



**HAL**  
open science

# Modélisation Thermo-Chimio-Mécanique de la Cokéfaction : Contribution à la compréhension du mécanisme de poussée

Damintode Kolani

► **To cite this version:**

Damintode Kolani. Modélisation Thermo-Chimio-Mécanique de la Cokéfaction : Contribution à la compréhension du mécanisme de poussée. Génie mécanique [physics.class-ph]. Université d'Orléans, 2013. Français. NNT: . tel-00987677v1

**HAL Id: tel-00987677**

**<https://theses.hal.science/tel-00987677v1>**

Submitted on 6 May 2014 (v1), last revised 28 Aug 2014 (v2)

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



**UNIVERSITÉ D'ORLÉANS**



**ÉCOLE DOCTORALE**  
**ENERGIE, MATERIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS**

LABORATOIRE PRISME

**THÈSE** présentée par :  
**Damintode KOLANI**

soutenue le : **18 Décembre 2013**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : **Génie Mécanique**

**Modélisation Thermo-Chimio-Mécanique de la  
Cokéfaction : Contribution à la compréhension  
du mécanisme de poussée**

**THÈSE** dirigée par :  
**Eric BLOND**

Maître de conférences (HDR), Université d'Orléans

**RAPPORTEURS :**  
**Michel BOUSSUGE**  
**Thierry DESOYER**

Maître de recherche, MINES ParisTech  
Professeur, Centrale Marseille

---

**JURY :**

**Nicolas SCHMITT**

Professeur, Université Paris-Est Créteil  
Président du jury

**Alain GASSER**

Professeur, Université d'Orléans

**Eric BLOND**

Maître de conférences (HDR), Université d'Orléans

**Matthieu LANDREAU**

Ingénieur de recherche, Centre de Pyrolyse de Marienau

**Michel BOUSSUGE**

Maître de recherche, MINES ParisTech

**Thierry DESOYER**

Professeur, Centrale Marseille

## Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés dans le cadre du projet européen SPRITCO en collaboration avec le Centre de Pyrolyse de Marienau (CPM) et le laboratoire PRISME.

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse, Eric Blond, pour la confiance qu'il m'a accordée. Je lui suis également reconnaissant pour sa disponibilité, ses qualités pédagogiques et scientifiques ainsi que sa franchise. Je remercie aussi Alain Gasser pour sa précieuse collaboration.

J'adresse mes remerciements à l'équipe du CPM notamment Daniel Isler, Matthieu Landreau et Tatiana Rozhkova, pour m'avoir fait profiter de leurs expériences du monde sidérurgique.

Je tiens à remercier particulièrement mon jury de thèse. Tout d'abord, Messieurs Michel Boussuge et Thierry Desoyer pour m'avoir fait l'honneur d'être rapporteur de mon travail. Leurs remarques et suggestions pertinentes, lors de la lecture de mon manuscrit et de la soutenance, m'ont permis d'apporter des améliorations à la qualité de ce dernier. Je tiens également à remercier Monsieur Nicolas Schmitt, qui en sa qualité de président du jury, m'a apporté énormément d'éléments et de réflexion m'ayant permis d'enrichir et d'améliorer le présent manuscrit.

Mes remerciements vont également à tout le personnel de l'équipe MMH du laboratoire PRISME. Un merci particulier aux thésards de l'équipe notamment Nicolas, Jean-Emile, Camille, Nga, Julien, Amal et Emilie avec qui j'ai partagé de bons moments.

Je remercie à Delphine Montout pour son soutien, ses encouragements et son enthousiasme.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mes frères Banlieman et Batian pour leur soutien indéfectible.

Je dédie cette thèse à mes très chers parents Lardja et Gnénaka qui sont la source de ma réussite.

# **Table des matières**

<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE 1 : MÉCANISMES FONDAMENTAUX DE LA COKÉFACTION ...</b>	<b>7</b>
I. COKEFACTION .....	8
I.1. Le charbon.....	8
I.2. Phénomènes physico-chimiques en présence.....	12
I.3. Formation du coke .....	13
I.4. Phénomène de poussée.....	15
I.5. Modélisation des principaux phénomènes physiques présents au cours de la cokéfaction.....	22
I.5.1. Cinétique de séchage.....	22
I.5.2. Cinétique de pyrolyse .....	24
I.5.3. Modèles de prédiction de pression et de poussée existants .....	29
I.6. Approche et démarche de cette étude.....	31
<b>CHAPITRE 2 : MODÉLISATION DU PROCÉDÉ DE COKÉFACTION .....</b>	<b>32</b>
II. MODELISATION DES PHENOMENES PHYSIQUES EN JEU LORS DE COKEFACTION .....	33
II.1. Interactions entre les différentes physiques en présence .....	33
II.2. Prise de moyenne .....	35
II.3. Description du milieu.....	36
II.4. Mise en équations du problème .....	38
II.4.1. Conservation de la masse.....	39
II.4.1.1. Equations de transport de la masse.....	41
II.4.1.2. Cinétique d'évaporation et de condensation de l'eau .....	42
II.4.1.3. Cinétique de dévolatilisation et de condensation des goudrons .....	43
II.4.2. Conservation de l'énergie .....	45
II.4.3. Conservation de la quantité de mouvement .....	47
II.4.3.1. Equilibre des contraintes .....	47
II.4.3.2. Application du principe de contrainte effective .....	48
II.4.3.3. Loi de comportement et tenseur de déformations .....	49
II.4.3.3.1. Déformation chimique .....	51
<b>CHAPITRE 3 : SIMULATION NUMÉRIQUE DU PROCÉDÉ DE COKÉFACTION.....</b>	<b>54</b>
III. SIMULATION NUMERIQUE DE LA COKEFACTION.....	55
III.1. Cas test .....	55

III.1.1. Présentation du four pilote du CPM .....	55
III.1.2. Mesures réalisées au cours des essais dans le four pilote .....	56
III.2. Logiciel utilisé et configuration.....	58
III.3. Propriétés du charbon et paramètres utilisés dans le modèle .....	58
III.4. Conditions initiales et aux bords .....	63
III.5. Résultats de simulation.....	65
III.5.1. Evolution de température .....	65
III.5.2. Evolution de la pression du gaz interne.....	68
III.5.3. Evolution de la poussée.....	70
III.5.4. Variation du flux de vapeur d'eau et de la saturation en eau liquide .....	70
III.5.5. Evolution de la fraction massique des matières pyrolysables.....	72
III.5.6. Evolution de la masse volumique apparente de la charge .....	73
III.6. Comparaison entre la simulation et l'expérience .....	74
III.6.1. Température au centre .....	74
III.6.2. Pression relative de gaz interne.....	75
III.6.3. Evolution de la poussée.....	76
<b>CHAPITRE 4 : ÉTUDE DE SENSIBILITÉ .....</b>	<b>79</b>
IV. ETUDE DE SENSIBILITE DU MODELE.....	80
IV.1. Effet de la perméabilité .....	80
IV.2. Effet de la conductivité thermique effective .....	82
IV.3. Effet de la chaleur spécifique volumique effective .....	84
IV.4. Effet de la viscosité dynamique des matières volatiles .....	86
IV.5. Effet de la cinétique de condensation des goudrons.....	88
IV.6. Effet de la cinétique de dévolatilisation .....	91
IV.7. Effet de la chaleur latente de condensation des goudrons.....	93
<b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>97</b>
<b>NOMENCLATURE.....</b>	<b>100</b>
<b>ANNEXES .....</b>	<b>104</b>
<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>109</b>

## **Liste des figures**

Figure 1 : Chaîne complète depuis l'usine d'agglomération où sont préparées les matières premières jusqu'aux produits finis.....	1
Figure 2 : Premiers fours utilisés aux 16 <sup>ème</sup> et 17 <sup>ème</sup> siècles.....	3
Figure 3 : Représentation schématique d'un four à coke.....	4
Figure I.1 : Formation du charbon (houillification).....	9
Figure I.2 : Microscopie optique du charbon.....	9
Figure I.3 : Schéma de décomposition du charbon en sous-produits lors de la cokéfaction. ..	13
Figure I.4 : Différentes transformations au cours de la cokéfaction.....	14
Figure I.5 : Les différentes phases du charbon lors de la cokéfaction.....	15
Figure I.6 : Phénomène de poussée dans un four au cours de la carbonisation.....	16
Figure II.1 : Schéma montrant les interactions entre les différentes physiques.....	34
Figure II.2 : Schéma du Volume Élémentaire Représentatif (V.E.R) d'un milieu poreux.....	36
Figure II.3 : Schéma d'une ATG d'un échantillon de charbon.....	44
Figure II.4 : Essai de dilatométrie du Blue Creek.....	52
Figure II.5 : Détermination du coefficient de déformation chimique.....	53
Figure III.1 : Représentation du four pilote à paroi mobile du CPM.....	55
Figure III.2 : Sonde triple.....	56
Figure III.3 : Emplacement et caractéristiques de la sonde triple.....	57
Figure III.4 : Résultats des essais réalisés au CPM pour le Blue Creek.....	58
Figure III.5 : Coefficient de perméabilité en fonction de la température.....	61
Figure III.6 : Configuration du four pilote et du modèle réalisé.....	64
Figure III.7 : Variations de la température dans la charge à différents instants.....	66
Figure III.8 : Température à différentes positions dans la charge.....	67
Figure III.9 : Variation de température au centre.....	67
Figure III.10 : Variation de pression de gaz au centre en fonction de la température.....	68
Figure III.11 : Evolution de la pression de gaz interne au centre en fonction du temps.....	69
Figure III.12 : Evolution de la poussée en fonction du temps.....	70
Figure III.13 : Flux de vapeur suivant la largeur du four à différents instants.....	71
Figure III.14 : Saturation suivant la largeur du four à différents instants.....	71
Figure III.15 : Profil de saturation au centre.....	72
Figure III.16 : Evolution de la fraction massique de matières pyrolysables au centre.....	73
Figure III.17 : Evolution de la masse volumique apparente du charbon au centre.....	74

Figure III.18 : Profil de température au centre. ....	75
Figure III.19 : Profil de pression relative de gaz interne au centre. ....	76
Figure III.20 : Profil de poussée .....	77
Figure III.21 – Graphe résumant l'évolution de la température au centre, de la pression de gaz au centre et de la poussée obtenue par le modèle et par les essais dans le four pilote. ....	78
Figure IV.1 : Effet de la variation de la perméabilité du charbon sur l'évolution de la température au centre. ....	81
Figure IV.2 : Effet de la variation de la perméabilité du charbon sur l'évolution de la pression relative de gaz au centre. ....	81
Figure IV.3 : Effet de la variation de la perméabilité du charbon sur la poussée. ....	82
Figure IV.4 : Effet de la variation de la conductivité thermique effective du charbon sur l'évolution de la température au centre. ....	83
Figure IV.5 : Effet de la variation de la conductivité thermique effective du charbon sur l'évolution de la pression relative de gaz au centre. ....	84
Figure IV.6 : Effet de la variation de la conductivité thermique effective du charbon sur l'évolution de la poussée. ....	84
Figure IV.7 : Effet de la variation de la chaleur spécifique volumique effective sur l'évolution de la température au centre. ....	85
Figure IV.8 : Effet de la variation de la chaleur spécifique volumique effective sur l'évolution de la pression relative de gaz au centre. ....	86
Figure IV.9 : Effet de la variation de la chaleur spécifique volumique effective sur l'évolution de la poussée. ....	86
Figure IV.10 : Effet de la variation de la viscosité dynamique des matières volatiles sur l'évolution de la température au centre. ....	87
Figure IV.11 : Effet de la variation de la viscosité dynamique des matières volatiles sur l'évolution de la pression relative de gaz au centre. ....	88
Figure IV.12 : Effet de la variation de la viscosité dynamique des matières volatiles sur l'évolution de la poussée. ....	88
Figure IV.13 : Effet de la variation de la cinétique de condensation des goudrons sur l'évolution de la température au centre. ....	90
Figure IV.14 : Effet de la variation de la cinétique de condensation des goudrons sur l'évolution de la pression relative de gaz au centre. ....	90
Figure IV.15 : Effet de la variation de la cinétique de condensation des goudrons sur l'évolution de la poussée. ....	91

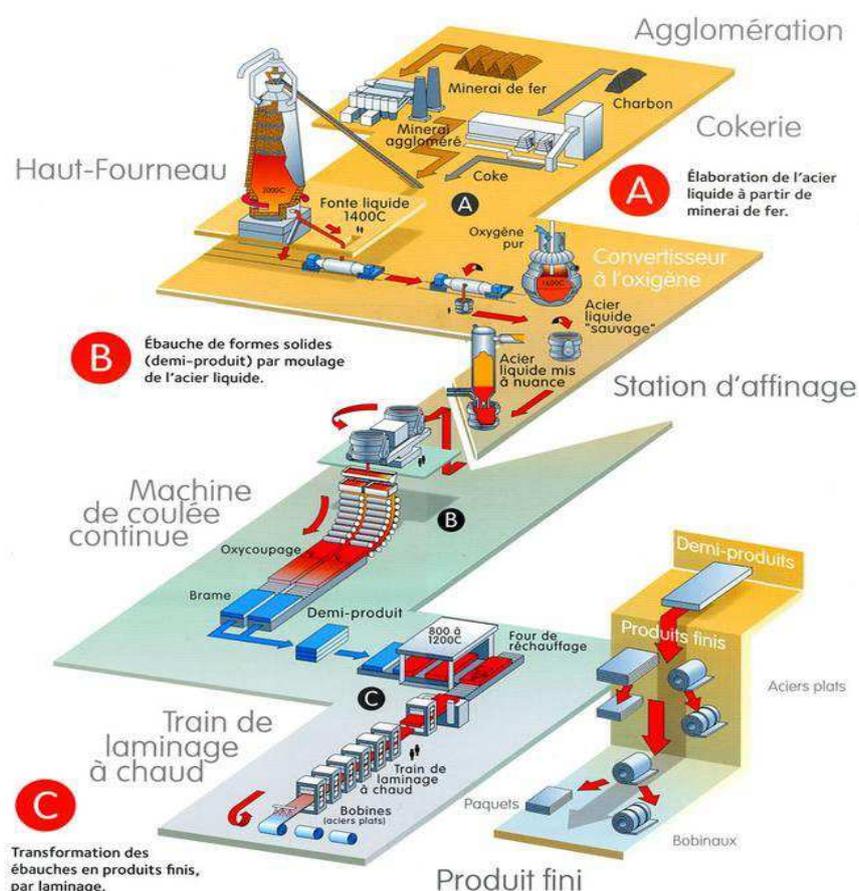
Figure IV.16 : Effet de la variation de la cinétique de dévolatilisation sur l'évolution de la température au centre. ....	92
Figure IV.17 : Effet de la variation de la cinétique de dévolatilisation sur l'évolution de la pression relative de gaz au centre. ....	92
Figure IV.18 : Effet de la variation de la cinétique de dévolatilisation sur l'évolution de la poussée. ....	93
Figure IV.19 : Effet de la variation de la chaleur latente de condensation sur l'évolution de la température au centre. ....	94
Figure IV.20 : Effet de la variation de la chaleur latente de condensation sur l'évolution de la pression de gaz au centre. ....	94
Figure IV.21 : Effet de la variation de la chaleur latente de condensation sur l'évolution de la poussée. ....	95
Figure A1.1 : Perte de masse en fonction de la température pour les charbons dont le taux de matières volatiles est compris entre 10-21%wg. ....	104
Figure A1.2 : Perte de masse en fonction de la température pour les charbons dont le taux de matières volatiles est compris entre 21-25%wg. ....	105
Figure A1.3 : Perte de masse en fonction de la température pour les charbons dont le taux de matières volatiles est compris entre 25-34%wg. ....	105
Figure A2.1 : Variation du coefficient de perméabilité avec la température pour les charbons à faible taux de matières volatiles. ....	106
Figure A2.2 : Variation du coefficient de perméabilité avec la température pour les charbons à taux moyen de matières volatiles. ....	107
Figure A2.3 : Variation du coefficient de perméabilité avec la température pour les charbons à taux élevé de matières volatiles. ....	107
Figure A3.1 : Variation de la porosité des charbons à faible taux de matières volatiles. ....	108
Figure A3.2 : Variation de la porosité des charbons à moyen et fort taux de matières volatiles. ....	108

## **Liste des tableaux**

Tableau I.1 : Caractéristiques des différents charbons utilisés pour le projet SPRITCO .....	12
Tableau I.2 : Valeur maximale de la poussée et de la pression de gaz interne et l'indice de gonflement libre de 4 charbons .....	22
Tableau III.1 : Composition élémentaire du Blue Creek (base sèche).....	59
Tableau III.2 : Valeur des différents paramètres utilisés dans le modèle.....	63
Tableau IV.1 : Effets des paramètres sur le modèle.....	96

# INTRODUCTION

L'acier est un alliage métallique dont l'élément chimique principal est le fer et dont l'autre élément essentiel est le carbone. La production de l'acier se fait par deux filières principales : la filière fonte basée sur le minerai (**Figure 1**), désignée également sous le nom de filière intégrée puisqu'elle contient toutes les installations nécessaires à la production, et la filière électrique.



**Figure 1 : Chaîne complète depuis l'usine d'agglomération où sont préparées les matières premières jusqu'aux produits finis [ConstruireAcier, 2012].**

Dans la filière fonte, la cokerie est l'usine où le combustible utilisé dans le haut fourneau est fabriqué. Pour produire la fonte, le minerai de fer est mélangé avec un combustible. Ce mélange à température ambiante est enfourné dans le haut fourneau à une température d'environ 1000°C. Le combustible utilisé ne peut être ni le bois dont la température de combustion est trop faible pour les opérations métallurgiques, ni la houille

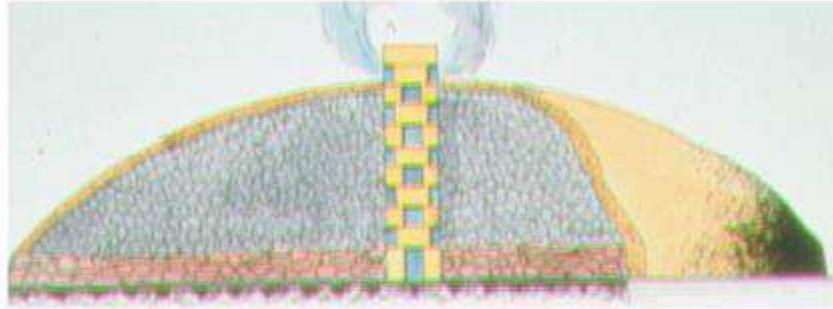
dont la fusion entre 350 et 500 °C est un obstacle à la perméabilité nécessaire au fonctionnement des fours. Les premiers hauts fourneaux furent alimentés au charbon de bois, riche en carbone et non fusible.

Avant la révolution industrielle, le carbone était nécessaire pour le chauffage et les forges. La source de carbone était le charbon de bois. La découverte de grands gisements de charbon (houille) était attrayante pour réduire la dévastation des forêts européennes. Le charbon était alors un substitut du charbon de bois. Mais le charbon contient beaucoup plus de soufre que le charbon de bois. La qualité du fer produit par les forges utilisant du charbon était alors plus faible en raison de la teneur en matières volatiles. Dès lors, il était nécessaire de réduire la teneur en matières volatiles du charbon par distillation. A l'issue de la distillation, le coke est obtenu. La première distillation du charbon est apparue au 16<sup>ème</sup> siècle par l'extension de la technologie du charbon de bois au charbon de houille [Honnart, 2010].

Les premiers essais, infructueux, d'emploi du coke au haut fourneau eurent lieu entre 1710 et 1730. Après plusieurs tentatives, Abraham Darby parvint en 1747 à fabriquer de la fonte au coke [Sanna, 1961]. Il est désormais établi que pour le haut fourneau, un bon coke doit présenter un taux de cendres faible et une basse teneur en soufre et en alcalins. Il doit avoir une distribution granulométrique homogène et stable sous l'effet de sollicitations mécaniques, thermiques et chimiques : résistance élevée au morcellement et à l'effritement jusqu'à haute température et après agression chimique. Il doit enfin être léger, perméable et peu réactif. Ainsi, les propriétés chimiques, physico-chimiques et mécaniques d'un coke déterminent sa valeur d'usage.

Le développement rapide de l'industrie au 18<sup>e</sup> siècle a conduit à une demande accrue de matières premières pour réduire le minerai de fer. Le coke obtenu à partir du charbon cokéfiant a été utilisé pour réduire le minerai pour la première fois en Angleterre en 1735 et en Allemagne en 1796. La technologie dans le domaine de la cokerie n'a pas jusqu'à présent été considérablement modifiée, mais les fours à coke et les matériels connexe sont été améliorés. Dans les premiers fours à coke (**Figure 2**), il n'y avait pas de séparation entre la chambre de chauffage et celle de carbonisation. Le chauffage du charbon progressait dans la couche de charbon elle-même. Les produits de la pyrolyse étaient des composés volatils et du charbon partiellement carbonisé. Dans ces premiers fours, la productivité était faible (temps de cuisson d'environ 6-7 jours), la perte énergétique était élevée et la qualité du coke était

faible. Ces fours n'étant pas fermés, ils entraînaient une pollution environnementale. La séparation de la chambre de chauffage de celle de carbonisation a eu lieu après presque cent ans d'existence des fours dits horizontaux.

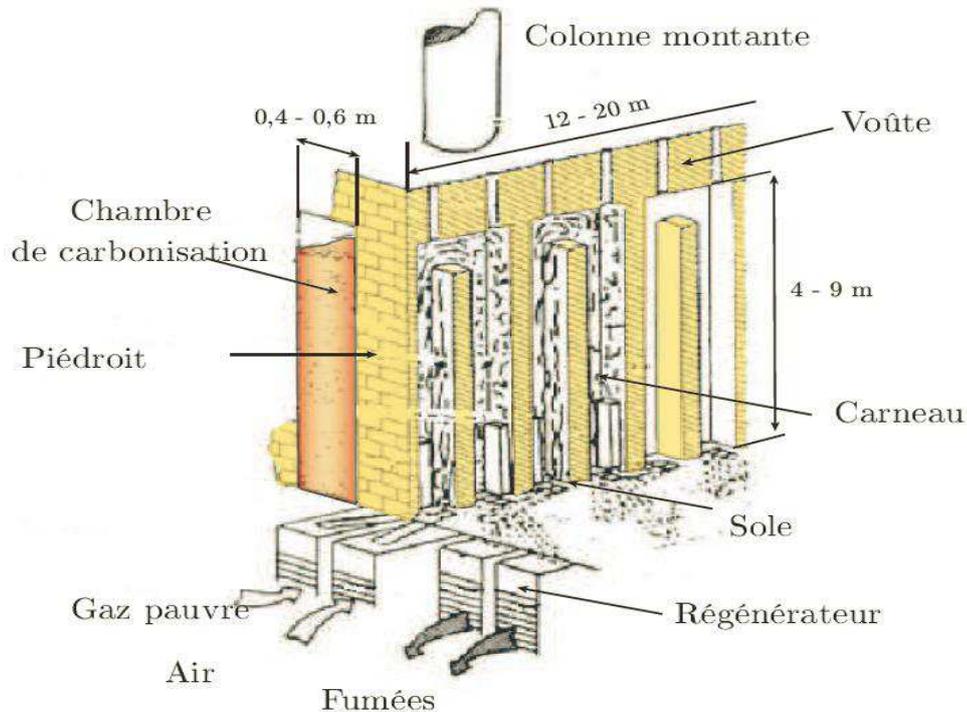


**Figure 2 : Premiers fours utilisés aux 16ème et 17ème siècles [Honnart, 2010].**

Afin de remédier aux inconvénients de ces fours, Evence Coppée a conçu le premier four à coke contemporain qui a été introduit en 1867. Il s'agissait d'une chambre étroite, délimitée par des parois de chauffage composées d'un système de conduits de chaleur verticaux [Honnart, 2010]. Ainsi, les premiers fours sont remplacés par des fours à chauffage latéral.

Les fours à chauffage latéral (**Figure 3**) sont constitués de cellules ou chambres de carbonisation de 12 à 20 m de long, de 0,40 à 0,6 m de large et de 4 à 9 m de haut [Landreau, 2009], dans lesquelles le charbon est enfourné par gravité ou après pilonnage. Les cellules de carbonisation, séparées par des carnaux de chauffage où circulent les fumées issues des brûleurs à gaz, sont regroupées en batteries de 50 à 75 cellules. La maçonnerie qui contient les carnaux de chauffage et sépare deux cellules voisines constitue un piédroit. Les piédroits sont généralement en silice et chauffés à une température de l'ordre de 1000°C à 1350°C. Les cellules sont fermées à leurs deux extrémités par des portes en acier, étanches, et garnies de haut en bas, côté four, avec des briques silico-alumineuses et du pisé réfractaire afin de limiter les pertes thermiques. Au-dessous des cellules et des piédroits se trouvent les régénérateurs, empilages de briques alternativement chauffées par les fumées quittant les piédroits. Les carnaux sont partagés en deux groupes : les carnaux montants dans lesquels se développe la flamme, les carnaux descendants qui collectent les fumées venant des carnaux montants et les évacuent vers les régénérateurs. Par le jeu des inversions, les carnaux sont alternativement montants et descendants [Sanna, 1961].

A sa partie supérieure, le four possède un ou deux orifices permettant aux gaz de pyrogénéation de s'échapper. Une conduite (parfois deux) collecte le gaz d'une batterie et l'envoie à l'usine à sous-produits. L'usine à sous-produits récupère et traite le gaz, le goudron, le sulfate d'ammoniac, le benzol, etc. Dans les grandes cokeries, les usines de synthèse prolongent cette récupération primaire.



**Figure 3 : Représentation schématique d'un four à coke d'après documents internes du Centre de Pyrolyse de Marienau [Landreau, 2009].**

Dans ces fours modernes, en raison de la faible largeur dans la chambre de carbonisation, l'expansion horizontale de la charge lors de la cokéfaction génère une poussée sur la paroi chauffante. En fonction du charbon, cette poussée est plus ou moins forte et peut entraîner l'apparition de fissures sur les parois et donc leur endommagement. Ce phénomène de poussée engendre un problème économique pour les exploitants de cokerie car cela peut causer des dommages sérieux et irréversibles aux parois des fours à coke. Ainsi, la préoccupation principale des cokiers est l'augmentation de la durée de vie des batteries de fours à coke car leur réparation représente un investissement très lourd pour une usine sidérurgique [Koch, 1992]. L'estimation de la poussée générée par les différents types de charbon sur les parois de chauffage est un des points clés quant au choix du charbon.

