installation serait sans doute facilitée en ajoutant un thermocouple de part et d'autre des sondes n° 3, pour cerner avec une meilleure précision la position du point d'inversion.

La puissance totale des réactions de combustion et de gazéification calculée par le programme est de 16 200 kW seulement. Cela s'explique par une combustion lente après le point d'inversion, et a pour conséquence une température finale des gaz relativement élevée.

Il semble donc que le modèle représente assez bien la première moitié du four. D'après le calcul, la puissance qui s'y dégage est de 15 000 kW, ce qui est sans doute proche de la réalité, puisque cette valeur suffit pour cuire la charge à 760°C et pour échauffer les fumées jusque 1150°C .

Par contre, des phénomènes restent à comprendre dans la moitié inférieure du tube.

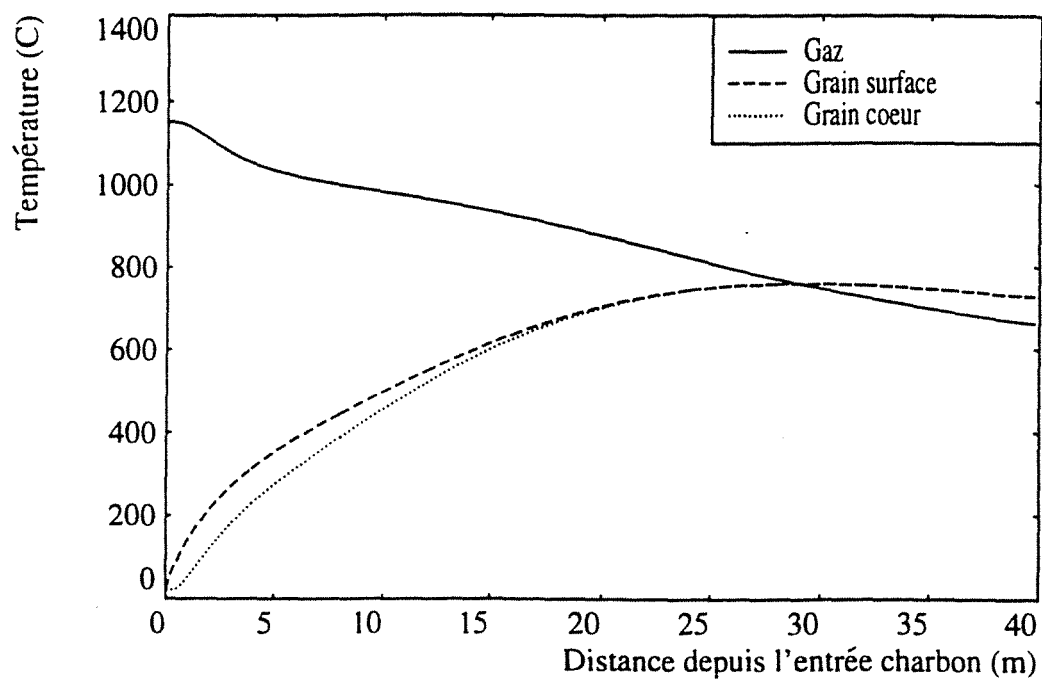
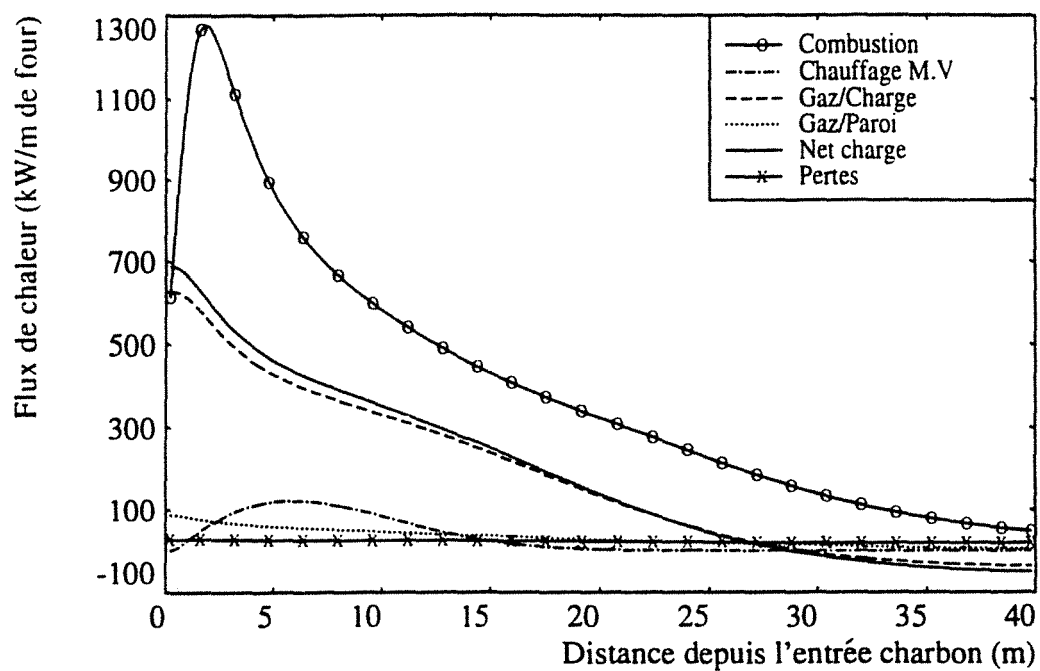
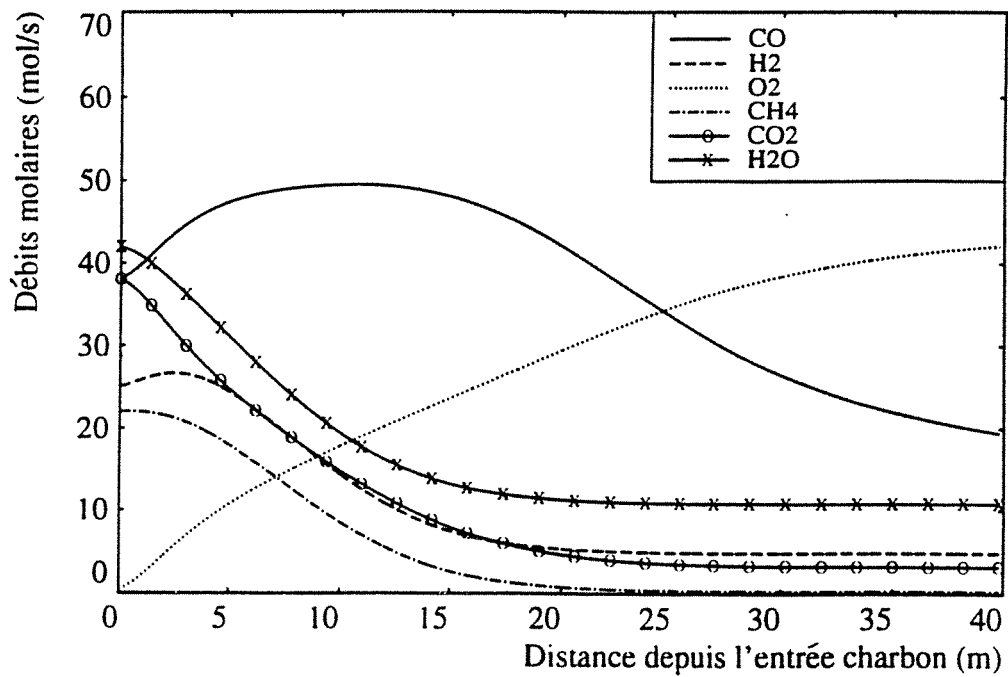


Figure VI.16 : Quatrième calcul ; températures de la charge et du gaz le long de l'axe.



puissance de combustion totale : 16 200 kW.

Figure VI.17 : Quatrième calcul ; flux de chaleur et terme source le long de l'axe.



rapport final O₂/N₂ : 15,7 %.

Figure VI.18 : Quatrième calcul ; débits molaires des gaz le long de l'axe.

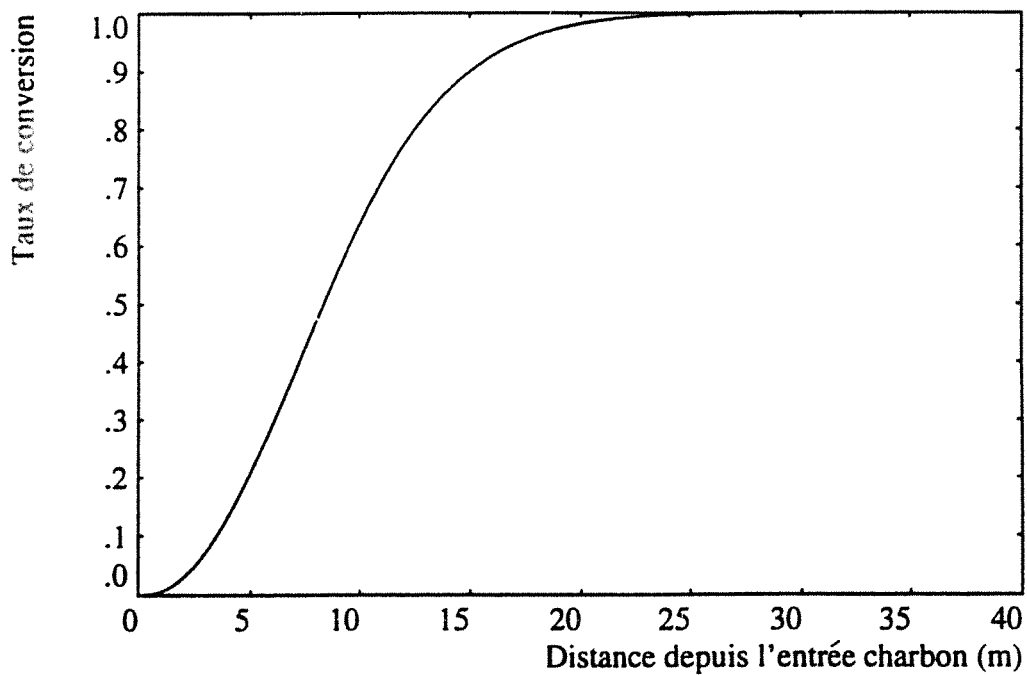


Figure VI.19 : Quatrième calcul ; taux de conversion le long de l'axe.

VI.2.10 Bilan thermique dans la partie inférieure du four :

Il est possible d'évaluer les besoins en énergie en aval du point d'inversion.

Avec les données du quatrième calcul, le débit d'azote est de 267 mol.s^{-1} . Il pénètre dans le four à une température de 20°C , et se trouve à 800°C au point d'inversion. La chaleur massique de l'azote varie peu et est en moyenne de $1,1 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ sur cette gamme de température. L'échauffement de N_2 dans la partie inférieure du tube nécessite donc dans ces conditions une puissance de

6435 kW,

ou une valeur légèrement inférieure du fait qu'une partie de l'air passe, avant de pénétrer dans le four, à travers le crible, où elle s'échauffe au contact du coke.

Toujours d'après le quatrième calcul, l'oxygène imbrûlé en x_0 représente un débit de $37,9 \text{ mol.s}^{-1}$. Pour l'oxygène, $C_p = 1 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$, si bien qu'il a fallu

946 kW

pour échauffer cet oxygène encore non utilisé.

Pour la vaporisation de $1 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ d'eau, l'extinction consomme

639 kW.

Comme on obtient par le calcul $4,8 \text{ mol.s}^{-1}$ de H_2 en x_0 , la gazéification par la vapeur d'eau détruit **au moins** $4,8 \text{ mol.s}^{-1}$ de carbone dans la partie inférieure du four, ce qui représente un besoin en énergie de

648 kW.

Enfin, si le coefficient de transfert paroi/air ambiant est de $10 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$, et la température externe de la paroi de 120°C , les pertes vers l'extérieur sont, sur 25 m de four :

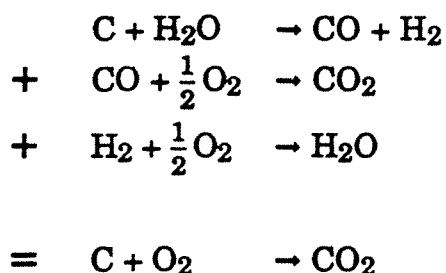
220 kW.

Le total de ces cinq postes thermiques est de **8 900 kW**. Pour couvrir ces besoins, on dispose de la chaleur sensible du coke et des réactions de combustion. Or, **le coke ne peut fournir que 1350 kW en se refroidissant de 800°C à 600°C** (son débit est de 4 kg.s^{-1} et sa chaleur massique de $1700 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$). **Cela confirme la nécessité des réactions de combustion dans la deuxième moitié du tube**, qui doivent générer une puissance au moins égale à $8900 - 1350 =$

7550 kW.

Ajoutés aux 15 000 kW calculés sur la première moitié du four, cela porte à 22 550 kW la puissance totale nécessaire au fonctionnement du procédé (la valeur de 35 000 kW déduite des mesures paraît donc excessive). Les deux tiers sont produits pendant qu'a lieu la pyrolyse ($x < x_0$), et les matières volatiles peuvent théoriquement apporter l'énergie suffisante (annexe VII).

La deuxième moitié du four ($x > x_0$) est alimentée en énergie par la combustion d'une fraction du coke, sous forme solide, ou sous forme de CO et H₂ ; la gazéification suivie par la combustion de CO et H₂ équivaut en effet à une oxydation du carbone :



En supposant toujours que la pyrolyse s'arrête dès x_0 , on peut évaluer la quantité de coke qui brûle dans la zone de refroidissement. Si l'oxydation est totale ($\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$), elle fournit 400 kJ.(mole de C)⁻¹, si bien que 7550 kW représentent la combustion de 19 (mol C).s⁻¹, soit 5,8 % du débit de coke (qui s'élève à 4 kg.s⁻¹). Ce pourcentage est loin d'être négligeable, et paraît même surprenant, d'autant plus que si l'oxydation n'est pas totale, c'est une fraction encore plus importante du coke qui doit être détruite : une partie de ce carbone prélevé à la charge dans la partie inférieure du four est alors entraînée sous forme de CO dans la zone de pyrolyse, voire dans les chambres de post-combustion.

Il s'avère donc nécessaire de vérifier expérimentalement si la pyrolyse est bien stoppée dès que le coke a atteint sa température finale de cuisson. Il suffira pour cela de faire subir à un grain de charbon le profil de température au cours du temps tel qu'il est calculé par le modèle (fig. VI.16 par exemple), et de suivre en continu le dégagement gazeux.

Il est également indispensable d'établir un bilan thermique précis de l'installation, laquelle se décompose en fait en trois zones : la zone de refroidissement du coke, la zone de pyrolyse, et les chambres de post-combustion. Dans chacune de ces trois zones, de l'énergie est libérée par combustion. Théoriquement, l'énergie créée dans les PC et convertie aujourd'hui en vapeur, pourrait être utilisée pour réchauffer l'air injecté côté coke, ce qui diminuerait d'autant la combustion du coke. Au total, cela mènerait à une augmentation du rendement en coke, au détriment de la production de vapeur. Si cette optique est intéressante pour l'exploitant, un bilan thermique précis

permettrait d'évaluer sa faisabilité, compte tenu des contraintes technologiques (notamment des pertes thermiques supplémentaires qui seraient occasionnées par le transport de l'air chaud, depuis les PC jusqu'à l'extrémité inférieure du tube).

La suite de l'étude devra aussi montrer comment les réactions de combustion de CO, de H₂ et du coke, peuvent fournir les 7 500 kW nécessaires à la zone de refroidissement du coke, alors que la température des gaz y est assez faible (inférieure à 800 °C).

VI.2.11 Cinquième et sixième calculs (effet de la granulométrie) :

Un des principaux intérêts d'un modèle est de pouvoir étudier l'influence des paramètres opératoires sur le fonctionnement du procédé. Dans le cas présent, il s'agit essentiellement de la granulométrie enfournée, du débit de charbon, du taux de remplissage, et de la vitesse de rotation. Cependant, le chapitre IV a montré que les trois derniers paramètres sont liés entre eux, par une relation qui n'est pas prise en compte dans le modèle. Il serait donc artificiel de modifier par exemple le taux de remplissage, sans changer de façon adéquate la vitesse de rotation et le débit de solide.

C'est pourquoi nous nous limiterons à examiner l'effet de la granulométrie, qui est peu liée aux autres paramètres, pourvu qu'elle varie dans des proportions raisonnables (en toute rigueur, l'angle de talus, et donc la ligne de plus grande pente du talus, sont en effet fonctions de la taille des grains). Les résultats sont à prendre avec précaution, puisque la phase de validation du modèle, qui doit normalement précéder son utilisation, n'a pas encore été effectuée. Il s'agit plutôt de tester le comportement du modèle.

Il faut souligner également que l'approche classique de modélisation des fours tournants, suivant laquelle la charge est considérée comme isotherme dans une section, ne rend pas possible l'étude de la granulométrie enfournée.

Les figures VI.20 à VI.23 ont été obtenues en modifiant uniquement, par rapport au calcul n° 4, le diamètre des particules, qui passe de 20 mm à 10 mm. La taille plus faible des grains facilite leur cuisson, mais en contrepartie, leur temps de séjour sur le talus est plus faible (équation IV.8). Ces deux phénomènes se compensent, et les résultats des calculs n°4 et 5 sont finalement assez voisins. La seule différence provient d'une vitesse de cuisson légèrement plus rapide pour $D_p = 10$ mm (1,5 % d'écart sur le taux de conversion), ce qui favorise la combustion des trois gaz réactifs (CO, H₂, CH₄) et provoque un accroissement de leurs débits.

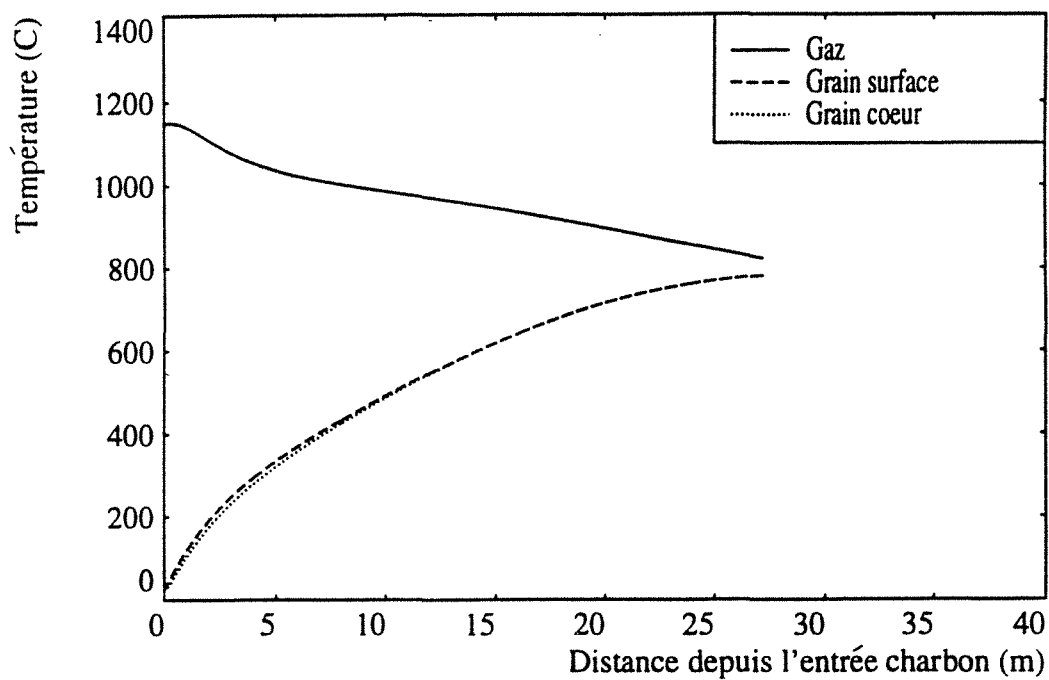
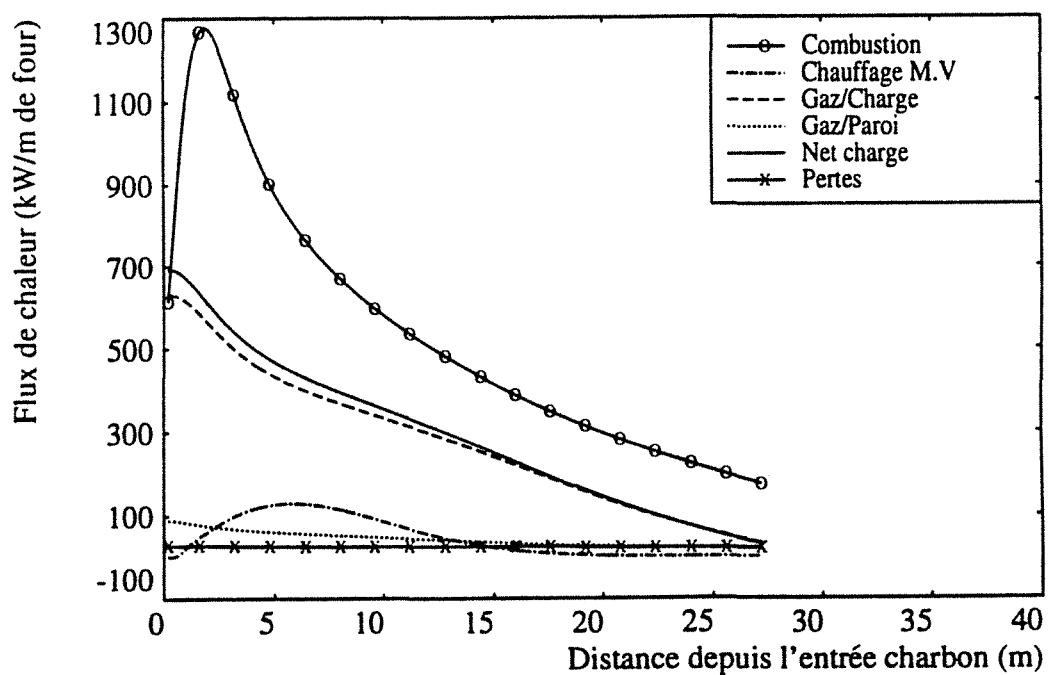
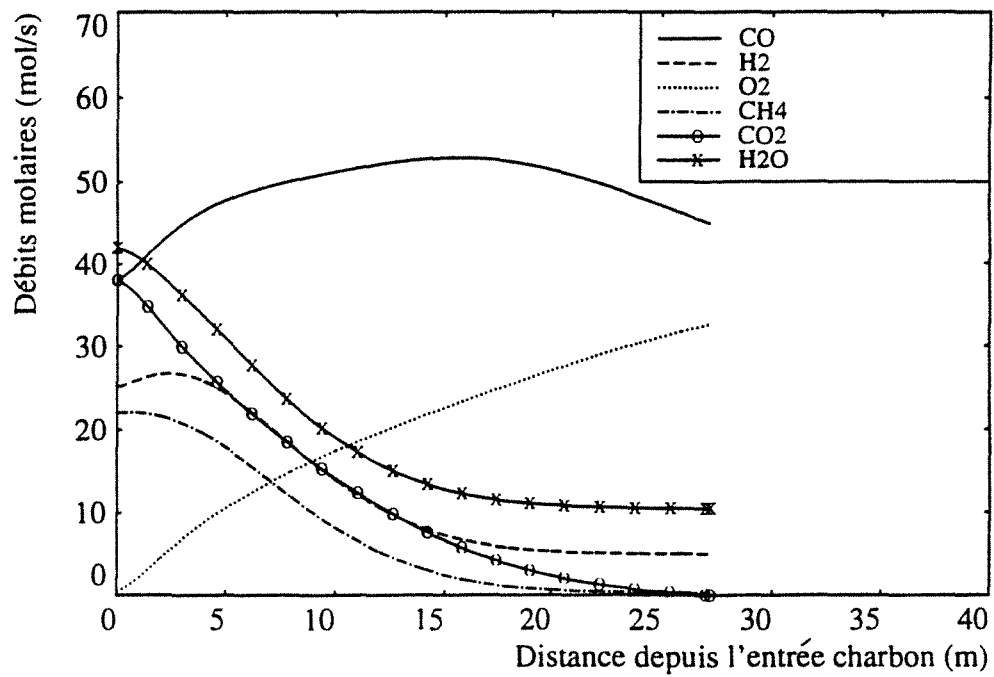


Figure VI.20 : Cinquième calcul ; températures de la charge et du gaz le long de l'axe.



puissance de combustion totale : 14 700 kW.