Ce travail s'inscrit dans le cadre du projet européen « Swelling Pressure in a Coke Oven, Transmission on Oven walls » (**SPRITCO**) qui regroupe plusieurs partenaires : Centre de Pyrolyse de Marienau (France), Université de Nottingham (Royaume-Uni), Institute for Chemical Processing of Coal (Pologne), Instituto Nacional del Carbón (Espagne), R&D Ostrava (Tchéquie) et Laboratoire PRISME (France). Les objectifs de ce projet sont de comprendre comment la pression des gaz générés au sein du charbon lors de la cokéfaction est transmise aux parois de chauffage et comment les parois des fours à coke se comportent lorsqu'elles sont soumises à cette pression. L'effet des fours voisins doit aussi être investigué pour éventuellement contrebalancer la poussée. Enfin, le développement d'un modèle de prédiction de poussée sur les parois du four à coke est également prévu dans ce projet. La dernière étape concerne le transfert des résultats à l'échelle industrielle, notamment sous la forme de recommandations quant aux conditions d'utilisation des batteries de fours et à la valeur limite de la poussée maximale admissible lorsque ces batteries de fours sont vieillissantes.

Le but de cette thèse est de développer un modèle afin de mieux comprendre l'origine de la poussée sur les parois des fours à coke au cours de la cokéfaction. Ce modèle permettra également, à terme, de prédire la poussée et ainsi de limiter les risques d'apparition de fissures sur les parois de chauffage.

Pour atteindre cet objectif, ce mémoire présente en premier lieu, la structure du charbon, matériau utilisé pour la cokéfaction. Ensuite, la problématique générale de la cokéfaction est présentée. Les phénomènes physico-chimiques intervenant lors de ce procédé sont décrits. Enfin, les différentes approches pour modéliser chacun des phénomènes physiques présents lors de la cokéfaction sont présentées.

Le deuxième chapitre est consacré au développement du modèle de transfert de masse et de chaleur dans les milieux poreux réactifs, avec une matrice solide déformable et réactive dont le comportement mécanique est supposé élastique, appliqué au charbon en particulier. Les hypothèses et les équations sont explicitées.

Le troisième chapitre est consacré à la simulation numérique de la cokéfaction. Il fournit, entre autres, les données d'entrée nécessaires à la simulation numérique. Les résultats de ces simulations sont présentés et interprétés. Pour la validation de ce modèle, les résultats

numériques sont comparés à ceux obtenus à partir des essais réalisés au Centre de Pyrolyse de Marienau.

Le quatrième chapitre est dédié à l'étude de sensibilité. Elle permet de montrer l'influence de certains paramètres du charbon tels que la conductivité thermique effective, la chaleur spécifique volumique, la perméabilité, la viscosité dynamique des matières volatiles, la vitesse de dévolatilisation, la cinétique de condensation des goudrons et la chaleur latente de condensation des goudrons sur la poussée.

Enfin, pour clore ce mémoire, une conclusion générale et les perspectives sont présentées.

---

# Chapitre 1 : MÉCANISMES FONDAMENTAUX DE LA COKÉFACTION

---

## **I. Cokéfaction**

La cokéfaction consiste à éliminer du charbon les matières volatiles par distillation à l'abri de l'air afin d'éviter la combustion du charbon en présence d'oxygène. A la fin de ce traitement, le charbon est transformé en coke. La qualité du coke dépend du charbon utilisé et des conditions opérationnelles du procédé de cokéfaction.

### **I.1. Le charbon**

Le charbon est une roche sédimentaire d'origine organique, qui provient de la dégradation d'une grande variété de précurseurs : végétaux supérieurs (troncs, feuilles, tiges), fougères, algues, champignons, spores etc. L'enfouissement progressif des matières organiques entraîne leur maturation, essentiellement par augmentation de la température, paramètre auquel s'ajoute la pression pour les charbons enfouis et/ou tectonisés. Cette évolution appelée houillification conduit à l'antracite et s'accompagne de modifications physico-chimiques considérables (**Figure I.1**). L'âge géologique des charbons se situe entre 150 et 300 millions d'années. Globalement, la matière organique s'enrichit en carbone en perdant d'abord de l'eau et du gaz carbonique, puis des hydrocarbures d'abord liquides, puis gazeux. Le charbon est principalement constitué de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'un peu de soufre et d'azote [Loison et al, 1989 ; Fortin, 1991].

Le charbon est un matériau hétérogène à toutes les échelles d'observation. A l'échelle micrométrique, les constituants du charbon, dont la morphologie est reconnaissable par observation au microscope photonique, sont appelés macéraux. La part de chaque macéral dans la constitution du charbon dépend de la nature des précurseurs organiques et des conditions géologiques. Pour la cokéfaction, il est admis de les grouper en trois familles principales : l'exinite, l'inertinite et la vitrinite. La **Figure I.2** issue de la microscopie optique représente les macéraux.

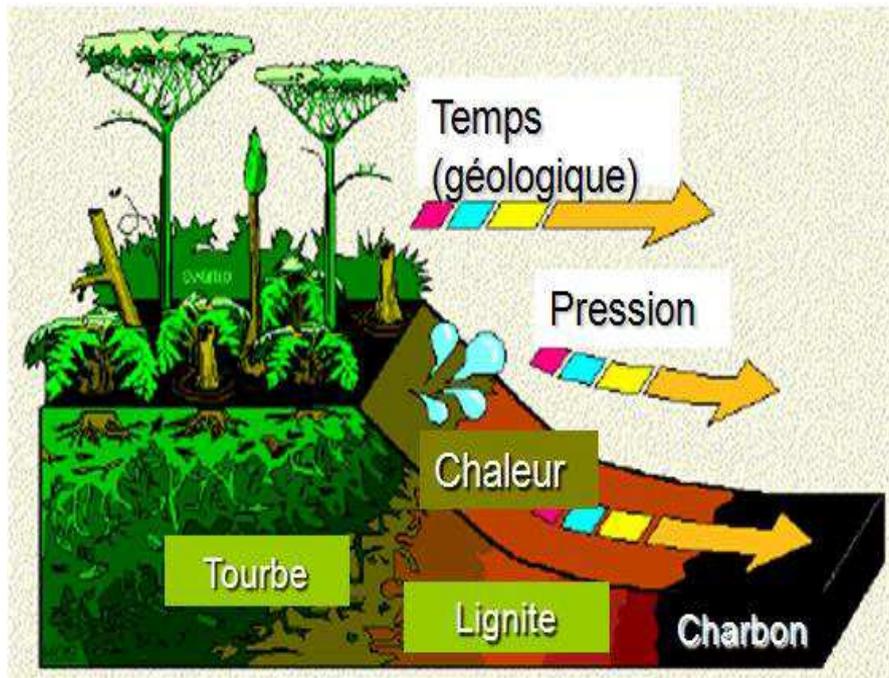


Figure I.1 : Formation du charbon (houillification) [CPM, 2010].

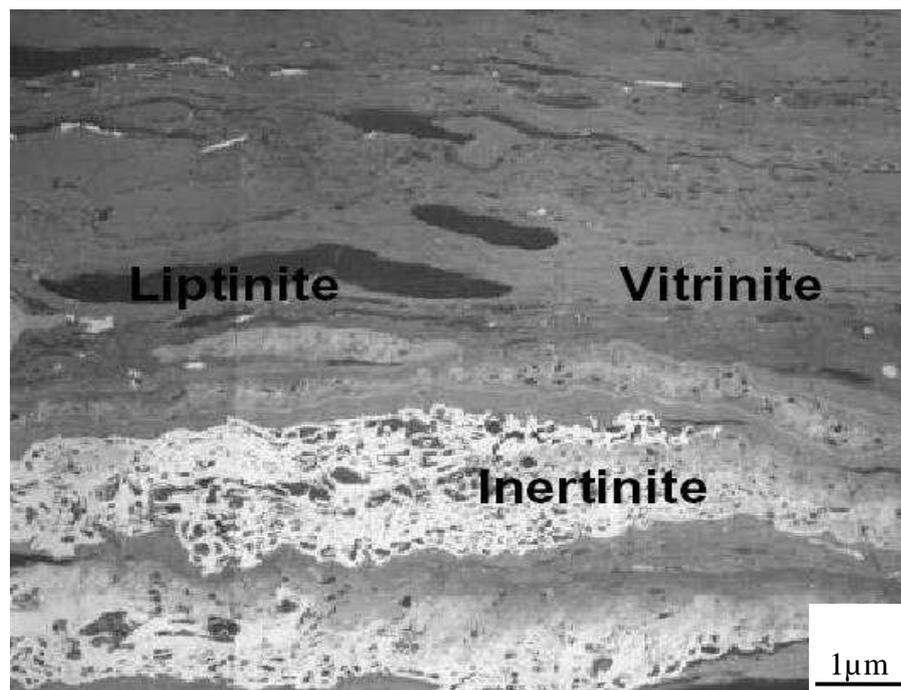


Figure I.2 : Microscopie optique du charbon.

L'exinite provient d'organismes et d'organes qui sont relativement pauvres en oxygène : algues, spores, pollens, les cuticules, subérine, et sécrétions comme les résines. Elle est fluorescente sous une lumière ultraviolette. C'est le plus léger des macéraux (densité

comprise entre environ 1,1 et 1,25). Elle n'est pas très fragile. Chimiquement, elle se distingue par la présence de 10 à 20% de carbones aliphatiques dans les longues chaînes non-cycliques. C'est le macéral le plus fluide au cours du procédé de cokéfaction.

L'inertinite provient des matières organiques oxydées ou du charbon de bois fossilisé. Elle est le macéral le plus dense (densité entre 1,4 et 2,0), dur mais friable, riche en carbone, pauvre en hydrogène et en matières volatiles [Fortin, 1991]. On distingue deux types d'inertinite : la fusinite et la semifusinite. Pendant le procédé de cokéfaction, elle reste inerte à l'exception de quelques semifusinites à la frontière.

La vitrinite provient de tissus lignocellulosiques qui sont gélifiés par l'action des bactéries. La gélification est accompagnée par la quasi-disparition des structures cellulaires végétales. La vitrinite semble être un ciment qui entoure les autres macéraux et les matières minérales. Elle est facilement fracturée. Sa densité augmente avec le rang de 1,2 à 1,7. Elle se gonfle et s'agglomère pendant la cokéfaction de charbons de rang moyen [Jasienko, 1978 ; Loison et al, 1989].

On appelle « rang » le degré de houillification subi par le charbon au cours de ce processus. C'est un repère de l'évolution métamorphique. Le rang permet de classer les charbons. On peut définir le rang d'un charbon par le taux de carbone ou par le taux en matières volatiles. On le définit souvent par le pouvoir réflecteur moyen de la vitrinite parce qu'optiquement, la vitrinite est le constituant pétrographique le plus homogène et son pouvoir réflecteur s'accroît avec son degré d'évolution. De ce fait, elle est le constituant le plus approprié à l'étude du pouvoir réflecteur des houilles [Alpern, 1969]. Le rang, mesuré par le pouvoir réflecteur de la vitrinite, augmente avec le degré de houillification, donc avec le taux de carbone, alors que la teneur en matières volatiles diminue. Pour les charbons européens et nord américains, la corrélation entre la réflectance de la vitrinite et le taux de matières volatiles est généralement bonne lorsque le taux de matières volatiles est en dessous de 35%. C'est pourquoi la classification internationale prend encore cet indice comme le principal critère car il est facile à mesurer [Sanna, 1961; Fortin, 1991; Loison et al, 1989].

Les matières minérales sont généralement en faible proportion dans le charbon. Elles peuvent avoir une influence sur l'interaction entre le CO<sub>2</sub> et le charbon pur. Elles proviennent, d'une part, des tissus végétaux d'origine et des matières minérales de dépôt provenant de squelettes d'animaux et autres sédiments déposés au cours de la formation du

charbon, et d'autre part, d'intercalaires rocheux. Selon le contexte sédimentaire, les matières minérales sont constituées d'inclusions minérales visibles à l'analyse microscopique où dominant les minéraux argileux (aluminosilicates) et les carbonates (principalement calcite, sidérite, dolomite) avec des sulfures, des sulfates et de la silice sous forme de quartz [Deul et Annell, 1956]. Après combustion du charbon, les matières minérales constituent les cendres.

Tous les charbons ne sont pas cokéfiant c'est-à-dire que certains n'ont pas les caractéristiques nécessaires pour être transformés en coke de qualité convenable permettant son utilisation dans les hauts-fourneaux. Un charbon cokéfiant est un charbon possédant la faculté de se ramollir à une température de l'ordre de 350 à 400°C, puis de se resolidifier en une masse poreuse cohérente aux environs de 500°C. Seuls quelques charbons peuvent être enfournés seuls, en général le coke est fabriqué à partir d'un mélange de charbons plus ou moins cokéfiants. Ainsi les charbons cokéfiants encore appelés charbons bitumineux ou charbons à coke sont classés en 2 rangs : les charbons de bas rang et les charbons de haut rang, parmi lesquels on trouve tous les charbons dangereux. Ainsi, dans la norme française de classification, les charbons se distinguent essentiellement par leur teneur en matières volatiles et par leur indice de gonflement. Cette dernière caractéristique reflète la propriété qu'ont les grains de charbon à gonfler après ramollissement au cours du chauffage, et de former passagèrement une masse à coke.

Dans ce projet européen, les charbons utilisés couvrent toute la gamme de rang des charbons à coke utilisés dans l'industrie de la cokéfaction. Ainsi, 19 charbons ont été choisis pour ce projet. Dans le **Tableau I.1** sont résumées les caractéristiques des différents types de charbons étudiés.

A : Ash content (taux de cendres) ; VM : Volatile matter content (taux de matières volatiles) ; db : dry basis (base sèche) ; FSI : Free swelling index (indice de gonflement libre).

**Tableau I.1 : Caractéristiques des différents charbons utilisés pour le projet SPRITCO**

No	Codification	Nom	A <sup>db</sup>	VM <sup>db</sup>	FSI
1	PN	Pinnacle	5,5	17,9	8,5
2	NP	Norwich Park	10,6	17,7	9
3	GC	German Creek	9,5	18,3	9
4	BU	Buchanan	5,1	19,5	9
5	BC 7	Blue Creek 7	8,9	20,2	9
6	JM	Jas Mos	7,3	20,8	7,5
7	CC	Curagh Coking	7,9	20,7	7,5
8	PD	Peak Downs	11,7	20,1	9
9	RI	Riverside	10,3	21,8	7,5
10	BO	Borynia	8,5	23	7,5
11	OC	Oaky Creek	9	24,5	9
12	BC 4	Blue Creek 4	9,1	24,7	9
13	DK	Darkov	4,7	26	7,5
14	KN	Knurow	7,6	31,7	7,5
15	GR	Gregory	7,7	33,2	9
16	IN	Integrity	8	33,6	7,5
17	KEY	Keystone	6,4	18,8	9
18	PRN	Princeton North	6,8	19,1	9
19	QUC	Que Creek	6,2	16,6	8

## I.2. Phénomènes physico-chimiques en présence

Lors de la cokéfaction, on distingue deux étapes principales : l'étape de séchage permet de vaporiser l'humidité contenue dans le charbon sans décomposition chimique et la pyrolyse transforme le charbon sec en matières volatiles et en résidu carboné solide appelé coke. Les matières volatiles comprennent essentiellement deux catégories de gaz : les gaz incondensables et les gaz condensables. La composition exacte des gaz incondensables dépend du type de charbon, mais il s'agit essentiellement d'hydrogène, d'azote, de dioxyde de carbone et d'hydrocarbures légers tandis que les gaz condensables sont essentiellement composés de goudrons. Les goudrons sont à leur tour craqués en gaz combustibles légers à plus haute température (**Figure I.3**) [Griffay, 1988].

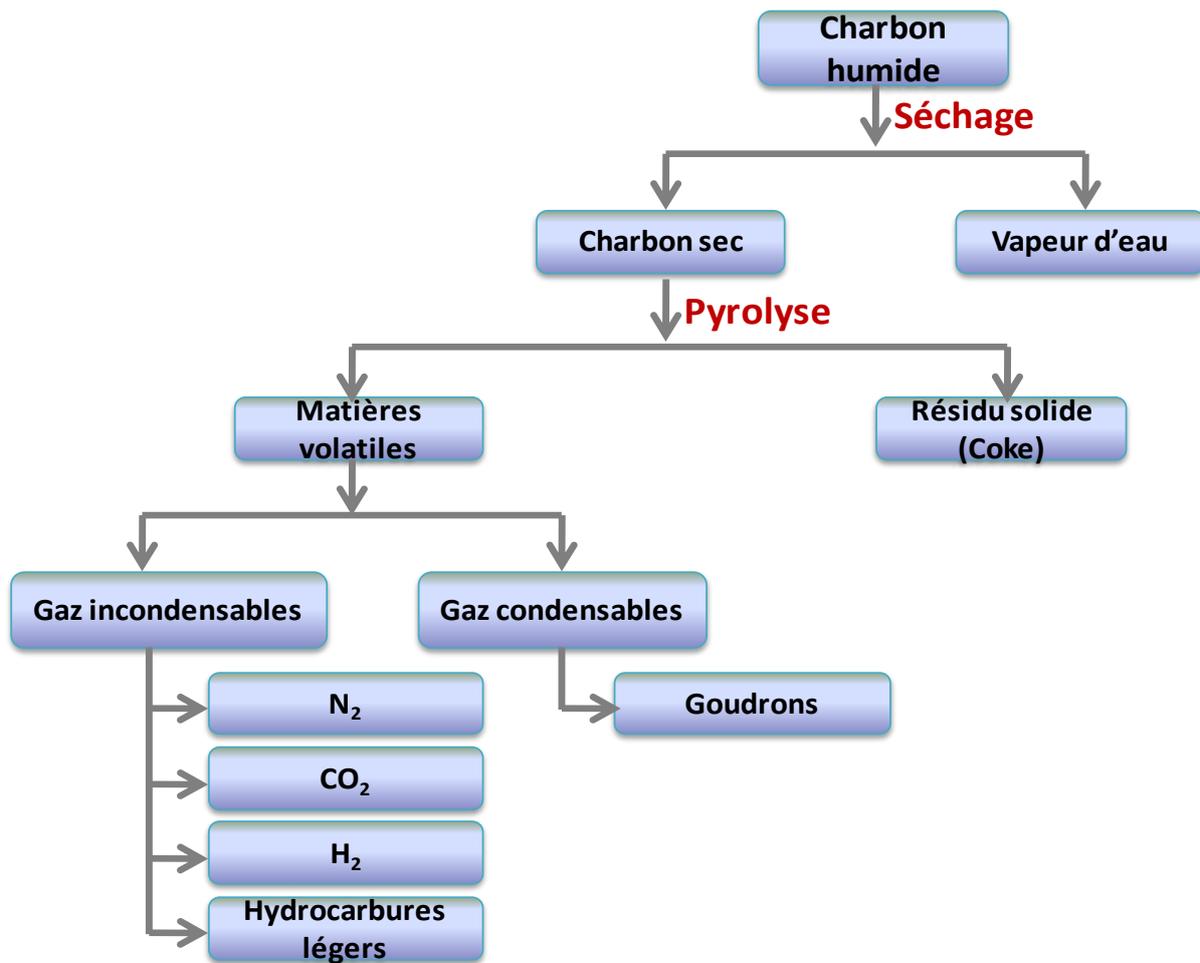


Figure I.3 : Schéma de décomposition du charbon en sous-produits lors de la cokéfaction.

### I.3. Formation du coke

La pâte à coke, constituée d'un charbon ou d'un mélange de différents charbons, à température ambiante, est enfournée dans le four à coke chaud. Lorsque la température dans la pâte à coke atteint 100°C, l'humidité contenue dans le charbon s'évapore, et se recondense partiellement dans les parties plus froides situées au centre du four. Ceci accélère le transfert thermique des parois du four vers le centre de la charge. Ce phénomène ne se produit pas lorsque la pâte à coke est préalablement séchée ou préchauffée à une température supérieure à 100°C. L'élévation de température se poursuit alors essentiellement par conduction, mais aussi par convection des différents gaz produits par la distillation du charbon et par rayonnement entre les grains de charbon [Griffay, 1988]. A une température de 350-400°C, les grains de charbon se ramollissent, deviennent plus ou moins plastiques, gonflent, s'agglomèrent entre eux, puis forment une masse pâteuse dont la viscosité diminue, pour

devenir minimale vers 450-480°C. Cette masse visqueuse est appelée mésophase. Il en résulte la formation à l'intérieur de la charge d'une zone plastique. Cette zone plastique a une épaisseur de 8 à 12 mm selon la nature du charbon cokéfiant. Elle est sensiblement parallèle aux faces du four. Au fur et à mesure de la progression de la température dans la charge, les deux grandes faces de la phase plastique progressent vers le plan médian du four. Cette phase s'accompagne d'un dégagement gazeux des matières volatiles primaires qui sont principalement composées de goudrons contenus dans le charbon. Les gaz ainsi produits s'échappent de part et d'autre de la zone plastique formée. La partie du gaz s'échappant vers le charbon non carbonisé se condense dans les parties froides du four.

A une température voisine de 500°C, la phase plastique se resolidifie pour donner un semi-coke cohérent et poreux. Après la formation du semi-coke, l'hydrogène est le principal gaz qui se dégage en raison de la condensation et de la déshydrogénation des cycles aromatiques [Rozhkova, 2011]. La part du rayonnement dans le transfert thermique global devient de plus en plus importante. Au fur et à mesure de l'élévation de température, le semi-coke subit deux types de transformation : d'une part un dégagement des matières volatiles secondaires, d'autre part une contraction volumique. Les matières volatiles secondaires sont issues du craquage des matières volatiles primaires. A l'issue de toutes ces transformations (Figure I.4), le résidu carboné solide obtenu est appelé coke.

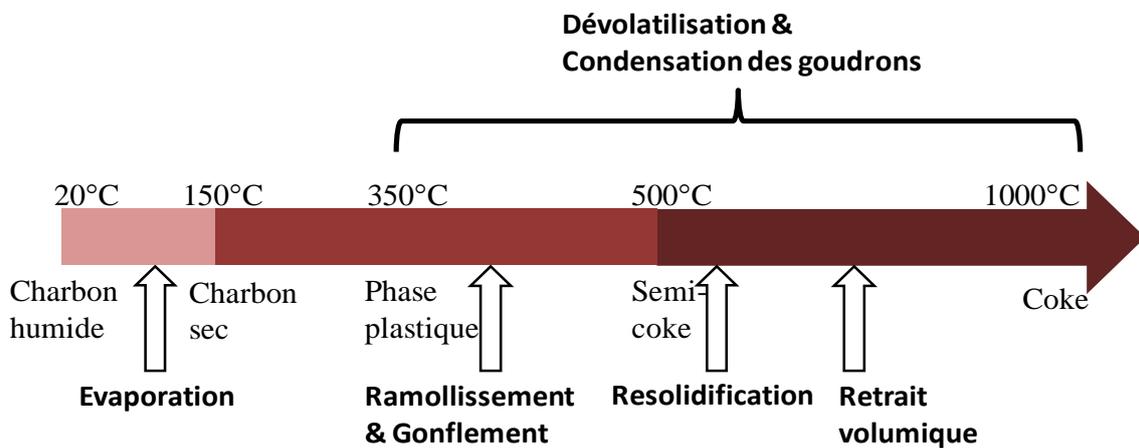
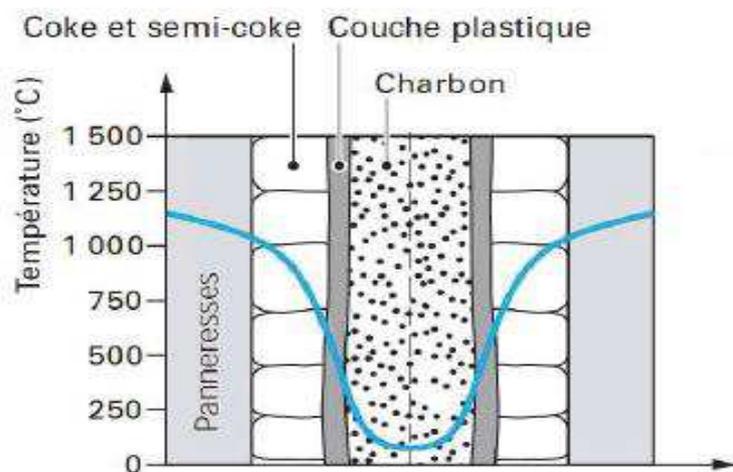


Figure I.4 : Différentes transformations au cours de la cokéfaction.

Au cours de ces diverses transformations, des fissures apparaissent dans le coke perpendiculairement aux piédroits. Ces fissures se forment au moment de la resolidification : le semi-coke passe rapidement d'un état plastique à un état solide élastique et se contracte.

Cependant, la contraction en elle-même ne suffit pas à provoquer la fissuration. C'est l'existence des gradients thermiques importants et variables sur la largeur du four qui est à l'origine des différences dans le coefficient de contraction du semi-coke et la source de tensions internes dans la charge [Sanna, 1961]. Les contractions horizontales se traduisent par l'apparition d'une fissure centrale et d'un espace de quelques millimètres entre les parois réfractaires (panneresses) et le coke. Ce retrait est nécessaire pour permettre le défournement.

La formation du coke est obtenue lorsque la quasi-totalité des matières volatiles du semi-coke est éliminée. Le coke peut être défourné lorsque sa température à cœur atteint environ 1000°C. La position relative à un instant t des différentes phases formées lors de la cokéfaction est présentée sur la **Figure I.5**, l'allure de la température dans le four est représentée par la courbe bleue. A la sortie du four, trois types de produits sont recueillis : le coke solide, les produits condensables (eau, goudron,...) et les gaz non condensables (gaz de cokerie).

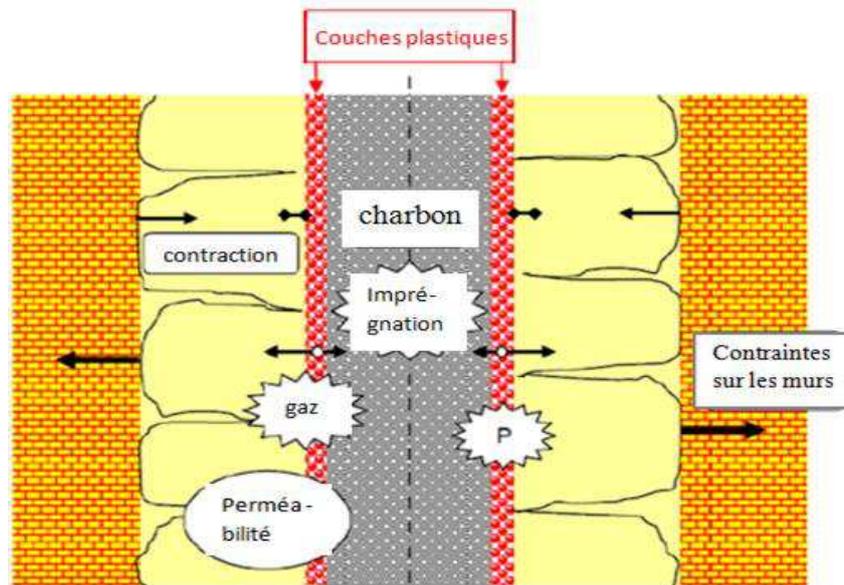


**Figure I.5 :** Les différentes phases du charbon lors de la cokéfaction [Duchêne et al, 1991].

#### I.4. Phénomène de poussée

Des essais réalisés au CPM montrent que le phénomène de poussée (**Figure I.6**) dépend beaucoup de la nature du charbon et des conditions de carbonisation. La poussée dépend de facteurs tels que le mouvement des gaz, la pression du gaz, le gonflement des grains, la compaction du charbon non carbonisé et la contraction du coke. Cependant, il est difficile de donner une explication très précise du phénomène de poussée. Cette poussée est étroitement liée à l'équilibre qui s'établit entre le gonflement des grains de charbon, la contraction du

semi-coke et dans une certaine mesure la compaction du charbon qui n'est pas encore carbonisé. Ces deux derniers facteurs pourraient être d'une importance très variable selon la nature du mélange de charbons et les conditions de carbonisation.



**Figure I.6 : Phénomène de poussée dans un four au cours de la carbonisation.**

Dans le four à coke, en raison du système de chauffage latéral, la transformation du charbon se fait dans un gradient de température allant de la paroi vers le cœur, de manière symétrique. Sous l'effet des gradients thermiques se succèdent depuis chaque piedroit quatre zones : le coke, le semi-coke, la zone de fusion dite couche plastique et enfin le charbon. La compréhension des phénomènes physico-chimiques intervenant dans cette couche plastique est capitale pour la maîtrise générale de l'opération de cokéfaction car c'est dans cette zone que sont emprisonnées des bulles où sont concentrés les gaz. Le phénomène de poussée qui caractérise certains charbons de haut rang découle des équilibres existants au sein de cette zone. Ce phénomène de poussée résulte d'un déséquilibre entre la vitesse de formation des produits volatils à évacuer et la perméabilité à la fois de la zone plastique et des zones adjacentes. La perméabilité de la charge régule les mouvements et la répartition des flux gazeux dans le four à coke. Au cours de la carbonisation, les grains de charbon gonflent, la perméabilité diminue et les gaz ont du mal à s'échapper. Sous l'effet du gonflement des grains et du dégagement des gaz, les couches plastiques poussent les côtés de la charge contre les parois de la chambre de carbonisation. Ainsi, la charge exerce une certaine poussée sur les parois. Si la poussée est faible, de l'ordre de 10-20 kPa [Koch, 1992], les parois résistent

facilement et le phénomène a peu d'effet notable. Avec certains charbons, la poussée peut atteindre plusieurs centaines de kilopascals, ce qui équivaut à une charge de plusieurs tonnes par mètre carré. La maçonnerie s'endommage ou se fissure en fonction de l'intensité de la poussée. Rohde et al ont montré que la pression de gaz générée dans la pâte à coke avant le début de la carbonisation provient de l'évaporation de l'eau condensée. La pression résultant de la vapeur produite varie entre 1-14kPa [Rohde et al, 1988; Nomura et Arima, 2008]. Elle correspond à la pression que l'on appelle pression de "vapeur", la première charge significative sur les parois du four pendant la carbonisation. Pour s'échapper, la vapeur se déplace préférentiellement vers les zones à faible densité. Lors de la carbonisation, l'activité de vapeur d'eau déforme la progression du front de carbonisation vers le centre de la charge. Elle influence ainsi l'homogénéité de la couche plastique et peut entraîner une diminution de la poussée sur les parois [Rohde et al, 1988].

Lorsque la température au centre est en dessous de 350°C, les deux couches plastiques formées parallèlement aux parois de chauffage sont reliées à proximité de la sole et du sommet de la charge par deux couches plastiques horizontales secondaires. L'ensemble forme une sorte de sac plastique à peu près rectangulaire, qui est rempli de charbon non carbonisé. Au début de la carbonisation, en raison du fort gradient thermique près de la paroi du four, la couche plastique est assez fine [Isler, 1989] et ne représente pas un obstacle significatif pour le dégagement des matières volatiles. L'épaisseur de la couche plastique dépend du gradient thermique. Elle est de quelques millimètres près des parois et augmente progressivement au fur et à mesure que cette couche plastique progresse vers le centre du four. La carbonisation se poursuivant, lorsque la couche plastique atteint son épaisseur moyenne, le dégagement du gaz devient plus difficile. En même temps, le centre de la charge composé de charbon non carbonisé se compacte. Cela est dû au fait qu'avant la jonction des couches plastiques, le gonflement des grains de charbon dans la zone plastique se fait en poussant le charbon non carbonisé au centre. A ce stade, la poussée engendrée peut être atténuée par la compaction du charbon au centre de la charge et la contraction du semi-coke déjà formé. Au cours de cette première phase, une augmentation plus ou moins importante de la poussée est observée. On suppose que cela est dû essentiellement à l'élargissement des zones plastiques lié à la diminution du gradient thermique dans le voisinage du centre de la charge : les gaz doivent traverser une épaisseur plus importante, ce qui entraîne une plus grande perte de pression. Au cours de la cuisson, l'évolution de l'épaisseur de la couche plastique montre qu'elle croît assez progressivement pour atteindre 6 à 8 mm puis augmente brutalement au moment de la

jonction des couches plastiques au milieu de four [CPM, 1991]. D'autre part, les gaz dégagés se déplaçant vers le centre de la charge contiennent des goudrons qui se condensent et sont ensuite vaporisés. Le débit de gaz augmente donc au fur et à mesure que progresse la carbonisation, ce qui conduit à une augmentation de poussée. Enfin, l'imprégnation du charbon par les goudrons condensés modifie certainement la viscosité de la couche plastique, mais d'une manière qui est difficile à prédire.

Le gonflement de la pâte à coke est relié au gonflement des grains de charbon, au dégagement des matières volatiles et à la perméabilité des différentes phases formées au cours de la carbonisation. Il dépend aussi des conditions opérationnelles telles que la densité apparente, la taille des grains, la température de cuisson et la vitesse de chauffe. L'augmentation de la vitesse de chauffe, de la granulométrie et de la masse volumique apparente entraîne une augmentation de la pression du gaz interne et bien sûr de la poussée sur les parois du four à coke. L'homogénéité et la dureté de la phase plastique sont importantes, car elles contribuent à la répartition homogène de la pression du gaz interne dans les couches plastiques et donc des charges sur les parois.

Lorsque la température au centre est supérieure à 350°C, la jonction des deux couches plastiques dans le centre du four à coke se produit. La forte concentration de gaz, qui doit se dégager, induit une forte pression de gaz interne, puisque les matières volatiles dégagées sont proportionnelles à la masse en cours de ramollissement. Lors de la jonction des couches plastiques, le phénomène de poussée est brusquement amplifié et devient dangereux pour les parois qui ont à subir de fortes poussées pouvant les endommager. L'augmentation de la masse en cours de ramollissement et donc celle de la teneur en matières volatiles s'explique par la quantité accrue de charbon due au compactage, à l'imprégnation par les goudrons et aux matières volatiles échappées vers le côté froid de la couche plastique. Par conséquent une montée rapide de la pression de gaz se produit et une pointe de pression critique apparaît.

La zone plastique joue un rôle primordial dans le phénomène de poussée car, non seulement elle est le siège du dégagement de matières volatiles, mais elle a également une perméabilité relativement faible. La jonction des couches plastiques a une très grande importance pratique, car elle est à l'origine du pic de pression et de poussée. Les couches plastiques ayant fusionné, les gaz qui s'échappent doivent parcourir presque la double distance par rapport au début de carbonisation. A ce moment, la perméabilité du semi-coke et

celle du coke vont déterminer l'évacuation de gaz et le développement de pression de gaz interne au centre [Duffy et al, 2010; Strezov et al, 2005]. Avant la fusion des couches plastiques, tant qu'il y a du charbon non carbonisé au centre, le gonflement des grains de charbon dans la zone plastique se fait en poussant le charbon non carbonisé. Le compactage du charbon tend à réduire le volume de vides initiaux et augmente de ce fait le volume d'expansion, ce qui entraîne que la poussée sur les parois est faible. Quand les couches plastiques se joignent au centre, elles sont entourées de semi-coke et coke rigides, donc le gonflement des grains n'est plus libre. Ceci entraîne une augmentation de la poussée.

La compréhension des mécanismes physico-chimiques responsables du phénomène de poussée a fait l'objet de nombreuses recherches [CPM, 1960; Loison et al, 1989; Bahe, 2001; Bahe et al, 2003]. Cependant, aucune explication « complète » n'est encore connue à ce jour.

D'après des études réalisées par Beck [Beck, 1987] et Marsh et Menendez [Marsh et Menendez, 1988], dans le cas de charbon non préchauffé à taux de matières volatiles élevé, la vapeur d'eau s'évacue au travers des couches plastiques, y créant des défauts rémanents susceptibles d'y faciliter les écoulements des gaz issus de la pyrolyse. Le même charbon mais préchauffé développerait une zone plastique imperméable à la vapeur d'eau. La vapeur d'eau s'évacuerait préférentiellement par les régions de plus faible densité. Ce qui entraîne une forte perturbation de la planéité de la zone plastique. Les expériences de trempe de fours industriels réalisés par les allemands [Rodhe et al, 1989] ont effectivement montré que, dans le cas d'une charge préchauffée, la planéité de la zone plastique était bien meilleure que dans le cas d'une charge humide. Ces travaux ont d'autre part montré une imprégnation réduite au droit des régions fragilisées par le passage de la vapeur d'eau, ce qui pourrait s'expliquer soit par un phénomène d'entraînement des gaz et vapeurs de pyrolyse par la vapeur d'eau, soit par l'action des défauts de continuité de la couche plastique. Les travaux de Nishioka et Yoshida [Nishioka et Yoshida, 1983] montrent que, dans le cas des pains industriels hauts, la perte de charge en direction verticale est telle que l'humidité ne migre qu'horizontalement, la zone plastique jouant le rôle de membrane plus ou moins étanche. D'après Arendt [Arendt et al, 2001], 75% de vapeur d'eau se déplace vers le centre et se condense dans le charbon non carbonisé tandis que 25% traverse la zone plastique pour aller vers les parois du four.

Pour tous les auteurs, le dégagement des matières volatiles se fait perpendiculairement aux couches plastiques, puisqu'elles tendent à se dégager avec une perte minimale de

pression. Cependant, selon certains, la direction dans laquelle les matières volatiles se dégagent n'est pas la même. Pour Isler [Isler, 1989], 75 à 80% des matières volatiles se dégagent vers les parois de chauffage parce que c'est par la zone la plus chaude de la couche plastique que s'effectue le dégagement. De même pour Wilson et Wells ; Nomura et Thomas [Wilson et Wells, 1953; Nomura et Thomas, 1996], la plupart des matières volatiles s'échappe plutôt par le coke incandescent que par le charbon, parce que les couches plastiques ont une perméabilité relativement faible, le coke est rétracté et poreux tandis que le charbon est relativement dense. Au contraire, pour Beckmann [Beckmann et al, 1962] et Hautkappe [Hautkappe, 1986], une distinction doit être faite selon que le charbon est dangereux ou non dangereux. D'après leurs travaux, pour les charbons dangereux, les matières volatiles s'échappent vers le centre et pour les charbons non dangereux, elles s'échappent à travers le semi-coke vers les parois de chauffage. Pour Arendt [Arendt et al, 2001], 90% des matières volatiles primaires se déplacent à travers le coke incandescent vers les parois du four où elles subissent des réactions de craquage et 10% se déplacent vers le centre du four et se recondensent. Ce qui entraîne une imprégnation du charbon non carbonisé. D'après [Rozhkova, 2011], ce n'est pas le pourcentage de matières volatiles qui s'échappent vers le centre ou vers les parois de chauffage qui doit être pris en considération mais plutôt le volume de matières volatiles produites par unité de temps. Pour connaître le volume, la composition des matières volatiles doit être connue. Le problème est de déterminer la composition des matières volatiles primaires (constituées essentiellement de goudrons) telles qu'elles sont formées, avant l'apparition des matières volatiles secondaires issues du craquage des matières volatiles primaires. En effet, si les matières volatiles des charbons dangereux sont composées essentiellement de produits légers, celles des charbons de bas rang sont composées de produits lourds.

D'après Koch [Koch, 1994], la direction de circulation des matières volatiles et des goudrons dépend aussi de la nature du charbon. Les résultats de ses différents essais ont permis d'étayer ses affirmations. Au moyen de l'extraction par solvant (N-Méthyl-2-Pyrrolidinone), il a montré que le charbon non transformé, contigu à la couche plastique pour les charbons dangereux, est imprégné de goudrons. Cette imprégnation est due à la condensation de vapeurs de goudrons circulant dans la charge au cours de la pyrolyse. En plus des mesures par extraction, cette imprégnation a également été confirmée par d'autres techniques (spectroscopie infrarouge, transfert d'hydrogène, analyse élémentaire). Ainsi, un cheminement préférentiel des goudrons, orienté majoritairement vers le semi-coke pour les

charbons non dangereux et majoritairement vers le charbon non transformé pour les charbons dangereux, a pu être mis en évidence. Ce sens de migration pourrait être dû, pour les charbons dangereux, à un colmatage de la porosité du semi-coke par des goudrons à forte viscosité. D'après les travaux de recherche de Nippon Steel Chemical sur les perméabilités relatives de charbons et des cokes [Kojima, 1989], les goudrons primaires s'évacuent vers le côté froid. Dans le cadre de cette même étude, ils ont montré, avec un petit four expérimental, que la répartition des écoulements entre côté charbon et côté coke était fortement dépendante des pressions respectives régnant dans chacune de ces régions du four. Si en début et fin de cokéfaction, le départ des matières volatiles s'effectue essentiellement vers le côté chaud, une légère surpression dans cette même zone induit, lorsque la zone plastique est au milieu de son parcours dans le four, un départ vers la direction opposée. La zone plastique pouvant là encore être comparée à une membrane. Klose et Heckmann [Klose et Heckmann, 1989] ont montré que l'imprégnation du charbon non carbonisé semblait réduire fortement sa perméabilité. Ainsi, l'évacuation d'une partie des goudrons vers le centre de la charge a été certifiée plusieurs fois par la mise en évidence d'un accroissement de fraction extractible aux solvants dans la couche adjacente à la zone plastique [Rhode et al, 1989].

Dans le **Tableau I.2** sont présentés la valeur maximale de la poussée, de la pression de gaz interne et l'indice de gonflement libre de deux charbons dangereux dont l'un est à faible taux de matières volatiles (Buchanan) et l'autre à taux moyen de matières volatiles (Blue Creek) et deux charbons non dangereux dont l'un est à taux moyen de matières volatiles (Oak Creek) et l'autre à fort taux de matières volatiles (Gregory). Dans ce tableau, nous pouvons constater que :

- la poussée du coke et la pression des gaz au centre de la charge sont du même ordre de grandeur,
- la poussée du coke et la pression des gaz ne suivent pas les mêmes tendances. En effet, quand la pression augmente, la poussée n'augmente pas nécessairement,
- la poussée et le gonflement ne sont pas corrélés car on obtient différentes poussées pour le même indice de gonflement.

Il est raisonnable de conclure qu'en dehors du fait qu'il faudrait plus de valeurs différentes, notamment pour l'indice de gonflement, la pression de gaz interne joue un rôle important parce qu'elle a le même ordre de grandeur que la poussée. Mais elle seule ne suffit

pas à expliquer le phénomène de poussée. D'où la nécessité de prendre en compte les autres phénomènes physiques tels que le gonflement des grains, la compaction du charbon non carbonisé et la contraction du coke.

**Tableau I.2 : Valeur maximale de la poussée et de la pression de gaz interne et l'indice de gonflement libre de 4 charbons**

	<b>Poussée (kPa)</b>	<b>Pression de gaz interne (kPa)</b>	<b>Indice de gonflement libre</b>
<b>Buchanan</b>	90	90	7,5
<b>Blue Creek</b>	14	30	9
<b>Oaky Creek</b>	3,8	5	9
<b>Gregory</b>	2,66	0,5	9

## **I.5. Modélisation des principaux phénomènes physiques présents au cours de la cokéfaction**

Lors de la cokéfaction, plusieurs phénomènes complexes interviennent tels que l'évaporation et la recondensation de l'eau, le gonflement des grains, le dégagement de matières volatiles accompagné de réactions endothermiques et exothermiques, la condensation des goudrons et la variation des caractéristiques physiques avec la température. Tous ces phénomènes se produisent au cours des deux étapes principales de la cokéfaction que sont le séchage et la pyrolyse du charbon. Pour modéliser leur cinétique, plusieurs travaux de recherche ont utilisé différentes approches.

### **I.5.1. Cinétique de séchage**

Le principe du séchage consiste à fournir de la chaleur à un solide poreux humide afin d'en extraire le liquide qu'il contient. Ce liquide est généralement de l'eau. Au cours de cette opération, plusieurs phénomènes coexistent au sein du milieu : le transport de masse, de quantité de mouvement et de chaleur. La chaleur fournie sous différentes formes (conduction, convection, rayonnement) entraîne le changement de phase de l'eau pour faciliter son extraction sous forme gazeuse. Le séchage peut se produire de deux manières. La première consiste à évacuer l'humidité par diffusion moléculaire de vapeur à travers la phase d'air. Elle est qualifiée de mécanisme de séchage par diffusion moléculaire. La seconde manière

consiste à évaporer la phase liquide d'eau lorsqu'elle arrive à la surface du solide. Le déplacement de l'eau liquide est dû au gradient de pression capillaire induit par le déséquilibre de l'humidité relative. Elle est qualifiée de mécanisme de séchage par capillarité [Coussy, 2010].

La phase de séchage étant un mécanisme complexe faisant intervenir des phénomènes simultanés de transport de masse, de transfert de chaleur et de changement de volume, plusieurs études ont été réalisées pour développer des modèles permettant de décrire la cinétique de séchage [Plumb et al, 1985; Ben Nasrallah et Perré, 1988; Zhang et al, 2007; Chemkhi, 2008; Halder, 2011]. En fonction de l'échelle choisie et de la force motrice considérée pour écrire le modèle, deux approches principales sont utilisées : l'approche micro-macro et l'approche phénoménologique.

L'approche micro-macro est basée sur la technique de changement d'échelle ou de prise de moyenne des équations à l'échelle du pore pour se ramener à des équations locales [Whitaker, 1967; Marle, 1967; Gray, 1975]. Le principe de cette prise de moyenne est le suivant : les lois classiques de conservation de masse, de chaleur et de quantité de mouvement sont écrites pour chaque constituant (solide, liquide et gaz) au niveau microscopique, puis intégrées sur un volume élémentaire représentatif du milieu poreux. Plusieurs auteurs [Plumb et al, 1985; Ben Nasrallah et Perré, 1988; Zhang et al, 2007; Chemkhi, 2008; Halder, 2011; Ahmed et Hurst, 1997; Gawin et al, 1999] ont adopté cette approche, qui a été initialement proposée par Whitaker [Whitaker, 1977] pour décrire le processus de transfert de masse, de chaleur et de quantité de mouvement dans les milieux poreux. Les modèles basés sur cette approche exigent la détermination de nombreux paramètres physiques à partir d'essais, ce qui la rend particulièrement complexe.

On distingue deux groupes de modèles basés sur l'approche phénoménologique. Certains auteurs modélisent les phénomènes de transport au sein d'un milieu diphasique déformable en l'assimilant à un mélange binaire monophasique [Kechaou et Roques, 1989; Bonazzi et al, 1997]. La phase solide est donc vue comme un composant d'un mélange dont le deuxième composant est la phase liquide. Cette assimilation, cohérente avec la thermodynamique des processus irréversibles [Taylor et Krishna, 1993], conduit à considérer un milieu continu. Les équations de conservation de la masse des composants solide et liquide sont combinées afin de mettre en évidence la teneur en liquide et d'obtenir une "pseudo- dérivée" particulière liée

au composant solide [Kechaou, 1989; Zagrouba, 1993]. Pour les modèles basés sur l'approche phénoménologique, les expériences de séchage servent à valider le jeu d'équations retenu, et non pas à identifier les paramètres intervenants. Contrairement à l'approche monophasique où le milieu diphasique solide-liquide est directement assimilé à une phase bi-composante continue, dans l'approche biphasique, la phase solide et la phase liquide sont clairement distinguées en tant que deux milieux continus non miscibles. Les équations de conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie sont alors écrites pour chacune des phases, les deux phases étant liées par les classiques conditions aux limites entre deux milieux continus.

Dans ce travail, étant donné la présence d'une phase solide, d'une phase liquide et d'une phase gazeuse, la pâte à coke est considérée comme un milieu triphasique. Pour pouvoir simuler l'évolution de chacune des phases au cours du procédé de cokéfaction, l'approche phénoménologique est utilisée. Le modèle proposé est développé dans le cadre de la mécanique des milieux poreux non saturés [Chemkhi, 2008 ; Coussy, 2010].

### **I.5.2. Cinétique de pyrolyse**

On distingue plusieurs types de pyrolyse : la pyrolyse lente, la pyrolyse rapide ou flash, la pyrolyse sous vide et la pyrolyse en four tournant. La différence entre la pyrolyse lente et rapide est liée à la température qui est de l'ordre de 400 à 500°C pour la pyrolyse lente et de 600 à 1000°C pour la pyrolyse rapide. La pyrolyse lente permet de produire en majorité un résidu solide carboné et un gaz dont une partie est condensable tandis que la pyrolyse rapide produit un gaz combustible exempt de goudron dont la fraction condensable sera d'autant plus faible que la température est élevée. L'originalité de la pyrolyse sous vide qui s'effectue à pression réduite réside dans l'emploi d'une pompe à vide, à la sortie d'un réacteur, pour récupérer, avec le minimum de réactions secondaires de dégradation, les hydrocarbures gazeux produits sous forme d'huiles pyrolytiques. La pyrolyse du charbon en four tournant permet de produire du coke dit « à haute réactivité » très différent de celui utilisé en haut fourneau. Ce procédé de pyrolyse fonctionne avec les charbons à forte teneur en matières volatiles (>35%). Le coke à forte réactivité est utilisé comment agent réducteur dans l'électrometallurgie [Hilaire, 1990].

Au cours de la cokéfaction, la carbonisation est une pyrolyse lente dont l'objectif est de produire du coke en éliminant les matières volatiles contenues dans le charbon. Au fur et à

mesure que la température augmente, le charbon subit des changements de structure. Durant la pyrolyse, deux types de réaction se produisent presque simultanément, opposés dans leurs effets, mais coexistant nécessairement afin qu'il y ait un équilibre dans le bilan de masse d'hydrogène [Loison et al, 1970, Hilaire, 1990] :

- Les réactions de craquage, qui consistent en la rupture des liaisons carbone-carbone. Elles produisent des composants qui sont moins polymérisés que le charbon et dont une grande partie sera liquide à la température de pyrolyse. La saturation des radicaux formés par la rupture de la liaison C-C nécessite de l'hydrogène qui sera fourni par le deuxième type de réaction.
- Les réactions d'aromatization et de condensation, ce qui au contraire, consistent en la formation de groupes aromatiques de plus en plus nombreux, à la fois par déshydrogénation (et donc aromatisation) des cycles saturés et la recombinaison des groupes aromatiques avec un autre par la formation de liaisons C-C aromatiques. Ces réactions libèrent de l'hydrogène et conduisent à la formation d'un résidu solide carboné à partir du charbon initial ou des liquides intermédiaires qui sont formés.

Le développement de modèles décrivant la cinétique de dévolatilisation du charbon implique la connaissance de la vitesse de dévolatilisation et de la quantité de matières volatiles libérées pendant ce processus. Les conditions de pyrolyse du charbon influencent les phénomènes tels que la fluidité, le ramollissement et le gonflement des grains de charbon. La dévolatilisation est un ensemble complexe de réactions et la cinétique précise n'est pas facile à obtenir.

Compte tenu de la complexité des différents phénomènes intervenant lors de la pyrolyse du charbon, différentes approches peuvent être utilisées pour obtenir la cinétique de dévolatilisation [Arenillas et al, 2001; Menard, 2003]. Elles peuvent être classées suivant le nombre d'étapes et de réactions. Les plus simples sont empiriques et emploient la cinétique globale où la loi d'Arrhenius est utilisée pour corréler le taux de perte de masse avec la température. La détermination de la composition des produits étant généralement empirique, ces approches peuvent être divisées en deux groupes : les réactions simples et les réactions à étapes multiples. En première approche, les paramètres cinétiques de la loi d'Arrhenius sont évalués à partir des résultats expérimentaux, en considérant la dévolatilisation comme étant une seule réaction [Badzioch et Hawksley, 1970; Solomon et al, 1986; Conesa et al, 2001; Lu

et Do, 1991;Lazaro et al, 1998; Turns, 1996]. Avec cette approche, on suppose que le débit de gaz de pyrolyse est décrit par une même vitesse pour l'ensemble des composés à l'aide d'un facteur pré-exponentiel et d'une énergie d'activation :

$$r_{pyro} = \rho_{pyro} A e^{\left(-\frac{E_{a_{pyro}}}{RT_s}\right)} \quad (I. 1)$$

avec :

$r_{pyro}$  : vitesse de pyrolyse [ $kg \cdot s^{-1} \cdot m^{-3}$ ]

$\rho_{pyro}$  : masse volumique apparente des matières pyrolysables [ $kg \cdot m^{-3}$ ]

$A$  : facteur pré-exponentiel [ $s^{-1}$ ]

$E_a$  : énergie d'activation [ $J \cdot mol^{-1}$ ]

$R$  : constante des gaz parfaits [ $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ]

$T_s$  : température du solide [ $K$ ]

L'inconvénient principal de cette loi est qu'elle suppose un comportement semblable des différents gaz de pyrolyse émis alors que les réactions de pyrolyse entraînant la dévolatilisation de gaz différents ne sont pas similaires en tout point [Gupta et Müller, 1999]. Elles peuvent par exemple être décalées en température [Lebas, 1995; Guo et Tang, 2005]. Cependant l'avantage de cette approche est qu'elle nécessite moins d'essais et permet de diminuer le temps de calcul.

La seconde approche représente une réaction par espèce produite [Lebas, 1995; Guo et Tang, 2005; Merrick, 1982]. Dans le cas où les espèces volatiles ont été clairement identifiées et quantifiées, la dévolatilisation du charbon est modélisée par un ensemble de réactions de dévolatilisation dont les cinétiques suivent la loi d'Arrhenius :

$$r_{pyro,i} = \rho_{pyro,i} A_i e^{\left(-\frac{E_{a_i}}{RT_s}\right)} \quad (I. 2)$$

avec :  $i = 1$  à  $n$  : matière volatile.