Figure VI.21 : Cinquième calcul ; flux de chaleur et terme source le long de l'axe.



rapport final O_2/N_2 : 12,2 %.

Figure VI.22 : Cinquième calcul ; débits molaires des gaz le long de l'axe.

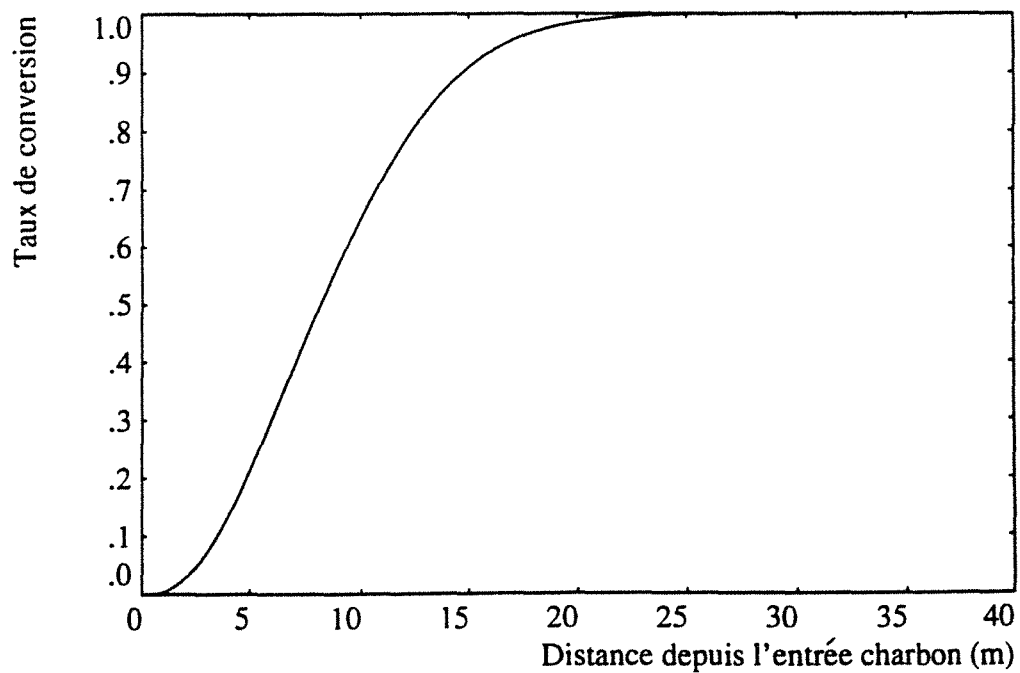


Figure VI.23 : Cinquième calcul ; taux de conversion le long de l'axe.

Le CO, qui est en plus grande quantité, y est plus sensible, et la production plus importante de CO₂ qui en découle provoque l'arrêt du calcul. Cela signifie simplement que la condition initiale dans le gaz dépend de la granulométrie.

Le fait que le monoxyde de carbone soit très sensible à un changement de régime dans le four s'explique facilement. La valeur à peu près constante du CO sur les dix premiers mètres résulte en effet d'un équilibre entre la combustion de ce gaz, et sa production par la pyrolyse et la combustion des fines. Une faible perturbation peut suffire pour donner l'avantage à l'un ou l'autre des deux termes (création ou destruction).

Tout le procédé repose d'ailleurs sur le fait que, dans la moitié supérieure du four, la pyrolyse s'entretient elle-même par la combustion des gaz qu'elle génère, si bien que tous les paramètres (vitesse de cuisson, composition des gaz, températures) sont fortement couplés entre eux. C'est ce qui rend difficile le pilotage de l'installation, et il est normal de rencontrer le même type de difficultés dans la modélisation que dans la conduite réelle, lorsque l'on cherche à établir une marche stable.

La dernière exécution du programme (fig.VI.24 à VI.27), effectuée avec une granulométrie de 15 mm, donne des résultats intermédiaires entre les deux calculs précédents.

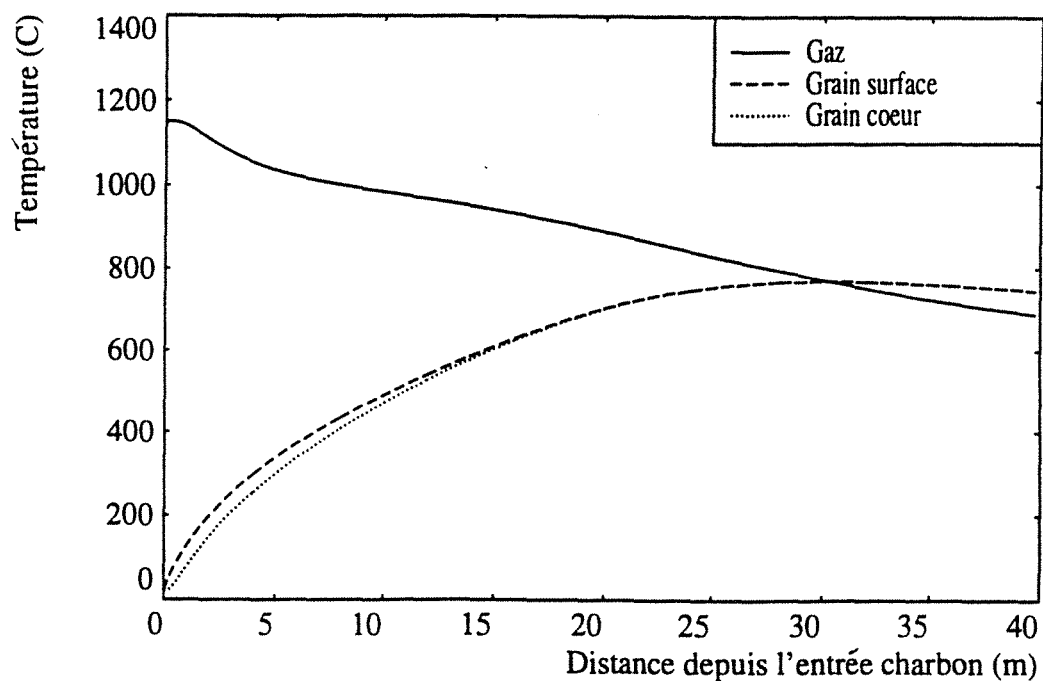
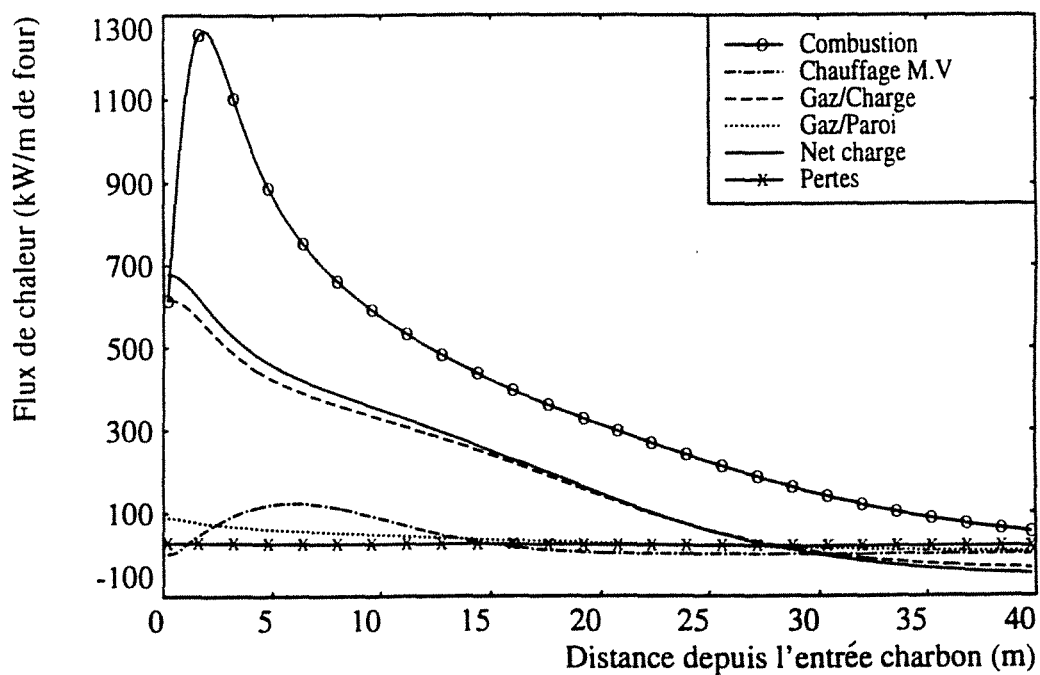
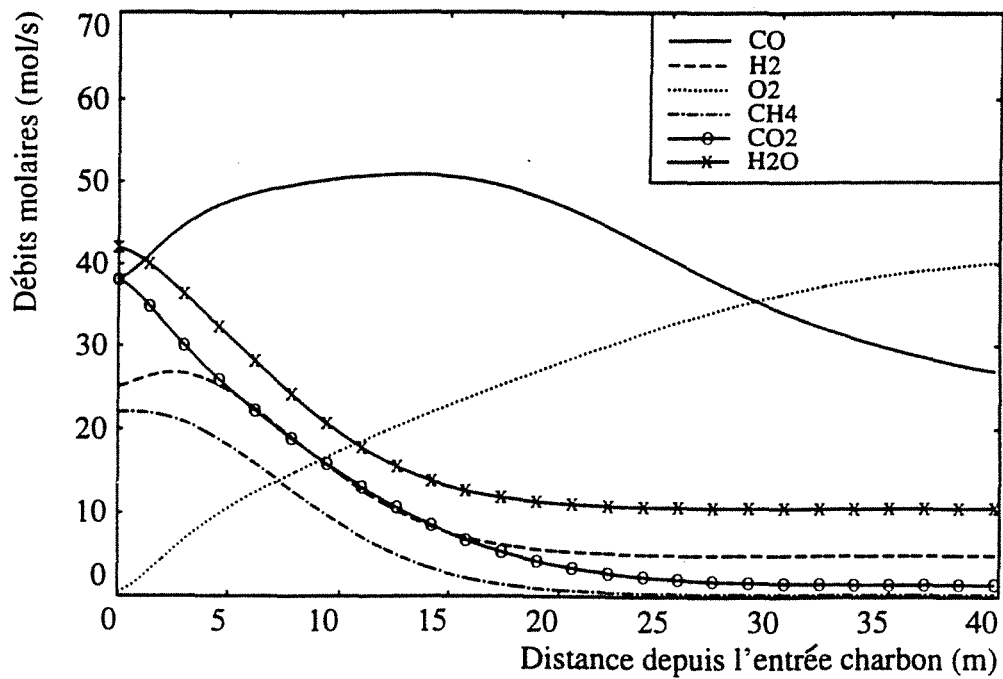


Figure VI.24 : Sixième calcul ; températures de la charge et du gaz le long de l'axe.



puissance de combustion totale : 16 100 kW.

Figure VI.25 : Sixième calcul ; flux de chaleur et terme source le long de l'axe.



rapport final O_2/N_2 : 15,0 %.

Figure VI.26 : Sixième calcul ; débits molaires des gaz le long de l'axe.

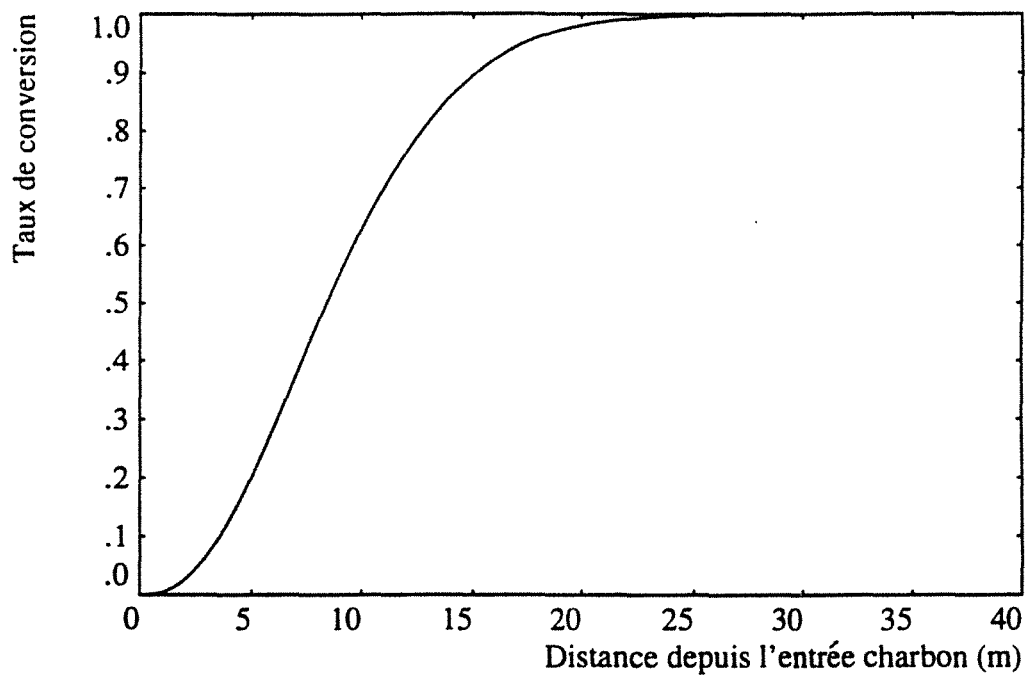


Figure VI.27 : Sixième calcul ; taux de conversion le long de l'axe.

VL3 Conclusion :

Les principaux enseignements de ce dernier chapitre sont de trois ordres.

Tout d'abord, concernant le fonctionnement thermique du four, la présence d'un point d'inversion (point de concours des températures des gaz et de la charge), et la nécessité de réactions de combustion de part et d'autre de ce point ont été établies par trois voies différentes :

- un calcul analytique simplifié,
- le programme lui-même,
- un bilan thermique dans la moitié inférieure du tube.

La puissance thermique générée sur l'ensemble du four semble être de 23 000 kW environ ; les deux tiers de cette énergie sont apportés, d'après les calculs, par la combustion des matières volatiles et du carbone solide dans la moitié supérieure du four ; le dernier tiers est produit dans la partie inférieure du four, et provient de la combustion d'une partie du coke, de l'hydrogène et du monoxyde de carbone créés par l'extinction, et des derniers dégagement éventuels de matières volatiles.

La position du point d'inversion calculée par le modèle recoupe l'expérience acquise par les opérateurs chargés du pilotage du four.

D'autre part, nous avons montré, en effectuant plusieurs exécutions du programme,

- que le modèle réagit normalement aux variations des paramètres d'entrée,
- qu'il rend bien compte de la complexité des phénomènes et des couplages entre eux,
- et qu'il est possible de déterminer un régime de fonctionnement cohérent avec les informations expérimentales disponibles (notamment la température de cuisson du coke).

Enfin, la phase de validation, dernière étape indispensable dans l'élaboration d'un modèle, n'est pas possible pour l'instant ; elle passe en effet par des mesures précises à l'intérieur du four, que ne permet pas l'instrumentation actuelle de l'installation. Ces mesures faciliteront par ailleurs l'établissement d'un bilan thermique précis, qui montrera si le fonctionnement actuel du procédé est optimal du point de vue énergétique.

Conclusion

La modélisation qui a fait l'objet de ce travail, et qui porte sur la pyrolyse de grains de charbon en four tournant, s'est voulue fondée sur une analyse approfondie des phénomènes, nombreux et complexes, impliqués dans le procédé. Aux problèmes propres à la pyrolyse et aux transformations physico-chimiques qui l'accompagnent, s'ajoutent en effet les difficultés liées à la technologie du tube tournant (mouvements des grains, transferts de chaleur), et aux réactions de combustion et de gazéification qui sont, dans le cas présent, la source d'énergie. Or, du fait de l'impossibilité de mesures *in situ*, le fonctionnement de ce four était mal connu. C'est pourquoi la phase préliminaire d'analyse des phénomènes a revêtu une importance capitale, et était nécessaire pour une meilleure compréhension du procédé.

La démarche adoptée pour traiter le sujet a consisté à décrire la pyrolyse d'un grain isolé, avant de représenter le four dans sa globalité.

La première phase du travail, de nature assez fondamentale, a abouti à un modèle de grain. Les paramètres indispensables aux calculs ont été déduits de mesures expérimentales, qui pour la plupart étaient inédites, et qui ont fait appel à des méthodes d'investigation variées : thermogravimétrie pour la détermination de la cinétique de séchage, calorimétrie différentielle pour l'obtention de la chaleur spécifique vraie du charbon pendant la pyrolyse, et méthode flash pour la mesure des diffusivités thermiques.

Le modèle de grain prend en compte le transfert de chaleur dans la particule, les échanges de chaleur entre le grain et les matières volatiles qui s'en échappent, ainsi que les cinétiques de séchage et des réactions de pyrolyse, dont les énergies d'activation sont réparties selon une fonction de distribution gaussienne. Les calculs utilisent une méthode de résolution en volumes de contrôle ; ils ont été validés à l'échelle du laboratoire, sur une large gamme de températures (700 °C à 1000 °C), et de diamètres de particule (3 à 20 mm), en mesurant par spectrométrie de masse la cinétique globale de conversion d'un grain. On a pu montrer que, dans les conditions opératoires retenues, et qui correspondent à celles du four tournant, la vitesse de carbonisation d'une particule est bien gouvernée par le transfert thermique, et par la cinétique chimique. Les résultats mettent aussi en évidence une résistance importante au transfert de chaleur par rayonnement autour du grain, ce qui dévoile la

présence de phases condensées (solide et/ou liquide) en suspension dans les matières volatiles.

Le modèle complet du tube a ensuite été élaboré. Il repose sur un fractionnement du tube en portions de faible longueur, qui sont autant de réacteurs élémentaires en cascade. L'originalité de la démarche, par rapport à d'autres études similaires sur les fours tournants, est d'utiliser le modèle de grain, en le conciliant avec les aspects mécaniques (mouvements des grains) et thermiques (transferts de chaleur entre le gaz, la charge, et la paroi) de ces réacteurs si particuliers. Les réactions de combustion et de gazéification sont bien sûr prises aussi en considération.

Dans le but de comprendre les mouvements de brassage des particules, l'écoulement de la charge a été mis en équations ; la distribution des temps de séjour déduite du calcul correspond parfaitement aux observations. En exploitant plus avant ces équations, il serait possible d'accéder au profil de chargement d'un four tournant, qui est un problème complexe, encore non résolu à l'heure actuelle. Nous avons de plus mis en lumière les liens qui existent entre les différents paramètres opératoires, comme par exemple le débit maximal de charbon et la hauteur des diaphragmes aux extrémités. On retiendra également que la fraction du temps passé par un grain sur la surface du talus, qui est un paramètre essentiel pour les échanges de chaleur entre la charge et la phase gazeuse, représente environ 10 % du temps de séjour total dans le four.

D'autres points importants concernent les phénomènes de combustion et le bilan thermique global de l'installation. La thermodynamique s'est révélée impuissante à décrire les réactions qui ont lieu dans la phase gazeuse et entre le gaz et la charge, en raison de la vitesse élevée des gaz. Il a été nécessaire, par conséquent, de traduire ces réactions en termes de lois cinétiques. La puissance totale générée sur toute la longueur du four a été évaluée à 23 000 kW. C'est dans la moitié supérieure du tube, où a lieu la pyrolyse, que sont produits les deux tiers de cette énergie, à partir des matières volatiles et éventuellement d'envols de fines et des grains de charbons eux-mêmes; le dernier tiers est apporté, pendant le refroidissement du coke, par la combustion d'une partie du coke et des gaz créés par l'extinction.

Alors que les matières volatiles ont été considérées jusqu'à présent comme la source principale d'énergie, il semble au contraire que plus de 5 % du coke soit consommé, pour permettre à l'air froid, injecté à contre-courant, de donner naissance, dans la zone de pyrolyse, à des fumées plus chaudes que la charge.

L'absence de mesures dignes de confiance à l'intérieur du four (températures des gaz et des solides, composition des gaz) a été, en quelque sorte, à l'origine de cette thèse, puisqu'elle rendait difficile la compréhension du fonctionnement du procédé. Elle est aujourd'hui l'obstacle majeur pour la poursuite de l'étude, car l'étape de validation du modèle passera nécessairement par la confrontation entre grandeurs calculées et mesurées. C'est pourquoi une meilleure instrumentation du four doit être à présent une priorité, d'autant plus qu'elle pourrait faciliter dès maintenant le pilotage de l'installation.

Pour tester la fiabilité des calculs, il nous a donc fallu exploiter au maximum les quelques informations expérimentales disponibles à l'heure actuelle (températures de cuisson et de défournement du coke, débit de vapeur d'eau et d'hydrogène dans le gaz après l'extinction). Compte tenu de ces indications, le programme est visiblement capable de déterminer un régime de fonctionnement plausible, et réagit correctement aux variations des paramètres d'entrée, en traduisant les couplages qui existent entre tous les phénomènes. Ce modèle sera sans doute un outil précieux dans la recherche d'une optimisation du four, voire dans le dimensionnement d'installations futures.

Pour clore ce mémoire, il faut enfin souligner que ce travail est un exemple de l'extension qu'est appelé à prendre le génie des procédés, aussi bien dans le monde de la recherche que dans l'industrie. Né du génie chimique, le génie des procédés est devenu peu à peu une discipline à part entière, et peut aujourd'hui s'appliquer à des matériaux et des transformations aussi complexes que le charbon et sa pyrolyse. Il est alors illusoire d'espérer tenir compte de tous les phénomènes, et la difficulté réside dans un choix judicieux, qui réalise un compromis entre la précision et la rapidité du traitement numérique : "Ce qui est simple est faux, ce qui est compliqué est inutilisable", a écrit Paul Valéry. Cet aphorisme résume assez bien le défi relevé par la science du charbon, qui s'efforce précisément de construire pour un matériau compliqué des concepts scientifiques qui soient utilisables.

Références bibliographiques

1. HENEIN H., BRIMACOMBE J.K., WATKINSON A.P., "Experimental study of transverse bed motion in rotary kilns", Metal. Trans. B, 1983, vol 14B, 191.
2. HENEIN H., BRIMACOMBE J.K., WATKINSON A.P., "The modelling of transverse solids motion in rotary kilns", Metal. Trans. B, 1983, vol 14B, 207.
3. HENEIN H., BRIMACOMBE J.K., WATKINSON A.P., "An experimental study of segregation in rotary kilns", Metal. Trans. B, 1985, vol 16B, 763.
4. NITYANAND N., MANLEY B., HENEIN H., "An analysis of radial segregation for different sized spherical solids in rotary cylinders", Metal. Trans. B, 1986, vol 17B, 247.
5. HENEIN H., "Bed behaviour in rotary cylinders with applications to rotary kilns", Ph D Thesis, University of British Columbia, 1980.
6. LEHMBERG J., HEHL M., SCHUGERL K., "Transverse mixing and heat transfer in horizontal drum reactors", Powder Technology, 1977, vol 18, 149.
7. VAHL L., KINGMA W.G., "Transport of solids through horizontal rotary cylinders", Chem. Eng. Scie., 1952, vol 1 n°6, 253.
8. CROSS M., "The transverse motion of solids moving through rotary kilns", Powder Technology, 1979, vol 22, 187.
9. CHATTERJEE A., SATHE A.V., SRIVASTAVA M.P., MUKHOPADHYAY P.K., "Flow of materials in rotary kilns used for sponge iron manufacture : Part 1. Effect of some operational variables", Metal. Trans. B, 1983, vol 14B, 375.
10. WES G.W.J., DRINKENBURG A.A.H., STEMERDING S., "Solids mixing and residence time distribution in a horizontal rotary drum reactor", Powder Technology, 1976, vol 13, 177.
11. ROBIN J.C., "Etude thermique et cinétique de la pyrolyse de grains de charbon en four tournant", Ecole des Mines de Nancy, rapport de stage 3ème année, 1988.

12. KELBERT F., FLAMANT G., ROYERE C. "Transferts thermiques dans la charge en four rotatif", Rencontre S.F.T., "Thermique et Génie des Procédés", Nancy, 23-25 mai 1989, 227.
13. SULLIVAN J.D., MAIER C.G., RALSTON O.C., "Passage of solid particles through rotary cylindrical kilns", U.S. Bur. Mines Tech. Papers n°384, 1927.
14. LABAHN O., "Ratgeber für Zement Ingenieure", 2^{ème} édition, 1958, 69.
15. ANSELM W., "Der Drehofen. Dimensionsbestimmungen und Modellähnlichkeit", Zement, Kalk, Gips, mai 1953, 151.
16. CHATTERJEE A., SATHE A.V., MUKHOPADHYAY P.K., "Flow of materials in rotary kilns used for sponge iron manufacture : Part 2. Effect of kiln geometry", Metal. Trans. B, 1983, vol 14B, 383.
17. SAEMAN W.C., "Passage of solids through rotary kilns", Chemical Engineering Progress, 1951, 508.
18. VIRELLA-BLODA A., "Notas sobre la conducción de hornos rotativos para cemento Portland", Cemento Hormigón, 1958, vol 18, 337.
19. CHATTERJEE A., MUKHOPADHYAY P.K., "Flow of materials in rotary kilns used for sponge iron manufacture : Part 3. Effect of ring formation within the kiln", Metal. Trans. B, 1983, vol 14B, 393.
20. ROSE H.E., SULLIVAN R.M.E., "Ball, tube, and rod mills", Chemical Publishing Co., New York, 1958.
21. TSCHENG S.H., "Convective heat transfer in a rotary kiln", Ph D Thesis, University of British Columbia, 1978.
22. HOGG R., FURSTENAU D.W., "Transverse mixing in rotating cylinders", Powder Technology, 1972, vol 6, 139.
23. KRAMERS H., CROOCKEWIT P., "The passage of granular solids through inclined rotary kilns", Chem. Eng. Scie., 1952, vol 1 n°6, 259.
24. BRIMACOMBE J.K., WATKINSON A.P., "Heat transfer in a direct-fired rotary kiln. I. Pilot plant and experimentation.", Metal. Trans. B, 1978, vol 9B, 201.
25. WES G.W.J., DRINKENBURG A.A.H., STEMERDING S., "Heat transfer in a horizontal rotary drum reactor", Powder Technology, 1976, vol 13, 185.

26. KERN J., "Heat transfer in a rotary heat exchanger", Int. J. Heat Mass Transfer, 1974, vol 17, 981.
27. SASS A., "Simulation of the heat transfer phenomena in a rotary kiln", Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 1967, vol 6 n°4, 532.
28. TSCHENG , WATKINSON A.P., "Convective heat transfer in a rotary kiln", Canadian Journal of Chemical Engineering, 1979, vol 57, 433.
29. WATKINSON A.P., BRIMACOMBE J.K., "Heat transfer in a direct-fired rotary kiln. II. Heat flow results and their interpretation", Metal. Trans. B, 1978, vol 9B, 209.
30. GOROG J.P., ADAMS T.N., BRIMACOMBE J.K., "Radiative Heat Transfer in Rotary Kilns" , Metal. Trans. B, 1981, vol 12B, 55.
31. GOROG J.P., BRIMACOMBE J.K., ADAMS T.N., "Regenerative heat transfer in rotary kilns", Metal. Trans. B, 1982, vol 13B, 153.
32. GOROG J.P., ADAMS T.N., BRIMACOMBE J.K., "Heat transfer from flames in a rotary kiln", Metal. Trans. B, 1983, vol 14B, 411.
33. GOROG J.P., "Heat transfer in direct-fired rotary kilns", Ph D Thesis, University of British Columbia, 1982.
34. DUMONT G., BELANGER P.R., "Steady-state study of a titanium dioxide rotary kiln", Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 1978, vol 17 n°2, 107.
35. KREITH F., BLACK W.Z., "Basic heat transfer", Harper and Row, New York, 1980.
36. ROHSENOW W.M., HARTNETT J.P., "Heat transfer handbook", McGraw-Hill, New York, 1973.
37. BARR P.V., BRIMACOMBE J.K., WATKINSON A.P., "A heat transfer model for the rotary kiln. I. Pilot kiln trials. II. Development of the cross-section model.", Metal. Trans. B, 1989, vol 20B, 391.
38. BARR P.V., " Heat transfer processes in rotary kilns", Ph D Thesis, University of British Columbia, 1986.
39. LYBAERT P., "Wall-particles heat transfer in rotating heat exchangers", Int. J. Heat Mass Transfer, 1987, vol 30 n°8, 1663.

40. LYBAERT P., "Contribution à l'étude du transfert de chaleur entre un matériau particulaire et la paroi dans les échangeurs rotatifs indirects", Thèse de Doctorat, Faculté Polytechnique de Mons, 1985.

41. KAMINSKI D.A., "Heat transfer data book", General Electric Co., New York, 1977.

42. SUCEC J., "Heat Transfer Data Book", Simon & Schuster, New York, 1975.

43. JAMES R.K., MILLS A.F., "Analysis of coal particle pyrolysis", Letters in Heat and Mass Transfer, 1976, vol 3 n°1, 1.

44. PHUOC T.X., DURBETAKI P., "Heat and mass transfer analysis of a coal particle undergoing pyrolysis", Int. J. Heat Mass Transfer, 1987, vol 30 n°11, 2331.

45. AGARWAL P.K., GENETTI W.E., LEE Y.Y., "Model for devolatilization of coal particles in fluidized beds", Fuel, 1984, vol 63, 1157.

46. DEVANATHAN N., SAXENA S.C., "A model for the devolatilization of large coal particles", Chem. Eng. Scie., 1986, vol 41 n°9, 2442.

47. LANAUZE R.D., "Coal devolatilization in fluidized-bed combustors", Fuel, 1982, vol 61, 771.

48. HAJALIGOL M.R., PETERS W.A., HOWARD J.B., "Intra-particle heat transfer effects in coal pyrolysis", Preprints of the 194th National Meeting of the American Chemical Society, New Orleans, Louisiana, 31 août-4 sept. 1987, 8.

49. AGARWAL P.K., WILDEGGER-GAISSMAIER A.E., "Drying and devolatilization of large coal particles under combustion conditions", Fuel, 1990, vol 69, 44.

50. AGARWAL P.K., GENETTI W.E., LEE Y.Y., "Coupled drying and devolatilization of wet coal in fluidized bed", Chem. Eng. Scie., 1986, vol 41 n°9, 2373.

51. MELCHIOR E., LUTHER H., "Wahre spezifische Wärme von Koks und Steinkohlen", Erdöl und Kohle, Erdgas, Petrochemie vereinigt mit Brennstoff-Chemie, 1975, vol 28 n°8, 379.

52. MERRICK D., "Mathematical models of the thermal decomposition of coal . 2. Specific heats and heats of reaction ", Fuel, 1983, vol 62, 540.

53. FRITZ W., KNEESE H., "Wärmeleitfähigkeit, spezifische Wärme von Koks und Braunkohle", Feuerungstechnik, 1942, vol 30, 273.

54. WRIGHT C.C., CLENDENIN J.D., KENNETH M., "Thermal and electrical properties of anthracite and bituminous coals", Transactions of the 7th Annual Anthracite Conference of Lehigh University, Bethlehem, 5-6 mai 1949.

55. ROSE, COOPER, "Technical Data on Fuel", 1977.

56. BLIEK A., VAN POELJE W.M., VAN SWAAIJ W.P.M., VAN BECKUM F.P.H., "Effects of intraparticle heat and mass transfer during devolatilization of a single coal particle", AIChE J., 1985, vol 31 n°10, 1666.

57. KIROV N.Y., BCURA Monthly Bull., 1965, n°29, 33.

58. GLADKOV L.I., LEBEDEV A.N., Izvestiia Vsesoiouz Teplokhi Institut, 1948, vol 8, 18.

59. BADZIOCH S., GREGORY D.R., FIELD M.A., "Investigation of the temperature variation of the thermal conductivity and thermal diffusivity of coal", Fuel, 1964, vol 43, 267.

60. MERRICK D., "Mathematical models of the thermal decomposition of coal. 4. Heat transfer and temperature profiles in a coke-oven charge ", Fuel, 1983, vol 62, 553.

61. MERRICK D., "Mathematical models of the thermal decomposition of coal. 3. Density, porosity and contraction behaviour ", Fuel, 1983, vol 62, 547.

62. "Théorie de la cokéfaction. Comportement du charbon à l'échauffement", Cours CPM.

63. VARGAS J. M., PERLMUTTER D.D., "Interpretation of coal pyrolysis kinetics", Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 1986, vol 25, 49.

64. PITT G.J., "The kinetics of the evolution of volatile products from coal", Fuel 1962, vol 41, 267.

65. ANTHONY D.B., HOWARD J.B., "Coal devolatilization and hydrogasification", AIChE J., 1976, vol 22 n°4, 625.

66. AGARWAL P.K., PEDLER I., "Drying, devolatilization and volatile combustion for single coal particles : a pseudo-steady-state approach", Fuel, 1986, vol 65, 640.

67. AGARWAL P.K., "A single particle model for the evolution and combustion of coal volatiles", *Fuel*, 1986, vol 65, 803.

68. SEZEN Y., "A method for determination of chemical rate mostly encountered in coal combustion processes", *Int. J. Heat Mass Transfer*, 1988, vol 31 n°6, 1319.

69. SEZEN Y., "Internal mass transfer consideration during the pyrolysis of an isolated spherical softening coal particle", *Int. J. Heat Mass Transfer*, 1989, vol 32 n°10, 1992.

70. MERRICK D., "Mathematical models of the thermal decomposition of coal . 1. The evolution of volatile matter ", *Fuel*, 1983, vol 62, 534.

71. KO G.H., SANCHEZ D.M., PETERS W.A., HOWARD J.B., "Application of first-order single-reaction model for coal devolatilization over a wide range of heating rates", *Preprints of the 195th National Meeting of the American Chemical Society and 3rd Chemical Congress of North America*, Toronto, Ontario, Canada, 5 -10 juin 1988, 112.

72. NIKSA S., "Interpreting rapid coal devolatilization as an equilibrium flash distillation driven by competitive chemical kinetics", *Preprints of the 194th National Meeting of the American Chemical Society*, New Orleans, Louisiana, 31 août - 4 sept. 1987, 79.

73. SOLOMON P.R., HAMBLIN D.H., CARANGELO R.M., SERIO M.A., DESHPANDE G.V., "A general model of coal devolatilization", *Preprints of the 194th National Meeting of the American Chemical Society*, New Orleans, Louisiana, 31 août-4 sept. 1987, 83.

74. BREWSTER B.S., BAXTER L.L., SMOOT L.D., "The role of coal devolatilization in comprehensive combustion models", *Preprints of the 194th National Meeting of the American Chemical Society*, New Orleans, Louisiana, 31 août - 4 sept. 1987, 106.

75. LE PARLOUER P., "ATD de pyrolyse de charbon", *Rapport SETARAM*, PL/CV-749, avril 1983.

76. HILAIRE P., "Etude cinétique de la décomposition thermique de particules de charbon", *Diplôme CNAM*, Nancy, 1990.

77. STUBINGTON J.F., SUMARYONO, "Release of volatiles from large coal particles in a hot fluidized bed", *Fuel*, 1984, vol 63, 1013.

78. ANTHONY D.B., HOWARD J.B., HOTTEL H.C., MEISSNER H.P., "Rapid devolatilization and hydrogasification of bituminous coal", *Fuel*, 1976, vol 55, 121.

79. ARENDT P., VAN HEEK K.H., "Comparative investigations of coal pyrolysis under inert gas and H_2 at low and high heating rates and pressures up to 10 MPa", *Fuel*, 1981, vol 60, 779.

80. GAVALAS G.R., WILKS K.A., "Intraparticle mass transfer in coal pyrolysis", *AIChE.J.*, 1980, vol 26 n°2, 201.

81. SIMONS G.A., "Coal pyrolysis II. Species transport theory", *Combustion and Flame*, 1984, vol 55, 181.

82. Mc INTOSH M.J., "Mathematical model of drying in a brown coal mill system. I. Formulation of the model", *Fuel*, 1976, vol 55, 47.

83. WANZL W., KAßLER P., VAN HEEK K.H., JUNTGEN H., "Modelling of coal pyrolysis under the conditions of an entrained phase reactor", *Preprints of the 194th National Meeting of the American Chemical Society, New Orleans, Louisiana, 31 août - 4 sept. 1987*, 125.

84. AGARWAL P.K., WILDEGGER-GAISSMAIER A.E., "Combustion of coal volatiles in gas fluidized beds", *Chem. Eng. Res. Des.*, 1987, vol 65, 431.

85. CIURYLA V.T., WEIMER R.F., BIVANS D.A., MOTIKA S.A., "Ambient-pressure thermogravimetric characterization of four different coals and their chars", *Fuel*, 1979, vol 58, 748.

86. ADJORLOLO A.A., "Kinetics and mechanisms of catalysed Boudouard reaction", *Ph D Thesis, Washington University*, 1985.

87. KAO M.Y., "Coal char gasification kinetics in a jet-fluidized bed", *Ph. D. Thesis, Purdue University*, 1984.

88. WALKER P.L., RUSINKO F., AUSTIN L.G., "Gas reactions of carbon", *Advances in Catatlysis*, 1959, 133.

89. TURKDOGAN E.T., KOUMP V., VINTERS J.V., PERZAK T.F., "Rate of oxidation of graphite in carbon dioxide", *Carbon*, 1968, vol 6, 467.

90. TURKDOGAN E.T., VINTERS J.V., "Effect of carbon monoxide on the rate of oxidation of char coal, graphite and coke in carbon dioxide", *Carbon*, 1970, vol 8, 39.

91. JALAN B.P., RAO Y.K., *Carbon*, 1978, vol 16, 175.
92. KEILMAN L.M., "The measurement of coal char and coke reactivity in a fixed bed reactor", M.S. Thesis, Purdue University, 1983.
93. KUO K.K., "Principles of combustion", John Wiley & Sons, New York, 1986.
94. LAIDLER K.J., "Chemical kinetics", 2nd edition, McGraw-Hill, New York, 1985.
95. VENKATESWARAN , BRIMACOMBE J.K., "Mathematical model of the SL/RN direct reduction process ", *Metal. Trans. B*, 1977, vol 8B, 387.
96. BROOKS D.G., "Mathematical simulation of a rotary coke calciner", *Light Metals AIME*, 1989, 461.
97. PERRON J., "Modelling of the coke calcining kiln", *Int. Symp. Reduction and Casting of Aluminium*, Montreal, 1988, 87.
98. MANITIUS A., KURCYUSZ E., KAWECKI W., " Mathematical model of the aluminum oxide rotary kiln", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 1974, vol 13 n°2, 132.
99. KELBERT F., ROYERE C., "Mélange transversal et transferts thermiques dans un lit brassé", *Entropie*, 1989, n°146-147, 55.
100. PERRY J.H., "Chemical Engineers' Handbook", 4th edition, McGraw-Hill.
101. R.A. STREHLOW, "Combustion Fundamentals", McGraw-Hill, 1984.
102. A. DEGIOVANNI, "Diffusivité et méthode flash", *Revue Générale de Thermique*, mai 1977, n°185, 420.
103. M. LACHI, "Détermination des diffusivités thermiques des matériaux composites par méthode flash bidirectionnelle", *Thèse de Docteur INPL Spécialité Mécanique et Energétique*, Nancy, 1991.
104. P.S.T. SAI, G.D. SURENDER, A.D. DAMODARAN, V. SURESH, Z.G. PHILIP, K. SANKARAN, "Residence time distribution and material flow studies in a rotary kiln", *Met. Trans. B*, 1990, vol 21B, 1005.
105. G.R. GAVALAS, "Coal pyrolysis", Elsevier, Amsterdam, 1982.

106. PERRON J., BUI R.T., "Rotary cylinders : Solid transport prediction by dimensional and rheological analysis", Canadian Journal of Chemical Engineering, février 1990, vol 68.
107. BERKOWITZ N., "The chemistry of coal", Elsevier, 1985.
108. CHENEVIER H., "Métallurgie des ferro-alliages. Ferro-alliages par électrométallurgie", Techniques de l'Ingénieur, M 2 440, 1988.
109. KASPERCZYK J., SIMONIS W., Glukauf Vorschunghefte, 1971, vol. 32, 23.
110. AGROSKIN A.A., GONCHAROV E.I., GRYAZNOV N.S., Koks i Khimiya, 1972, vol. 9, 3.
111. KEEY R.B., "Introduction to industrial drying operations", Pergamon Press, 1978.
112. BARRY C., document CESSID n°91-208, juin 1991.
113. SCHLICHTING H., "Boundary layer theory", Mc Graw Hill, 1955.
114. VILLERMAUX J., "Génie de la réaction chimique ; conception et fonctionnement des réacteurs", Paris, Lavoisier, 1982.
115. MON E., AMUNDSON N.R., "Diffusion and reaction in a stagnant boundary layer about a carbon particle. 2. An extension", Ind. Eng. Chem. Fundam., 1978, vol. 17, n° 4, 313.
116. LAURENDEAU N.M., "Heterogeneous kinetics of coal char gasification and combustion", Prog. Energy Comb. Sci., 1978, vol. 4, 221.

ANNEXES

Annexe I : Difficultés liées aux mesures des températures et du débit d'air.

AL1 Mesures des températures :

Pour fournir une mesure de température fiable, un thermocouple ne doit pas seulement être précis et sensible, mais aussi avoir un temps de réponse le plus faible possible.

Au niveau industriel, la soudure chaude d'un thermocouple n'est jamais en contact direct avec le milieu étudié car elle est protégée par une gaine. Dans le cas présent, une protection supplémentaire en inconel s'ajoute à la gaine du thermocouple.

Lorsque la soudure chaude d'un thermocouple, possédant une capacité calorifique c_p ($J.K^{-1}$) et initialement à la température T' , est plongée dans un milieu de température constante T'' , la température $T(t)$ de cette soudure obéit à l'équation différentielle :

$h S (T(t) - T'') dt = c_p dT$, où h est un coefficient de transfert et S la surface d'échange. Il s'agit alors d'un système du 1^{er} ordre.

Au cours du temps, la température indiquée par le thermocouple suivra l'équation :

$$T(t) = T'' + (T' - T'') e^{-t/\tau},$$

$$\tau = \frac{c_p}{hS} \text{ (homogène à un temps)}$$

étant défini comme la constante de temps du thermocouple. La courbe de réponse du thermocouple a la propriété suivante : la tangente à l'origine coupe la droite $T = T''$ au temps $t = \tau$

(figure AI.1). Ainsi, en théorie, la sonde n'atteint la température à mesurer (T'') qu'au bout d'un temps infini. En pratique, on peut obtenir une mesure précise à condition que τ soit faible devant le temps de contact avec le milieu.

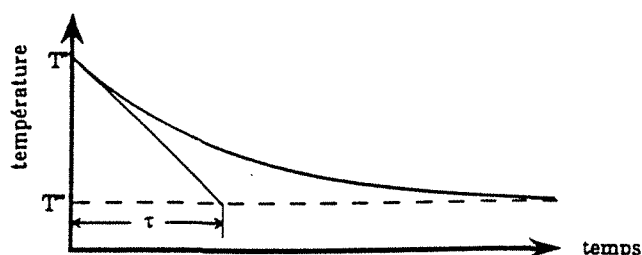


Figure AI.1 : Courbe de réponse d'un thermocouple (système du 1^{er} ordre).

Lorsqu'une gaine enveloppe la soudure chaude, l'équation différentielle devient plus complexe, car elle tient compte de la conduction dans cette gaine. Les deux résistances en série (conduction dans la gaine et inertie de la sou-

ture) font que le système est alors du 2^{ème} ordre, et la courbe de réponse est une combinaison linéaire de deux fonctions exponentielles. Dans le cas présent, une troisième résistance, la protection en inconel, vient s'ajouter aux deux premières, si bien que le système est du 3^{ème} ordre. Le temps de réponse est une combinaison linéaire de trois exponentielles : $\exp(-t/\tau_1)$, $\exp(-t/\tau_2)$, et $\exp(-t/\tau_3)$, où τ_1 , τ_2 , τ_3 sont les temps de réponse correspondant aux résistances thermiques. Si une des résistances est très grande devant les autres, son temps de réponse est également très grand comparé aux deux autres, et l'ordre du système tend vers 1.

Dans le cas du four tournant, la taille imposante de la gaine en inconel en fait la résistance principale du système, que l'on peut donc considérer, en première approximation, comme un système du 1^{er} ordre. La courbe de réponse exponentielle de la figure AI.1 reste qualitativement valable, et nous pouvons l'utiliser pour interpréter les mesures faites dans le four.

Le temps de réponse des sondes est donc très long, car pour réchauffer (ou refroidir) le thermocouple, il faut au préalable réchauffer (ou refroidir) la gaine qui l'entoure. Ceci est particulièrement gênant pour les thermocouples "produits". En effet, le taux de remplissage moyen étant voisin de 10 %, l'angle au centre occupé par la charge est d'environ 90°. Par conséquent, une sonde destinée à mesurer la température de la charge et qui affleure à la paroi est en contact avec les fumées pendant 45 s, et avec la charge pendant 15 s seulement, ceci en l'espace d'un tour. Si le thermocouple pénètre davantage dans le four, son temps de contact avec le solide diminue encore.

Par contre, les sondes "fumées" ont une longueur de 60 cm ; une hauteur identique pour le lit de solide correspond à un taux de remplissage de 15 %, qui est le taux de remplissage maximum, côté charbon. L'extrémité des sondes "fumées" est donc presque constamment en contact avec le gaz. Il faut néanmoins souligner que la gaine est refroidie pendant son passage dans la charge (si le gaz est plus chaud que le solide), et qu'elle refroidit à son tour par conduction la soudure du thermocouple.