Cette approche est celle utilisée par Lebas pour la modélisation de la pyrolyse du charbon de La Houve dans un four tournant [Lebas, 1995]. Le modèle de cinétique de dévolatilisation du charbon élaboré par Merrick [Merrick, 1982] permet de calculer la composition de la charge au cours de la cuisson et d'en déduire les caractéristiques

thermiques d'après les caractéristiques théoriques de chacun des éléments présents (C, H, O, N, S, cendres, eau,...). La modélisation de la dévolatilisation par une réaction par espèce nécessite plusieurs essais mais permet d'être précise au niveau de la cinétique de chaque espèce.

De nombreux auteurs représentent aussi la cinétique de pyrolyse par le modèle DAEM (Distributed Activation Energy Model) [Niksa et Kerstein, 1989; Zachariassen et Rosendahl, 1994]. Il correspond à une extension de l'approche précédente. Dans ce modèle, la dévolatilisation est représentée par 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. Il est plus complexe en raison de l'hypothèse selon laquelle la pyrolyse se produit à travers plusieurs réactions de premier ordre, qui se produisent simultanément. La fonction de répartition des énergies d'activation est généralement admise comme une distribution gaussienne de l'énergie d'activation  $E_{a_i}$ , et un écart-type  $\sigma_i$ . Toutefois, l'affectation de la distribution gaussienne de cette fonction ne reflète pas toujours la réalité. En outre, l'hypothèse d'une valeur constante du facteur pré-exponentiel peut ne pas être valable lorsque la fonction de répartition des énergies d'activation s'étend sur un large éventail de valeurs d'énergie d'activation.

Les progrès récents de la compréhension de la structure du charbon ont conduit à des approches plus fondamentales pour la modélisation de la pyrolyse du charbon telles que les modèles de « réseaux ». Basé sur la description physico-chimique de la structure du charbon, le modèle FG-DVC (Functional Group-Depolymerisation, Vaporisation and Crosslinking) en est un [Solomon et al, 1988]. Ce modèle prédit l'évolution des différents composés volatils au cours de la dévolatilisation du charbon. Ce modèle de décomposition thermique du charbon a six concepts de base [Solomon et al, 1993]: les groupes fonctionnels, le réseau macromoléculaire, le nombre de réseaux de coordination, la rupture des liaisons, la réticulation et le transport de masse de goudrons. La première notion est basée sur l'hypothèse que les gaz légers sont formés par la décomposition de certains groupes fonctionnels dans le charbon. La seconde notion est que le charbon est constitué d'un réseau macromoléculaire, formé par groupes aromatiques condensés reliés par des ponts, dont certains sont relativement faibles. Lorsqu'il est chauffé, ce réseau se décompose pour produire de petits fragments. Les plus légers des fragments s'évaporent tandis que les plus lourds forment le métaplaste. Le troisième concept, le nombre de réseaux de coordination,

décrit la géométrie du réseau en spécifiant le nombre de liaisons possibles pouvant exister par groupes aromatiques. Le nombre de réseaux de coordination contrôle la distribution de masse moléculaire des réseaux de fragment à un point donné de la décomposition. Une autre propriété importante de ce modèle est la fraction de liaisons possibles qui existent. Au cours de la décomposition thermique, cette fraction est déterminée par le taux de rupture de ponts et de réticulation [Suuberg et al, 1987; Solomon et al, 1990]. Les facteurs qui contrôlent le nombre de ponts pouvant se briser sont la constante de vitesse et la quantité d'hydrogène. Un processus concurrentiel avec la rupture de pont est le processus régressif de réticulation. Les réactions de réticulation sont liées à l'évolution de certains gaz [Suuberg et al, 1985]. Le concept final est que l'évolution de goudron est contrôlée par le mécanisme de transport de masse. Les fragments les plus légers peuvent quitter la phase plastique du charbon par évaporation en gaz légers et en espèces goudroneuses, tandis que les fragments les plus lourds restent, formant le métaplaste, qui détermine la fluidité du charbon. L'un des inconvénients de ce modèle est qu'il prend en compte de nombreux aspects liés à la pyrolyse, donc plusieurs essais sont nécessaires pour pouvoir déterminer les différents paramètres. Par contre, il donne beaucoup d'informations sur les produits issus de la dévolatilisation. L'un de ses avantages aussi est qu'il est applicable à toutes les conditions d'exploitation (vitesse de chauffe, temps total de cuisson, température finale).

Ainsi, différents modèles permettent de décrire la cinétique de pyrolyse du charbon. Le choix du type de modèle à utiliser dépend souvent des données disponibles sur les charbons étudiés et de l'objectif de la modélisation. Dans ce travail, l'objectif n'est pas de connaître la composition des matières volatiles issues de la pyrolyse du charbon mais de déterminer la poussée sur les parois d'un four à coke. Au vu de l'objectif de ce travail, la cinétique de pyrolyse sera modélisée à partir des essais d'analyse thermogravimétrique qui nous permettent de déterminer la vitesse de dévolatilisation. Cette méthode s'apparente à l'approche dans laquelle la dévolatilisation est considérée comme étant une seule réaction. En effet, seule une bonne représentation des effets mécaniques (pression des gaz, gonflement des grains du charbon, contraction du coke) de la pyrolyse est, à terme, recherchée, pour prévoir l'endommagement des parois du four.

### I.5.3. Modèles de prédiction de pression et de poussée existants

Compte tenu de la complexité du phénomène de poussée due à l'interdépendance des paramètres tels que la composition et la structure des charbons (rang, composition macérale, indice de matières volatiles, propriétés rhéologiques), la préparation de la charge (formulation de la pâte à coke, taux d'humidité, granulométrie, densité de chargement) et les conditions de carbonisation (temps de cuisson, vitesse de chauffe, température des piédroits), de nombreux travaux expérimentaux et de modélisation existent sur la détermination de la pression ou de la poussée. Parmi les modèles existants, on distingue des modèles statistiques industriels basés uniquement sur des mesures et des modèles physiques basés sur la description des phénomènes physiques à travers des lois et des hypothèses émises.

Les modèles statistiques sont basés sur les propriétés, le rang et la composition du charbon. Le modèle de Billiton Mitsubishi Alliance (BMA) [Mahoney et al, 2005] permet de tracer la dépendance de la poussée sur la paroi en fonction du rang et de la teneur en vitrinite du charbon. Les conditions d'exploitation et de préparation (humidité, densité apparente, taille des grains, vitesse de carbonisation) ne sont pas prises en compte dans ce modèle. Celui développé par Bergbau-Forschung GmbH [Beck et Szurmann, 1984] intègre les facteurs opérationnels mais ne prend pas en compte l'effet de la taille des grains sur la pression. Ce modèle a été calibré avec les charbons allemands, ce qui le rend inapplicable aux données obtenues dans d'autres laboratoires et avec d'autres charbons d'origines différentes [Rozhkova, 2011].

Le modèle développé au Nippon Steel Corporation (NSC) [Arima et al, 1996] est basé sur différentes équations d'évolution des facteurs comme la distribution de la pression de gaz à l'intérieur de la couche plastique, la vitesse du gaz, la porosité du semi-coke et l'épaisseur de la couche plastique. La plupart de ces facteurs nécessitent des données d'entrée non accessibles. Ainsi, il y a un manque de données pour évaluer correctement ce modèle. Les canadiens d'Algoma Steel ont mis au point un modèle [Osinski et al, 1992] de processus de carbonisation pour prédire les pics de pression de vapeur et de gaz au centre du four à coke. Ce modèle tient compte du dégagement et de la recondensation des gaz dans le four à coke ainsi que de l'hétérogénéité de la couche plastique. Le but de ce modèle est d'obtenir une image complète des flux de gaz à divers stades du processus. Dans ce modèle, un indice, qui

prend en compte le comportement de la couche plastique et les propriétés du semi-coke, est utilisé.

CSIRO et BHP Coal Pty Ltd [Jenkins, 2002] ont développé un modèle physique basé sur la déformation de la couche plastique. Il comprend les facteurs suivants: le volume de gaz dans la couche plastique, la résistance intrinsèque de la couche plastique et le retrait latéral du coke. Les propriétés rhéologiques du charbon et les paramètres du milieu poreux déformable sont d'une grande importance dans ce modèle. Pour prendre en compte la formation des fissures, il est couplé avec un modèle de fissuration [Jenkins et al, 2010]. Le modèle physique développé par CSM [ECSC Project, 2005] permet de prédire la pression de gaz interne. Les paramètres d'entrée sont la teneur en matières volatiles, la teneur en carbone, la vitesse de sortie des matières volatiles, la perméabilité, la densité de charge (pas de gradient de densité dans la chambre de carbonisation modélisée), la taille des grains et la vitesse de chauffage. C'est un modèle qui est très sensible aux paramètres de la pâte à coke enfournée. Celui développé par Sumitomo Metal Industries [Miura et al, 1991] est un modèle bidimensionnel composé des équations de bilan de masse, de l'énergie et de la quantité de mouvement de la phase solide et de la phase gazeuse. Il montre l'effet des fissures du coke et de la répartition locale de la densité apparente sur le flux de vapeur et la variation du taux de carbonisation provoquée par celui-ci. Le modèle développé par [Polesek-Karczewska et al, 2013] est un modèle unidimensionnel qui décrit le transfert de chaleur et de masse lors du procédé de cokéfaction. Il est basé sur les équations de bilan de masse et d'énergie. La condensation de vapeur d'eau, la condensation des goudrons et les phénomènes engendrés par le comportement mécanique du charbon ne sont pas pris en compte. Ce modèle permet d'obtenir la distribution de la température dans la pâte à coke et le rendement de matières volatiles. La comparaison des résultats obtenus par ce modèle et ceux issus des essais montrent que, pour bien décrire l'évolution de température et évaluer correctement le rendement de gaz produits lors du procédé de cokéfaction, la prise en compte de la condensation de vapeur d'eau et celle des goudrons est nécessaire.

Ainsi, parmi les modèles cités ci-dessus, peu de modèles permettent de prédire la poussée sur les parois. L'unique modèle qui permet de prédire la poussée est un modèle statistique [Beck et Szurmann, 1984], calibré avec des charbons allemands et ne prenant pas en compte l'effet du gonflement des grains de charbon au cours de la cokéfaction. Dans ce

travail, le modèle développé sera un modèle physique. Ce qui doit permettre à terme son utilisation pour tout type de charbon.

## **I.6. Approche et démarche de cette étude**

Le phénomène de poussée étant dépendant de plusieurs facteurs, cette étude a pour but de modéliser les différents phénomènes physiques pour prédire la poussée sur les parois du four à coke au cours de la cokéfaction, afin d'expliquer le rôle joué par chacun de ces facteurs dans la génération de la poussée sur les parois de chauffage. Pour cela, compte tenu de la structure granulaire du charbon, de la présence d'humidité et de matières volatiles, le charbon sera modélisé par un milieu poreux déformable non saturé. Les essais réalisés par les autres partenaires du projet SPRITCO, ainsi que la littérature, permettent d'obtenir les paramètres physiques nécessaires à la modélisation et de valider le modèle développé. La démarche adoptée pour cette étude consiste à mettre en place un modèle bidimensionnel permettant de reproduire les principaux phénomènes présents au cours du séchage et de la pyrolyse du charbon tels que les transferts de masse et de chaleur, le retrait volumique et le gonflement de la phase plastique.

---

## Chapitre 2 : MODÉLISATION DU PROCÉDÉ DE COKÉFACTION

---

## II. Modélisation des phénomènes physiques en jeu lors de cokéfaction

### II.1. Interactions entre les différentes physiques en présence

Lors de la cokéfaction, plusieurs phénomènes physiques sont mis en jeu tels que le transport de chaleur et de matière, la chimie (les changements de phase et les réactions chimiques) et la mécanique. Des couplages existent entre ces différents phénomènes. La **Figure II.1** illustre les différentes physiques en présence et les interactions entre elles.

**1a** représente l'influence de l'écoulement des fluides interstitiels sur la diffusion de la chaleur. Au cours du procédé de cokéfaction, la convection thermique est due au déplacement des gaz produits. L'interaction **1b** représente l'influence de la diffusion de la chaleur sur l'écoulement des fluides interstitiels, ce qui entraîne une variation des propriétés des gaz.

**2a** représente l'influence de la chimie sur le transport de matière notamment par l'intermédiaire des réactions chimiques qui entraînent la production de gaz. L'interaction **2b** représente l'influence du transport de matière sur la chimie. En effet, le transport des gaz condensables vers le centre conduit à leur condensation dans les zones froides au centre de la charge.

**3a** représente l'influence de la mécanique sur la chimie qui est faible au cours de la cokéfaction. Elle est négligée dans le modèle développé. Par contre, l'interaction **3b** représentant l'influence de la chimie sur la mécanique est très importante. Elle se traduit par les changements de phase successifs qui engendrent un retrait ou une expansion volumique et une évolution du comportement mécanique.

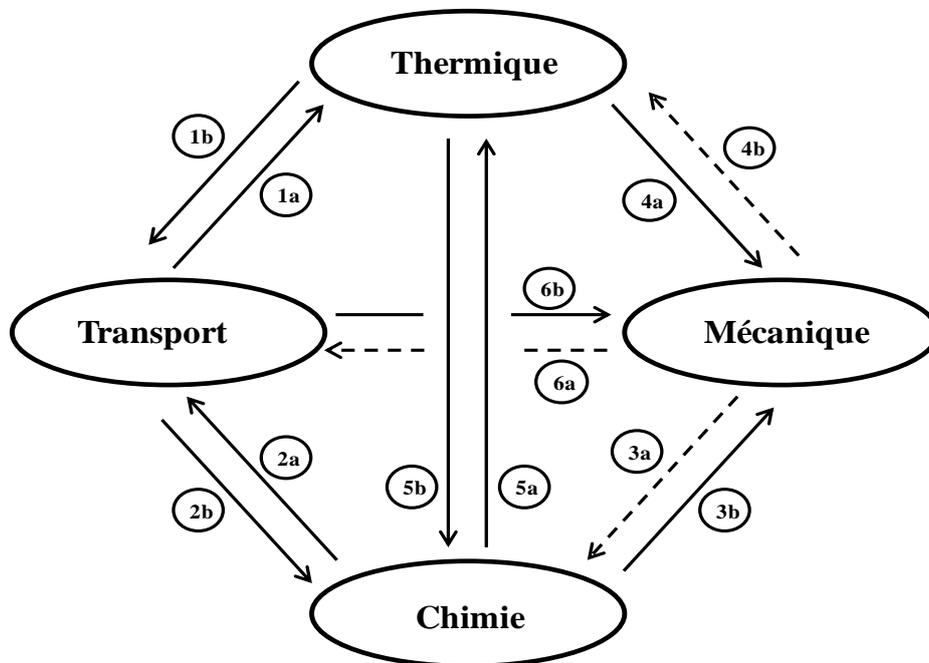
**4a** représente l'influence de variations de température sur le comportement mécanique du milieu poreux et inversement l'interaction **4b** représente l'effet des propriétés mécaniques de la charge sur la propagation de la chaleur. Cette dernière n'a pas été prise en compte.

**5a** traduit l'influence de la chimie sur le transport de chaleur. En fonction de la nature de la réaction chimique, il y a une consommation ou une production de chaleur. De plus, les réactions chimiques entraînent une variation des propriétés thermiques effectives.

L'interaction **5b** représente l'influence inverse du transport de chaleur sur la chimie. Sous l'effet de la chaleur, les vitesses des réactions augmentent ou diminuent.

**6a** représente l'influence de la mécanique sur le transport de matière. Cette interaction sera négligée car les fissures qui apparaissent lors de la formation du coke ne sont pas prises en compte dans le modèle. L'interaction **6b** traduit l'influence du transport de matière sur le comportement mécanique de la charge. La variation de pression interstitielle joue sur le comportement mécanique de la charge, d'où l'introduction du concept de contrainte effective.

Sur la **Figure II.1**, les interactions en trait continu sont prises en compte dans ce travail et celles en trait discontinu sont négligées.



**Figure II.1 : Schéma montrant les interactions entre les différentes physiques.**

La modélisation du transfert de chaleur et de masse dans les milieux poreux déformables peut s'effectuer à partir d'une description microscopique ou macroscopique du matériau. A l'échelle microscopique, les matériaux poreux ont une structure géométrique complexe. La description complète de la microstructure du matériau et des mécanismes physico-chimiques en jeu à cette échelle est très difficile compte tenu de leur hétérogénéité. Afin de décrire le comportement macroscopique de ces milieux hétérogènes, ils sont assimilés à des milieux continus homogènes équivalents. Dans la littérature, divers travaux

portent sur les méthodes de changement d'échelle [Moyne et al., 2000 ; Cushman et al., 2002 ; Berryman, 2005]. La description macroscopique à partir d'un changement d'échelle consiste à représenter le milieu poreux, hétérogène à l'échelle du pore, par un milieu continu équivalent à l'échelle macroscopique. Le milieu continu fictif est alors caractérisé par des propriétés de transport effectives ou des coefficients macroscopiques, qui traduisent les physiques à l'échelle macroscopique. Les méthodes d'homogénéisation sont utilisées pour réaliser le changement d'échelle [Marle, 1984]. On distingue 3 grands types de méthodes d'homogénéisation :

- l'homogénéisation par prise de moyenne volumique [Coussy, 1991, Quintard et Whitaker, 1998; Whitaker, 1977],
- l'homogénéisation périodique [Auriault et Adler, 1995; Moyne et Murad, 2006; Lemaire et al, 2007],
- l'homogénéisation des milieux à microstructure aléatoire [Dormieux et al, 2003, Zhu et al, 2009; Sanahuja et al, 2007].

Plusieurs auteurs [de Vries, 1952a, Luikov, 1980; Richards, 1931] utilisent directement des modèles macroscopiques encore appelés modèles phénoménologiques qui s'appuient sur des résultats d'essais réalisés à l'échelle macroscopique afin de modéliser le comportement macroscopique du milieu homogène équivalent.

Dans ce travail, au vu des données disponibles, le modèle est développé à partir de l'approche phénoménologique à l'échelle macroscopique. Cette méthode est très utilisée dans les études de transfert de masse et de chaleur en milieux poreux.

## II.2. Prise de moyenne

La méthode d'homogénéisation par prise de moyenne volumique est basée sur la définition d'un opérateur de moyenne volumique qui, appliqué aux équations de transport à l'échelle du pore, permet d'obtenir les équations de transport à l'échelle macroscopique [Marle, 1967; Whitaker, 1967 ; Slattery, 1967 ; Gray, 1975, Moyne, 1987, Samson et al, 2005]. Cet opérateur de moyenne est défini sur un volume de prise de moyenne appelé volume élémentaire représentatif (V.E.R). La **Figure II.2** représente un volume élémentaire représentatif d'un milieu poreux. Le V.E.R. joue un rôle important dans la mécanique et la physique des milieux hétérogènes dans le but de déterminer leurs propriétés effectives. La

taille du V.E.R dépend de la propriété morphologique ou de la physique étudiée, du contraste dans les propriétés des constituants et de leur fraction volumique. Ce volume doit pour cela contenir suffisamment d'hétérogénéités (grains, inclusions, ...). Le V.E.R doit respecter certaines conditions [Whitaker, 1977]. La longueur caractéristique  $R_0$  du V.E.R doit être très petite devant la taille du milieu étudié et suffisamment grande devant la longueur caractéristique  $l_c$  de l'échelle du pore pour pouvoir obtenir des grandeurs moyennes significatives exemptes de fluctuations à l'échelle du pore.  $R_0$  doit être aussi suffisamment petite devant la longueur caractéristique macroscopique  $L$  pour pouvoir assurer une bonne résolution spatiale du milieu et une évolution continue des grandeurs moyennées à l'échelle macroscopique. La méthode de prise de moyenne volumique nécessite le respect de la condition de séparation des échelles :

$$l_c \ll R_0 \ll L \quad (\text{II. 1})$$

D'une façon générale, plus la séparation des échelles sera importante, meilleurs seront les résultats.

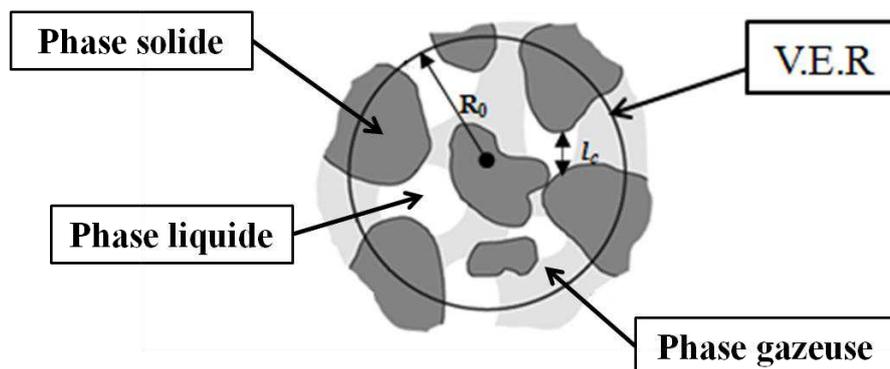


Figure II.2 : Schéma du Volume Élémentaire Représentatif (V.E.R) d'un milieu poreux.

### II.3. Description du milieu

Pour modéliser les différents phénomènes physiques mis en jeu lors de la cokéfaction, la charge enfournée est représentée comme un milieu poreux réactif partiellement saturé en raison de sa structure granulaire, de la présence d'humidité et de matières volatiles. Cette charge est une pâte à coke qui peut être constituée d'un charbon ou d'un mélange de charbons.

La pâte à coke est modélisée par un milieu poreux. Un milieu poreux est défini comme un volume matériel constitué d'une matrice solide continue avec des vides interconnectés ou occlus. Ces vides sont remplis par des fluides. Ainsi un milieu poreux est constitué de trois phases (**Figure II.3**) : la phase solide qui constitue la structure du matériau, la phase liquide et la phase gazeuse. Dans notre cas, la phase liquide est constituée d'eau et la phase gazeuse d'air sec, de vapeur d'eau et de matières volatiles.

On distingue trois types d'eau dans les milieux poreux : l'eau libre, l'eau capillaire et l'eau adsorbée ou liée. L'eau libre également appelée eau gravitaire, circule dans les macroporosités et les fissures. Elle s'évapore complètement lorsque le milieu est porté et maintenu à une température d'environ 100°C. L'eau capillaire remplit les pores et est retenue sous forme de ménisques au voisinage des points de contact entre les grains par des forces capillaires et l'eau liée est adsorbée sur les parois de la structure par des forces du type Van der Waals ou des forces électrostatiques sous la forme de couches multimoléculaires. Les milieux poreux peuvent être classés en fonction du niveau d'hygroscopicité. Les milieux poreux hygroscopiques sont caractérisés par la présence dominante de l'eau liée et les milieux poreux non hygroscopiques sont caractérisés par la présence dominante de l'eau libre.

A l'échelle macroscopique, un milieu poreux est caractérisé, le plus souvent, par sa porosité volumique, sa teneur massique en eau, sa saturation en eau et l'humidité relative de la phase gazeuse.

La porosité est définie comme la fraction volumique du matériau occupée par les pores. On distingue deux types de pores : les pores isolés et les pores connectés, qui reliés entre eux, permettent le transfert de fluide. Les pores isolés n'ayant pas d'influence sur les phénomènes de transport, la notion de porosité ouverte qui ne prend en compte que le volume des pores connectés est introduite :

$$\phi = \frac{V_p}{V_t} \quad (\text{II. 2})$$

où  $V_p$  est le volume de pores connectés et  $V_t$  est le volume total.

La saturation de la porosité vis-à-vis d'une phase fluide  $j$  est égale au rapport entre le volume de la phase  $V_j$  et le volume de pores  $V_p$ .

$$S_j = \frac{V_j}{V_p} \quad (\text{II. 3})$$

La saturation, de même que la porosité volumique, est comprise entre 0 et 1. La somme de toutes les saturations est égale à l'unité.

La teneur en eau massique représente le rapport entre la masse d'eau liquide  $m_l$  et la masse de la matrice solide  $m_s$  :

$$w_l = \frac{m_l}{m_s} \quad (\text{II. 4})$$

La teneur en eau volumique est le rapport entre le volume d'eau liquide  $V_l$  et le volume total  $V_t$  :

$$\theta_l = \frac{V_l}{V_t} \quad (\text{II. 5})$$

Une relation existe entre la teneur en eau volumique et la saturation en eau :

$$S_j = \frac{\theta_l(1-\phi)\rho_s}{\phi\rho_l} \quad (\text{II. 6})$$

où  $\rho_s$  et  $\rho_l$  sont respectivement la masse volumique de la phase solide et la masse volumique de la phase d'eau liquide.

L'humidité relative de l'air est égale au rapport entre la pression de vapeur d'eau  $p_v$  et la pression de vapeur saturante  $p_{v,sat}$  à une température donnée :

$$HR = \frac{p_v}{p_{v,sat}} \quad (\text{II. 7})$$

## II.4. Mise en équations du problème

Pour modéliser le transfert de masse et de chaleur dans un milieu poreux, un ensemble d'équations aux dérivées partielles qui combinent la conservation de la masse, la conservation de l'énergie, la conservation de la quantité de mouvement, les lois d'états de chacune des phases, les lois d'évolution et de transport est utilisé. La méthode de prise de moyenne volumique étant utilisée, toutes les équations sont moyennées sur un V.E.R. Ainsi, toute grandeur physique  $F$  à l'échelle du pore a pour valeur sa moyenne  $\bar{F}$  à l'échelle macroscopique. Le transfert de chaleur et de masse se déroulant au cours de la cokéfaction

entraîne des interactions entre les différentes physiques et les différentes phases (solide, liquide et gaz). Compte tenu de la complexité des différents phénomènes physico-chimiques mis en jeu, plusieurs hypothèses sont introduites afin de simplifier le modèle :

- l'équilibre thermodynamique local entre les différentes phases est supposé,
- la phase liquide constituée uniquement d'eau pure est incompressible, immobile et ne réagit pas chimiquement avec les autres constituants,
- les gaz sont supposés parfaits,
- l'effet de la gravité est négligé.

La forme générale de l'équation de conservation locale d'une grandeur extensive  $x$  est la suivante :

$$\frac{\partial x_i}{\partial t} + \text{div}(\vec{\varphi}_i) = f_i \quad (\text{II. 8})$$

Le premier terme à gauche de l'égalité est la variation dans le temps (terme transitoire) de la densité volumique associée à la grandeur extensive étudiée, le second terme est la somme du flux convectif et du flux diffusif dans le cas de l'étude de la conduction de chaleur et de la diffusion de masse dans le cas de la conservation de la masse ou un tenseur de contraintes dans le cas de l'étude de la quantité de mouvement et  $f$  est un terme source dû à l'action d'une force volumique ou d'une réaction chimique.