Par ailleurs, le coefficient de transfert est plus grand lorsque la sonde est en contact avec la charge (contact solide/solide) que lorsqu'elle se trouve dans les fumées (contact solide/gaz). Le temps de réponse des thermocouples est donc plus faible dans la charge que dans les fumées.

La figure AI.2 représente, dans trois situations différentes, le signal que donnerait au cours du temps une sonde "produits" connectée en permanence (dans la réalité, la température n'est relevée que sur quelques secondes par

tour, au moment où la sonde va quitter la charge, cf § I.5). Dans chacun des trois cas, les températures des fumées (T_f) et de la charge (T_c) sont identiques. Elles correspondent à la région du four où $T_f > T_c$. t_c et t_f sont les temps de contact avec la charge et les fumées, τ_c et τ_f les temps de réponse de la sonde dans les deux milieux. Un cycle correspond à un tour du tube.

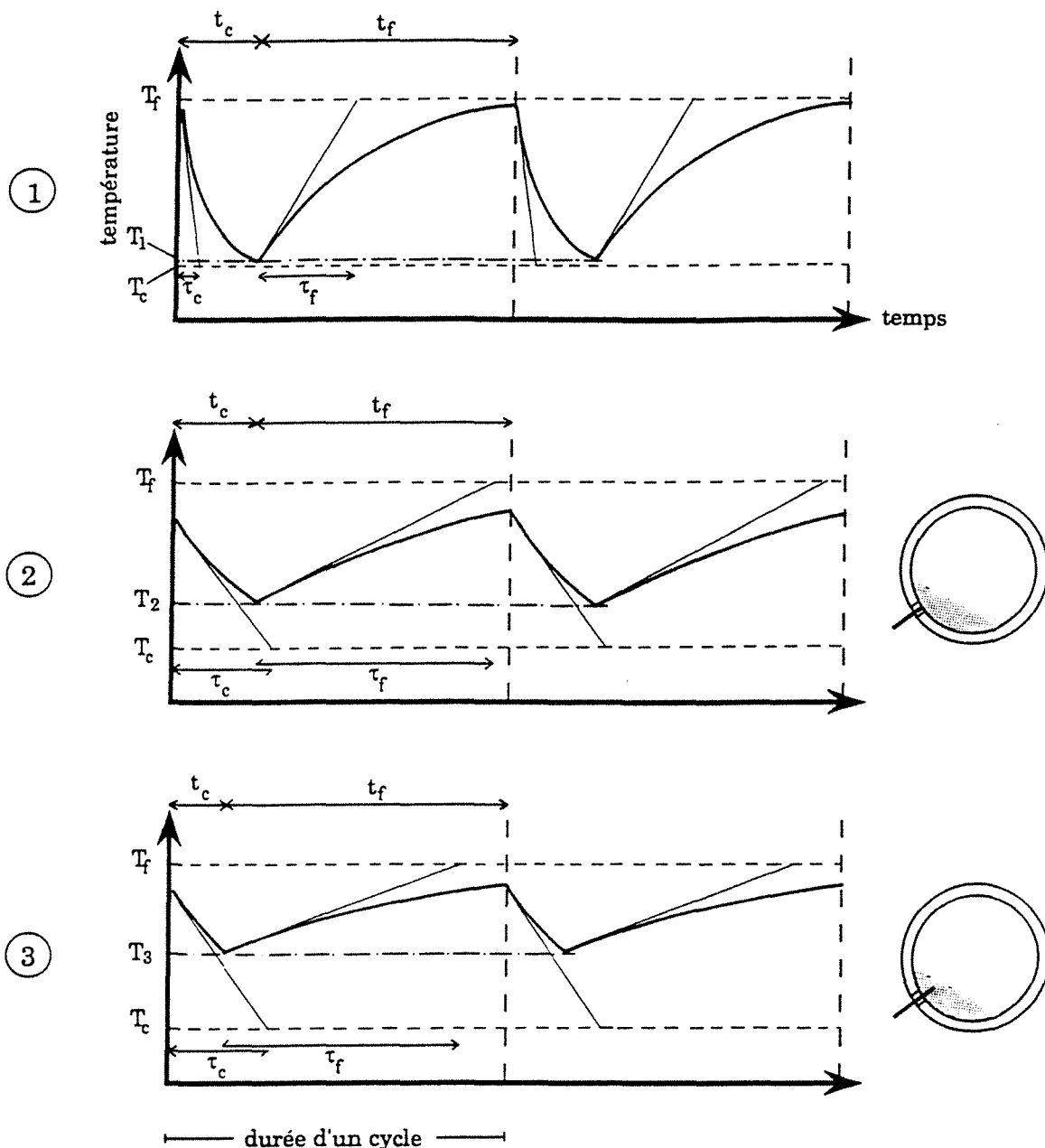


Figure AI.2 : Signaux délivrés par un thermocouple "produits" tournant avec la paroi.

Le cas n°1 est la situation idéale d'une sonde de faible dimension, ayant des temps de réponse courts, et qui affleure à la paroi ($t_f = 3t_c$). La température "produits" mesurée est alors T_1 , proche de T_c . Si on augmente la taille du thermocouple, c'est-à-dire son temps de réponse, sans modifier sa position

radiale, on obtient la courbe n°2. La mesure T_2 s'éloigne alors de la température réelle T_c . Enfin, Si la sonde pénètre davantage dans le four, tout en gardant les mêmes temps de réponse que dans le cas précédent, on obtient la troisième mesure T_3 , très différente de T_c .

Ces trois exemples montrent que les valeurs indiquées par les thermocouples ne sont que des barycentres des températures extrêmes T_f et T_c , et qu'elles dépendent de la taille et de la position de la sonde. On commet sur T_c une erreur par excès lorsque $T_f > T_c$, et par défaut si $T_f < T_c$. La connaissance de la température réelle T_c pourrait être obtenue en enregistrant les deux valeurs extrêmes du thermocouple (à sa sortie de la charge mais aussi à sa sortie des fumées), et en utilisant un modèle de pénétration de chaleur dans la gaine.

Dans le raisonnement précédent, l'influence de la paroi a été négligée. En réalité, on observe sur le four industriel que les sondes produits, lorsqu'elles affleurent au niveau du béton, sont perturbées par la paroi. Ainsi, dans la zone de refroidissement du coke, les gaz sont plus froids que la charge, et néanmoins, les thermocouples produits indiquent des températures inférieures à celles des thermocouples fumées. De plus, la sonde produits n°3 indiquait une température de 680 °C lorsqu'elle était située au ras du réfractaire, alors qu'elle délivre à présent (à 20 cm de la paroi) un signal de 830 °C. Etant donné que le gaz et la charge ont des températures très voisines dans cette région du four (cf chapitre VI), la différence de temps de séjour dans la charge entre les deux dispositions ne peut expliquer un tel écart entre les deux mesures.

AI.2 Mesure du débit d'air :

Comme le montre la figure AI.3, l'air destiné à la combustion pénètre dans le four par trois voies différentes (symbolisées par des flèches) : par le canon bien sûr, mais également par le crible (cf. fig. I.2) et par le joint tournant (non étanche) du fait que l'ensemble de l'installation est mise en dépression par le ventilateur de tirage.

L'expérience montre que la première source d'air (le canon) n'est pas suffisante : en l'absence de tirage, le four ne peut pas fonctionner.

Le tube de Pitot destiné à la mesure du débit est situé à l'entrée du canon : il ne voit donc qu'une partie de l'air injecté. De plus, le débit mesuré est volumique, sans correction due aux écarts de température (par exemple, entre -3°C et 24°C , un volume de gaz augmente de 10 %).

Il est donc difficile, sur cette installation, d'avoir une connaissance précise des températures et du débit d'air injecté.

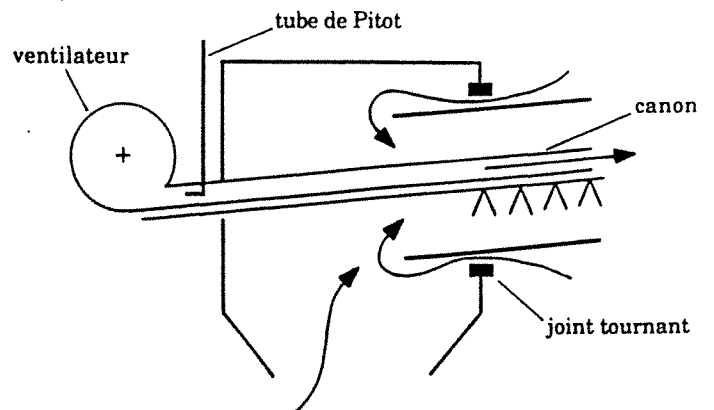


Figure AI.3 : Entrées d'air dans le four.

Annexe II : Mesures calorimétriques

A II.1 Principe de la mesure :

Les problèmes relatifs aux mesures de C_p (interférences des réactions endo ou exothermiques, et de la perte de masse avec l'effet thermique de C_p) ont conduit les différents auteurs à mesurer soit la chaleur spécifique moyenne entre l'ambiante et la température finale de cuisson, soit à mesurer la chaleur spécifique vraie en se limitant au charbon avant transformation ($T < 400^\circ\text{C}$). Notre objectif est ici de déterminer la chaleur spécifique vraie à toutes températures. Elle se déduit d'une analyse enthalpique différentielle, sur des échantillons de semi-coke préparés à différentes températures (cf § III.2.1.1).

L'appareil utilisé est un calorimètre différentiel à flux thermique (DSC 111 de la société SETARAM), du type Tian-Calvet. Les mesures de variation d'enthalpie en fonction de la température sont obtenues par un mode discontinu : la température du calorimètre est programmée comme indiqué sur la figure A II.1, selon une succession de paliers (durée t_c) et de montées linéaires (durée t_i). La différence $T' - T$ est fixée à 10 K, et la durée t_i à 180 s. La durée t_c du palier est calculée par un test automatique de retour à la ligne de base, qui vérifie que le signal calorimétrique a repris une valeur constante, correspondant à un état stationnaire (voir plus bas).

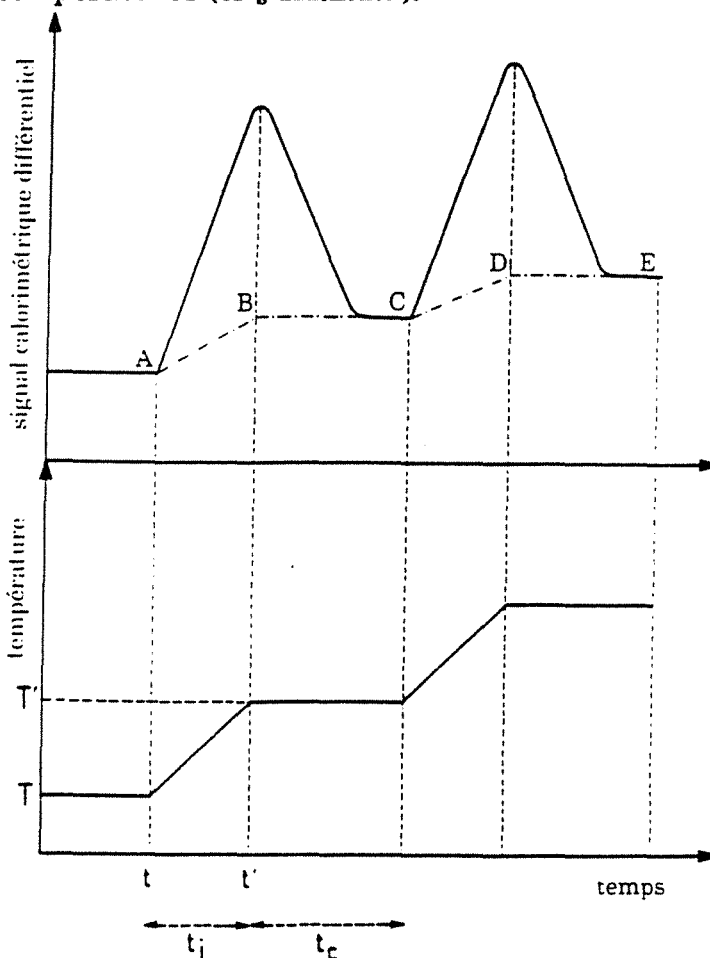


Figure A II.1 : Profil de température programmé, et signal calorimétrique correspondant.

La précision atteinte est de 3 % environ, ce qui est mieux qu'en mode continu (où la température du calorimètre augmente linéairement pendant toute l'analyse), car à la fin de chaque palier, on réalise un état d'équilibre (plus précisément un état stationnaire) entre l'échantillon et la cellule calorimétrique.

Le calorimètre comprend deux cellules, l'une contenant l'échantillon à étudier (cellule de mesure), l'autre un objet ayant une capacité calorifique voisine de celle de l'échantillon (cellule de référence). Dans chacune d'elles, un fluxmètre à thermocouples mesure le flux de chaleur entre le four (qui suit une température de consigne), et la cellule elle-même où se trouve un objet. Le flux de chaleur ϕ_e entrant dans la cellule s'exprime, au moyen d'un bilan thermique, par :

$$\phi_e = c_p \frac{dT}{dt},$$

où c_p est la capacité calorifique de l'ensemble cellule + objet. Du fait de la géométrie de la cellule, qui comporte une ouverture à chaque extrémité pour permettre d'introduire les échantillons, seule une partie (s) du flux de chaleur entrant peut réellement être mesurée par le fluxmètre. L'autre contribution (ϕ) n'est pas maîtrisée. ϕ_e peut donc s'écrire : $\phi_e = s + \phi$.

ϕ peut être négatif (perte vers l'extérieur) ou positif (flux provenant de l'extérieur). Le signal calorimétrique mesuré dans la cellule est donc :

$$s = \phi_e - \phi = c_p \frac{dT}{dt} - \phi.$$

Pendant un palier de température, la cellule n'atteint pas un véritable équilibre, où aucun échange thermique avec l'extérieur ne serait possible, mais plutôt un état stationnaire au cours duquel $\phi_e = 0$, mais $\phi = -s \neq 0$. D'autre part, lorsque la température du four varie, apparaît un état transitoire, et $c_p \frac{dT}{dt}$ n'est plus nul.

Cela est valable pour chaque cellule, si bien que le signal différentiel (différence des signaux des deux cellules) s'écrit :

$$S = s_1 - s_2 = (c_{p1} \frac{dT}{dt} - \phi_1) - (c_{p2} \frac{dT}{dt} - \phi_2),$$

les indices 1 et 2 se rapportant respectivement aux cellules de mesure et de référence.

A la fin d'un palier, chaque cellule est dans un état stationnaire, et la ligne de base est donnée par la différence entre les deux flux non mesurés : $S = \phi_2 - \phi_1$. Puisque les deux cellules ne sont pas rigoureusement identiques, $\phi_2 \neq \phi_1$ et $S \neq 0$. Cela explique que la ligne de base ne soit pas nulle et qu'elle puisse changer d'une valeur à une autre pendant la montée en température.

Le terme c_{p1} comprend deux termes, le premier (c_{pe}) dû à l'échantillon lui-même, le second (c_p^*) au support d'échantillon et à la cellule :

$$c_{p1} = c_{pe} + c_p^*.$$

Lorsque la température du four passe de T à T' , la température de la cellule de mesure passe de T_1 à T_1' , et la cellule de référence de T_2 à T_2' . On obtient donc, pour l'intégration du signal entre les instants t et t' (intervalle de temps séparant deux paliers de température) :

$$\int_t^{t'} S \cdot dt = \int_t^{t'} (\phi_2 - \phi_1) dt + \int_{T_1}^{T_1'} (c_{pe} + c_p^*) \cdot dT - \int_{T_2}^{T_2'} c_{p2} \cdot dT.$$

Au cours d'une expérience "à blanc", seul le support d'échantillon est déposé dans la cellule n°1, ce qui revient à imposer $c_{pe} = 0$. Le signal intégré devient :

$$\int_t^{t'} S_b \cdot dt = \int_t^{t'} (\phi_2 - \phi_1) dt + \int_{T_1}^{T_1'} c_p^* \cdot dT - \int_{T_2}^{T_2'} c_{p2} \cdot dT.$$

Il est alors nécessaire de supposer que dans les deux cas (expériences réelle et à blanc), les températures (T_1, T_1', T_2, T_2') et les lignes de base ($\phi_2 - \phi_1$) sont identiques. On en déduit :

$$\int_t^{t'} S \cdot dt - \int_t^{t'} S_b \cdot dt = \int_{T_1}^{T_1'} c_{pe} \cdot dT.$$

En faisant enfin l'hypothèse que la chaleur spécifique de l'échantillon C_{pe} varie linéairement entre T_1 et T_1' , la chaleur spécifique vraie à la température $\frac{T_1+T_1'}{2}$ est donnée par :

$$\begin{aligned} C_{pe} (T_1+T_1')/2 &= \frac{1}{m_e} \overline{c_{pe}} \frac{T_1'}{T_1} = \frac{1}{m_e} \frac{1}{T_1'-T_1} \int_{T_1}^{T_1'} c_{pe} \cdot dT \\ &= \frac{1}{m_e} \frac{1}{T_1'-T_1} \left(\int_t^{t'} S \cdot dt - \int_t^{t'} S_b \cdot dt \right) \end{aligned}$$

Nous avons mentionné que la ligne de base n'est pas constante. Pour intégrer le signal calorimétrique entre deux paliers de températures, il est donc nécessaire de se fixer une valeur (variable) de la ligne de base. Puisqu'elle dépend essentiellement des températures du four et des cellules, on peut faire

l'hypothèse qu'elle suit le même type de profil : variation linéaire pendant la montée en température, valeur constante pendant le palier de température. La ligne de base pendant l'expérience est ainsi représentée par la ligne ABCDE sur la figure A II.1.

AII.2 Précautions expérimentales :

Au cours d'une première série d'expériences, cinq morceaux de charbon d'environ 200g chacun ont été cuits à différentes températures, pour réaliser des cylindres destinés aux mesures de diffusivités thermiques. Un échantillon de 10 mg a été prélevé sur chaque morceau de semi-coke, puis analysé par calorimétrie, sans dépasser la température finale de cuisson. Les cinq courbes $C_p = f(T)$ obtenues par cette méthode étaient disposées de façon aléatoire, et ne présentaient pas l'ordre logique attendu, à savoir une décroissance de C_p en fonction du degré de cuisson.

Deux causes peuvent expliquer ce phénomène. La raison principale est qu'un échantillon de 10 mg ne peut être représentatif de la composition moyenne d'un matériau aussi hétérogène que le charbon. D'autre part, dans un morceau massif de 200 g en cours de cuisson, règne un gradient de température, même pour de faibles vitesses de chauffe ; il s'ensuit que les cinq échantillons prélevés n'ont pas été cuits à la même vitesse.

De plus, les courbes $C_p = f(T)$ étaient perturbées entre l'ambiante et 120°C par le séchage, qui crée une augmentation artificielle de la chaleur spécifique.

C'est pourquoi une seconde série de mesures a été réalisée, selon le protocole suivant. D'une poudre de charbon (diamètre des grains < 0,2 mm) parfaitement mélangée, on extrait plusieurs échantillons qui possèdent ainsi la même composition. Après un chauffage à une vitesse de 10 °C.min⁻¹ jusqu'à des degrés de cuisson différents, les échantillons sont placés dès leur sortie du four dans des boîtes étanches contenant du dessiccateur, de façon à éviter l'absorption d'humidité pendant le refroidissement.

Les analyses calorimétriques de semi-cokes ainsi préparés ont fourni les courbes présentées au § III.2.1.1.

AII.3 Valeurs numériques utilisées dans le modèle de grain :

Les variations de C_p étant considérées comme linéaires en fonction de la température pour le charbon et le coke, les deux droites obtenues à partir des mesures sont (figure A II.2) :

- pour le charbon : $C_p = a_1 + b_1 T$,

$$a_1 = 955,45 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$b_1 = 2,8364 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-2}$$

- pour le coke : $C_p = a_2 + b_2 T$,

$$a_2 = 767,28 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$b_2 = 1,2878 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-2}.$$

La droite représentative d'un semi-coke cuit à la température T_0 est déterminée de la façon suivante (figure A II.2). La courbe aFb, connue expérimentalement, est approchée par un polynôme de degré 4 :

$$C_p = 957,18 + 3,2577 T - 9,0807.10^{-2} T^2 + 6,9454.10^{-4} T^3 - 2,2866.10^{-6} T^4,$$

(T en $^{\circ}\text{C}$, C_p en $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$), d'où l'on tire le point F.

Il s'agit donc de déterminer le coefficient directeur b_0 de la droite EF. F est le barycentre des points α et β affectés des coefficients $\frac{\beta F}{\beta \alpha}$ et $\frac{F \alpha}{\beta \alpha}$; b_0 est pris comme le barycentre des coefficients directeurs b_1 et b_2 affectés des mêmes coefficients. Ceci implique que le point E soit le barycentre des points A et D, affectés toujours des mêmes coefficients. Si $C_{p \max}$ est la valeur de C_p à la température T_0 pour un semi-coke cuit à T_0 , et si $C_p = a_0 + b_0 T$ est l'équation de la droite EF, on obtient donc :

$$a_0 = a_2 + (a_1 - a_2) \frac{C_{p \max} - a_2 - b_2 T_0}{a_1 - a_2 + (b_1 - b_2) T_0}$$

$$b_0 = \frac{C_{p \max} - a_0}{T_0}.$$

Donc, pour un semi-coke cuit jusqu'à la température T_0 :

$$C_p(T) = a_0 + T \frac{C_{p \max} - a_0}{T_0}.$$

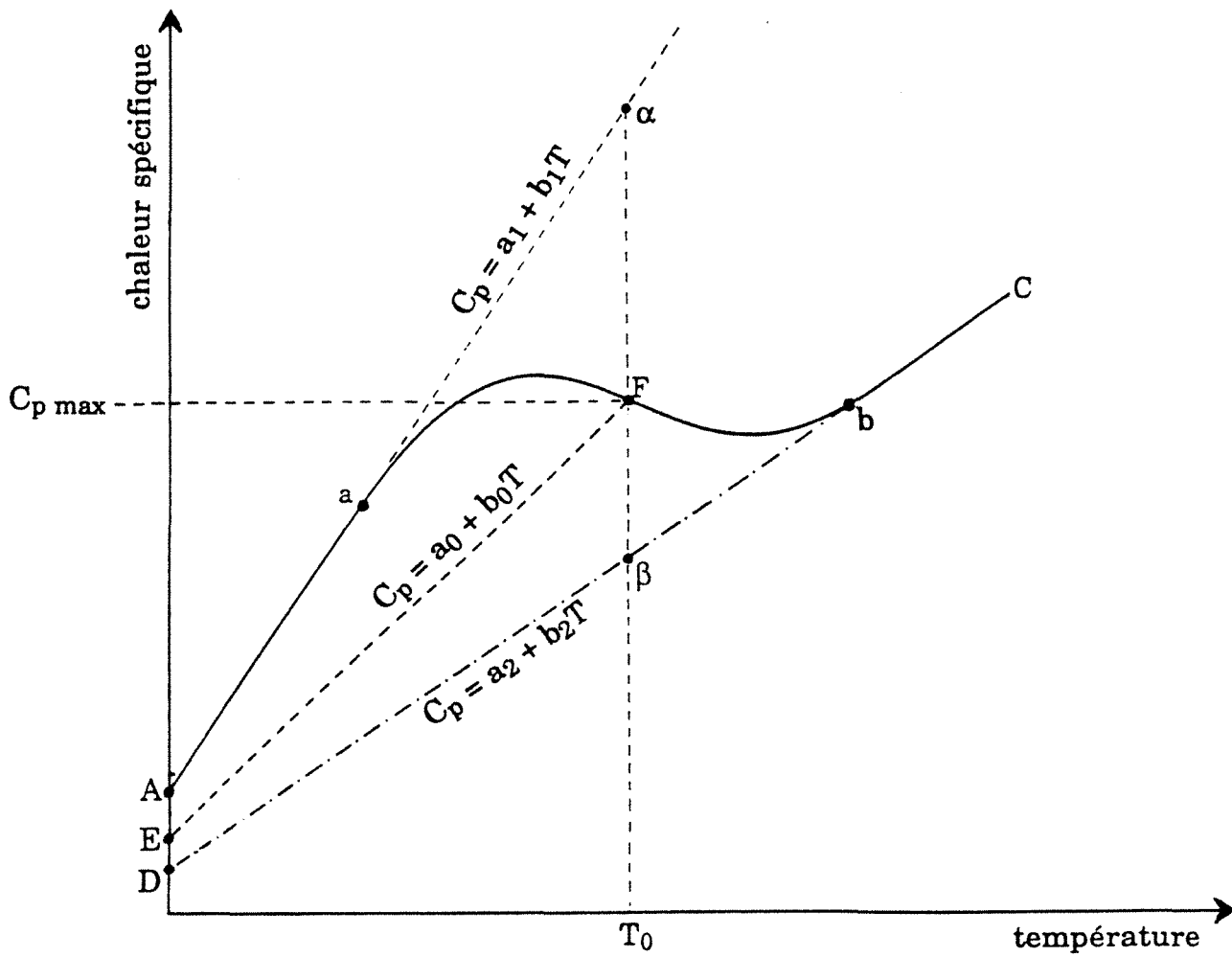


Figure A II.2 : Détermination de la droite représentative de la chaleur spécifique d'un semi-coke cuit à la température T_0 .

Annexe III : Mesures de diffusivités thermiques par la "méthode flash"

A III.1 Dispositif expérimental et principe de la mesure :

Cette méthode, décrite par DEGIOVANNI dans la référence (102), "consiste à produire une impulsion thermique de courte durée sur une face d'un échantillon, et à observer l'évolution de la température sur une autre face". La géométrie adoptée pour l'échantillon est un cylindre d'épaisseur e , dont une des faces perpendiculaires à l'axe de symétrie reçoit l'impulsion, la température étant mesurée sur la face opposée (figure A III.1).

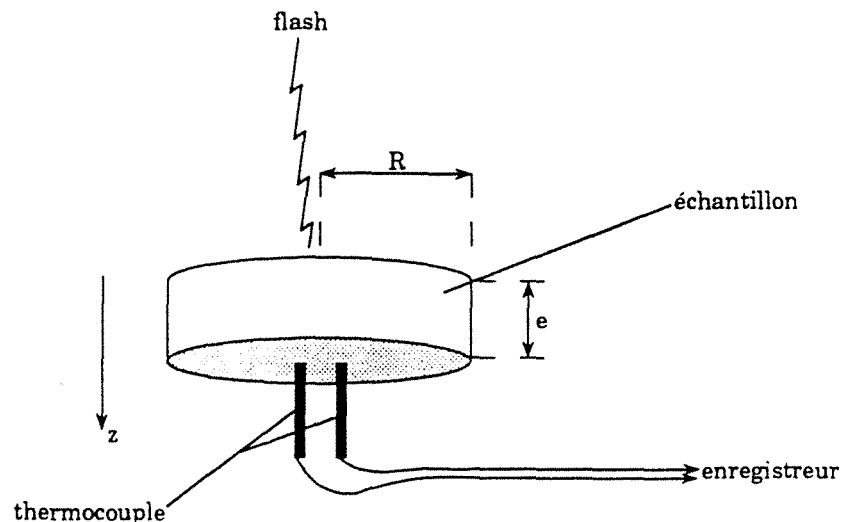


Figure A III.1 : Dispositif expérimental pour les mesures de diffusivités thermiques.

L'appareillage comprend un générateur qui produit l'impulsion thermique, un thermocouple, et un enregistreur. L'impulsion thermique est comprise entre 600 et 1000 J, sur une durée de 10 ms environ. Le thermocouple est réalisé en semi-conducteur (Bi_2Te_3 dopé), et ses deux fils sont appliqués séparément sur l'échantillon.

A III.2 Exploitation des courbes expérimentales :

La courbe de température obtenue est ensuite interprétée à l'aide d'un modèle de répartition de la chaleur dans l'échantillon, pour en déduire la diffusivité thermique α . DEGIOVANNI utilise le modèle le plus général, qui consiste à résoudre analytiquement l'équation de la chaleur sans faire d'hypothèses restrictives. Les conditions aux limites sur les trois faces ($z = 0$, $z = e$, $r = R$) sont caractérisées par trois coefficients de transfert qui peuvent être quelconques.

Le temps réduit t^* est défini par $t^* = \frac{\alpha \cdot t}{e^2}$; $t_{5/6}^*$ est le temps réduit particulier qui correspond à la température $\frac{5}{6} T_M$, où T_M est la température maximale atteinte pendant l'expérience (figure AIII.2).

L'intérêt de la méthode consiste alors à déterminer $t_{5/6}^*$ sans faire de simplification sur le champ de température ou sur la solution analytique, en se basant sur l'observation suivante (non démontrée) : alors que la courbe $T = f(t)$ dépend de six paramètres (la diffusivité thermique bien sûr, mais aussi les trois coefficients de transfert, l'épaisseur, et la position du thermocouple), la courbe normée qui représente $\frac{T}{T_M}$ en fonction de $\left(\frac{t^*}{t_{5/6}^*}\right)$, ne dépend plus que d'un paramètre : $t_{5/6}^*$. Le réseau de courbes $\frac{T}{T_M} = f\left(\frac{t^*}{t_{5/6}^*}\right)$ étant établi analytiquement pour de nombreuses valeurs de $t_{5/6}^*$, il suffit de comparer la courbe expérimentale normée $\frac{T}{T_M} = f\left(\frac{t^*}{t_{5/6}^*}\right) = f\left(\frac{t}{t_{5/6}}\right)$ avec ce réseau de courbes pour en déduire $t_{5/6}^*$.

De façon pratique (figure AIII.2), il suffit d'effectuer cette comparaison non pas sur la courbe complète mais sur quelques points particuliers comme $t_{1/3}$, $t_{1/2}$, et $t_{2/3}$ (temps correspondant respectivement à une température de $\frac{1}{3} T_M$, $\frac{1}{2} T_M$, et $\frac{2}{3} T_M$). $\frac{t_{1/3}^*}{t_{5/6}^*}$ par exemple, n'étant fonction que de $t_{5/6}^*$, on peut inversement déterminer $t_{5/6}^*$ comme fonction de $\frac{t_{1/3}^*}{t_{5/6}^*} = \frac{t_{1/3}}{t_{5/6}}$.

Par un calcul analytique, M. LACHI (103) a approché les fonctions $t_{5/6}^* = f\left(\frac{t_{1/3}}{t_{5/6}}\right)$, $t_{5/6}^* = f\left(\frac{t_{1/2}}{t_{5/6}}\right)$ et $t_{5/6}^* = f\left(\frac{t_{2/3}}{t_{5/6}}\right)$ au moyen des polynômes suivants :

$$t_{5/6}^* = 0,8498 - 1,8451 \frac{t_{1/3}}{t_{5/6}} + 1,0315 \left(\frac{t_{1/3}}{t_{5/6}} \right)^2 \quad \{A \text{ III.1}\}$$

$$= 0,9680 - 1,6382 \frac{t_{1/2}}{t_{5/6}} + 0,6148 \left(\frac{t_{1/2}}{t_{5/6}} \right)^2 \quad \{A \text{ III.2}\}$$

$$= 1,1200 - 1,2125 \frac{t_{2/3}}{t_{5/6}} \quad \{A \text{ III.3}\}.$$

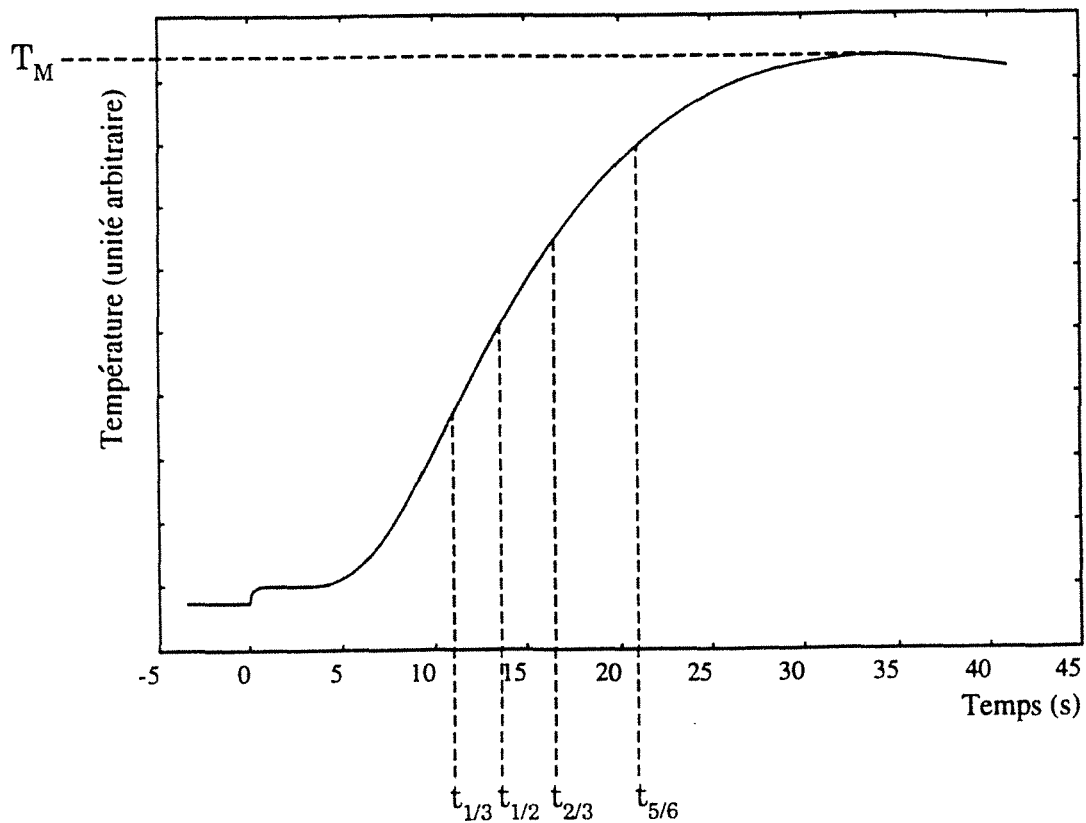


Figure AIII.2 : Mesures de diffusivités thermiques : courbe de réponse en température, obtenue sur l'échantillon de semi-coke La Houve cuit à 500°C.

La démarche pour exploiter la courbe expérimentale $T = f(t)$ est donc très simple ; elle consiste à :

1. mesurer le maximum de température T_M ,
2. mesurer les temps $t_{1/3}$, $t_{1/2}$, $t_{2/3}$ et $t_{5/6}$,
3. calculer les trois valeurs de $t_{5/6}^*$ à l'aide des trois formules {A III.1} {A III.2} {A III.3}.

Si la courbe expérimentale correspond bien au modèle, les trois valeurs de α ($\alpha_{1/3}$, $\alpha_{1/2}$, $\alpha_{2/3}$) obtenues via les trois valeurs de $t_{5/6}^*$ doivent être voisines, ce qui était le cas lors de nos mesures (tableau A III.1).

Comme aucune hypothèse n'est faite sur les coefficients de transfert, il est implicitement tenu compte des fuites thermiques à travers le thermocouple et le support de l'échantillon. Ceci rend la méthode précise et reproductible (entre 0,5% et 3%).

A III.3 Résultats :

Nos mesures ont porté sur (tableau A III.1) :

- du charbon de La Houve,
- des échantillons de semi-coke La Houve cuits à différentes températures,
- du coke de haut-fourneau.

Echan- tillon	e (mm)	R (mm)	1ère expérience		2ème expérience		$\alpha =$ $(\alpha_1 + \alpha_2)/2$ (mm ² .s ⁻¹)
			$\alpha_{1/3,1/2,2/3}$ (mm ² .s ⁻¹)	α_1 moyen (mm ² .s ⁻¹)	$\alpha_{1/3,1/2,2/3}$ (mm ² .s ⁻¹)	α_2 moyen (mm ² .s ⁻¹)	
charbon La Houve	7,30	12,5	0,1406 0,1477 0,1469	0,1451	0,1646 0,1681 0,1701	0,1474	0,1462
semi-coke La Houve 500°C	7,00	6,5	0,1851 0,1901 0,1898	0,1883	0,1798 0,1864 0,1884	0,1848	0,1865
semi-coke La Houve 600°C	9,95	12,5	0,2969 0,3067 0,3083	0,3040	0,2862 0,3001 0,2967	0,2943	0,2992
semi-coke La Houve 700°C	5,50	12,5	0,3223 0,3488 0,3584	0,3432	0,3459 0,3460 0,3540	0,3486	0,3459
coke haut- fourneau	7,10	12,5	0,2634 0,2655 0,2681	0,2657			

Tableau A III.1 : Résultats des mesures de diffusivités thermiques.

Pour obtenir des mesures fiables, la géométrie des échantillons doit correspondre à celle du modèle : ils doivent être cylindriques, les faces inférieure et supérieure étant rigoureusement planes et perpendiculaires à l'axe du cylindre. L'usinabilité du semi-coke ou du coke étant très mauvaise en raison de leur friabilité et des fissures, la mise en forme des échantillons est très délicate. Néanmoins, pour chaque expérience, les trois valeurs obtenues sont suffisamment proches pour conclure à la fiabilité des résultats. De plus, chaque échantillon a été analysé deux fois (excepté pour le coke de haut fourneau), pour s'assurer de la bonne reproductibilité.

Annexe IV : Mise en équations du modèle de grain

La méthode numérique choisie est celle des volumes de contrôle, résolue de façon implicite. Les volumes de contrôle sont limités par les surfaces S_i . Les nœuds (numérotés 1, 2,..., i,..., N sur la figure A IV.1) sont disposés à intervalle régulier, séparés d'une distance $\Delta r = \frac{R}{N-0,5}$. Le nœud n° i est équidistant des surfaces S_{i-1} et S_i .

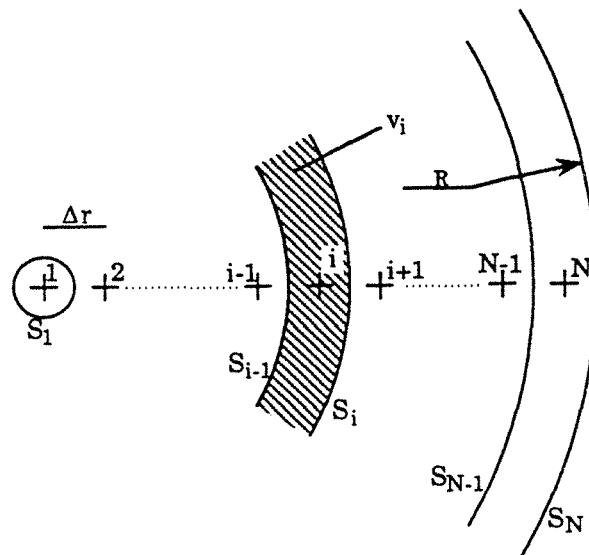


Figure A IV.1 : Discrétisation du grain en volumes de contrôle.

A IV.1 Expression de la cinétique des réactions de pyrolyse :

Le modèle cinétique retenu est identique pour tous les gaz de pyrolyse. Les espèces chimiques ne se distinguent que par la quantité totale produite, mais se dégagent toutes à la même vitesse. Les taux de conversion des différents gaz sont donc identiques, et égaux au taux de conversion massique, défini à l'instant t par :

$$X(t) = \frac{m_{ini} - m(t)}{m_{ini} - m_{fin}},$$

où $m(t)$ représente la masse totale du grain à l'instant t , m_{ini} la masse totale du grain à $t=0$, et m_{fin} la masse après dévolatilisation complète, c'est-à-dire la masse "inerte". Si m_{vol} est la masse susceptible de se volatiliser, on a donc :

$$m(t) = m_{vol}(t) + m_{fin},$$

$$m_{ini} = m_{vol}(t=0) + m_{fin},$$

avec, d'après la définition de V^* : $m_{vol}(t=0) = V^* \cdot m_{ini}$.

On en tire :

$$X(t) = 1 - \frac{m_{vol}(t)}{m_{vol}(t=0)} = 1 - \frac{m_{vol}(t)}{\rho v V^*} \quad \text{(AIV.1)}$$

où ρ est la masse volumique du charbon sec, et v le volume considéré.

Il suffit donc de connaître le rapport $\frac{m_{vol}(t)}{m_{vol}(t=0)}$ pour calculer le taux de conversion.

La loi cinétique étant d'ordre 1, la masse Δm_{vol} volatilisée entre les instants t et $t+\Delta t$ est donnée, dans un schéma implicite, par :

$$\frac{\Delta m_{vol}}{\Delta t} = -k_{(t+\Delta t)} \cdot m_{(t+\Delta t)} = -k' m',$$

k étant la constante cinétique de la réaction : $k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$. Le symbole ' signifie que la variable est prise en $t+\Delta t$: $k' = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_{(t+\Delta t)}}\right)$.

Puisque $m' = m + \Delta m_{vol}$, on obtient :

$$m' = \frac{m}{1 + k_0 \Delta t \exp\left(-\frac{E}{RT'}\right)} \quad \text{(AIV.2)}.$$

Cette équation est valable pour toute réaction unique d'ordre 1 dans un schéma implicite.

Si on introduit une distribution f des énergies d'activation, $f(E)dE$ représente à $t=0$ la fraction de $m_{vol}(t=0)$ (masse totale susceptible de réagir) qui réagit avec une énergie d'activation comprise entre E et $E+dE$. Notons $\delta m_{E(t)}$ la masse de l'échantillon qui réagit à l'instant t avec une énergie d'activation comprise entre E et $E+dE$; on a alors, à $t=0$:

$$f(E)dE = \frac{\delta m_{E(t=0)}}{m_{vol}(t=0)}.$$

f est ainsi une fonction normée : $\int_0^{+\infty} f(E)dE = 1$.

Les "fractions" de matière qui possèdent des énergies d'activation faibles vont réagir plus vite que les autres. Pour une valeur de E donnée, le rapport $\frac{\delta m_E}{m_{vol}}$ va donc se modifier au cours du temps : par exemple, au début de la pyrolyse, il décroît pour les faibles valeurs de E et augmente pour les valeurs de E élevées. Par conséquent, la fonction f change au cours du temps :

$$f(E,t)dE = \frac{\delta m_E(t)}{m_{vol}(t)} \quad \text{(AIV.3)}.$$

Les différentes réactions étant considérées comme en parallèle, les masses δm_E réagissent de façon indépendante, et l'équation {A IV.2} peut être appliquée à chacune d'elles :

$$\delta m_E' = \frac{\delta m_E}{1 + k_0 \Delta t \exp\left(-\frac{E}{RT'}\right)} \quad \text{{AIV.4}.}$$

avec $\delta m_E = m_{\text{vol}} f(E) dE$

$$\delta m_E' = m_{\text{vol}}' f'(E) dE \quad (\text{le ' désigne toujours l'instant } t+\Delta t).$$

L'intégration de {A IV.4} sur l'ensemble des énergies d'activation conduit à :

$$m_{\text{vol}}' = m_{\text{vol}} \int_0^{+\infty} \frac{f(E)}{1 + k_0 \Delta t \exp\left(-\frac{E}{RT'}\right)} dE.$$

Connaissant f et m_{vol} à l'instant t , et la température à l'instant $t+\Delta t$, cette équation permet de calculer la nouvelle masse m_{vol}' en $t+\Delta t$. Il est nécessaire d'avoir l'expression de f en $t+\Delta t$, c'est-à-dire f' , pour passer à l'itération suivante ; on l'obtient ainsi :

$$dE f'(E) = \frac{\delta m_E'}{m_{\text{vol}}'} = \frac{1}{m_{\text{vol}}'} \frac{\delta m_E}{1 + k_0 \Delta t \exp\left(-\frac{E}{RT'}\right)} = \frac{m_{\text{vol}}}{m_{\text{vol}}'} \frac{f(E) dE}{1 + k_0 \Delta t \exp\left(-\frac{E}{RT'}\right)}$$

d'où :

$$f'(E) = \frac{1}{\int_0^{+\infty} \frac{f(E) dE}{1 + k_0 \Delta t \exp\left(-\frac{E}{RT'}\right)}} \frac{f(E)}{1 + k_0 \Delta t \exp\left(-\frac{E}{RT'}\right)} \quad \text{{A IV.5}.}$$

Cette nouvelle fonction est de nouveau une distribution normée. Si on cherche uniquement l'avancement de la réaction, il est plus rapide de normer f non pas par $m(t)$ comme dans la relation {A IV 3}, mais par $m_{(t=0)}$. On définit alors une autre fonction ϕ par : $\phi(E,t) = \frac{\delta m_E(t)}{m_{\text{vol}}(t=0)} = \frac{m_{\text{vol}}}{m_{\text{vol}}(t=0)} f(E,t)$. L'équation {A IV.5} devient alors :

$$\phi'(E) = \frac{\phi(E)}{1 + k_0 \Delta t \exp\left(-\frac{E}{RT'}\right)} \quad \text{{A IV.6}, avec } \int_0^{+\infty} \phi(E) dE = \frac{m_{\text{vol}}(t)}{m_{\text{vol}}(t=0)} \quad \text{{A IV.7}.}$$

ϕ n'est pas une fonction de distribution au sens propre puisqu'elle n'est pas normée, mais elle permet un calcul plus simple du taux de conversion X' en fonction de T' :

$$X' = 1 - \int_0^{+\infty} \frac{\phi(E)}{1 + k_0 \Delta t \exp\left(-\frac{E}{RT'}\right)} dE .$$

La figure A IV.2 montre qualitativement comment évolue la fonction ϕ au cours du temps.

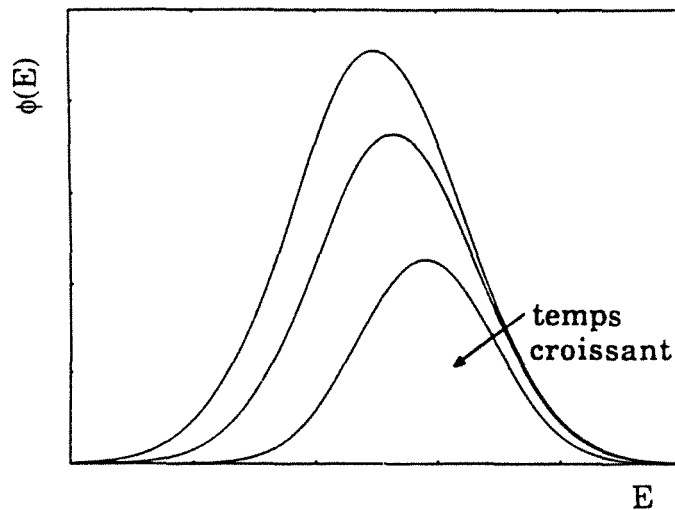


Figure A IV.2 : Evolution qualitative de la fonction ϕ au cours du temps

Les relations {A IV.6} et {A IV.7} sont valables dans un volume où la température est homogène à chaque instant. Elles sont donc applicables dans chaque volume de contrôle du grain.