#### II.4.1. Conservation de la masse

La forme générale de l'équation de conservation de la masse d'une phase  $i$  s'écrit [Whitaker, 1998 ; Halder et al, 2011]:

$$\frac{\partial \bar{\rho}_i}{\partial t} + \text{div}(\rho_i \vec{V}_i) = \dot{m}_i \quad (\text{II. 9})$$

où  $\bar{\rho}_i$  est la masse volumique moyenne apparente de la phase  $i$  ( $\text{kg m}^{-3}$ ),  $\rho_i$  est la masse volumique intrinsèque de la phase  $i$  ( $\text{kg m}^{-3}$ ),  $V_i$  est la vitesse de la phase  $i$  relative au squelette solide ( $\text{m s}^{-1}$ ) et  $\dot{m}_i$  est la densité de production ou consommation de la phase  $i$  ( $\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$ ).

##### ➤ Phase solide

L'équation de conservation de masse de la phase solide est :

$$\frac{\partial \bar{\rho}_s}{\partial t} + \text{div}(\rho_s \vec{V}_s) = \dot{m}_s \quad (\text{II. 10})$$

Le repère lagrangien avec référence le squelette solide étant choisi, la vitesse du solide est nulle et le bilan de masse de phase solide devient :

$$\frac{\partial \bar{\rho}_s}{\partial t} = \dot{m}_s \quad (\text{II. 11})$$

La phase solide est constituée d'une partie pyrolysable. L'équation de conservation de la masse des matières pyrolysables est :

$$\frac{\partial \bar{\rho}_{\text{pyro}}}{\partial t} = \dot{m}_s \quad (\text{II. 12})$$

où  $\bar{\rho}_{\text{pyro}}$  est la masse volumique moyenne apparente des matières pyrolysables.

### ➤ Phase liquide

L'équation de conservation de la phase d'eau liquide est :

$$\frac{\partial \bar{\rho}_l}{\partial t} + \text{div}(\rho_l \vec{V}_l) = \dot{m}_l \quad (\text{II. 13})$$

où  $\bar{\rho}_l$  est la masse volumique moyenne apparente de l'eau liquide,  $\rho_l$  est la masse volumique intrinsèque de l'eau liquide,  $\vec{V}_l$  est la vitesse d'écoulement de l'eau liquide et  $\dot{m}_l$  est la densité de taux de changement de phase de l'eau liquide.

L'eau liquide étant considérée comme immobile, sa vitesse d'écoulement est nulle et l'équation de conservation de masse de l'eau liquide devient :

$$\frac{\partial \bar{\rho}_l}{\partial t} = \dot{m}_l \quad (\text{II. 14})$$

### ➤ Phase gazeuse

L'équation de conservation de la phase gazeuse est :

$$\frac{\partial \bar{\rho}_g}{\partial t} + \text{div}(\rho_g \vec{V}_g) = \dot{m}_g \quad (\text{II. 15})$$

où  $\bar{\rho}_g$  est la masse volumique moyenne apparente de la phase gazeuse,  $\rho_g$  est la masse volumique intrinsèque de la phase gazeuse,  $\vec{V}_g$  est la vitesse d'écoulement de la phase gazeuse et  $\dot{m}_g$  est la densité de taux de changement de phase du gaz.

La phase gazeuse étant un mélange d'air sec, de vapeur d'eau et de matières volatiles, la forme générale de l'équation de conservation de chacun de ses constituants est :

$$\frac{\partial \bar{\rho}_j}{\partial t} + \text{div}(\rho_j \vec{V}_j) = \dot{m}_j \quad j=a, v, vol. \quad (\text{II. 16})$$

où  $\bar{\rho}_j$  est la masse volumique moyenne apparente du constituant  $j$ ,  $\rho_j$  est la masse volumique intrinsèque du constituant  $j$ ,  $\vec{V}_j$  est la vitesse d'écoulement du constituant  $j$  et  $\dot{m}_j$  est la densité du taux de changement de phase du constituant  $j$ . L'indice  $j$  sera remplacé par  $a$ ,  $v$  et  $vol$  pour l'air sec, la vapeur d'eau et les matières volatiles.

Les constituants de la phase gazeuse se déplacent par convection et par diffusion :

$$\rho_j \vec{V}_j = \rho_j \vec{V}_g + \vec{J}_j \quad (\text{II. 17})$$

où  $\vec{J}_j$  est le flux de diffusion du constituant  $j$  au sein de la phase gazeuse ( $\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ).

#### II.4.1.1. Equations de transport de la masse

Dans les milieux poreux partiellement saturés, le mouvement des fluides est généralement décrit par la loi de Darcy généralisée. La phase liquide étant supposée immobile, la vitesse d'écoulement de la phase gazeuse est régie par cette loi. Le terme moteur est le gradient de pression totale de la phase gazeuse. L'action de la gravité étant négligée, son expression est [Caceres, 2006] :

$$\vec{V}_g = -\frac{k k_{rg}}{\mu_g} \overrightarrow{\text{grad}}(P_g) \quad (\text{II. 18})$$

où  $k$  est la perméabilité intrinsèque du milieu poreux ( $\text{m}^2$ ),  $k_{rg}$  est la perméabilité relative au gaz,  $\mu_g$  est la viscosité dynamique de la phase gazeuse (Pa.s) et  $P_g$  est la pression de la phase gazeuse (Pa).

Chacun des constituants de la phase gazeuse migre par convection et diffusion. Le flux diffusif d'un constituant est provoqué par le gradient de sa fraction massique dans la phase gazeuse. Ainsi, le flux de diffusion d'un constituant  $j$  est obtenu par la loi de Fick :

$$\vec{J}_j = -\rho_g D^{eff} \overrightarrow{grad}(w_j) \quad (\text{II. 19})$$

où  $D^{eff}$  est le coefficient de diffusion effectif ( $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ) et  $w_j$  est la fraction massique du constituant  $j$ .

L'expression du coefficient de diffusion effectif d'un gaz dans un autre est [Coussy, 2010] :

$$D^{eff} = D_{ref}^{eff} \left( \frac{T}{T_{ref}} \right)^{1.88} \frac{P_{atm}}{P_g} \quad (\text{II. 20})$$

où  $D_{ref}^{eff}$  est le coefficient de diffusion de référence ( $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ) et  $T_{ref}$  est la température de référence (K).

#### II.4.1.2. Cinétique d'évaporation et de condensation de l'eau

La densité de taux de changement de phase de l'eau liquide ou la densité de taux d'évaporation est obtenue à partir de l'approche dite du « non équilibre » [Le et al, 1995; Ward et Fang, 1999 ; Halder et al, 2011; Scarpa et Milano, 2002]. Son expression est :

$$\dot{m}_l = \frac{\dot{i}_{evap} M_l}{RT} (P_{v,sat} - P_v) \quad (\text{II. 21})$$

où  $\dot{i}_{evap}$  est la constante de vitesse d'évaporation ( $\text{s}^{-1}$ ),  $M_l$  est la masse molaire de l'eau ( $\text{kg mol}^{-1}$ ),  $R$  est la constante des gaz parfaits ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ),  $T$  est la température de la vapeur d'eau (K),  $P_{v,sat}$  est la pression de vapeur saturante (Pa) et  $P_v$  est la pression partielle de vapeur d'eau (Pa).

Cette expression est obtenue en supposant que la vapeur d'eau se comporte comme un gaz parfait et que l'enthalpie de vaporisation ne varie pas avec la température.

Pour cesser de vaporiser lorsqu'il n'y a plus d'eau liquide, la constante de vitesse d'évaporation s'exprime comme suit :

$$\dot{\Gamma}_{evap} = K_0 H(S_l) \quad (\text{II. 22})$$

où  $K_0$  est la valeur de la constante de vitesse d'évaporation ( $s^{-1}$ ),  $H(\ )$  est la fonction Heaviside et  $S_l$  est la saturation d'eau liquide.

La constante de vitesse d'évaporation a la valeur du temps réciproque dans laquelle le changement de phase d'eau liquide en vapeur d'eau se produit. Une valeur élevée de  $K_0$  signifie que le changement de phase se produit rapidement. Si l'on considère que le changement de phase se fait instantanément, la valeur de  $K_0$  est très élevée. Cependant, numériquement, une valeur très élevée de  $K_0$  rend la convergence difficile. D'après les travaux de Zhang [Zhang et al, 2005], la valeur de  $K_0$  est estimée être de l'ordre de 1 pour l'évaporation de l'eau pure.

En fonction de la plage de température, il existe plusieurs types de pression de vapeur saturante. Dans ce travail, la variation de la pression de vapeur saturante est obtenue à partir de la formule de Clausius-Clapeyron [Weber 2012] :

$$p_{v,sat} = p_{atm} e^{\frac{M_l \Delta H_{evap}}{R} \left( \frac{1}{T_{eb}} - \frac{1}{T} \right)} \quad (\text{II. 23})$$

où  $p_{atm}$  est la pression atmosphérique (Pa),  $\Delta H_{evap}$  est la chaleur latente d'évaporation ( $J\ kg^{-1}$ ) et  $T_{eb}$  est la température d'ébullition (K) à la pression atmosphérique.

### II.4.1.3. Cinétique de dévolatilisation et de condensation des goudrons

Au cours de la cokéfaction, la dévolatilisation et la condensation des goudrons se produisent. La dévolatilisation commence lorsque la température est supérieure ou égale à 350°C tandis que les matières volatiles primaires (goudrons) se condensent lorsque la température est inférieure à 350°C. La densité de taux de changement de phase du solide est égale à la somme de la densité du taux de dévolatilisation et celle de condensation des goudrons :

$$\dot{m}_s = \dot{m}_{devol} + \dot{m}_{condt} \quad (\text{II. 24})$$

Pour déterminer la densité du taux de dévolatilisation, la courbe de l'analyse thermogravimétrique (ATG) est utilisée. La **Figure II.3** représente la perte de masse en

fonction de la température au cours d'une ATG d'un échantillon de charbon. La première étape correspond à la phase de séchage. La température augmente progressivement. Aux environs de 100°C, l'évaporation se produit. La perte de masse est proportionnelle à la fraction massique d'eau présente dans la charge. Lors de la deuxième étape, la température monte mais la masse reste constante parce qu'aucune réaction ne se produit. Lorsque la température atteint environ 350°C, la troisième étape commence. Elle correspond à la phase de dévolatilisation. Durant cette phase, la masse diminue considérablement. Cette diminution est proportionnelle au taux de matières pyrolysables dans la charge. Aux environs de 1000°C, la masse devient constante parce que la quasi-totalité des matières pyrolysables est volatilisée. Il faut noter que l'ATG ne permet pas de décrire la cinétique de condensation de goudrons.

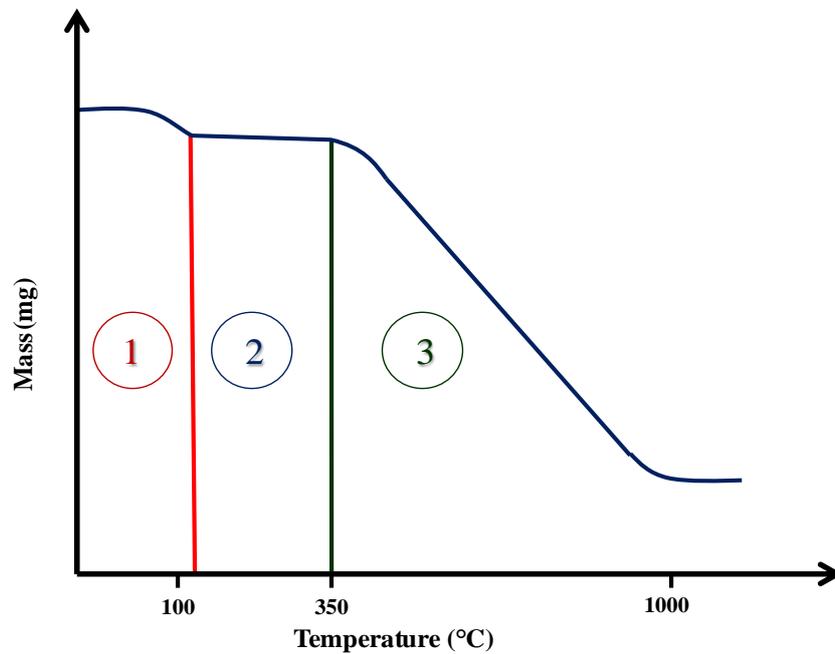


Figure II.3 : Schéma d'une ATG d'un échantillon de charbon.

Les courbes d'ATG représentant la variation de la masse en fonction de la température des différents charbons étudiés sont dans l'**Annexe 1**.

L'avancement de la dévolatilisation  $X$  est obtenu à partir de l'ATG. Il est défini par :

$$X = 1 - \frac{m_{pyro}}{m_{pyro_0}} \quad (\text{II. 25})$$

où  $m_{pyro}$  et  $m_{pyro_0}$  sont respectivement la densité de matières pyrolysables à l'instant  $t$  et la densité initiale des matières pyrolysables.

La vitesse de dévolatilisation est égale à la dérivée par rapport au temps de l'avancement de dévolatilisation :

$$\dot{\Gamma}_{devol} = \frac{dX}{dt} \quad (\text{II. 26})$$

La densité du taux de dévolatilisation est donnée par [Menard, 2003]:

$$\dot{m}_{devol} = m_{pyro_0} \dot{\Gamma}_{devol} \quad (\text{II. 27})$$

où  $m_{pyro_0}$  est la densité initiale des matières pyrolysables ( $\text{kg m}^{-3}$ ) et  $\dot{\Gamma}_{devol}$  est la constante de vitesse de dévolatilisation ( $\text{s}^{-1}$ ).

Dans la littérature, aucun essai ne permet d'avoir la cinétique de condensation de goudrons, au cours du procédé de cokéfaction. Dans les travaux de Serio [Serio, 1984], la cinétique d'évaporation des goudrons est modélisée à partir de la loi d'Arrhenius parce qu'elle est supposée être une réaction du premier ordre. Considérant la condensation des goudrons comme la réaction inverse de l'évaporation des goudrons, sa cinétique est supposée aussi être une réaction du premier ordre. A partir de la cinétique d'évaporation de goudrons, une proposition de la cinétique de condensation des goudrons est faite. Elle est exprimée comme suit [Serio, 1984]:

$$\dot{\Gamma}_{condt} = A(1 - e^{-\frac{E_a}{RT}}) \quad (\text{II. 28})$$

où  $A$  est le facteur pré-exponentiel ( $\text{s}^{-1}$ ) et  $E_a$  est l'énergie d'activation ( $\text{J mol}^{-1}$ ).

Ces paramètres cinétiques dépendent du type de charbon utilisé. Ainsi, la densité du taux de condensation de goudrons est :

$$\dot{m}_{condt} = w_{vol} \rho_g \dot{\Gamma}_{condt} \quad (\text{II. 29})$$

## II.4.2. Conservation de l'énergie

La forme locale de l'équation de conservation de l'énergie est [Coussy, 2010] :

$$\rho \dot{e} = -div(\vec{q}) + \underline{\underline{\sigma}} : \dot{\varepsilon} + \Phi \quad (\text{II. 30})$$

où  $e$  est la densité massique d'énergie interne dans le V.E.R.,  $\vec{q}$  est le flux de chaleur,  $\underline{\underline{\sigma}}$  est le tenseur des contraintes mécanique,  $\varepsilon$  est le tenseur des déformations et  $\Phi$  est une source volumique de chaleur.

L'énergie interne spécifique est égale à :

$$e = h - \frac{P}{\rho} \quad (\text{II. 31})$$

où  $h$  est l'enthalpie spécifique ( $\text{J. kg}^{-1}$ ),  $P$  est la pression totale et  $\rho$  est la masse volumique.

En remplaçant l'expression de l'énergie interne dans (II. 30) on obtient après développement :

$$\rho \frac{dh}{dt} + \frac{dP}{dt} = -div(\vec{q}) + \underline{\underline{\sigma}} : \dot{\varepsilon} + \Phi \quad (\text{II. 32})$$

En négligeant la contrainte de cisaillement et en supposant la pression constante, l'équation de conservation de l'énergie devient :

$$\rho \frac{dh}{dt} = -div(\vec{q}) + \Phi \quad (\text{II. 33})$$

La chaleur spécifique à pression constante en  $\text{J. kg}^{-1}. \text{K}^{-1}$  est définie comme suit :

$$C_p = \left( \frac{dh}{dT} \right)_p \quad (\text{II. 34})$$

La conduction de la chaleur est régie par la loi de Fourier. La densité de flux thermique par conduction est proportionnelle au gradient de température :

$$\vec{q} = -\lambda \overrightarrow{grad}(T) \quad (\text{II. 35})$$

où  $\lambda$  est le coefficient de conductivité thermique du milieu ( $\text{W. m}^{-1}. \text{K}^{-1}$ ).

A partir de l'équation de conservation de l'énergie, l'équation de la chaleur est établie. Sous l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local, l'équation de la chaleur pour les trois phases se réduit à l'écriture d'une équation unique. Le bilan thermique prenant en

compte le transfert de chaleur par diffusion dans le milieu et le transfert de chaleur par convection lié à l'écoulement du mélange gazeux est exprimé comme suit :

$$\overline{\rho C_p} \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_g C_{p,g} \vec{V}_g \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(T) + \text{div} \left( \lambda^{eff} \overrightarrow{\text{grad}}(T) \right) = Q \quad (\text{II. 36})$$

où  $\overline{\rho C_p}$  est la chaleur spécifique volumique moyenne,  $C_{p,g}$  est la chaleur spécifique de la phase gazeuse,  $\lambda^{eff}$  est la conductivité thermique effective et  $Q$  est le terme source.

Le premier terme représente l'accumulation d'énergie sous forme de chaleur, le second terme correspond au transport de la chaleur par convection au sein du gaz, le troisième terme exprime le transport de chaleur par conduction et le dernier terme prend en compte les effets d'évaporation/condensation de l'eau et de la pyrolyse (dévolatilisation/condensation des goudrons). L'expression de ce terme source est donnée par :

$$Q = -\dot{m}_{evap} \Delta H_{evap} - \dot{m}_{vol} \Delta H_{vol} - \dot{m}_{condt} \Delta H_{condt} \quad (\text{II. 37})$$

où  $\Delta H_{evap}$ ,  $\Delta H_{vol}$  et  $\Delta H_{condt}$  sont respectivement la chaleur latente d'évaporation ( $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), la chaleur latente de dévolatilisation ( $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) et la chaleur latente de condensation des goudrons ( $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$ ).

### II.4.3. Conservation de la quantité de mouvement

#### II.4.3.1. Equilibre des contraintes

Au cours de la cokéfaction, les changements de phase successifs entraînent une variation volumique de la pâte à coke. Ainsi, la phase solide est considérée comme déformable. L'équation de conservation de la quantité de mouvement du milieu poreux s'écrit :

$$\overrightarrow{\text{div}} \underline{\underline{\sigma}} + \rho \vec{g} = \bar{\rho}_s \vec{\gamma}_s + \bar{\rho}_g \vec{\gamma}_g \quad (\text{II. 38})$$

où  $\underline{\underline{\sigma}}$  est le tenseur du second ordre des contraintes totales,  $\rho$  est la masse volumique apparente du milieu,  $\vec{\gamma}_s$  est l'accélération de la phase solide ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$ ) et  $\vec{\gamma}_g$  est l'accélération de la phase gazeuse ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$ ).

L'hypothèse d'un phénomène quasi-statique permet de négliger les termes d'inertie. L'effet de la gravité étant négligé, l'équation de conservation de la quantité de mouvement se résume à :

$$\underline{\underline{\text{div}}}\underline{\underline{\sigma}} = \underline{\underline{0}} \quad (\text{II. 39})$$

### II.4.3.2. Application du principe de contrainte effective

Dans les milieux poreux, les pores sont occupés par un ou plusieurs fluides. La présence des fluides dans les pores agit sur l'équilibre mécanique parce que les fluides supportent une partie de la contrainte dans le V.E.R. Il est donc nécessaire de calculer séparément l'évolution des contraintes dans le fluide et dans le squelette, puis leur résultante (les contraintes totales) qui servent à exprimer l'équilibre. La notion de contrainte effective a été introduite par Terzaghi en 1925. Dans le cas d'un milieu poreux saturé, Terzaghi [Terzaghi, 1936] postule que la déformation du milieu dépend, a priori, de la contrainte mécanique appliquée et de la pression du fluide à l'intérieur des pores. Ainsi, la déformation est liée à la différence entre la contrainte appliquée et la pression interstitielle :

$$\underline{\underline{\sigma}}^{eff} = \underline{\underline{\sigma}} + P_f \mathbb{I} \quad (\text{II. 40})$$

où  $\underline{\underline{\sigma}}^{eff}$  est le tenseur des contraintes effectives,  $P_f$  est la pression du fluide et  $\mathbb{I}$  est le tenseur identité d'ordre 2.

Cette expression (II. 25) montre que, selon Terzaghi, la contrainte appliquée est répartie de manière additive entre la contrainte dans le solide et la pression du fluide.

D'autres chercheurs ont étendu le concept de Terzaghi aux milieux poreux non saturés. C'est ainsi, dans le cas de fluide interstitiel composé d'air et d'eau liquide, que Bishop a proposé la relation suivante [Bishop, 1959] :

$$\underline{\underline{\sigma}}^{eff} = \underline{\underline{\sigma}} - P_a \mathbb{I} + \chi(P_a - P_l) \mathbb{I} \quad (\text{II. 41})$$

où  $\chi$ , appelé coefficient de Bishop, est un paramètre fonction du degré de saturation ( $\chi$  est égal à 1 pour les sols saturés et 0 pour les sols secs),  $P_a$  est la pression de l'air et  $P_l$  est la pression du liquide.

Bishop (1961) a également décrit une technique expérimentale permettant de déterminer le paramètre  $\chi$  en réalisant des essais en conditions saturées et d'autres en conditions non saturées.

Dans la littérature, plusieurs auteurs ont contesté cette expression de la contrainte effective. Des résultats expérimentaux ont montré que  $\chi$  pouvait être supérieur à 1 [Blight, 1967] et qu'en réalité, c'est une fonction très complexe qui dépend probablement de plusieurs paramètres tels que la saturation, le type de milieu poreux, la microstructure du milieu poreux [Jennings et Burland, 1962; Gens, 1995]. L'utilisation de l'expression de la contrainte effective proposée par Bishop ne permet pas de décrire certains phénomènes comme l'effondrement des milieux non saturés lors du remouillage sous charge importante [Li, 1999 ; Arson, 2009]. Coussy [Coussy, 1991] a montré que l'hypothèse de Terzaghi reposait implicitement sur l'incompressibilité de la matrice solide. Coussy et Dangla confirment le travail de Bishop dans le cadre de la thermodynamique des processus irréversibles. Dans le cas d'un réseau solide élastique, ils ont établi la relation suivante [Coussy et Fleureau, 2002] :

$$\underline{\underline{\sigma}}^{eff} = \underline{\underline{\sigma}} - S_l(P_l - P_{atm})\mathbb{1} - (1 - S_l)(P_g - P_{atm})\mathbb{1} \quad (\text{II. 42})$$

Dans ce travail, la contribution de l'eau liquide est négligée, l'expression de la contrainte effective devient :

$$\underline{\underline{\sigma}}^{eff} = \underline{\underline{\sigma}} - (1 - S_l)(P_g - P_{atm})\mathbb{1} \quad (\text{II. 43})$$

### II.4.3.3. Loi de comportement et tenseur de déformations

La loi de comportement ou loi rhéologique exprime la relation qui existe entre le tenseur des contraintes  $\underline{\underline{\sigma}}$  et le tenseur des déformations  $\underline{\underline{\varepsilon}}$ . Ainsi, dans le cas des milieux poreux, la loi de comportement exprime la relation entre le tenseur des contraintes effectives  $\underline{\underline{\sigma}}^{eff}$  et le tenseur des déformations  $\underline{\underline{\varepsilon}}$ . L'élaboration de la loi de comportement se fonde sur l'analyse de résultats expérimentaux et sur la mise en évidence des mécanismes physico-chimiques. Différents types de lois de comportement existent. On distingue les lois de comportement réversibles et irréversibles tels que l'élasticité (linéaire et non linéaire), la viscosité, la plasticité et leurs combinaisons (viscoélasticité, élastoplasticité et viscoplasticité).

Les différents changements de phase successifs qui se produisent lors de la cokéfaction montrent que sous l'effet de la chaleur, le charbon a un comportement mécanique non linéaire. Cependant, dans la littérature, très peu d'information sur la loi de comportement mécanique du charbon et des différentes phases qui se forment au cours de la cokéfaction ont été trouvées. Ainsi, dans ce travail, par manque de données, la loi de comportement utilisée est la loi élastique linéaire isotrope.

Au cours de la cokéfaction, les déformations sont d'origine mécanique, chimique et thermique. En faisant l'hypothèse de petites déformations, les déformations peuvent être linéarisées et partitionnées. Le tenseur de déformation totale est alors égal à la somme des tenseurs de déformations élastique, thermique et chimique [Lemaitre et al, 2009].

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = \underline{\underline{\varepsilon}}^{el} + \underline{\underline{\varepsilon}}^{th} + \underline{\underline{\varepsilon}}^{ch} \quad (\text{II. 44})$$

où  $\underline{\underline{\varepsilon}}$  est le tenseur de déformation totale,  $\underline{\underline{\varepsilon}}^{el}$  est le tenseur de déformation élastique,  $\underline{\underline{\varepsilon}}^{th}$  est le tenseur de déformation thermique et  $\underline{\underline{\varepsilon}}^{ch}$  est le tenseur de déformation chimique.

La déformation élastique est reliée à la contrainte effective par la loi de Hooke :

$$\underline{\underline{\sigma}}^{eff} = \lambda \text{tr}(\underline{\underline{\varepsilon}}^{el})\mathbb{1} + 2\mu \underline{\underline{\varepsilon}}^{el} \quad (\text{II. 45})$$

où  $\lambda$  et  $\mu$  sont les coefficients de Lamé et  $\text{tr}(\ )$  est l'opérateur trace.

Les coefficients de Lamé sont fonction du module de Young  $E$  (MPa) et du coefficient de Poisson  $\nu$  :

$$\mu = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (\text{II. 46})$$

$$\lambda = \frac{\nu E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \quad (\text{II. 47})$$

La déformation thermique étant supposée isotrope, le tenseur de déformation thermique est défini par :

$$\underline{\underline{\varepsilon}}^{th} = \varepsilon^{th}\mathbb{1} \quad (\text{II. 48})$$

où  $\varepsilon^{\text{th}}$  est la déformation thermique. La déformation thermique est reliée au coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  et à la température  $T$  :

$$\varepsilon^{\text{th}} = \alpha (T - T_{\text{ref}}) \quad (\text{II. 49})$$

où  $T_{\text{ref}}$  est la température de référence pour laquelle la dilatation thermique est supposée nulle.

#### II.4.3.3.1. Déformation chimique

La déformation chimique étant supposée isotrope, le tenseur de déformation chimique est défini par :

$$\underline{\underline{\varepsilon}}^{\text{ch}} = \varepsilon^{\text{ch}} \mathbb{1} \quad (\text{II. 50})$$

où  $\varepsilon^{\text{ch}}$  est la déformation chimique.