A IV.2 Termes sources et échange avec les matières volatiles :

Les réactions de pyrolyse et le séchage créent ou consomment de la chaleur (termes sources).

A IV.2.1 Chaleur dégagée ou consommée par les réactions de pyrolyse :

Si $\Delta H(E)$ désigne l'enthalpie relative à la réaction d'énergie d'activation E , la chaleur dégagée ($\Delta H(E) < 0$) ou consommée ($\Delta H(E) > 0$) dans le volume de contrôle v_i entre t et $t + \Delta t$ sera :

- pour la fraction de masse d'énergie d'activation E :

$$\begin{aligned}\delta Q_{Ei} &= (\delta m_{Ei}' - \delta m_{Ei}) \Delta H(E) = -k_0 \Delta t \exp\left(\frac{E}{RT_{i'}}\right) \delta m_{Ei}' \Delta H(E) \\ &= -k_0 \Delta t \exp\left(\frac{E}{RT_{i'}}\right) \rho_{vol} v_i \phi_i'(E) \Delta H(E)\end{aligned}$$

- sur l'ensemble des valeurs de E :

$$\begin{aligned}\delta Q_i &= -k_0 \Delta t \rho_{vol} v_i \int_0^{+\infty} \exp\left(\frac{-E}{RT_{i'}}\right) \phi_i'(E) \Delta H(E) dE \\ &= -k_0 \Delta t \rho_{vol} v_i \int_0^{+\infty} \frac{\phi_i(E)}{\exp\left(\frac{E}{RT_{i'}}\right) + k_0 \Delta t} \Delta H(E) dE\end{aligned}$$

où ρ_{vol} est la concentration massique initiale en matières volatiles :

$$\rho_{vol} = \frac{m_{vol}(t=0)}{v}.$$

A IV.2.2 Chaleur consommée par le séchage :

La cinétique de séchage étant d'ordre 1, l'enthalpie consommée vaut, dans le volume v_i , entre t et $t+\Delta t$:

$$\begin{aligned}\delta Q_i^* &= -m_i (Y_i' - Y_i) \Delta H^* \\ &= -m_i Y_i' k_0^* \Delta t \exp\left(\frac{E^*}{RT_{i'}}\right) \Delta H^* \\ &= -\rho_s v_i k_0^* \Delta t \exp\left(\frac{E^*}{RT_{i'}}\right) \Delta H^* Y_i' \\ &= -\rho_s v_i k_0^* \Delta t \exp\left(\frac{E^*}{RT_{i'}}\right) \Delta H^* \frac{Y_i}{1 + k_0^* \Delta t \exp\left(\frac{E^*}{RT_{i'}}\right)} \\ &= -k_0^* \rho_s v_i \Delta t \frac{Y_i}{k_0^* \Delta t + \exp\left(\frac{E^*}{RT_{i'}}\right)} \Delta H^*,\end{aligned}$$

Y_i désignant l'humidité à l'instant t dans le volume i (Y_i' à l'instant $t+\Delta t$), ΔH^* la somme des enthalpies de désorption et de vaporisation de l'eau, ρ_s la masse volumique du charbon sec, k_0^* le facteur de fréquence de la réaction de désorption, et E^* son énergie d'activation. L'expression obtenue pour δQ_i^* est à rapprocher de celle de δQ_i (réactions du 1^{er} ordre).

A IV.2.3 Chaleur perdue ou reçue par échange avec les matières volatiles :

a) pour le volume v_2 :

soit δm_i la masse volatilisée dans le volume v_i pendant Δt ; en supposant que δm_i pénètre dans v_{i+1} avec une température T_i' , et sort de v_{i+1} à une température T_{i+1}' (cas de l'échange gaz/solide parfait), et si C_p^g représente la chaleur spécifique du mélange gazeux,

l'enthalpie entrant dans v_2 sous forme gazeuse est : $\delta m_1 \int_{T_{ref}}^{T_1'} C_p^g dT$,

l'enthalpie sortant de v_2 sous forme gazeuse est : $(\delta m_1 + \delta m_2) \int_{T_{ref}}^{T_2'} C_p^g dT$.

La différence de ces deux termes est :

$$\delta m_1 \int_{T_1}^{T_2} C_p^g dT - \delta m_2 \int_{T_{ref}}^{T_2} C_p^g dT.$$

Le terme $\delta m_2 \int_{T_{ref}}^{T_2} C_p^g dT$ représente en fait l'enthalpie des gaz volatilisés

dans v_2 , et est déjà compté dans le terme d'accumulation du bilan thermique relatif au volume v_2 . L'enthalpie nette reçue par v_2 est donc :

$$\delta m_1 \int_{T_1}^{T_2} C_p^g dT = \delta m_1 \Delta h_g(T_1, T_2) = \Delta X_1 \rho_s v_1 \Delta h_g(T_1, T_2),$$

où $\Delta h_g(T_1, T_2)$ désigne la variation d'enthalpie massique du mélange gazeux entre les températures T_1 et T_2 , et ΔX_1 la variation du taux de conversion de v_1 pendant Δt .

b) pour le volume v_3 :

la masse de gaz, à une température T_2' , qui pénètre dans v_3 , est $\delta m_1 + \delta m_2$; l'enthalpie reçue par v_3 est donc, de façon analogue :

$$\rho_s (\Delta X_1 v_1 + \Delta X_2 v_2) \Delta h_g(T_2, T_3).$$

c) pour le volume v_i ($2 \leq i \leq N$) :

$$\text{l'enthalpie reçue par } v_i \text{ est : } \delta Q_i^{**} = \rho_s \left(\sum_{j=1}^{i-1} v_j \Delta X_j \right) \Delta h_g(T_{i-1}, T_i).$$

A IV.3 Bilan thermique dans le volume v_i (i compris entre 2 et N-1) :

$$S_i \text{ et } v_i \text{ valent : } S_i = 4\pi [(i-0,5)\Delta r]^2 ,$$

$$v_i = \frac{4}{3}\pi [(i-0,5)^3 \Delta r^3] = 4\pi [(i-1)^2 + 1/12] \Delta r^3 .$$

Les paramètres ρ et C_p dépendent de la température, et doivent être pris à la température du volume considéré. La surface S_i étant la frontière des volumes v_i et v_{i+1} , la valeur de λ sur S_i est intermédiaire entre $\lambda(T_i)$ et $\lambda(T_{i+1})$. On montre que cette valeur est la moyenne harmonique des valeurs de part et d'autre de S_i , en considérant que les deux résistances thermiques (dans v_i et dans v_{i+1}), sont en série. Posons :

$$\lambda_e' = \frac{2}{1/\lambda_i' + 1/\lambda_{i+1}'} \quad (\text{valeur de } \lambda' \text{ sur } S_i = \text{surface côté est}),$$

$$\lambda_w' = \frac{2}{1/\lambda_{i-1}' + 1/\lambda_i'} \quad (\text{valeur de } \lambda' \text{ sur } S_{i-1} = \text{surface côté ouest}),$$

avec la convention $\lambda_i = \lambda(T_i)$, $\rho_i = \rho(T_i)$, $C_{pi} = C_p(T_i)$.

La chaleur entrant dans v_i à travers S_i entre t et $t+\Delta t$ s'écrit alors :

$$-\lambda_e' S_i \frac{T_{i+1}' - T_i'}{\Delta r} \Delta t = \lambda_e' (T_{i+1}' - T_i') 4\pi (i-0,5)^2 \Delta r \Delta t.$$

La chaleur sortant de v_i à travers S_{i-1} est :

$$-\lambda_w' S_{i-1} \frac{T_i' - T_{i-1}'}{\Delta r} \Delta t = \lambda_w' (T_i' - T_{i-1}') 4\pi (i-1,5)^2 \Delta r \Delta t.$$

Le terme d'accumulation dans v_i est :

$$\rho_i' C_{pi}' v_i (T_i' - T_i) = \rho_i' C_{pi}' (T_i' - T_i) 4\pi \left[(i-1)^2 + \frac{1}{12} \right] \Delta r^3 .$$

Le terme source est :

$$\delta Q_i + \delta Q_i^* + \delta Q_i^{**}.$$

Posons :

$$Fo_e(i) = \frac{\lambda_e}{\rho_i C_{pi}} \frac{\Delta t}{\Delta r^2} \quad (\text{nombre de Fourier côté est})$$

$$Fo_w(i) = \frac{\lambda_w}{\rho_i C_{pi}} \frac{\Delta t}{\Delta r^2} \quad (\text{nombre de Fourier côté ouest}).$$

Le bilan thermique dans v_i (entré + créé = sorti + accumulé) s'écrit, après division par $4\pi \Delta r^3 \rho_i' C_{pi}'$:

$$F_{0e}'^{(i)}(i-0,5)^2(T_{i+1}' - T_i') + \delta Q_i + \delta Q_i^* + \delta Q_i^{**} = \\ F_{0w}'^{(i)}(i-1,5)^2(T_i' - T_{i-1}') + (T_i' - T_i) \left[(i-1)^2 + \frac{1}{12} \right].$$

Après regroupement des termes, il vient :

$$-T_{i-1}' F_{0w}'^{(i)}(i-1,5)^2 + T_i' \left[F_{0w}'^{(i)}(i-1,5)^2 + F_{0e}'^{(i)}(i-0,5)^2 + (i-1)^2 + \frac{1}{12} \right] \\ - T_{i+1}' F_{0e}'^{(i)}(i-0,5)^2 = T_i \left[(i-1)^2 + \frac{1}{12} \right] + \frac{\delta Q_i + \delta Q_i^* + \delta Q_i^{**}}{4\pi \rho_i' C_{pi}' \Delta r^3}.$$

La fonction $\Delta H(E)$ n'étant pas connue, posons $\Delta H(E) = \Delta H$, ainsi que :

$$\theta = -\frac{\rho_{vol} \Delta H}{\rho C_p}, \text{ et } F_i = k_0 \Delta t \int_0^{+\infty} \frac{\phi_i(E)}{\exp\left(\frac{E}{RT_i'}\right) + k_0 \Delta t} dE$$

Posons de même :

$$\theta_i^* = \frac{-\rho_s \Delta H^*}{\rho_i' C_{pi}'} \text{ et } F_i^* = -k_0^* \Delta t \frac{Y_i}{k_0^* \Delta t + \exp\left(\frac{E^*}{RT_i'}\right)}$$

L'équation de bilan s'écrit alors :

$$\boxed{-T_{i-1}' F_{0w}'^{(i)}(i-1,5)^2 + T_i' \left[F_{0w}'^{(i)}(i-1,5)^2 + F_{0e}'^{(i)}(i-0,5)^2 + (i-1)^2 + \frac{1}{12} \right] \\ - T_{i+1}' F_{0e}'^{(i)}(i-0,5)^2 = \left[(i-1)^2 + \frac{1}{12} \right] [T_i + \theta_i F_i + \theta_i^* F_i^*] + \frac{\delta Q_i^{**}}{4\pi \rho_i' C_{pi}' \Delta r^3}}$$

$$\boxed{\text{avec } \frac{\delta Q_i^{**}}{4\pi \rho_i' C_{pi}' \Delta r^3} = \frac{\rho_s}{\rho_i' C_{pi}'} \left[\sum_{j=1}^{i-1} \left((j-1)^2 + \frac{1}{12} \right) \Delta X_j \right] \Delta h_g(T_{i-1}', T_i') \\ \text{et } \Delta X_j = k_0 \Delta t \int_0^{+\infty} \frac{\phi(E)}{k_0 \Delta t + \exp\left(\frac{E}{RT_j'}\right)} dE}}$$

Le terme $\theta_i F_i$ est dû à la thermicité des réactions de pyrolyse, et $\theta_i^* F_i^*$ est dû à la thermicité du séchage.

En comparant $\theta_i F_i$ avec T_i , on peut évaluer l'importance du couplage thermique/cinétique chimique, dû aux réactions de pyrolyse. θ_i , homogène à une température, est l'accroissement maximal de température dû à la pyrolyse si toute l'énergie était dissipée (ou consommée) dans v_i en un instant, sans tenir compte de la vitesse des réactions chimiques ; suivant la valeur de C_{pi}' pendant la carbonisation, θ_i peut atteindre 40 à 80°C dans le cas où $\Delta H = 150 \text{ kJ.kg}^{-1}$, ce qui n'est pas négligeable devant T_i . F_i pondère θ_i par l'effet de cinétique chimique, et reste toujours inférieur à 10%. Par conséquent, le produit $\theta_i F_i$ ne dépasse jamais 3°C, ce qui cette fois est peu important devant T_i . Cela explique les résultats du modèle pour $\Delta H = 150 \text{ kJ.kg}^{-1}$.

A IV.4 Bilan thermique en surface :

Le coefficient de transfert h en surface est la somme de deux termes :

$$h = h_c + h_r.$$

h_c est le coefficient de transfert par convection,

$h_r = \sigma \cdot \epsilon \cdot (T_f^3 + T_s T_f^2 + T_s^2 T_f + T_s^3)$ est le coefficient de transfert par rayonnement, la surface du grain étant à une température T_s et la paroi du four à une température T_f . h_r augmente avec T_s (de 100 à 300 $\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ du début à la fin de l'expérience pour $T_g = 900^\circ\text{C}$). T_s n'est pas identique à T_N (température du volume de contrôle $n^\circ N$).

Le flux de chaleur entrant en surface à $t + \Delta t$ est :

$$h' (T_f - T_s') 4\pi R^2,$$

tandis que le flux de conduction à travers la surface s'écrit :

$$\lambda'_N \frac{T_s' - T_N'}{\Delta r/2} 4\pi R^2.$$

L'égalité de ces deux flux impose donc :

$$T_s' = \frac{B' T_f + T_N'}{B' + 1}, \text{ avec } B = \frac{h \Delta r}{2\lambda_N} \text{ (nombre de Biot calculé sur la maille } n^\circ N),$$

ce qui permet d'exprimer le flux entrant en surface en fonction de T_N :

$$\frac{h'}{1+B} (T_f - T_N) 4\pi (N - 0,5)^2 \Delta r^2.$$

Le flux quittant le volume v_N à travers S_{N-1} à $t + \Delta t$ est :

$$\frac{2}{1/\lambda_{N-1}' + 1/\lambda_N'} \frac{T_N' - T_{N-1}'}{\Delta r} 4\pi (N-1,5)^2 \Delta r^2.$$

Le terme d'accumulation dans v_N est :

$$\rho_N' C_{pN}' 4\pi \left[(N-1)^2 + \frac{1}{12} \right] \Delta r^3 \frac{T_N' - T_N}{\Delta t}.$$

Les termes δQ_N , δQ_N^* et δQ_N^{**} se calculent comme pour le volume v_i .

Posons : $St = \frac{1}{1+B} \frac{h}{\rho_N C_{pN}} \frac{\Delta t}{\Delta r}$ (nombre de Stanton, corrigé par B)

et $Fo_w^{(N)} = \frac{2}{1/\lambda_{N-1}' + 1/\lambda_N'} \frac{1}{\rho_N' C_{pN}'} \frac{\Delta t}{\Delta r^2}$ (nombre de Fourier côté ouest).

Le bilan thermique dans v_N s'écrit, après division par $4\pi \Delta r^3 \rho_N' C_{pN}'$ et regroupement des termes :

$$\begin{aligned} & -T_{N-1}' Fo_w^{(N)}(N-1,5)^2 + T_N' \left[Fo_w^{(N)}(N-1,5)^2 + St'(N-0,5)^2 + (N-1)^2 + \frac{1}{12} \right] \\ & = St' (N-0,5)^2 T_f + \left[(N-1)^2 + \frac{1}{12} \right] (T_N + \theta_N F_N + \theta_N^* F_N^*) + \frac{\delta Q_N^{**}}{4\pi \rho_i' C_{pi}' \Delta r^3} \end{aligned}$$

le calcul de δQ_N^{**} étant identique à celui de δQ_i^{**} .

A IV.5 Bilan thermique au centre du grain :

Le flux entrant à travers S_1 est :

$$\frac{2}{1/\lambda_1' + 1/\lambda_2'} \frac{T_2' - T_1'}{\Delta r} 4\pi \frac{\Delta r^2}{4}$$

Le terme d'accumulation est :

$$\rho' C_p' \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\Delta r}{2} \right)^3 \frac{T_1 - T_1}{\Delta t}$$

Les deux termes sources δQ_1 et δQ_1^* se calculent comme pour v_1 , et le terme δQ_1^{**} n'existe pas.

En posant $Fo_e^{(1)} = \frac{2}{1/\lambda_1' + 1/\lambda_2'} \frac{1}{\rho_1' C_{p1}'} \frac{\Delta t}{\Delta r^2}$ (nombre de Fourier côté est), le

bilan dans v_1 s'écrit donc, après division par $4\pi \Delta r^3 \rho_N' C_{pN}'$ et regroupement des termes:

$$T_1'(6Fo_e^{(1)} + 1) - 6Fo_e T_2' = T_1 + \theta_1 F_1 + \theta_1^* F_1^*$$

A IV.6 Résolution :

Les calculs précédents conduisent au système d'équations suivant, où le vecteur $[T]$ des températures au temps $t+\Delta t$ est inconnu:

$$\begin{bmatrix} b_1 & c_1 \\ a_2 & b_2 & c_2 \\ & a_i & b_i & c_i \\ & & & a_N & b_N \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d \end{bmatrix}$$

avec

$$b_1 = 1 + 6Fo_e'(1)$$

$$c_1 = -6Fo_e'(1)$$

$$d_1 = T_1 + \theta_1 F_1 + \theta_1^* F_1^*$$

$$a_i = -Fo_w'(i) (i-1,5)^2$$

$$b_i = Fo_w'(i) (i-1,5)^2 + Fo_e'(i)(i-0,5)^2 + (i-1)^2 + \frac{1}{12}$$

$$c_i = -Fo_e'(i) (1-0,5)^2$$

$$d_i = \left[(i-1)^2 + \frac{1}{12} \right] [T_i + \theta_i F_i + \theta_i^* F_i^*] + \frac{\delta Q_i^{**}}{4\pi \rho_i' C_{pi}' \Delta r^3}$$

$$a_N = Fo_w'(N)(N-1,5)^2$$

$$b_N = Fo_w'(N)(N-1,5)^2 + St'(N-0,5)^2 + (N-1)^2 + \frac{1}{12}$$

$$d_N = St' (N-0,5)^2 T_f + \left[(N-1)^2 + \frac{1}{12} \right] (T_N + \theta_N F_N + \theta_N^* F_N^*) + \frac{\delta Q_N^{**}}{4\pi \rho_i' C_{pi}' \Delta r^3}$$

Ce système n'est évidemment pas linéaire, puisque les termes Fo , St , θ_i , F_i , θ_i^* , F_i^* , et δQ_i^{**} dépendent des T_i' . Il est donc résolu par une méthode d'itérations successives :

- 1^{ère} itération : le vecteur $[d]$ est calculé en prenant pour les T_i' les températures T_i , qui sont connues. Le système (rendu linéaire) est résolu par

l'algorithme TDMA (tri-diagonal matrix algorithm) classique, ce qui donne une première estimation du vecteur $[T']$.

- 2^{ème} itération : le vecteur $[d]$ est recalculé en prenant pour les T_i' les valeurs calculées à la 1^{ère} itération, ce qui donne une seconde estimation de $[T']$.

Si les deux estimations de $[T']$ sont trop différentes (selon un critère de convergence défini au départ), une troisième itération est effectuée, etc... Le calcul s'arrête lorsque deux itérations successives donnent des valeurs de $[T']$ voisines, d'après le critère de convergence.

Le critère de convergence choisi doit porter à la fois sur les températures et sur les cinétiques de pyrolyse et de séchage. $T_{int\ i}$, $\phi_{int\ i}$ étant les températures et les fonctions de distribution intermédiaires, calculées à l'itération précédente, nous avons retenu comme critère d'arrêt :

$$\text{- sur les températures : } \max_{1 \leq i \leq N} \left| 1 - \frac{T_i'}{T_{int\ i}} \right| \leq \varepsilon.$$

- sur les ϕ_i : il faut théoriquement comparer les fonctions ϕ_i' et $\phi_{int\ i}$ sur l'ensemble des énergies d'activation et à chaque rayon du grain. Cependant, ϕ change le plus là où la température change le plus. Il suffit donc de comparer ϕ_i' et $\phi_{int\ i}$ sur les énergies d'activation, à la maille i_0 où $T' - T_{int}$ est maximale, ce qui donne le critère suivant :

$$\max_{0 \leq E \leq +\infty} \left| 1 - \frac{\phi_{i_0}'}{\phi_{int\ i_0}} \right| = \max_{0 \leq E \leq +\infty} \left| 1 - \frac{1 + k_0 \Delta t \exp\left(\frac{-E}{RT_{int\ i_0}}\right)}{1 + k_0 \Delta t \exp\left(\frac{-E}{RT_{i_0}'}\right)} \right| \leq \eta.$$

- sur les humidités :

$$\max_{1 \leq i \leq N} \left| 1 - \frac{Y_i'}{Y_{int\ i}} \right| = \max_{1 \leq i \leq N} \left| 1 - \frac{1 + k_0^* \Delta t \exp\left(\frac{-E^*}{RT_{int\ i}}\right)}{1 + k_0^* \Delta t \exp\left(\frac{-E^*}{RT_{i_0}'}\right)} \right| \leq \zeta.$$

Nous avons vérifié que $\varepsilon = \eta = \zeta = 1\%$ donne une précision suffisante ; des valeurs inférieures modifient très peu les résultats, tout en augmentant la durée du calcul.

Annexe V : Estimation des nombres de Reynolds aux deux extrémités du tube

AV.1 Nombre de Reynolds coté charbon :

Les fumées sortent du four à une température de 1150°C, avec un débit de l'ordre de 10 Nm³.s⁻¹, et ont la composition suivante :

H ₂	N ₂	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂ O
8,5 %	57 %	2,5 %	8,5 %	8,5 %	15 %

La masse volumique des fumées est donc :

$$\rho = \frac{8,5 \times 2 + 57 \times 28 + 2,5 \times 16 + 8,5 \times 28 + 8,5 \times 44 + 15 \times 18}{100 \times 22,4 \cdot 10^{-3}} \times \frac{293}{1423}$$

$$= 0,233 \text{ kg.m}^{-3},$$

et leur vitesse (pour un taux de remplissage du four de 10 %) :

$$v = 10 \times \frac{1423}{293} \times \frac{1}{0,9 \pi 1,4^2} = 8,76 \text{ m.s}^{-1}.$$

Le diamètre équivalent du tube (compte tenu du fait que le taux de remplissage est de 10 % en moyenne) est : $D_{eq} = 2,8\sqrt{0,9} = 2,66 \text{ m}$.

La viscosité cinématique des gaz augmente avec la température, et, aux températures considérées (<1500°C), reste toujours inférieure à 0,1 centipoise = 10⁻⁴ kg.m⁻¹.s⁻¹, ceci quel que soit le gaz.

On en déduit que :

$$Re > \frac{0,233 \times 8,76 \times 2,66}{10^{-4}} = 54\,000.$$

AV2 Nombre de Reynolds côté coke :

La teneur moyenne en oxydes d'azote mesurée dans les fumées en sortie du four est de 112 ppm, ce qui est négligeable dans le bilan en azote ; on peut donc considérer que le débit molaire d'azote se conserve le long du four, soit

$$Q_{N_2} = 0,57 \times 10 = 5,7 \text{ Nm}^3.\text{s}^{-1}.$$

Ceci permet d'estimer le débit d'air entrant dans le four à $7 \text{ Nm}^3.\text{s}^{-1}$.