La **Figure II.4** montre une expérience de dilatométrie sur le charbon appelé Blue Creek. Cet essai est réalisé par le Centre de Pyrolyse de Marienau. Au cours de l'essai, l'échantillon de 5mm de diamètre et 10mm de longueur est chauffé jusqu'à environ 1000°C avec une vitesse de chauffe de 3°C/min. Au cours de l'augmentation de température, il y a une variation de la longueur de l'échantillon. Lorsque la température est inférieure à 400°C, la courbe est quasi-linéaire. Ce qui permet de considérer qu'en dessous de 400°C, la déformation est purement d'origine thermique. Lorsque la température est supérieure à 400°C, la déformation augmente brusquement, atteint un maximum aux environs de 415°C et ensuite diminue. Au-delà de 450°C, la courbe redevient quasi-linéaire. Ainsi, entre 400°C et 450°C, le saut observé montre que cette déformation ne dépend pas que de la température. En plus de la déformation thermique, il y a une déformation d'origine chimique qui apparaît. Elle provient du changement de phase du charbon en phase plastique. En effet, lors de ce changement de phase, les grains de charbon gonflent, se ramollissent et forment une masse pâteuse. Ainsi, l'origine de l'augmentation brutale de la déformation est le gonflement des grains de charbon. Lorsque la température est supérieure à 450°C, la courbe étant quasi-linéaire, on considère que la déformation n'est que d'origine thermique même si, en réalité, les changements de phase de la couche plastique en semi-coke et ensuite en coke entraînent une contraction. La déformation dépend de l'évolution de la composition chimique du charbon et cette dernière est fonction de la température. Au cours de l'essai, on constate que

jusqu'à environ 450°C, la déformation est positive et ensuite elle est négative. L'expansion thermique et le gonflement des grains ont entraîné une déformation positive tandis que le retrait volumique dû à la contraction du coke a entraîné une déformation négative.

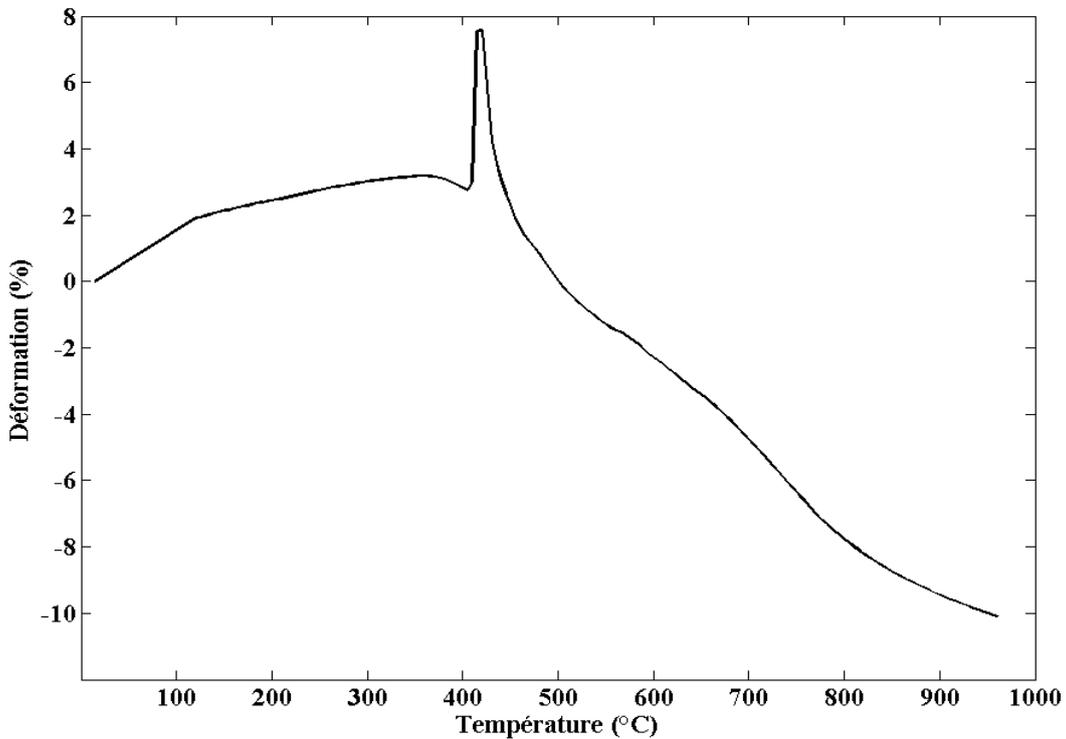


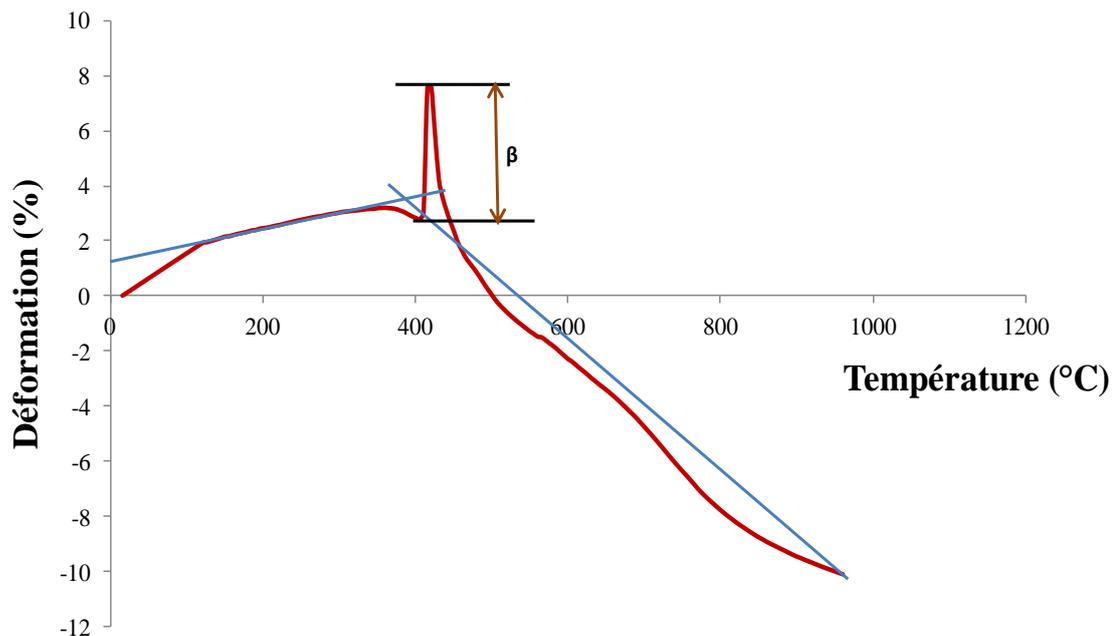
Figure II.4 : Essai de dilatométrie du Blue Creek

L'une des possibilités de modélisation de la déformation induite par les changements de phase successifs consiste à prendre directement le coefficient de dilatation thermique déterminé à partir de l'essai de dilatométrie. Ainsi, l'effet de la déformation d'origine thermique et chimique serait pris en compte. Cette première possibilité ne permet pas de reproduire l'effet de la vitesse de montée en température. D'où l'idée de modéliser séparément la déformation thermique et chimique parce que, lors de la cokéfaction, la déformation chimique est liée à l'avancement de la dévolatilisation. Pour cela, lors de la détermination du coefficient de dilatation thermique, l'effet de la déformation d'origine chimique est supprimé. La déformation chimique est obtenue à partir de l'avancement de la dévolatilisation et d'un coefficient appelé coefficient de dilatation chimique. Ce coefficient relie la variation de volume à l'avancement de la dévolatilisation. L'expression de la déformation chimique est la suivante :

$$\varepsilon^{\text{ch}} = \beta \left( 1 - \frac{E}{w_{\text{pyro}_0}} \right) \quad (\text{II. 51})$$

où  $\beta$  est le coefficient de déformation chimique,  $E$  est la fraction massique de matières pyrolysables sans la prise en compte des matières volatiles qui se condensent et  $w_{pyro_0}$  est la fraction massique initiale de matières pyrolysables. Le coefficient de déformation chimique est déterminé à partir de l'essai de dilatométrie.

La **Figure II.5** explicite la détermination du coefficient de déformation chimique à l'aide de la courbe de dilatométrie. Le coefficient  $\beta$  représente la déformation maximale induite par le changement de phase. Pour cela, la courbe est ramenée à deux segments de droite supposés reproduire le comportement dilatométrique sans changement de phase. Cela revient à considérer que le retrait de solidification et la contraction du semi-coke et du coke sont des déformations purement thermiques (négatives). Ainsi, le saut observé entre 400 et 450°C permet d'évaluer le coefficient de déformation chimique. La comparaison des différentes courbes obtenues par le CPM permet de conclure que plus le charbon est dangereux, plus ce saut est important.



**Figure II.5 : Détermination du coefficient de déformation chimique.**

---

## CHAPITRE 3 : SIMULATION NUMÉRIQUE DU PROCÉDÉ DE COKÉFACTION

---

### III. Simulation numérique de la cokéfaction

Dans ce chapitre, les moyens utilisés au CPM pour réaliser dans le four pilote les mesures de température, de pression de gaz interne, de poussée et de retrait volumique sont décrits. Ensuite, le modèle développé à partir des équations présentées dans le chapitre précédent est utilisé en considérant les données correspondantes au Blue Creek qui est un charbon à taux moyen de matières volatiles et dangereux. Afin de tester le modèle développé, une comparaison des résultats numériques et expérimentaux est faite.

#### III.1. Cas test

##### III.1.1. Présentation du four pilote du CPM

Le four pilote du CPM est un four à paroi mobile (**Figure III.1**). Il a une capacité d'environ 380 à 400kg. Il est chauffé électriquement. Sa largeur peut varier entre 400 mm et 700 mm. Le chargement du charbon se fait par gravité ou par pilonnage. Dans ce four pilote, le procédé de cokéfaction peut être suivi et contrôlé. Les mesures de la poussée sur la paroi, de la pression de gaz interne, de la température et du retrait latéral se font à l'aide de sondes.

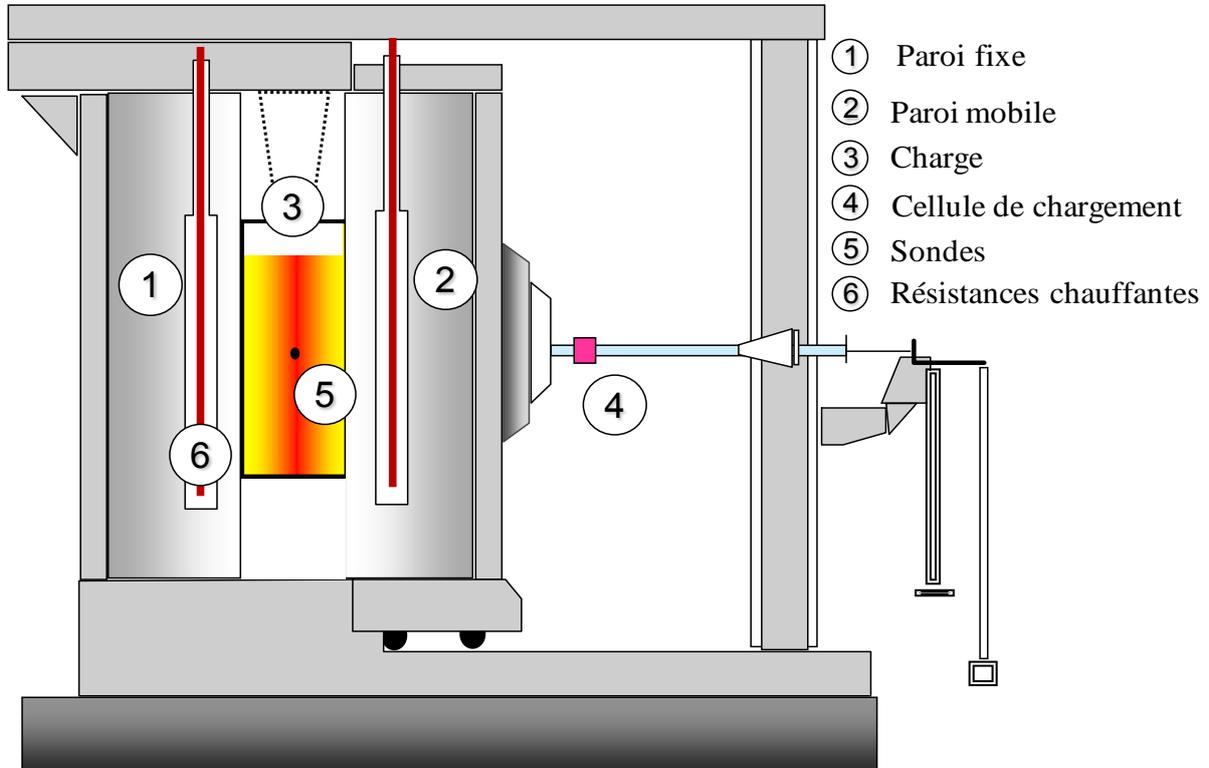


Figure III.1 : Représentation du four pilote à paroi mobile du CPM

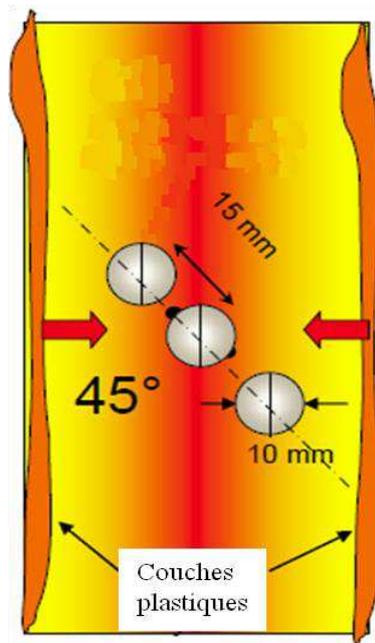
### III.1.2. Mesures réalisées au cours des essais dans le four pilote

La mesure de la température au milieu de la charge se fait à l'aide d'un thermocouple de type K. La mesure de la pression interne se fait au milieu de la charge afin d'enregistrer la pression maximale qui est localisée à la jonction des couches plastiques. Cette mesure est réalisée à l'aide d'une sonde triple (**Figure III.2**) qui assure une meilleure détection de la pression interne de gaz à la jonction de la couche de matière plastique. Comme son nom l'indique, la sonde triple est composée de 3 tubes métalliques. Chaque tube comporte une fente d'environ 35mm de longueur et 1mm d'épaisseur.



**Figure III.2 : Sonde triple.**

Chacun de ces tubes métalliques est relié à un capteur de pression avec une plage de mesure comprise entre 0 et 100 kPa. La **Figure III.3** représente la position et les caractéristiques de la sonde triple au sein de la charge dans le four pilote.



**Figure III.3 : Emplacement et caractéristiques de la sonde triple.**

Tout au long du procédé de cokéfaction, la poussée sur la paroi de chauffage est mesurée. La mesure est réalisée avec une cellule située au milieu de la paroi mobile du four pilote. Selon l'amplitude de la poussée à mesurer, deux cellules de charge sont disponibles :

- 0-20kN pour les charbons non dangereux et les mélanges de charbon,
- 0-200kN pour les charbons dangereux.

La mesure du retrait latéral se fait à l'aide de quatre disques placés sur la paroi fixe. Lors du procédé, ces disques sont piégés par la première couche de coke qui se forme. Ils se déplacent alors en suivant le coke. Un capteur de déplacement permet l'enregistrement du mouvement des quatre disques.

La **Figure III.4** montre les résultats obtenus lors des essais réalisés au Centre de Pyrolyse de Marienau pour le cas du Blue Creek considéré comme un charbon dangereux. Sur cette figure, sont représentées les variations de la température, de la pression de gaz interne au centre, de la poussée aux bords et du retrait latéral de la charge lors de la cokéfaction.

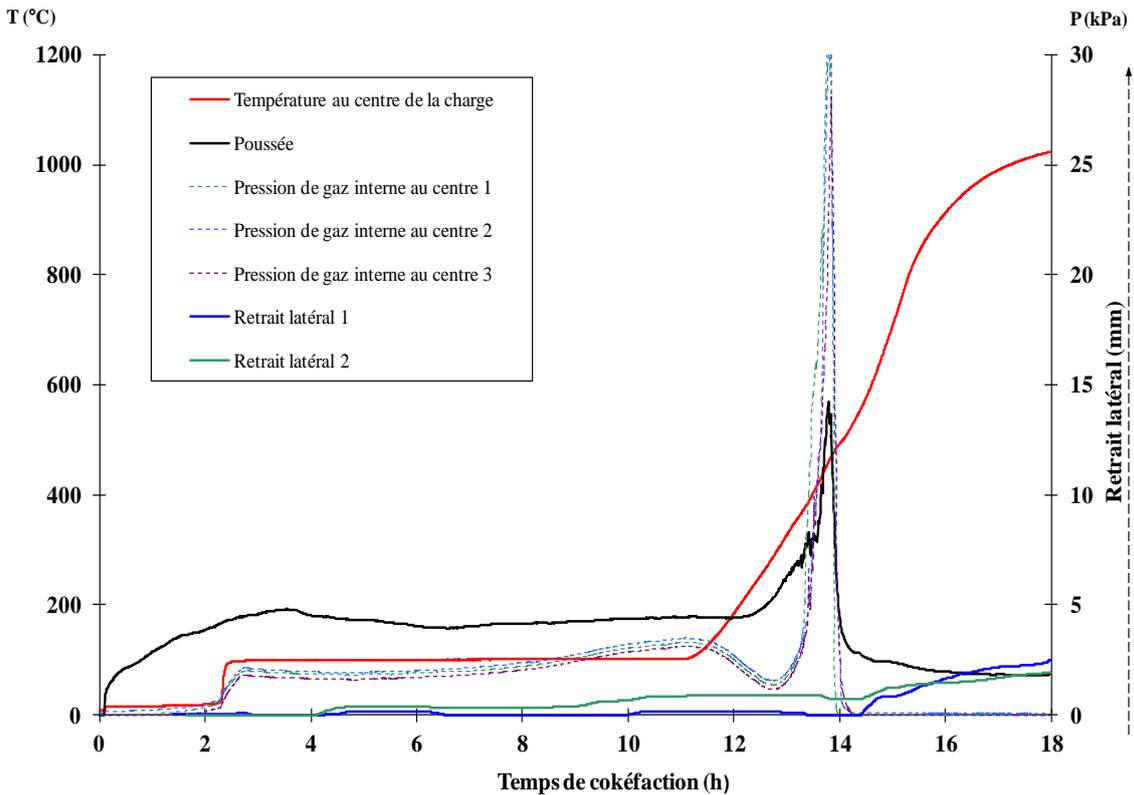


Figure III.4 : Résultats des essais réalisés au CPM pour le Blue Creek.

### III.2. Logiciel utilisé et configuration

Pour la résolution numérique de notre problème, le solveur commercial COMSOL est utilisé. COMSOL est un logiciel de simulation numérique basé sur la méthode des éléments finis. Il permet de simuler de nombreuses physiques et applications en ingénierie, et tout particulièrement les phénomènes couplés ou simulations multiphysiques. Il comporte des modules prédéfinis pour différentes physiques. L'utilisateur peut accéder aux équations et les modifier suivant le problème traité. COMSOL autorise aussi l'utilisateur à définir ses propres systèmes d'équations aux dérivées partielles (EDP), soit en formulation forte, soit en formulation faible. Dans le modèle développé, les modules de mécanique des solides et de la loi de Darcy sont utilisés. Par contre, les équations de conservation de l'énergie, de masse des différentes phases sont implémentées à partir des équations aux dérivées partielles.

### III.3. Propriétés du charbon et paramètres utilisés dans le modèle

Dans ce modèle, le charbon de référence est le Blue Creek. C'est un charbon à taux moyen de matières volatiles et dangereux. En base sèche, son taux massique de matières

volatiles est de 26,5% et sa masse volumique est de 754 kg/m<sup>3</sup>. Sa teneur massique en eau est de 8%.

**Tableau III.1 : Composition élémentaire du Blue Creek (base sèche)**

	%C	%H	%N	%S	%O	%Cendres
Blue Creek	79,91	4,66	1,28	0,76	4,92	8,5

Lors de la cokéfaction, le charbon subit divers changements de structure. La plupart des paramètres physiques décrits dans les équations de conservation sont fortement dépendants de la température.

➤ **Propriétés thermiques du charbon**

Dans la littérature, plusieurs valeurs de la chaleur spécifique et de la conductivité thermique sont rencontrées [Merrick, 1983 ; Merrick, 1987 ; Hanrot et al, 1994 ; Badzioch et Hawksley, 1970 ; Atkinson et Merrick ; Kirov, 1965, Agroskin, 1959]. Cette différence de valeurs des propriétés thermiques est due surtout à la diversité des charbons.

Pour la chaleur spécifique, d'autres facteurs tels que la difficulté de mesurer au cours de la pyrolyse et la différence entre les essais utilisés expliquent la diversité des valeurs. La difficulté de mesure provient d'une part du fait qu'au cours de la pyrolyse, les réactions chimiques peuvent être endothermiques ou exothermiques et d'autre part, lors de la mesure, la masse de l'échantillon diminue considérablement et donc l'enthalpie de chauffage divisée par la masse initiale ne donne pas la valeur réelle de la chaleur spécifique, à moins que la masse de l'échantillon soit mesurée tout au long de l'expérience. Merrick avait élaboré un modèle théorique qui lui permettait de contourner les problèmes liés à la mesure. Ce modèle montre qu'il ya une légère différence entre les valeurs de la chaleur spécifique vraie des charbons de différents rangs mais que la valeur maximale est atteinte à environ 500°C pour tous les types de charbons [Merrick, 1983]. D'après les travaux de Badzioch et Hawksley [Badzioch et Hawksley, 1970], la chaleur spécifique volumétrique est approximativement constante lorsque la température est inférieure à environ 350°C et diminue pour les températures élevées. Dans ce travail, la chaleur spécifique volumétrique utilisée est celle obtenue de l'étude de Badzioch et Hawksley parce qu'elle prend en compte la chaleur spécifique de tous les constituants au cours de la carbonisation [Adesanya et Pham, 1995]:

$$\overline{\rho C_P} \begin{cases} 1,92 * 10^6 & \text{si } T \leq 350^\circ\text{C} \\ 1,92 * 10^6 - 2,92 * 10^3(T - 350) & \text{si } T > 350^\circ\text{C} \end{cases} \quad (\text{III. 1})$$

Outre la diversité des charbons, peu d'études ont été réalisées pour la mesure de la variation de la conductivité thermique du charbon au cours de la pyrolyse [Badzioch et Hawksley, 1970 ; Atkinson et Merrick, 1983]. Badzioch et Hawksley ont réalisé des mesures de la conductivité thermique effective sur un grand nombre de charbons [Badzioch et Hawksley, 1970]. La conductivité thermique effective comprend la conduction thermique à travers la matrice solide, la conduction thermique à travers le gaz dans les interstices ou pores et le rayonnement à l'intérieur des pores et des fissures. Aucune corrélation entre le taux de matières volatiles et la conductivité thermique effective n'a été trouvée. D'après leurs mesures, la conductivité thermique effective est constante lorsque la température est inférieure à environ 400°C et augmente rapidement pour les températures élevées à cause du transfert de chaleur par rayonnement à travers les pores et les fissures du charbon carbonisé [Adesanya et Pham, 1995].

$$\lambda_{eff} \begin{cases} 0,23 & \text{si } T \leq 400^\circ\text{C} \\ 0,23 + 2,24 * 10^{-5}(T - 400)^{1,8} & \text{si } T > 400^\circ\text{C} \end{cases} \quad (\text{III. 2})$$

La conductivité du charbon dépend aussi de la granulométrie et de l'humidité [Loison et al, 1989]. La conductivité thermique effective utilisée dans ce travail est celle obtenue par Badzioch et Hawksley parce qu'elle permet de s'affranchir des essais pour déterminer la conductivité thermique des différents constituants.

Plusieurs études ont été réalisées pour quantifier les chaleurs de réaction lors de la décomposition thermique du charbon [Kasperczy et Simonis, 1971 ; Agroskin et al, 1972 ; Merrick, 1983]. D'après les travaux de Kasperczy et Simonis et ceux d'Agroskin et al, lorsque la température est au dessus de 650°C, les réactions sont exothermiques (266 à 441 kJ/kg), alors que Merrick prédit une exothermicité plus élevée (616 à 653 kJ/kg). Lorsque la température est en dessous de 650°C, Kasperczy et Simonis ont montré que les réactions sont endothermiques et que la réaction de chaleur moyenne est supposée égale à 300 kJ/kg. Dans le modèle développé, la réaction de chaleur moyenne est utilisée.

### ➤ Perméabilité du charbon

La perméabilité d'un milieu est l'aptitude du milieu à se laisser traverser par les fluides. Dans ce travail, la perméabilité des différents charbons est obtenue par des essais qui ont été

effectués par le CSIC-INCAR, l'un des partenaires du projet SPRITCO. Ces essais ont été effectués sur des échantillons de charbon de 2g dont la granulométrie est inférieure à 3mm. L'échantillon de 20mm de diamètre et 10mm de longueur est chauffé de façon homogène jusqu'à 800°C avec une vitesse de chauffe de 3°C/min [Casal et al, 2006]. A partir de la variation de la pression, le coefficient de perméabilité est déterminé en utilisant la loi de Darcy. L'Annexe 2 contient les courbes décrivant l'évolution de la perméabilité au cours de la pyrolyse des différents charbons étudiés dans le projet SPRITCO.

La Figure III.5 représente la variation du coefficient de perméabilité en fonction de la température du Blue Creek. Avant le début de la pyrolyse du charbon, la perméabilité est presque constante. Durant cette pyrolyse, la formation de la phase plastique entraîne une diminution progressive de la perméabilité. La resolidification de la couche plastique conduit à la formation du semi-coke et du coke. Elle conduit à une augmentation de la perméabilité.