On en déduit, pour l'air entrant

$$\text{Re} > \frac{\frac{0,0288}{0,0224} \times \frac{7}{5,54} \times 2,66}{10^{-4}} = 43\,000.$$

Pour des écoulements "normaux", la valeur critique de Re correspondant à la transition laminaire/turbulent est de 2 000 environ. L'écoulement gazeux dans le four tournant est donc nettement turbulent.

Annexe VI : Profil thermique dans une paroi cylindrique en régime permanent

Si la conductivité thermique λ du milieu est constante, le profil thermique dans un cylindre en régime permanent est logarithmique. En effet, le débit de chaleur dans le sens radial par unité de longueur, vaut

$$-\lambda \frac{dT}{dr} \times 2\pi r$$

et est indépendant du rayon (en régime permanent), donc $\frac{dT}{dr} = \frac{C_{ste}}{r}$.

Par conséquent, T est de la forme :

$$T(r) = A \ln r + B \quad \text{(AVI.1)}$$

Nous cherchons ici à calculer $T(r)$ entre le rayon R_a où la température T_{Ra} est connue, et le rayon extérieur R_e , où la température T_{Re} est inconnue, et où a lieu un échange avec l'air ambiant à une température T_a au travers d'un coefficient de transfert h_{pa} .

La première condition à la limite est $T(R_a) = T_{Ra}$, et donne la valeur de B :

$$T(r) = A \ln \frac{r}{R_a} + T_{Ra}.$$

Sur la face externe, la seconde condition à la limite résulte de la continuité du flux entre l'air et la paroi :

$$-\lambda \left(\frac{dT}{dr} \right)_{Re} = h_{pa} (T_{Re} - T_a)$$

c'est-à-dire :

$$-\lambda \frac{A}{R_e} = h_{pa} (T_{Re} - T_a) \quad \text{(AVI.2).}$$

La température sur la face externe est de la forme :

$$T(R_e) = A \ln \frac{R_e}{R_a} + T_{Ra} \quad \text{(AVI.3).}$$

L'élimination de T_{Re} entre {AVI.2} et {AVI.3} conduit au profil thermique :

$$T(r) = T_{Ra} - \frac{T_{Ra} - T_a}{\ln \frac{R_e}{R_a} + \frac{\lambda}{R_e h_{pa}}} \times \ln \frac{r}{R_a}$$

Annexe VII : Détermination, à partir de mesures expérimentales, du débit de fumées sortant du four, et de l'énergie libérée dans le four par combustion

A VII.1 Débit de fumées :

Le débit de gaz q_g sortant du four se déduit d'un bilan en oxygène sur une des deux chambres de post-combustion (PC). On définit les différents débits molaires (ou volumiques dans les conditions TPN) :

- q_g : débit de gaz issu du four et entrant dans la PC ;
- Q_{air} : débit d'air (en excès) injecté dans la PC pour brûler les matières volatiles encore présentes dans le débit q_g ;
- Q_f : débit de fumées sortant de la PC.

On définit également :

- le pouvoir comburivore V_a du gaz entrant dans la PC : il est tel que $q_g \times V_a$ est le débit d'air minimum nécessaire pour brûler q_g dans les proportions stœchiométriques ;
- l'excès d'air e : c'est le rapport du débit d'air injecté en excès au débit d'air minimum. $(q_g \times V_a \times e)$ est ainsi le débit d'air non utilisé dans la PC.
- le pouvoir fumigène V_f : $q_g \times V_f$ est le débit de fumées issu de la combustion stœchiométrique de q_g .

On obtient donc le schéma de la figure AVII.1.

Bilan en oxygène:

Soit α (= 20,8 %) le titre molaire en O_2 dans le débit Q_{air} ,

et β le titre molaire en O_2 dans le débit Q_f .

$q_g \times V_a \times \alpha$ étant le débit d' O_2 consommé dans la PC, le bilan en O_2 s'écrit :

$$Q_{air} \alpha - q_g V_a \alpha = Q_f \beta .$$

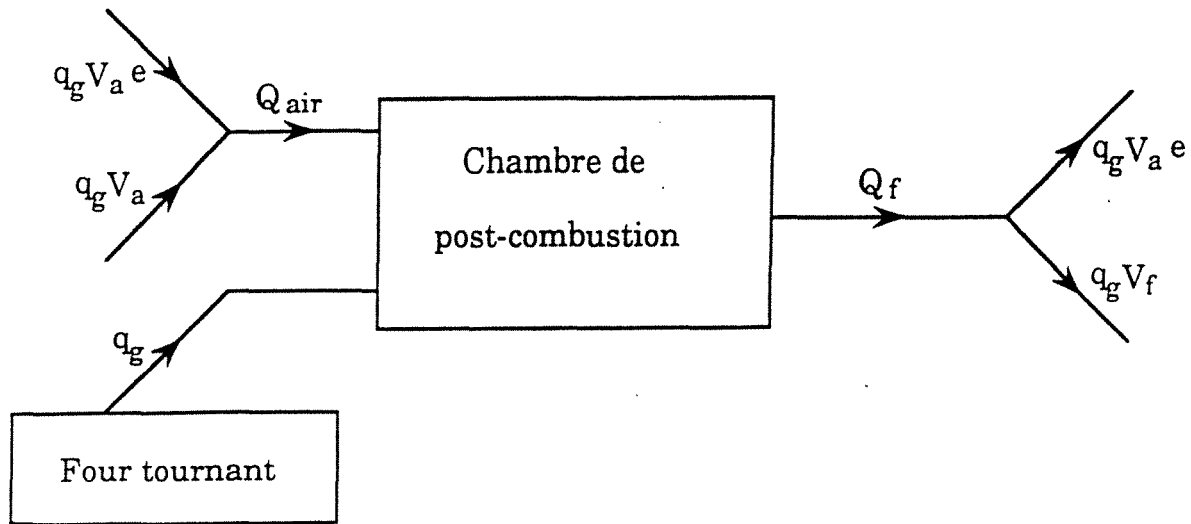


Figure A VII.1 : Définitions des pouvoirs comburivore et fumigène et de l'excès d'air

En exprimant Q_{air} et Q_f en fonction de q_g :

$$q_g V_a e \alpha = (q_g V_a e + q_g V_f) \beta,$$

d'où on tire

$$e = \frac{V_f}{V_a} \frac{\beta}{\alpha - \beta}$$

Q_{air} est mesuré sur l'installation, V_a et V_f sont déterminés à partir de l'analyse chromatographique du gaz entrant dans la PC, β par analyse des gaz sortant de la PC.

Une analyse a donné :

$$V_a = 0,64$$

$$V_f = 1,42$$

$$\beta = 9,9 \%$$

d'où on tire :

$$e = 2,22$$

Le débit d'air mesuré étant : $Q_{air} = 11,14 \text{ Nm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, on obtient :

$$q_g = \frac{Q_{air}}{V_a(1+e)} = 5,41 \text{ Nm}^3 \cdot \text{s}^{-1}, \text{ ceci pour une des deux PC. Si on suppose que}$$

les deux PC sont identiques, le débit de fumées sortant du four est de $10,8 \text{ Nm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

Cette valeur repose sur les mesures de V_a et de V_f , qui ont porté sur les fumées **sèches et sans goudrons**. Si la vapeur d'eau est inerte dans la PC, et si la teneur en eau est connue en sortie du four, il suffit d'ajouter au débit trouvé

le débit d'eau correspondant, pour obtenir la vraie valeur de q_g . Les goudrons par contre ne sont pas inertes dans la PC : il faudrait donc s'assurer si leur présence dans les fumées modifient beaucoup V_a et V_f , ce qui est fort probable. Nous retiendrons donc, pour le débit de fumées sortant du four, l'ordre de grandeur de

$$10 \text{ Nm}^3.\text{s}^{-1}$$

A VII.2 Energie libérée par combustion dans le four tournant industriel :

- Rendement en coke :

Le charbon enfourné le 04/01/90 (flambant B pur) contenait 37,0% (sur sec) de matières volatiles. Le coke produit avait une teneur de 2,0% (sur sec) de matières volatiles.

En écrivant que le "carbone fixe" (=hors matière volatile) s'est conservé pendant la pyrolyse, on en déduit que le rendement en coke était de

$$\frac{1 - 0,37}{1 - 0,02} = 0,643.$$

Le rendement **maximum** en coke était donc de 64,3%. Le rendement réel (inconnu) est plus faible à cause de la combustion d'une partie du coke (cf chapitre VI), et des envols de fines.

- Pouvoir calorifique des gaz dégagés dans le four :

Le gaz en question ne sont pas seulement les matières volatiles issues de la pyrolyse, mais aussi l'hydrogène et le monoxyde de carbone provenant de l'extinction du coke. Le calcul devrait donc tenir compte du rendement réel en coke.

Le PCI des gaz présent dans le four se déduit des PCI du charbon et du coke, et du rendement en coke. Le PCI du charbon enfourné le 04/01/90 était de 31 847 kJ/(kg de charbon sec), et celui du coke produit de 30 648 kJ/(kg de coke sec). Par différence, le PCI des matières volatiles dégagées dans le four était donc de :

$$31\,847 - (0,643 \times 30\,648) = 12\,232 \text{ kJ/(kg de charbon sec)}$$

soit 65 810 kW.

Le débit d'enfournement était en effet, toujours pour le 04/01/90, de

20,6 t.h⁻¹ de charbon à 6,3% d'humidité, ce qui représente 5,38 kg.s⁻¹ de charbon sec.

- Energie libérée dans les PC :

Le débit de fumées sortant du four était de 11 N.m⁻³. Le PCI de ce gaz étant de 2 801 kJ.Nm⁻³, la combustion dans les deux PC a donc dégagé 30 811 kW, soit 5 727 kJ/(kg de charbon sec).

- Energie libérée dans le four :

Par différence, on en déduit enfin que l'énergie libérée dans le four par combustion était de 64 162 - 30 811 soit

34 999 kW

= 6 505 kJ/(kg de charbon sec)

Il faut rappeler que la précision de cette valeur est celle des diverses analyses chromatographiques dont elle découle. De plus, elle ne tient pas compte de la combustion des fines ou des grains (charbon ou coke), ni de la diminution du rendement en coke occasionné par la gazéification au moment de l'extinction. Ce chiffre ne peut donc être considéré que comme une estimation grossière.

A VII.3 Analyse en cornue Jenkner du charbon flambant A :

Dans des conditions aussi proches que possibles de celles du four tournant, le bilan matière à la cornue Jenkner est le suivant (en % massique) :

coke	65,2 %
goudrons	12,5 %
benzols	2,1 %
gaz	14,0 % soit 228 Nl
NH ₃	0,1 %
H ₂ S	0,2 %
H ₂ O	5,9 %

La composition du gaz est la suivante :

CO ₂	C ₂ H ₄	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	PCI	densité
4,4 %	1,5 %	14,3 %	40,7 %	32,0 %	0,5 %	19.10 ⁶ J.Nm ⁻³	0,500

A VII.4 Energie disponible dans la combustion de CH₄, CO et H₂ :

Le bilan en cornue Jenkner donne une autre façon de déterminer le PCI des "matières volatiles", et de distinguer dans cette valeur du PCI total, la contribution des gaz et des goudrons. Du tableau précédent, on déduit que 1 kg de charbon produit 228 Nl de gaz dont le PCI est de $19.10^3 \text{ J.Nl}^{-1}$, ce qui représente

$4332 \text{ kJ/(kg de charbon)}$ $= 23\,300 \text{ kW}$

Par ailleurs, en utilisant la valeur de $37,6 \text{ MJ.kg}^{-1}$ pour le PCI du goudron, l'énergie disponible dans les goudrons représente,

$4\,700 \text{ kJ/(kg de charbon)}$ $= 25\,000 \text{ kW}$

D'après le bilan en cornue, le PCI total des matières volatiles est donc de $4\,300 + 4\,700 = 9\,000 \text{ kW/(kg de charbon)}$, ce qui est beaucoup plus faible que la valeur de $12\,000 \text{ kW/(kg de charbon)}$ obtenue par mesure directe des PCI du charbon et du coke. Il sera donc nécessaire de refaire des mesures plus précises et plus cohérentes.

Si l'on se base sur l'analyse en cornue pour savoir si les goudrons subissent ou non une combustion dans le four, on constate que l'apport énergétique dû aux gaz ($23\,300 \text{ kW}$) est insuffisant pour satisfaire les besoins dans le tube, tels qu'ils sont estimés par les mesures ($35\,000 \text{ kW}$). Le programme (cf chapitre VI) conclut à une valeur plus faible : $23\,000 \text{ kW}$ environ pour la puissance dégagée sur la totalité du four. Même dans ce cas, les gaz CH₄, CO et H₂ provenant des matières volatiles ne peuvent pas être la seule source d'énergie dans le four, puisqu'ils seraient alors complètement détruits dans le tube, si bien que l'énergie libérée dans les chambres de post-combustion serait très faible.

Cependant, comme les gaz circulent à contre-courant, les matières volatiles sont présentes uniquement dans la moitié supérieure du tube, là où a

lieu la pyrolyse. Le calcul (cf chapitre VI) montre que dans cette portion du four, une puissance de 15 000 kW est suffisante pour réaliser la carbonisation et échauffer les fumées. Par conséquent, les gaz (CH_4 , CO et H_2) issus de la pyrolyse peuvent fournir cette énergie. A condition toujours de se fier au bilan en cornue, il n'est donc pas absurde de supposer que les goudrons ne participent pas à la combustion dans le four.

Annexe VIII : Résolution d'un système d'équation non linéaire par la méthode de Newton

La méthode de Newton appliquée à un système est la généralisation de la méthode du même nom pour une seule équation, appelée aussi méthode des tangentes.

Le système peut se mettre sous la forme de n fonctions à n variables, qui doivent s'annuler simultanément :

$$f_1(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0$$

$$f_2(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0$$

.

.

$$f_n(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0$$

Quand $n = 1$, la solution x^* est telle que la courbe $y = f(x)$ coupe l'axe des x en x^* ; en généralisant à n quelconque, chaque fonction f_i définit une nappe $y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ dans un espace à $n+1$ dimensions, et la solution $X^* = (x_1^*, x_2^*, \dots, x_n^*)$ est le point de concours de ces n nappes dans le plan "horizontal" $y = 0$.

La méthode de résolution consiste à partir d'un point $X^0 = (x_1^0, x_2^0, \dots, x_n^0)$, aussi proche que possible de la solution X^* , puis à calculer une première estimation X^1 de X^* , en assimilant chaque nappe à son "plan" (de dimension n) tangent en X^0 . La seconde estimation X^2 de X^* , est obtenue de façon similaire en assimilant les nappes à leurs plans tangents en X^1 . La figure A VII.1 donne une représentation symbolique en deux dimensions.

Si les fonctions f_n sont dérivables au voisinage de X^0 , on obtient par développement de Taylor au premier ordre les équations des n plans tangents (les dérivées partielles sont prises en X_0) :

$$y = f_1(x_1^0, x_2^0, \dots, x_n^0) + h_1 \frac{\partial f_1}{\partial x_1} + h_2 \frac{\partial f_1}{\partial x_2} + \dots + h_n \frac{\partial f_1}{\partial x_n}$$

$$y = f_2(x_1^0, x_2^0, \dots, x_n^0) + h_1 \frac{\partial f_2}{\partial x_1} + h_2 \frac{\partial f_2}{\partial x_2} + \dots + h_n \frac{\partial f_2}{\partial x_n}$$

$$y = f_n(x_1^0, x_2^0, \dots, x_n^0) + h_1 \frac{\partial f_n}{\partial x_1} + h_2 \frac{\partial f_n}{\partial x_2} + \dots + h_n \frac{\partial f_n}{\partial x_n}$$

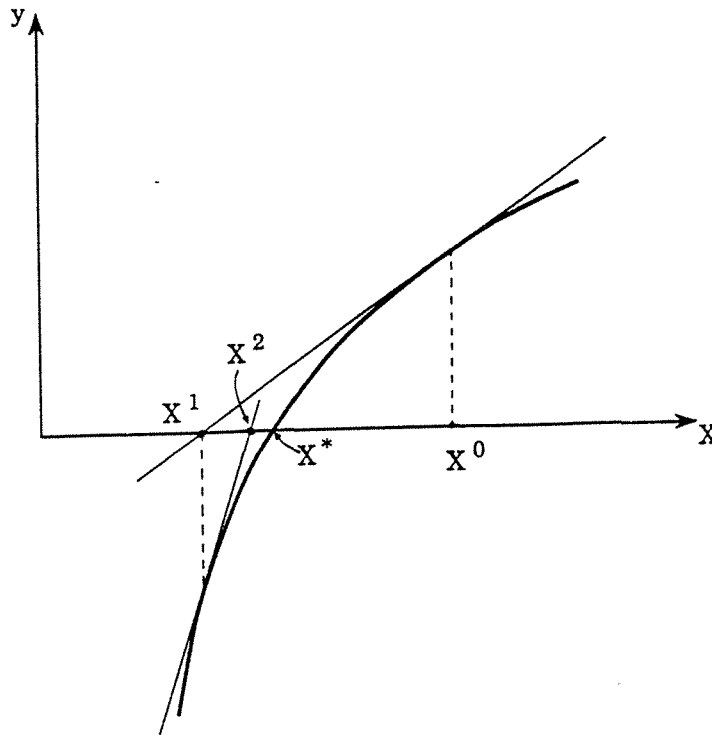


Figure A VII.1 : Principe de la méthode.

avec :

$$h_1 = x_1^* - x_1^0$$

$$h_2 = x_2^* - x_2^0$$

$$h_n = x_n^* - x_n^0$$

Si le système est soluble, ces n plans doivent concourir en un point du plan $y = 0$, ce qui impose à $(h_1, h_2, \dots, h_n)$ de vérifier le système suivant :

$$f_1(x_1^0, x_2^0, \dots, x_n^0) + h_1 \frac{\partial f_1}{\partial x_1} + h_2 \frac{\partial f_1}{\partial x_2} + \dots + h_n \frac{\partial f_1}{\partial x_n} = 0$$

$$f_2(x_1^0, x_2^0, \dots, x_n^0) + h_1 \frac{\partial f_2}{\partial x_1} + h_2 \frac{\partial f_2}{\partial x_2} + \dots + h_n \frac{\partial f_2}{\partial x_n} = 0$$

$$f_n(x_1^0, x_2^0, \dots, x_n^0) + h_1 \frac{\partial f_n}{\partial x_1} + h_2 \frac{\partial f_n}{\partial x_2} + \dots + h_n \frac{\partial f_n}{\partial x_n} = 0$$

Ce système peut s'écrire de façon synthétique :

$$F(X_0) + D_{(X_0)} \cdot H = 0$$

$$\text{où : } F(X) = [f_1(X), f_2(X), \dots, f_n(X)],$$

$$H = [h_1, h_2, \dots, h_n] = X_1 - X_0,$$

$D_{(X)}$ est la matrice des dérivées partielles en X .

La solution H s'écrit sous forme matricielle : $H = - D_{(X_0)}^{-1} \cdot F(X_0)$

d'où la première estimation de X^* :

$$X_1 = X_0 + H = X_0 - D_{(X_0)}^{-1} \cdot F(X_0).$$

Dans le cas $n = 1$, on aurait : $x_1 = x_0 - \frac{f(x_0)}{f'(x_0)}$; la matrice D remplace donc la dérivée f' .

De proche en proche, la relation entre deux estimations successives de X^* est :

$$X_{i+1} = X_i - D_{(X_i)}^{-1} \cdot F(X_i)$$

Le calcul s'arrête lorsque deux estimations successives sont suffisamment proches l'une de l'autre, à un critère de convergence près.

Annexe IX : Données du programme

iii

ou

10.e-3	Rayon des particules (m)
50	Nombre de mailles grain
6.1d0	Debit massique de charbon (kg/s)
2.0000d1	Temperature initiale des grains (C)
10.000d0	Coefficient de transfert par convection gaz/grain
0.0000d0	Coefficient de transmission du gaz (-)
1.250d3	Masse volumique du charbon sec (kg/m3)
1.670d+13	Facteur de frequence des reactions de pyrolyse(s-1)
4.1800d4	Ecart type sur E (J/mol)
2.0900d5	Energie d'activation moyenne (J/mol)
10.000d4	Enthalpie des reactions de pyrolyse (J/kg)
1.2500d0	Pas de temps pour la premiere phase (sur le talus) (s)
30	Nombre de pas d'energie d'activation
100	Nombre de pas sur la circonference de la paroi
0.7500d00	Conductivite thermique du beton (W/m/K)
2.0000d03	Masse volumique du beton (kg/m3)
9.0000d02	Capacite calorifique du beton (J/kg/K)
2.000d01	Temperature ambiante (C)
1.0000d01	Coef de transfert paroi/gaz (W/m2/K)
3.0000d01	Coef de transfert paroi/grain (W/m2/K)
1.0000d01	Coef de transfert ambiance/paroi externe (W/m2/K)
1.0000d00	Vitesse de rotation (rpm)
10.000d-2	Taux de remplissage (-)
1.4000d00	Rayon interieur (m)
1.0000d00	Rayon exterieur (m)
1.4320d00	Rayon de la couche "active" de la paroi (m)
1075.00d0	Temperature paroi interne initiale (C)
240.00d0	Temperature paroi externe initiale (C)
15d-0	Precision du calcul pour la periodicite dans la paroi(C)
1.d-0	Precision du calcul pour changer la C.I. dans la paroi(C)
50	Nombre de mailles paroi
20.d0	Temps de sejour dans la tranche (s)
40.d0	Longueur du four (m)
40.d02	Temps de sejour (s)
10.000d0	Debit volumique de gaz a la sortie (Nm3/s)
1150.0d0	Temperature sortie gaz (C)
14.d-02	Titre massique de gaz (CH4,CO,CO2,H2) dans le charbon
5.8d-02	Titre massique en eau dans le charbon (-)
12.5d-02	Titre massique en goudrons dans le charbon (-)
32.d-02	Titre molaire en CH4 du gaz des matieres volatiles (-)
14.5d-02	Titre molaire en CO du gaz des matieres volatiles (-)
4.5d-02	Titre molaire en CO2 du gaz des matieres volatiles (-)
42.d-02	Titre molaire en H2 du gaz des matieres volatiles (-)
5.d-02	Titre molaire en CH4 en sortie des fumees (-)
8.5d-02	Titre molaire en CO en sortie des fumees (-)
8.5d-02	Titre molaire en CO2 en sortie des fumees (-)
8.5d-02	Titre molaire en H2 en sortie des fumees (-)
15.d-02	Titre molaire en H2O en sortie des fumees (-)
54.4d-02	Titre molaire en N2 en sortie des fumees (-)
1.d-02	Titre molaire en O2 en sortie des fumees (-)
5.d7	Fact. de frequence de la reaction $CO + 1/2 O_2 \rightarrow CO_2$
4.d5	Energie d'activation " " " " " " " " " (J/mol)
5.d7	Fact. de frequence de la reaction $CH_4 + 2 O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$
3.d5	Energie d'activation " " " " " " " " " (J/mol)
5.d7	Facteur de frequence de la reaction $H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$
2.d5	Energie d'activation " " " " " " " " " (J/mol)
1.d5	Fact. de frequence de $C + O_2 \rightarrow CO_2$ (s-1/mol de C/atmO2)
3.d5	Energie d'activation " " " " " " " " " (J/mol)
1.d5	Facteur de frequence de $C + 1/2 O_2 \rightarrow CO$ (s-1/mol C/atmO2)
1.5d5	Energie d'activation " " " " " " " " " (J/mol)
1.007d4	Facteur de frequence de la reaction $C + CO_2 \rightarrow 2CO$
1.9d5	Energie d'activation " " " " " " " " " (J/mol)
5.000d5	Facteur de frequence de la reaction $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$
2.d5	Energie d'activation " " " " " " " " " (J/mol)
5.d-02	Fact. de relaxation pour calcul de la composition des gaz (
0.d0	Distance sur laquelle il n'y a plus de combustion (m)

Premier calcul.

10.d-3 Rayon des particules (m)
 50 Nombre de mailles grain
 6.1d0 Debit massique de charbon (kg/s)
 2.0000d1 Temperature initiale des grains(C)
 10.000d0 Coefficient de transfert par convection gaz/grain
 .60000d0 Coefficient de transmission du gaz (-)
 1.250d3 Masse volumique du charbon sec (kg/m3)
 1.670d-13 Facteur de frequence des reactions de pyrolyse(s-1)
 4.1800d4 Ecart type sur E (J/mol)
 2.0900d5 Energie d'activation moyenne (J/mol)
 10.000d4 Enthalpie des reactions de pyrolyse (J/kg)
 .2500d0 Pas de temps pour la premiere phase (sur le talus) (s)
 30 Nomore de pas d'energie d'activation
 100 Nombre de pas sur la circonference de la paroi
 0.7500d00 Conductivite thermique du beton (W/m/K)
 2.0000d03 Masse volumique du beton (kg/m3)
 9.0000d02 Capacite calorifique du beton (J/kg/K)
 2.000d01 Temperature ambiante (C)
 1.0000d01 Coef de transfert paroi/gaz (W/m2/K)
 3.0000d01 Coef de transfert paroi/grain (W/m2/K)
 1.0000d01 Coef de transfert ambiance/paroi externe (W/m2/K)
 1.0000d00 Vitesse de rotation (rpm)
 10.000d-2 Taux de remplissage (-)
 1.4000d00 Rayon interieur (m)
 1.6000d00 Rayon exterieur (m)
 1.4320d00 Rayon de la couche "active " de la paroi (m)
 1075.00d0 Temperature paroi interne initiale (C)
 290.00d0 Temperature paroi externe initiale (C)
 .5d-0 Precision du calcul pour la periodicite dans la paroi(C)
 1.d-0 Precision du calcul pour changer la C.I. dans la paroi(C)
 50 Nombre de mailles paroi
 20.d0 Temps de sejour dans la tranche (s)
 40.d0 Longueur du four (m)
 40.d02 Temps de sejour (s)
 10.000d0 Debit volumique de gaz a la sortie (Nm3/s)
 1150.0d0 Temperature sortie gaz (C)
 14.d-02 Titre massique de gaz (CH4.CO.CO2.H2) dans le charbon
 5.8d-02 Titre massique en eau dans le charbon (-)
 12.5d-02 Titre massique en goudrons dans le charbon (-)
 32.d-02 Titre molaire en CH4 du gaz des matieres volatiles (-)
 14.5d-02 Titre molaire en CO du gaz des matieres volatiles (-)
 4.5d-02 Titre molaire en CO2 du gaz des matieres volatiles (-)
 42.d-02 Titre molaire en H2 du gaz des matieres volatiles (-)
 5.d-02 Titre molaire en CH4 en sortie des fumees (-)
 8.5d-02 Titre molaire en CO en sortie des fumees (-)
 8.5d-02 Titre molaire en CO2 en sortie des fumees (-)
 8.5d-02 Titre molaire en H2 en sortie des fumees (-)
 15.d-02 Titre molaire en H2O en sortie des fumees (-)
 54.4d-02 Titre molaire en N2 en sortie des fumees (-)
 .1d-02 Titre molaire en O2 en sortie des fumees (-)
 5.d7 Fact. de frequence de la reaction $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$
 2.d5 Energie d'activation " " " " " " " " " " (J/mol)
 5.d7 Fact. de frequence de la reaction $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
 2.d5 Energie d'activation " " " " " " " " " " (J/mol)
 5.d7 Facteur de frequence de la reaction $\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
 2.d5 Energie d'activation " " " " " " " " " " (J/mol)
 0.d5 Fact. de frequence de $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ (s-1/mol de C/atmO2)
 3.d5 Energie d'activation " " " " " " " " " " (J/mol)
 0.d5 Facteur de frequence de $\text{C} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$ (s-1/mol C/atmO2)
 1.5d5 Energie d'activation " " " " " " " " " " (J/mol)
 1.667d4 Facteur de frequence de la reaction $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$
 1.9d5 Energie d'activation " " " " " " " " " " (J/mol)
 5.000d5 Facteur de frequence de la reaction $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$
 2.d5 Energie d'activation " " " " " " " " " " (J/mol)
 5.d-02 Fact. de relaxation pour calcul de la composition des gaz (
 0.d0 Distance sur laquelle il n'y a plus de combustion (m)

Deuxième calcul.

10.0d-3 Rayon des particules (m)
 50 Nombre de mailles grain
 6.1d0 Debit massique de charbon (kg/s)
 2.0000d1 Temperature initiale des grains(C)
 10.000d0 Coefficient de transfert par convection gaz/grain^{1C}
 .60000d0 Coefficient de transmission du gaz (-)
 1.250d3 Masse volumique du charbon sec (kg/m3)
 1.670d+13 Facteur de frequence des reactions de pyrolyse(s-1)
 4.1800d4 Ecart type sur E (J/mol)
 2.0900d5 Energie d'activation moyenne (J/mol)
 10.000d4 Enthalpie des reactions de pyrolyse (J/kg)
 .2500d0 Pas de temps pour la premiere phase (sur le talus) (s)
 30 Nombre de pas d'energie d'activation
 100 Nombre de pas sur la circonference de la paroi
 0.7500d00 Conductivite thermique du beton (W/m/K)
 2.0000d03 Masse volumique du beton (kg/m3)
 9.0000d02 Capacite calorifique du beton (J/kg/K)
 2.000d01 Temperature ambiante (C)
 1.0000d01 Coef de transfert paroi/gaz (W/m2/K)
 3.0000d01 Coef de transfert paroi/grain (W/m2/K)
 1.0000d01 Coef de transfert ambiance/paroi externe (W/m2/K)
 1.0000d00 Vitesse de rotation (rpm)
 10.000d-2 Taux de remplissage (-)
 1.4000d00 Rayon interieur (m)
 1.6000d00 Rayon exterieur (m)
 1.4320d00 Rayon de la couche "active " de la paroi (m)
 1075.00d0 Temperature paroi interne initiale (C)
 290.00d0 Temperature paroi externe initiale (C)
 .5d-0 Precision du calcul pour la periodicite dans la paroi(C)
 1.d-0 Precision du calcul pour changer la C.I. dans la paroi(C)
 50 Nombre de mailles paroi
 20.d0 Temps de sejour dans la tranche (s)
 40.d0 Longueur du four (m)
 40.d02 Temps de sejour (s)
 9.4400d0 Debit volumique de gaz a la sortie (Nm3/s)
 1150.0d0 Temperature sortie gaz (C)
 14.d-02 Titre massique de gaz (CH4.CO.CO2.H2) dans le charbon
 5.8d-02 Titre massique en eau dans le charbon (-)
 12.5d-02 Titre massique en goudrons dans le charbon (-)
 32.d-02 Titre molaire en CH4 du gaz des matieres volatiles (-)
 14.5d-02 Titre molaire en CO du gaz des matieres volatiles (-)
 4.5d-02 Titre molaire en CO2 du gaz des matieres volatiles (-)
 42.d-02 Titre molaire en H2 du gaz des matieres volatiles (-)
 5.3d-02 Titre molaire en CH4 en sortie des fumees (-)
 9.0d-02 Titre molaire en CO en sortie des fumees (-)
 9.0d-02 Titre molaire en CO2 en sortie des fumees (-)
 3.1d-02 Titre molaire en H2 en sortie des fumees (-)
 10.d-02 Titre molaire en H2O en sortie des fumees (-)
 63.5d-02 Titre molaire en N2 en sortie des fumees (-)
 .1d-02 Titre molaire en O2 en sortie des fumees (-)
 7.5d7 Fact. de frequence de la reaction $CO + 1/2 O_2 \rightarrow CO_2$
 2.d5 Energie d'activation " " " " " " " " " " (J/mol)
 5.d7 Fact. de frequence de la reaction $CH_4 + 2 O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$
 2.d5 Energie d'activation " " " " " " " " " " (J/mol)
 5.d7 Facteur de frequence de la reaction $H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$
 2.d5 Energie d'activation " " " " " " " " " " (J/mol)
 1.d5 Fact. de frequence de $C + O_2 \rightarrow CO_2$ (s-1/mol de C/atmO2)
 3.d5 Energie d'activation " " " " " " " " " " (J/mol)
 .0d5 Facteur de frequence de $C + 1/2 O_2 \rightarrow CO$ (s-1/mol C/ $\sqrt{\text{atmO}_2}$)
 1.5d5 Energie d'activation " " " " " " " " " " (J/mol)
 1.007d4 Facteur de frequence de la reaction $C + CO_2 \rightarrow 2CO$
 1.9d5 Energie d'activation " " " " " " " " " " (J/mol)
 5.000d5 Facteur de frequence de la reaction $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$
 2.d5 Energie d'activation " " " " " " " " " " (J/mol)
 5.d-02 Fact. de relaxation pour calcul de la composition des gaz (
 0.d0 Distance sur laquelle il n'y a plus de combustion (m)

Troisième calcul.

10.0d-3 Rayon des particules (m)
 50 Nombre de mailles grain
 6.1d0 Debit massique de charbon (kg/s)
 2.0000d1 Temperature initiale des grains(C)
 10.000d0 Coefficient de transfert par convection gaz/grain
 .60000d0 Coefficient de transmission du gaz (-)
 1.250d3 Masse volumique du charbon sec (kg/m3)
 1.670d-13 Facteur de frequence des reactions de pyrolyse(s-1)
 4.1800d4 Ecart type sur E (J/mol)
 2.0900d5 Energie d'activation moyenne (J/mol)
 10.000d4 Enthalpie des reactions de pyrolyse (J/kg)
 .2500d0 Pas de temps pour la premiere phase (sur le talus) (s)
 30 Nombre de pas d'energie d'activation
 100 Nombre de pas sur la circonference de la paroi
 0.7500d00 Conductivite thermique du beton (W/m/K)
 2.0000d03 Masse volumique du beton (kg/m3)
 9.0000d02 Capacite calorifique du beton (J/kg/K)
 2.000d01 Temperature ambiante (C)
 1.0000d01 Coef de transfert paroi/gaz (W/m2/K)
 3.0000d01 Coef de transfert paroi/grain (W/m2/K)
 1.0000d01 Coef de transfert ambiante/paroi externe (W/m2/K)
 1.0000d00 Vitesse de rotation (rpm)
 10.000d-2 Taux de remplissage (-)
 1.4000d00 Rayon interieur (m)
 1.6000d00 Rayon exterieur (m)
 1.4320d00 Rayon de la couche "active " de la paroi (m)
 1075.00d0 Temperature paroi interne initiale (C)
 290.00d0 Temperature paroi externe initiale (C)
 .5d-9 Precision du calcul pour la periodicite dans la paroi(C)
 1.d-9 Precision du calcul pour changer la C.I. dans la paroi(C)
 50 Nomore de mailles paroi
 20.d0 Temps de sejour dans la tranche (s)
 40.d0 Longueur du four (m)
 40.d02 Temps de sejour (s)
 9.71000d0 Debit volumique de gaz a la sortie (Nm3/s)
 1150.0d0 Temperature sortie gaz (C)
 14.d-02 Titre massique de gaz (CH4.CO.CO2.H2) dans le charbon
 5.8d-02 Titre massique en eau dans le charbon (-)
 12.5d-02 Titre massique en goudrons dans le charbon (-)
 32.d-02 Titre molaire en CH4 du gaz des matieres volatiles (-)
 14.5d-02 Titre molaire en CO du gaz des matieres volatiles (-)
 4.5d-02 Titre molaire en CO2 du gaz des matieres volatiles (-)
 42.d-02 Titre molaire en H2 du gaz des matieres volatiles (-)
 5.1d-02 Titre molaire en CH4 en sortie des fumees (-)
 8.8d-02 Titre molaire en CO en sortie des fumees (-)
 8.8d-02 Titre molaire en CO2 en sortie des fumees (-)
 5.8d-02 Titre molaire en H2 en sortie des fumees (-)
 9.7d-02 Titre molaire en H2O en sortie des fumees (-)
 61.7d-02 Titre molaire en N2 en sortie des fumees (-)
 .1d-02 Titre molaire en O2 en sortie des fumees (-)
 0.5d7 Fact. de frequence de la reaction $C + 1/2 O_2 \rightarrow CO$
 2.d5 Energie d'activation " " " " " " " " (J/mol)
 5.d7 Energie d'activation de la reaction $CH_4 + 2 O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$
 2.d5 Energie d'activation " " " " " " " " (J/mol)
 5.d7 Facteur de frequence de la reaction $H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$
 2.d5 Energie d'activation " " " " " " " " (J/mol)
 1.d5 Fact. de frequence de $C + O_2 \rightarrow CO_2$ (s-1/mol de C/atmO2)
 3.d5 Energie d'activation " " " " " " " " (J/mol)
 .0d5 Facteur de frequence de $C + 1/2 O_2 \rightarrow CO$ (s-1/mol C/ $\sqrt{\text{atmO}_2}$)
 1.5d5 Energie d'activation " " " " " " " " (J/mol)
 1.007d4 Facteur de frequence de la reaction $C + CO_2 \rightarrow 2CO$
 1.9d5 Energie d'activation " " " " " " " " (J/mol)
 5.000d5 Facteur de frequence de la reaction $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$
 2.d5 Energie d'activation " " " " " " " " (J/mol)
 5.d-02 Fact. de relaxation pour calcul de la composition des gaz
 0.d0 Distance sur laquelle il n'y a plus de combustion (m)

Quatrieme calcul.

5.00d-3 Rayon des particules (m)
 50 Nombre de mailles grain
 6.1d0 Debit massique de charbon (kg/s)
 2.0000d1 Temperature initiale des grains(C)
 10.000d0 Coefficient de transfert par convection gaz/grain
 .60000d0 Coefficient de transmission du gaz (-)
 1.250d3 Masse volumique du charbon sec (kg/m3)
 1.670d+13 Facteur de frequence des reactions de pyrolyse(s-1)
 4.1800d4 Ecart type sur E (J/mol)
 2.0900d5 Energie d'activation moyen (J/mol)
 10.000d4 Enthalpie des reactions de pyrolyse (J/kg)
 .1000d0 Pas de temps pour la premiere phase (sur le talus) (s)
 30 Nombre de pas d'energie d'activation
 100 Nombre de pas sur la circonference de la paroi
 0.7500d00 Conductivite thermique du beton (W/m/K)
 2.0000d03 Masse volumique du beton (kg/m3)
 9.0000d02 Capacite calorifique du beton (J/kg/K)
 2.000d01 Temperature ambiante (C)
 1.0000d01 Coef de transfert paroi/gaz (W/m2/K)
 3.0000d01 Coef de transfert paroi/grain (W/m2/K)
 1.0000d01 Coef de transfert ambiante/paroi externe (W/m2/K)
 1.0000d00 Vitesse de rotation (rpm)
 10.000d-2 Taux de remplissage (-)
 1.4000d00 Rayon interieur (m)
 1.6000d00 Rayon exterieur (m)
 1.4320d00 Rayon de la couche "active" de la paroi (m)
 1075.00d0 Temperature paroi interne initiale (C)
 290.00d0 Temperature paroi externe initiale (C)
 .5d-0 Precision du calcul pour la periodicite dans la paroi(C)
 1.d-0 Precision du calcul pour changer la C.I. dans la paroi(C)
 50 Nombre de mailles paroi
 20.d0 Temps de sejour dans la tranche (s)
 40.d0 Longueur du four (m)
 40.d02 Temps de sejour (s)
 9.710d0 Debit volumique de gaz a la sortie (Nm3/s)
 1150.0d0 Temperature sortie gaz (C)
 14.d-02 Titre massique de gaz (CH4.CO.CO2.H2) dans le charbon
 5.8d-02 Titre massique en eau dans le charbon (-)
 12.5d-02 Titre massique en goudrons dans le charbon (-)
 32.d-02 Titre molaire en CH4 du gaz des matieres volatiles (-)
 14.5d-02 Titre molaire en CO du gaz des matieres volatiles (-)
 4.5d-02 Titre molaire en CO2 du gaz des matieres volatiles (-)
 42.d-02 Titre molaire en H2 du gaz des matieres volatiles (-)
 5.1d-02 Titre molaire en CH4 en sortie des fumees (-)
 8.8d-02 Titre molaire en CO en sortie des fumees (-)
 8.8d-02 Titre molaire en CO2 en sortie des fumees (-)
 5.8d-02 Titre molaire en H2 en sortie des fumees (-)
 9.7d-02 Titre molaire en H2O en sortie des fumees (-)
 01.7d-02 Titre molaire en N2 en sortie des fumees (-)
 .1d-02 Titre molaire en O2 en sortie des fumees (-)
 6.5d7 Fact. de frequence de la reaction $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$
 2.d5 Energie d'activation " " " " " " " " " (J/mol)
 5.d7 Fact. de frequence de la reaction $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
 2.d5 Energie d'activation " " " " " " " " " (J/mol)
 5.d7 Facteur de frequence de la reaction $\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
 2.d5 Energie d'activation " " " " " " " " " (J/mol)
 1.d5 Fact. de frequence de $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ (s-1/mol de C/atmO2)
 3.d5 Energie d'activation " " " " " " " " " (J/mol)
 .6d5 Facteur de frequence de $\text{C} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$ (s-1/mol C/atmO2)
 1.5d5 Energie d'activation " " " " " " " " " (J/mol)
 1.6d7d4 Facteur de frequence de la reaction $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$
 1.9d5 Energie d'activation " " " " " " " " " (J/mol)
 5.000d5 Facteur de frequence de la reaction $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$
 2.d5 Energie d'activation " " " " " " " " " (J/mol)
 5.d-02 Fact. de relaxation pour calcul de la composition des gaz
 0.d0 Distance sur laquelle il n'y a plus de combustion (m)

Cinquième calcul.

7.50d-3 Rayon des particules (m)
 50 Nombre de mailles grain
 6.1d0 Debit massique de charbon (kg/s)
 2.0000d1 Temperature initiale des grains (C)
 10.000d0 Coefficient de transfert par convection gaz/grain
 .60000d0 Coefficient de transmission du gaz (-)
 1.250d3 Masse volumique du charbon sec (kg/m3)
 1.670d+13 Facteur de frequence des reactions de pyrolyse (s-1)
 4.1800d4 Ecart type sur E (J/mol)
 2.0900d5 Energie d'activation moyenne (J/mol)
 10.000d4 Enthalpie des reactions de pyrolyse (J/kg)
 .1000d0 Pas de temps pour la premiere phase (sur le talus) (s)
 30 Nombre de pas d'energie d'activation
 100 Nombre de pas sur la circonference de la paroi
 0.7500d00 Conductivite thermique du beton (W/m/K)
 2.0000d03 Masse volumique du beton (kg/m3)
 9.0000d02 Capacite calorifique du beton (J/kg/K)
 2.000d01 Temperature ambiante (C)
 1.0000d01 Coef de transfert paroi/gaz (W/m2/K)
 3.0000d01 Coef de transfert paroi/grain (W/m2/K)
 1.0000d01 Coef de transfert ambiance/paroi externe (W/m2/K)
 1.0000d00 Vitesse de rotation (rpm)
 10.000d-2 Taux de remplissage (-)
 1.4000d00 Rayon interieur (m)
 1.6000d00 Rayon exterieur (m)
 1.4320d00 Rayon de la couche "active" de la paroi (m)
 1075.00d0 Temperature paroi interne initiale (C)
 290.00d0 Temperature paroi externe initiale (C)
 .5d-0 Precision du calcul pour la periodicite dans la paroi (C)
 1.d-0 Precision du calcul pour changer la C.I. dans la paroi (C)
 50 Nombre de mailles paroi
 20.d0 Temps de sejour dans la tranche (s)
 40.d0 Longueur du four (m)
 40.d02 Temps de sejour (s)
 9.710d0 Debit volumique de gaz a la sortie (Nm3/s)
 1150.0d0 Temperature sortie gaz (C)
 14.d-02 Titre massique de gaz (CH4, CO, CO2, H2) dans le charbon
 5.8d-02 Titre massique en eau dans le charbon (-)
 12.5d-02 Titre massique en goudrons dans le charbon (-)
 32.d-02 Titre molaire en CH4 du gaz des matieres volatiles (-)
 14.5d-02 Titre molaire en CO du gaz des matieres volatiles (-)
 4.5d-02 Titre molaire en CO2 du gaz des matieres volatiles (-)
 42.d-02 Titre molaire en H2 du gaz des matieres volatiles (-)
 5.1d-02 Titre molaire en CH4 en sortie des fumees (-)
 8.8d-02 Titre molaire en CO en sortie des fumees (-)
 8.8d-02 Titre molaire en CO2 en sortie des fumees (-)
 5.8d-02 Titre molaire en H2 en sortie des fumees (-)
 9.7d-02 Titre molaire en H2O en sortie des fumees (-)
 61.7d-02 Titre molaire en N2 en sortie des fumees (-)
 .1d-02 Titre molaire en O2 en sortie des fumees (-)
 6.5d7 Fact. de frequence de la reaction $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$
 2.d5 Energie d'activation " " " " " " " " " " (J/mol)
 5.d7 Fact. de frequence de la reaction $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
 2.d5 Energie d'activation " " " " " " " " " " (J/mol)
 5.d7 Facteur de frequence de la reaction $\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
 2.d5 Energie d'activation " " " " " " " " " " (J/mol)
 1.d5 Fact. de frequence de $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ (s-1/mol de C/atmO2)
 3.d5 Energie d'activation " " " " " " " " " " (J/mol)
 .6d5 Facteur de frequence de $\text{C} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$ (s-1/mol C/atmO2)
 1.5d5 Energie d'activation " " " " " " " " " " (J/mol)
 1.667d4 Facteur de frequence de la reaction $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$
 1.9d5 Energie d'activation " " " " " " " " " " (J/mol)
 5.000d5 Facteur de frequence de la reaction $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$
 2.d5 Energie d'activation " " " " " " " " " " (J/mol)
 5.d-02 Fact. de relaxation pour calcul de la composition des gaz
 0.d0 Distance sur laquelle il n'y a plus de combustion (m)

Sixième calcul.

**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

ooo

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur VILLERMAUX, Professeur, ENSIC/INPL,

Monsieur BERGOUGNOU, Professeur, Université of Western Ontario Canada.

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur HANROT François

**à soutenir devant l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse
intitulée :**

**"Analyse physicochimique et modélisation de la pyrolyse de grains de charbon en
four tournant"**

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : "SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX"



Fait à Vandœuvre le, 15 Janvier 1992

Le Président de l'IN.P.L.,

M. GANTON