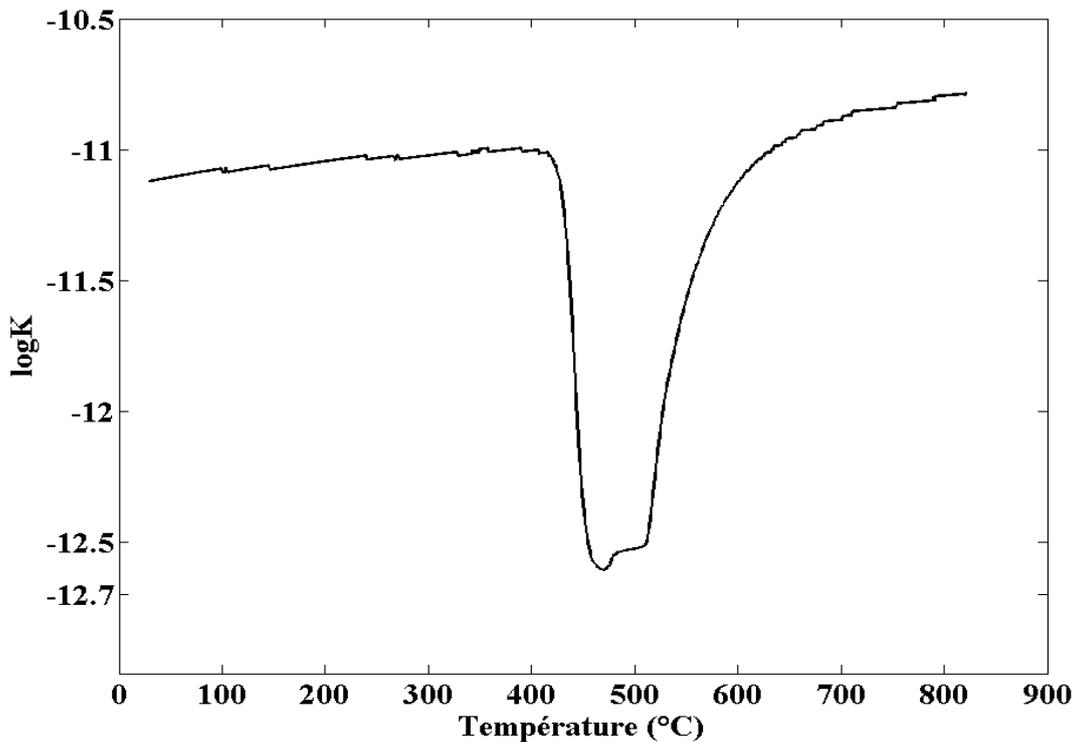


Figure III.5 : Coefficient de perméabilité en fonction de la température.

#### ➤ Porosité du charbon

Durant la cokéfaction, compte tenu des changements de phase successifs qui se produisent, la porosité du charbon varie. Il est très difficile de mesurer la variation de la porosité lors de la transformation du charbon en phase plastique et de la phase plastique en

semi-coke. La mesure de la variation de la porosité du semi-coke a été réalisée par ArcelorMittal R&D Ostrava, l'un des partenaires du projet (Annexe 3). Au vu de leurs résultats, on supposera que la porosité est constante jusqu'à la formation du semi-coke.

➤ **Viscosité dynamique de la phase gazeuse**

Au cours du procédé de cokéfaction, la viscosité dynamique des différents constituants du mélange gazeux varie avec la température. La viscosité dynamique de l'air et celle de la vapeur d'eau sont [Comsol, 2013 ; Weber, 2012] :

$$\mu_a(T) = -8,38278 * 10^{-7} + 8,35717342 * 10^{-8} * T - 7,69429583 * 10^{-11} * T^2 + 4,643726610^{-14} * T^3 - 1,06585607 * 10^{-17} * T^4 \quad (\text{III. 3})$$

$$\mu_v(T) = -2,8334 * 10^{-6} + (4,0444 * 10^{-8}) * T \quad (\text{III. 4})$$

où  $\mu_a$  est la viscosité dynamique de l'air ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $\mu_v$  est la viscosité dynamique de la vapeur d'eau ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) et T est la température (K).

Concernant la viscosité dynamique des matières volatiles, aucune valeur n'a été trouvée dans la littérature. Les matières volatiles étant constituées d'hydrocarbures légers, leur viscosité dynamique a été choisie égale à  $1,5 * 10^{-4}$ . Ainsi, la viscosité dynamique du mélange gazeux est obtenue par la somme pondérée de la viscosité dynamique de ses différents constituants.

Dans le tableau ci-après, sont rassemblées les valeurs des différents paramètres utilisés dans le modèle.

**Tableau III.2 : Valeur des différents paramètres utilisés dans le modèle.**

Nom	Symbole	Valeur	Unité	Référence
Masse volumique de l'eau	$\rho_l$	1000	kg.m <sup>-3</sup>	
Masse molaire de l'eau	$M_l$	0,018	kg.mol <sup>-1</sup>	
Masse molaire de l'air	$M_a$	0,029	kg.mol <sup>-1</sup>	
Masse molaire de la vapeur d'eau	$M_v$	0,018	kg.mol <sup>-1</sup>	
Masse molaire des matières volatiles	$M_{vol}$	0,1	kg.mol <sup>-1</sup>	
Température de référence	$T_{ref}$	20	°C	
Température d'ébullition	$T_{eb}$	100	°C	
Température de la paroi de chauffage	$T_w$	1025	°C	
Constante des gaz parfaits	$R$	8,314	J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	
Pression atmosphérique	$P_{atm}$	101325	Pa	
Coefficient de transfert massique de vapeur d'eau	$h_{m_v}$	79x10 <sup>-3</sup>	m.s <sup>-1</sup>	[Weber, 2012]
Coefficient de transfert massique de matières	$h_{m_{vol}}$	1x10 <sup>-5</sup>	m.s <sup>-1</sup>	
Viscosité dynamique des matières volatiles	$\mu_{vol}$	1,5x10 <sup>-4</sup>	kg.m <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup>	
Coefficient de transfert thermique	$h_T$	10	W.m <sup>-2</sup> .K <sup>-1</sup>	[Lebas, 1995]
Emissivité	$\epsilon$	0,9	-	[Griffay, 1988]
Coefficient de diffusion de référence	$D_{ref}^{eff}$	2,17x10 <sup>-5</sup>	m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	[Coussy, 2010]
Chaleur latente d'évaporation	$\Delta H_{evap}$	2,26x10 <sup>6</sup>	kJ.kg <sup>-1</sup>	[Weber, 2012]
Chaleur latente de dévolatilisation	$\Delta H_{vol}$	300	kJ.kg <sup>-1</sup>	[Lebas, 1995; Tomeczek et Palugniok, 1996]
Chaleur latente de condensation de goudrons	$\Delta H_{condt}$	-300	kJ.kg <sup>-1</sup>	[Tomeczek et Palugniok, 1996]
Module de Young	$E$	20	MPa	[Rostand, 2011]
Coefficient de Poisson	$\nu$	0,35	-	[Rostand, 2011]
Coefficient de déformation chimique	$\beta$	0,08	-	

### III.4. Conditions initiales et aux bords

La **Figure III.6** représente, à droite, la vue schématique du four pilote du CPM et à gauche, celle du modèle réalisé. La configuration du modèle réalisé représente le rectangle en

bleu sur le four à coke. Sur les deux bords, les parois de chauffage sont représentées et au centre, se trouve la pâte à coke. Compte tenu de la symétrie de la charge et du chargement et de l'hypothèse de l'homogénéité de la charge, la simulation est faite dans une configuration 2D sur une tranche de la moitié de la charge. Le rectangle en noir représente la tranche simulée.

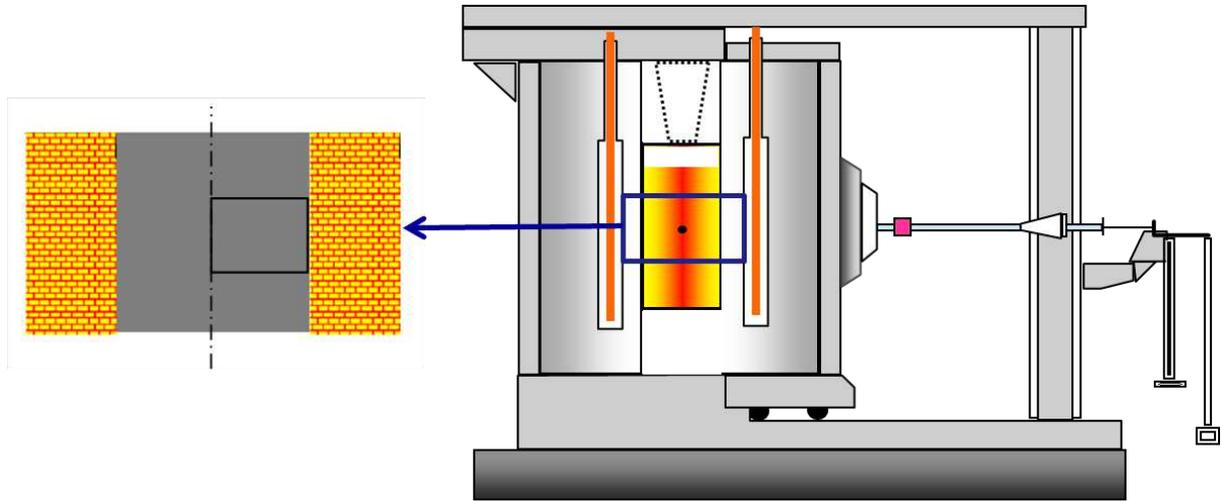


Figure III.6 : Configuration du four pilote et du modèle réalisé.

La pression totale initiale du mélange gazeux à l'intérieur des pores est supposée égale à la pression atmosphérique. La température initiale de la pâte à coke est supposée égale à la température ambiante. La saturation et la fraction massique initiales de matières pyrolysables sont fonction de la composition de la pâte à coke.

A la surface de la pâte à coke en contact avec les parois de chauffage, le flux de chaleur est spécifié en incluant la convection et le rayonnement :

$$\vec{n} \cdot (\lambda_{eff} \vec{\nabla} T) = h_T (T - T_w) + \delta \epsilon (T^4 - T_w^4) \quad (\text{III. 5})$$

où  $\vec{n}$  est le vecteur normal sortant,  $h_T$  est le coefficient de transfert thermique,  $\delta$  est la constante de Stefan-Boltzmann,  $\epsilon$  est l'émissivité et  $T_w$  est la température de la paroi de chauffage.

Le transport de chacun des constituants à travers la surface est spécifié par leur flux et est exprimé comme suit [Halder et al, 2007 ; Weber, 2012] :

$$\vec{n} \cdot (w_j \rho_g \vec{V}_g + \vec{J}_j) = h_{m_j} \rho_g (w_j - w_j^b) \quad (\text{III. 6})$$

où  $h_{mj}$  est le coefficient de transfert massique du constituant  $j$  et  $w_j^b$  est la fraction massique du constituant  $j$  à la température du bord.

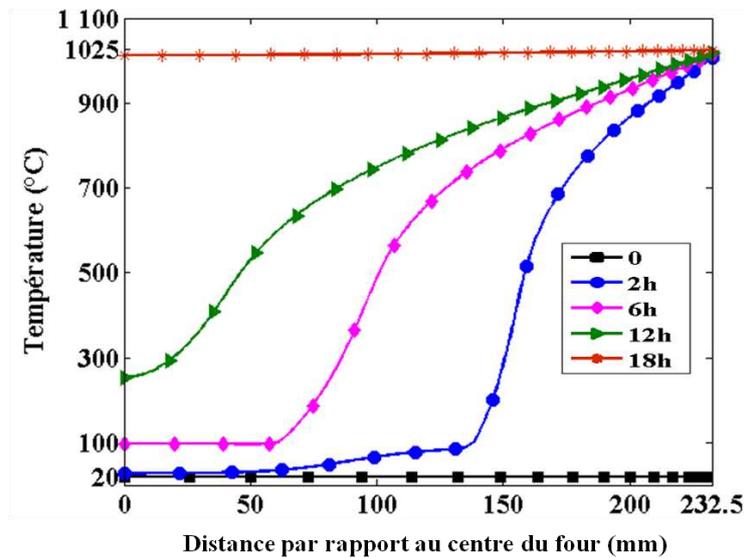
Sur le bord horizontal supérieur de la tranche simulée, on impose que le bord reste droit pour obtenir un état de déformation plane généralisée. Sur le bord horizontal inférieur, seul le déplacement dans la direction du mur est possible. Les flux de masse et de chaleur sur ces deux bords sont supposés nuls.

Le contact entre la charge et la paroi de chauffage est pris en compte. La paroi est supposée rigide indéformable. Ainsi, la face de la charge en contact avec la paroi représente la surface « esclave » et la paroi représente la surface « maître ». Cela permet d'évaluer la poussée sur la paroi du four.

## III.5. Résultats de simulation

### III.5.1. Evolution de température

Les variations de température dans la charge correspondant à différents instants de cokéfaction sont représentées sur la **Figure III.7**. Durant la cokéfaction, la température augmente progressivement de la paroi de chauffage vers le centre de la charge. Aux environs de 100°C, l'allure de la courbe change. Cela est dû au changement de phase de l'eau, de liquide en vapeur. Les gradients thermiques sont variables en fonction de la position dans le four ainsi que du niveau de température. Ceci a une influence directe sur la fissuration du coke et donc sur la qualité finale de celui-ci. A la fin du processus, la température s'homogénéise suivant toute la largeur du four.



**Figure III.7 : Variations de la température dans la charge à différents instants.**

Les courbes noire, bleue, violette et verte sur la **Figure III.8** représentent respectivement l'évolution de la température dans le temps en un point situé à 58mm, à 116mm, à 174mm et à 232,5mm (centre) de la paroi de chauffage. En tout point de la charge, la température augmente progressivement. Aux environs de 100°C, le palier correspond au changement de phase de l'eau. Ainsi, plus le point est éloigné de la paroi de chauffage, plus le palier est long parce qu'au cours de la cokéfaction, la condensation de l'eau s'effectuant vers le centre de la charge, il y a alors plus d'eau à évaporer. La température en un point remonte au dessus de 100°C lorsque la totalité de l'eau liquide en ce point a été vaporisée. Vers la fin de la cokéfaction, toutes les courbes tendent vers la température finale, ce qui correspond à l'homogénéisation thermique de la charge.

Sur la **Figure III.9**, sont représentés respectivement en bleu et en rouge les profils de température au centre sans et avec la prise en compte de la condensation des goudrons. La comparaison de ces deux profils de température au centre montre que lorsque la condensation des goudrons n'est pas prise en compte, le début du palier apparaît plus tard. Cette différence provient du fait que lors de la condensation des goudrons vers le centre, la température augmente plus rapidement parce qu'il y a un important transfert thermique par convection qui se produit. La convection de ces gaz chauds vers le centre augmente considérablement la température au centre. Le profil de température au centre sans la prise en compte de la condensation montre que la température augmente lentement au début, ensuite plus rapidement et atteint plus vite la température finale que dans le cas avec la prise en compte de

la condensation de goudrons. De plus, après la condensation des goudrons, il y a localement plus de matières à volatiliser, ainsi la quantité de gaz produite au cours de la cokéfaction est plus élevée. On peut constater qu'au-delà de 500°C, les deux profils de température ont la même forme. En effet, à cette étape, il n'y a presque plus de matières volatiles et le semi-coke est formé.

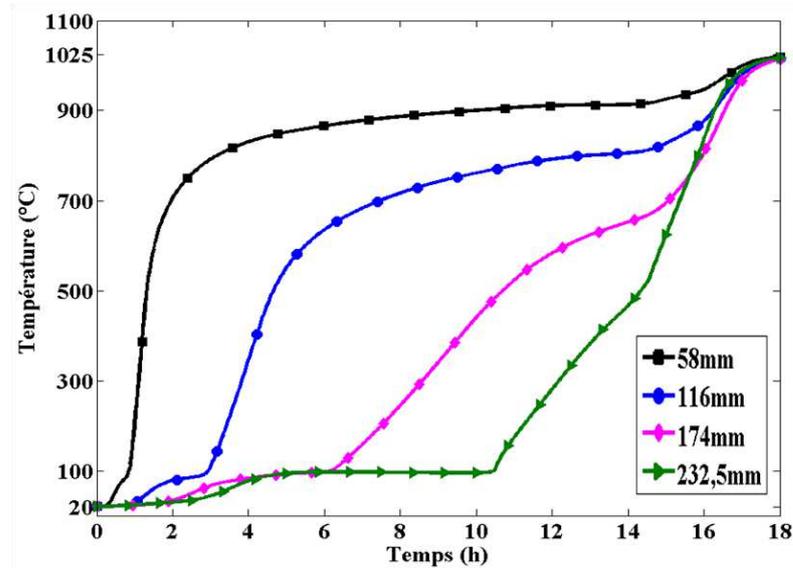


Figure III.8 : Température à différentes positions dans la charge.

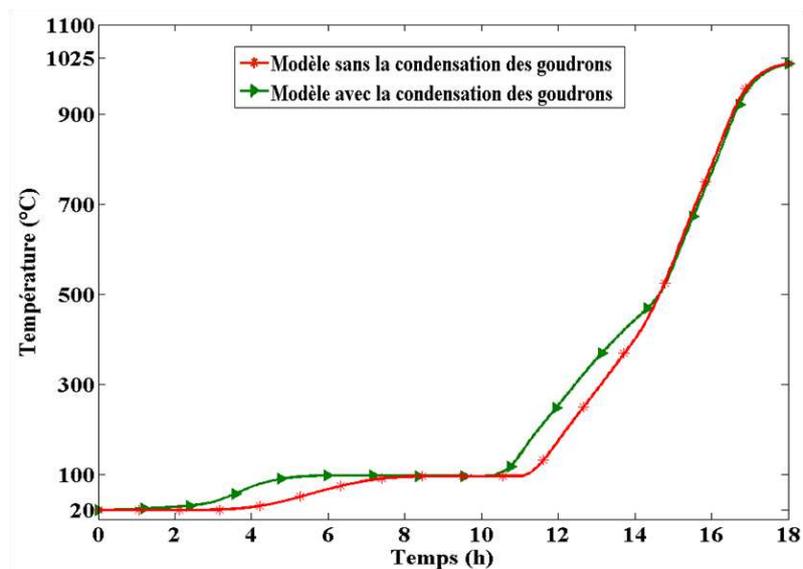
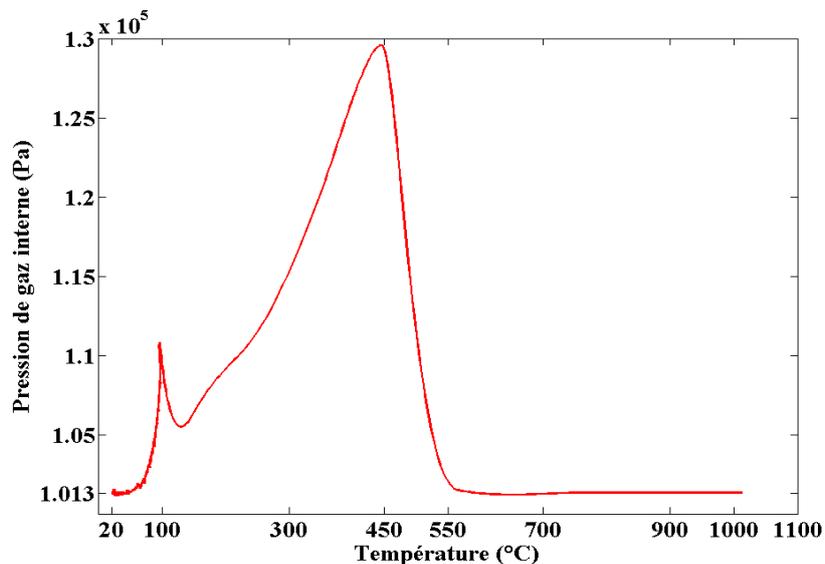


Figure III.9 : Variation de température au centre.

### III.5.2. Evolution de la pression du gaz interne

L'évolution de la pression de gaz interne au centre en fonction de la température est représentée sur la **Figure III.10**. Pendant la cokéfaction, la pression interne augmente progressivement au centre. Cela est dû aux gaz condensables qui se dirigent vers le centre de la charge. Aux environs de 100°C, un pic de pression apparaît. Ce pic est dû à l'arrêt de la condensation de vapeur d'eau et au début d'évaporation au centre. Ce qui entraîne une augmentation rapide de la quantité totale de gaz dans cette zone et par conséquent une augmentation de la pression interne. Lorsque la température dépasse 100°C, la pression interne diminue progressivement puis augmente de nouveau. Un second pic apparaît aux environs de 450°C. A cette température, la jonction des couches plastiques se produit, la perméabilité est minimale et les matières volatiles condensées au centre de la charge ont du mal à se dégager. Au-delà de 450°C, la pression de gaz interne diminue progressivement jusqu'à devenir égale à la pression atmosphérique. Cette diminution provient du fait que la résistance au gaz devient négligeable parce qu'au voisinage de la paroi de chauffage, le coke déjà formé a une perméabilité qui facilite le dégagement des gaz.



**Figure III.10 : Variation de pression de gaz interne au centre en fonction de la température.**

Les profils de pression de gaz interne sans et avec la prise en compte de la condensation des goudrons au centre en fonction du temps sont représentés respectivement en rouge et en vert sur la **Figure III.11**. La courbe prenant en compte la condensation des goudrons montre qu'au début de la cokéfaction, la pression de gaz interne augmente progressivement. Cette augmentation commence après environ 3h30, ce qui correspond au

début du séchage. Au cours du séchage, elle est plus ou moins constante. Après environ 10h, elle chute un peu avant d'augmenter et atteindre son maximum aux environs de 14h. Le creux qui apparaît aux environs de 10h est dû au fait qu'à cet instant, la phase de séchage est terminée et qu'il ne reste qu'une seule source de gaz. La pression maximale apparaît lors de la jonction des couches plastiques dans la région centrale de la chambre de carbonisation. Ces couches plastiques sont des zones à faible perméabilité. Après 14h, la pression diminue progressivement. Cette diminution est due au fait que la phase plastique se transforme en semi-coke puis ensuite en coke. Le semi-coke et le coke ont des perméabilités plus élevées que celle de la phase plastique. A la fin de la pyrolyse, la pression de gaz interne redevient égale à la pression atmosphérique. Le profil de pression de gaz interne sans la condensation des goudrons a la même tendance que celui avec la condensation des goudrons. Par contre, au début de la cokéfaction, il y a une augmentation de la pression qui se produit parce qu'en absence de goudrons, la vapeur d'eau issue de la phase de séchage se déplace plus facilement vers le centre. On constate que la pression maximale de gaz interne est moins élevée parce que les goudrons n'étant pas pris en compte, il y a moins de matières à volatiliser, donc moins de gaz produit.

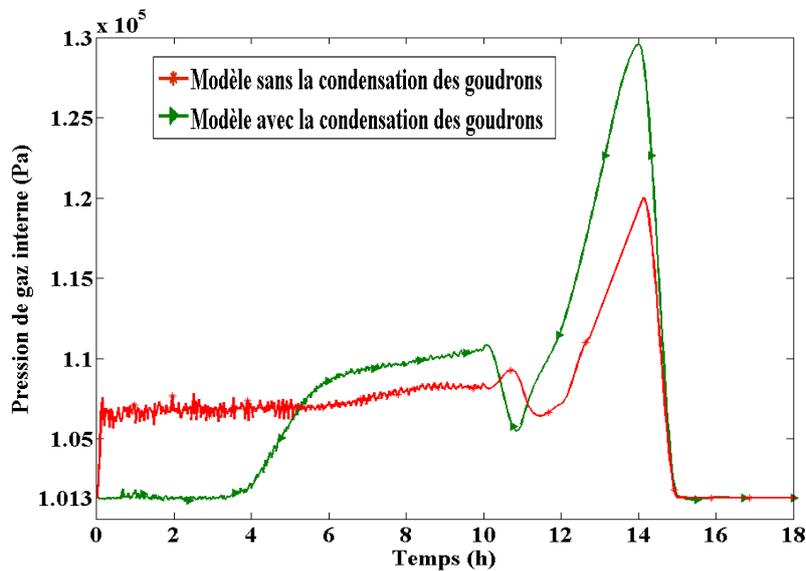
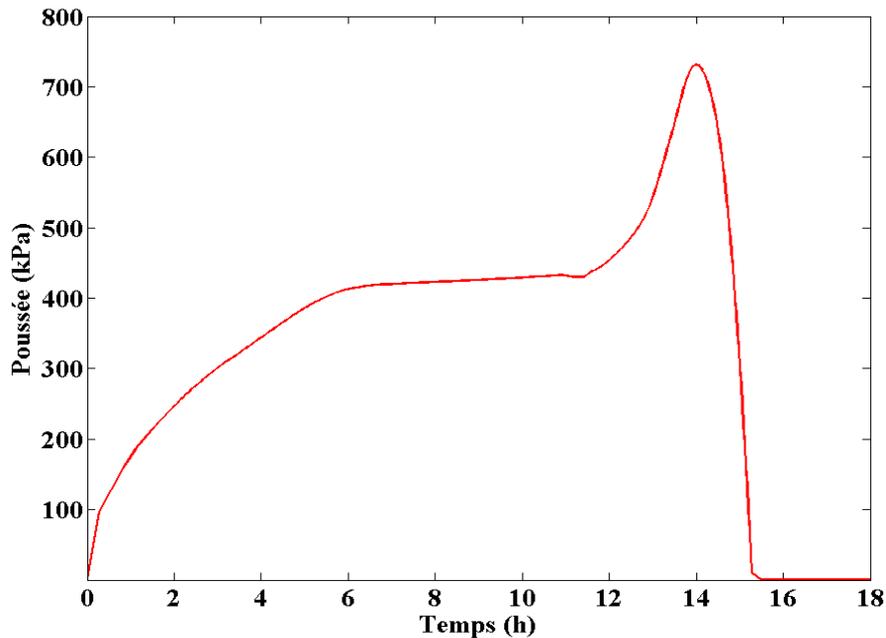


Figure III.11 : Evolution de la pression de gaz interne au centre en fonction du temps.

### III.5.3. Evolution de la poussée

Sur la **Figure III.12** est représentée l'évolution de la poussée en fonction de la température en un point situé sur la face de la charge en contact avec la paroi de chauffage. Au cours de la cokéfaction, la poussée augmente progressivement. Cela est dû aux différents changements de phase qui se produisent. Elle atteint sa valeur maximale à environ 14h. Ensuite elle diminue et devient nulle.



**Figure III.12 : Evolution de la poussée en fonction du temps.**

### III.5.4. Variation du flux de vapeur d'eau et de la saturation en eau liquide

Le flux de vapeur d'eau suivant la largeur du four à différents instants est représenté sur la **Figure III.13**. Lorsque la température augmente progressivement de la paroi de chauffage vers le milieu de la charge, le phénomène de séchage caractérisé par le changement de phase de l'eau liquide en vapeur d'eau se produit. La vapeur d'eau se déplace dans les deux sens comme le montre le signe du flux de vapeur. Lorsque le flux est positif, la vapeur d'eau se déplace vers la paroi de chauffage et lorsqu'il est négatif, elle se déplace vers le centre de la charge, donc le centre du four. Les conditions de pression et de températures permettent la condensation de vapeur d'eau au centre. Après 5h, on n'observe plus que de l'évaporation

parce que la pression de vapeur saturante de l'eau est toujours supérieure à la pression partielle de vapeur d'eau.

La **Figure III.14** représente la variation de la saturation suivant la largeur du four à différents instants. Au fur et à mesure que la température augmente, l'évaporation se produit, la saturation diminue progressivement jusqu'à ce qu'elle devienne nulle. Au cours de l'évaporation, une partie de la vapeur d'eau se déplace vers le centre. Par conséquent, la condensation se produit dans les zones froides au centre et il y a une augmentation de la saturation en eau dans ces zones.

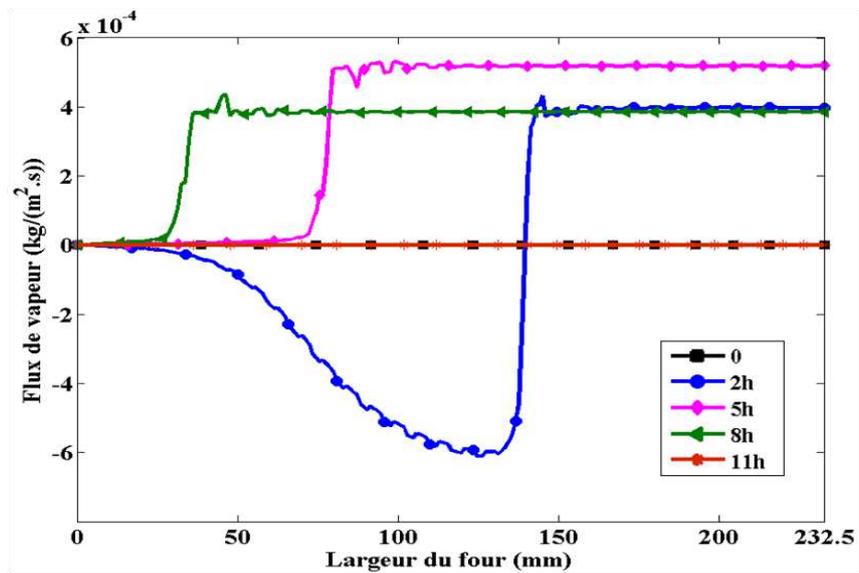


Figure III.13 : Flux de vapeur suivant la largeur du four à différents instants.

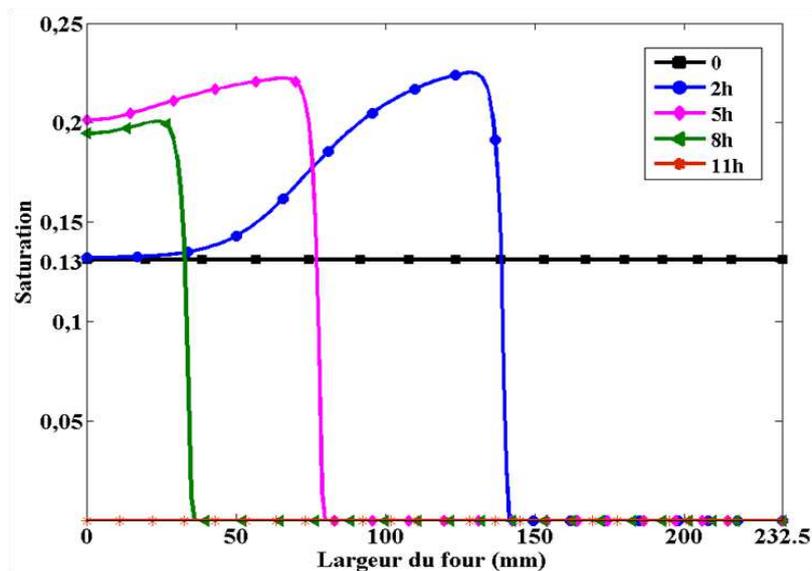
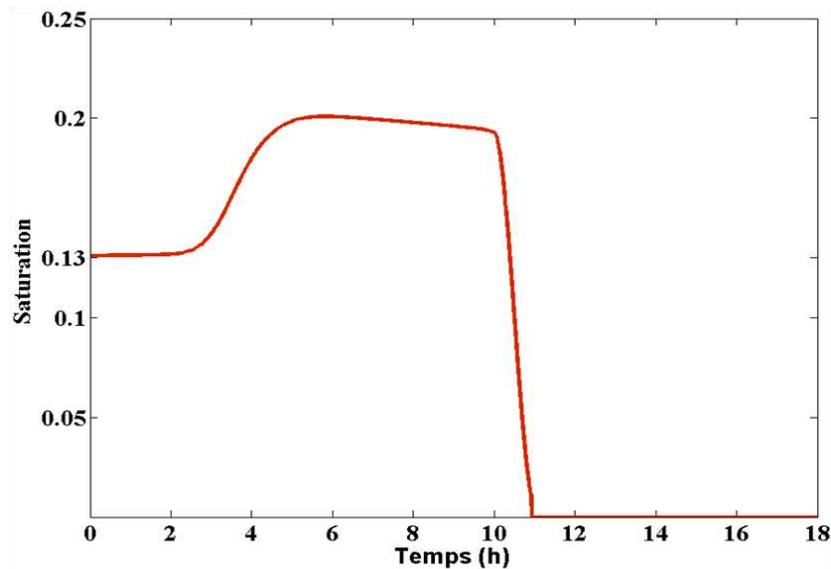


Figure III.14 : Saturation suivant la largeur du four à différents instants.

La variation de la saturation au centre est représentée sur la **Figure III.15**. Au début du processus, la saturation est constante. Ensuite, le transport convectif de la vapeur d'eau vers le centre conduit à la condensation d'une partie de vapeur d'eau au centre. Ce qui entraîne une augmentation de la saturation en eau. Lorsque la température atteint environ 100°C, l'évaporation se produit et la saturation diminue jusqu'à devenir nulle à la fin du séchage.



**Figure III.15 : Profil de saturation au centre**

### III.5.5. Evolution de la fraction massique de matières pyrolysables

De même que le flux de vapeur, le flux de matières volatilisées se divise en deux parties. Une partie va vers le centre tandis que l'autre sort par la face chaude. Le flux vers le centre entraîne une condensation de goudrons au centre de la charge, d'où une augmentation de matières pyrolysables au centre. La **Figure III.16** représente l'évolution de la fraction massique de matières pyrolysables au centre. Le maximum est atteint lors de la jonction des deux couches plastiques au centre. Ensuite, elle décroît progressivement jusqu'à devenir presque nulle quand la quasi-totalité des matières pyrolysables a été volatilisée.

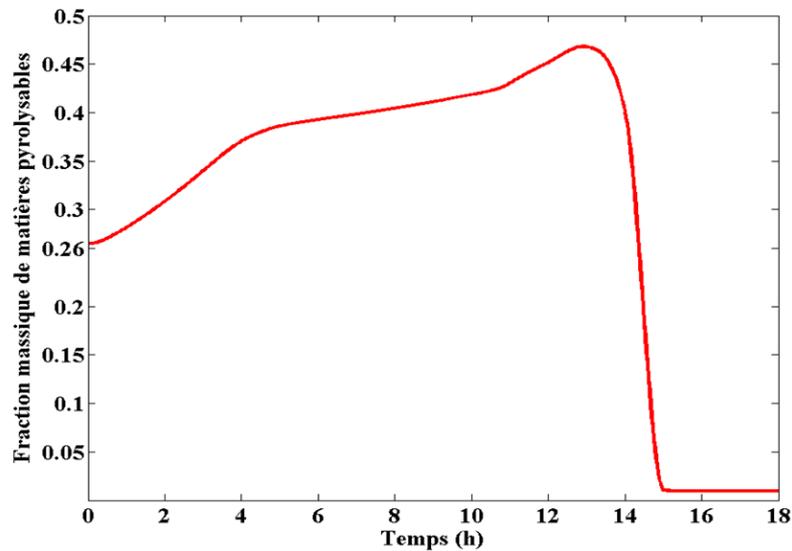


Figure III.16 : Evolution de la fraction massique de matières pyrolysables au centre.

### III.5.6. Evolution de la masse volumique apparente de la charge

L'évolution de la masse volumique apparente de la charge au centre est représentée sur la **Figure III.17**. La dévolatilisation, la condensation des goudrons ainsi que l'évaporation et la condensation de l'humidité entraînent une variation de la masse volumique apparente de la charge. Lors de la cokéfaction, il y a une augmentation de la masse volumique apparente de la charge au centre, puis une diminution progressive. Elle devient constante lorsque le coke est formé, c'est-à-dire que toutes les matières pyrolysables et l'eau liquide se sont volatilisées. A la fin de la cokéfaction, la masse volumique apparente de la charge obtenue par le modèle correspond bien à celle du coke.

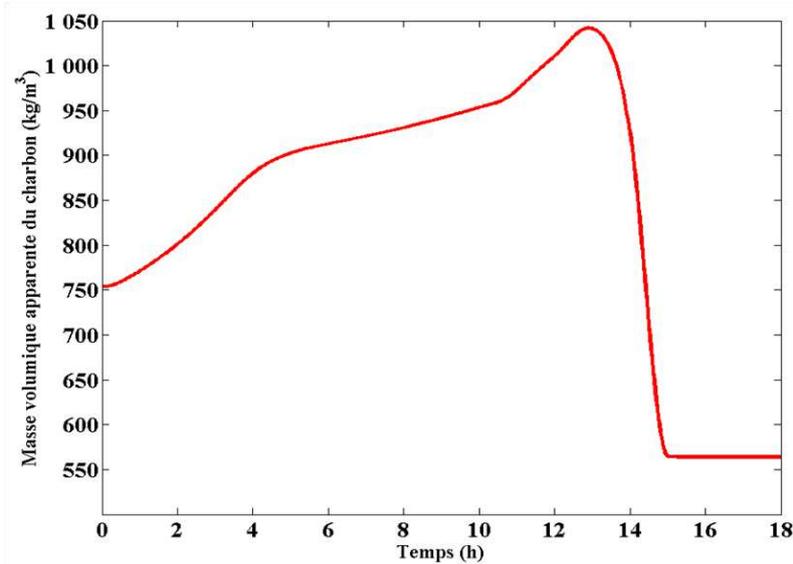


Figure III.17 : Evolution de la masse volumique apparente du charbon au centre.

## III.6. Comparaison entre la simulation et l'expérience

Pour vérifier si la reproduction des différents phénomènes physiques qui se produisent au cours de la cokéfaction par le modèle proposé est en accord avec les essais réalisés par le CPM, une comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux issus de la simulation est nécessaire.

### III.6.1. Température au centre

Sur la **Figure III.18**, la courbe en rouge représente l'évolution de la température obtenue numériquement au centre de la charge au cours de la cokéfaction avec la condensation des goudrons et celle en vert représente l'évolution de la température mesurée expérimentalement au Centre de Pyrolyse de Marienau. Au cours de la cokéfaction, la température augmente progressivement au centre. Au voisinage de 100°C, l'évaporation se produit. Lorsque la quasi-totalité de l'eau liquide est vaporisée au centre, la température augmente à nouveau et devient stable vers la fin de la cokéfaction. Le profil de température obtenu numériquement prenant en compte la condensation des goudrons est en accord avec celui obtenu par des essais au CPM. Cependant, l'écart observé entre les deux profils, au début de l'évaporation et à la fin du palier, est dû à la méconnaissance exacte de certains

paramètres du charbon utilisé tels que les propriétés thermiques. Il est dû aussi à la mauvaise connaissance de la cinétique de condensation des goudrons.

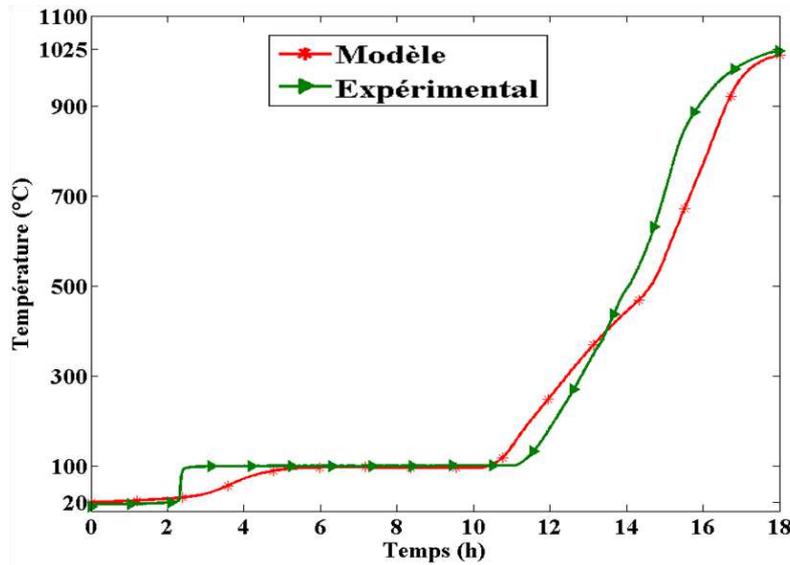


Figure III.18 : Profil de température au centre.

### III.6.2. Pression relative de gaz interne au centre

Sur la **Figure III.19**, les courbes en rouge et en vert représentent respectivement les évolutions de la pression relative de gaz interne obtenues numériquement et expérimentalement. La courbe obtenue à partir du modèle a la même tendance que celle obtenue à partir des essais du CPM. Dans les 2 cas, la pression relative maximale de gaz interne a le même ordre de grandeur. Cependant, il y a un décalage entre la courbe obtenue numériquement et celle obtenue à partir des essais.

D'après les mesures expérimentales, le palier de température commence à environ 2h15. Une augmentation de pression de gaz est observée au même instant. La comparaison entre les résultats numériques et expérimentaux montre que, numériquement, le début du palier de température et celui de l'augmentation de pression de gaz se produisent au même instant mais un peu plus tard. Ce qui montre que l'écart observé au début entre la courbe expérimentale et celle issue de la simulation a la même origine que celui observé dans le cas des températures.

Les valeurs de la pression de gaz interne prévues par le modèle sont supérieures à celles obtenues lors des essais. Cela est dû au fait que d'une part la cinétique de condensation

des goudrons est mal connue et d'autre part, dans la littérature, le pourcentage de goudrons qui se condensent varie selon les auteurs. Dans le modèle proposé, tous les goudrons produits sont supposés se condenser.

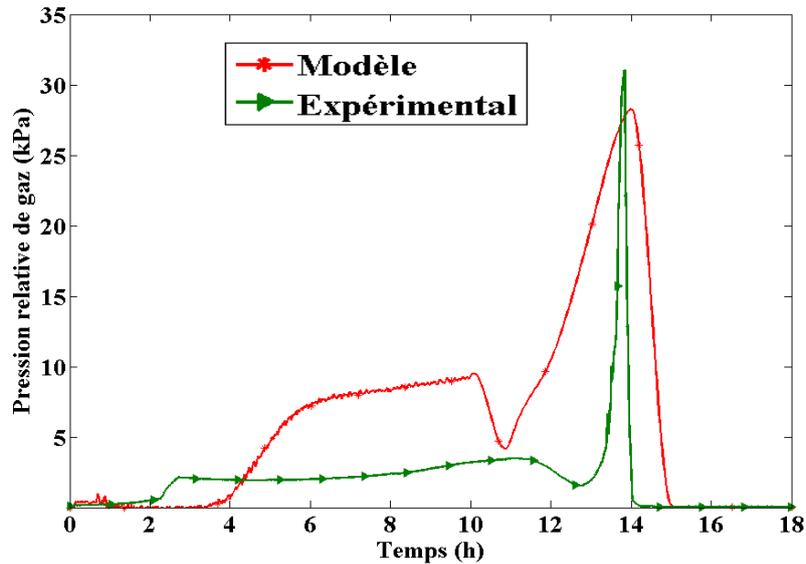


Figure III.19 : Profil de pression relative de gaz interne au centre.

### III.6.3. Evolution de la poussée

Les courbes en rouge et en bleu sur la **Figure III.20** représentent respectivement l'évolution de la poussée obtenue par le modèle et par les mesures expérimentales. Cette évolution est déterminée en un point situé au bord de la charge en contact avec la paroi de chauffage. Pour pouvoir mieux comparer ces courbes, la poussée obtenue par le modèle est divisée par 100. En effet, le modèle proposé reproduit bien la bonne forme de l'évolution de poussée, l'augmentation et la diminution de la poussée ainsi que le pic de poussée sont obtenus aux bons instants mais la valeur de la poussée est surestimée.

La surestimation de la poussée s'explique par le fait que :

- dans le modèle proposé, une loi élastique avec un module d'Young constant est utilisée. Or en réalité lors des changements de phase successifs, la loi de comportement du charbon est compactant, viscoplastique et élastique. La loi élastique a été utilisée car dans la littérature, aucune étude sur la loi de comportement du charbon lors de la cokéfaction n'a été trouvée,

- lors des changements de phase successifs, il y a une compaction du charbon non carbonisé qui se produit. Celle-ci n'a pas été prise en compte,
- lors de la transformation de la phase plastique en semi-coke, le coefficient de dilatation thermique a été surestimé car la contraction associée n'a pas été prise en compte dans le modèle proposé.

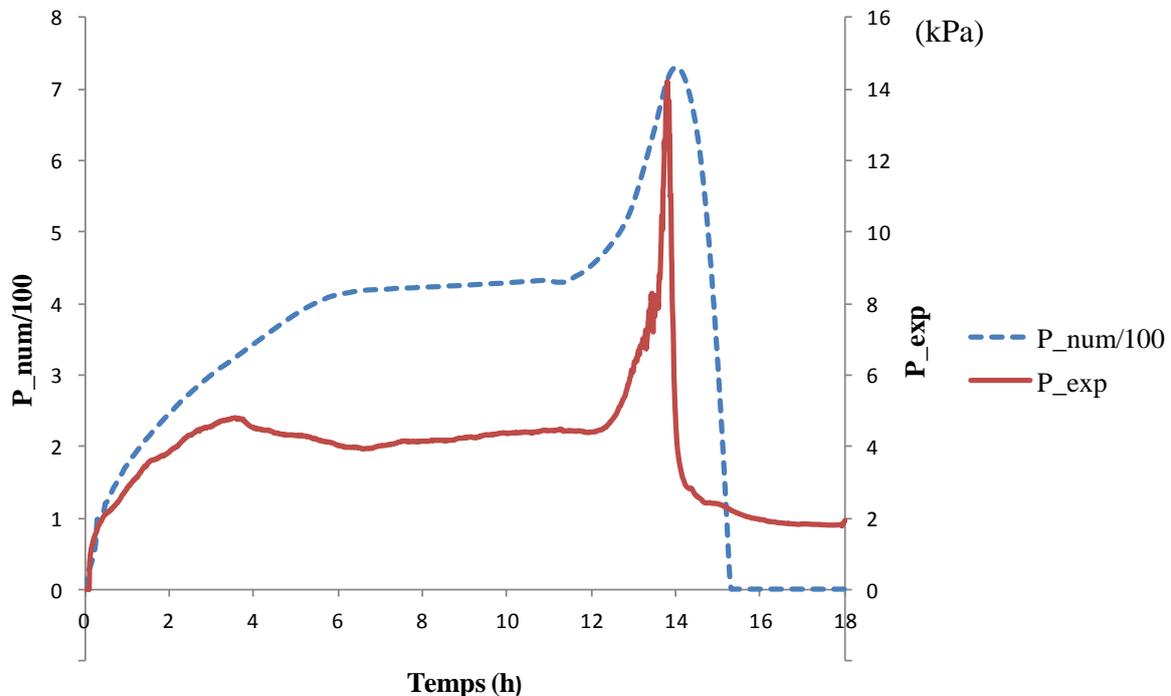
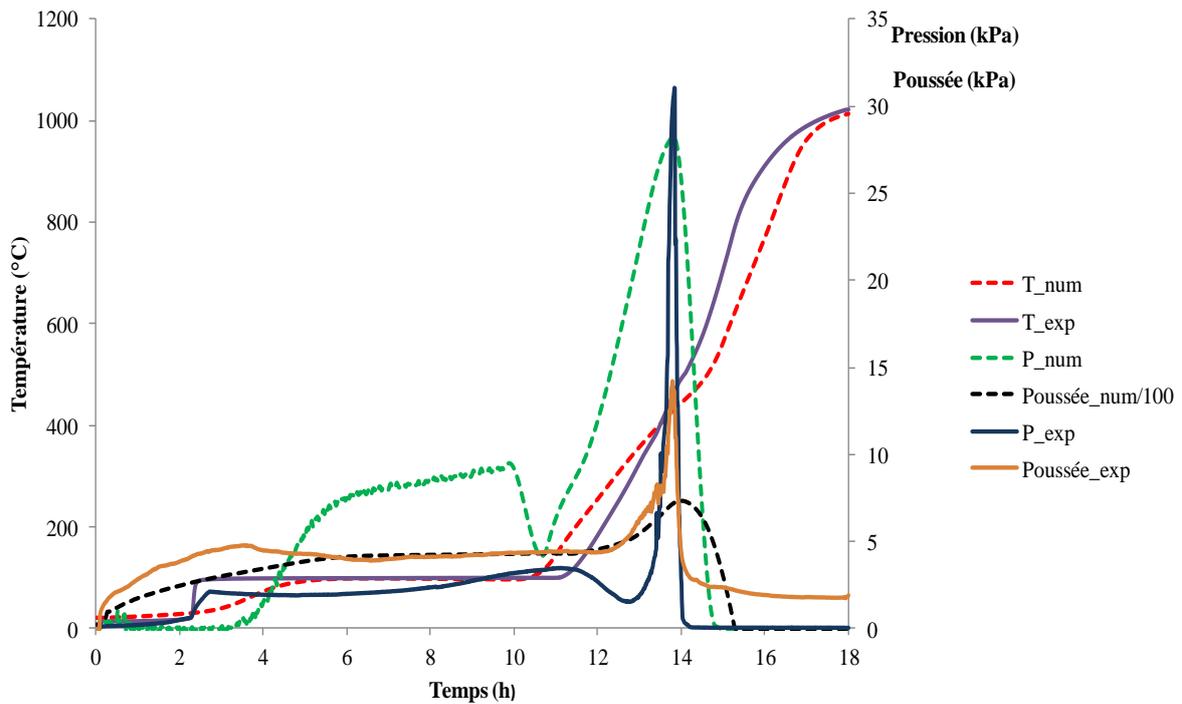


Figure III.20 : Profil de poussée

A partir des analyses précédentes, malgré les écarts observés entre les courbes expérimentales et celles issues de la simulation, il est raisonnable de conclure que le modèle reproduit convenablement les phénomènes physiques en présence lors de la cokéfaction sauf pour le comportement mécanique.



**Figure III.21 – Graphe résumant l'évolution de la température au centre, de la pression de gaz au centre et de la poussée obtenue par le modèle et par les essais dans le four pilote.**

La **Figure III.21** illustre la capacité du modèle à reproduire qualitativement les mesures réalisées dans le four pilote du CPM. Cependant, les écarts relativement importants soulignent la nécessité d'une identification des paramètres du modèle. Afin de mieux cerner les paramètres essentiels en vue de focaliser les études futures, une étude de sensibilité est proposée au chapitre 4.

---

## Chapitre 4 : ÉTUDE DE SENSIBILITÉ

---

## IV. Etude de sensibilité du modèle

Plusieurs propriétés intrinsèques du charbon ne sont pas bien connues. L'étude de sensibilité permet d'évaluer l'effet de la variation de ces paramètres du modèle sur l'évolution de la cokéfaction tout en gardant les autres paramètres fixes. Parmi ces paramètres, la perméabilité, la conductivité thermique effective, la chaleur spécifique volumique, la viscosité dynamique des matières volatiles, la cinétique de condensation des goudrons, la vitesse de dévolatilisation et la chaleur latente de condensation des goudrons sont particulièrement délicats à mesurer de manière précise. L'objectif est donc d'identifier les paramètres les plus importants.

### IV.1. Effet de la perméabilité

La **Figure IV.1** montre l'effet de la variation de la perméabilité du charbon sur l'évolution de la température au centre de la charge lors du procédé de cokéfaction. La perméabilité mesurée par INCAR est ici multipliée par 10 et  $10^{-1}$  car, en général, lors de la mesure de la perméabilité, il y a une marge d'erreur de  $10^{-1}$ . Le fait d'augmenter ou de diminuer la perméabilité a peu d'effet sur la température. Cependant, lors de l'étape de séchage, lorsque la perméabilité mesurée est multipliée par 10, la température de changement de phase de l'eau augmente légèrement. Cela est dû au fait, que lorsque la perméabilité change, la pression de gaz interne change et la température de changement de phase dépend de la pression.

Une augmentation de la perméabilité entraîne une importante diminution de la pression de gaz, et une diminution de la perméabilité entraîne une très importante augmentation de la pression de gaz (**Figure IV.2**). La perméabilité joue un rôle essentiel dans le transport des gaz. La perméabilité, caractérisant la capacité du milieu à laisser passer un fluide, a une forte influence sur les temps de résidence des gaz produits et donc sur la pression de gaz, mais également sur le taux des réactions secondaires.

La **Figure IV.3** représente l'effet de la variation de la perméabilité du charbon sur la poussée. La variation de la perméabilité influence très peu la poussée.

La perméabilité a donc un effet négligeable sur l'évolution de la température au centre et la poussée. Par contre, elle influe fortement la pression de gaz. Ce qui montre que, dans le modèle proposé, la poussée n'est pas fortement dépendante de la pression de gaz.

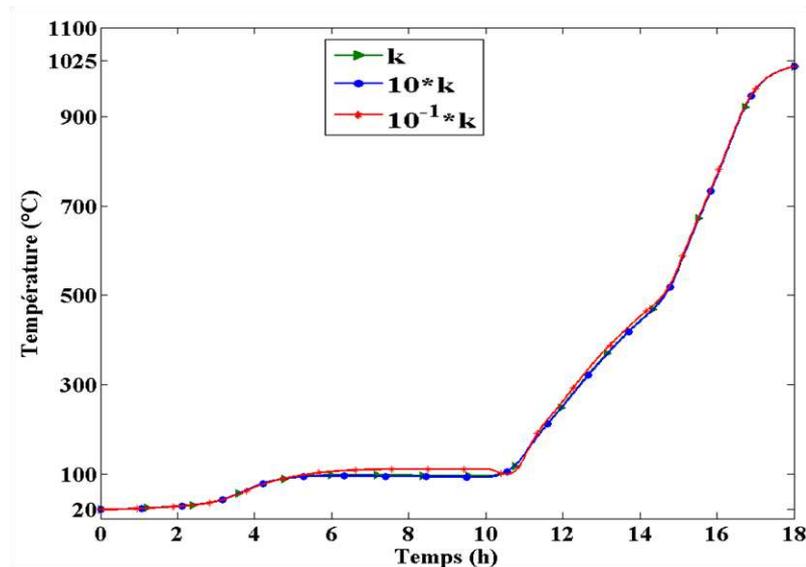


Figure IV.1 : Effet de la variation de la perméabilité du charbon sur l'évolution de la température au centre.

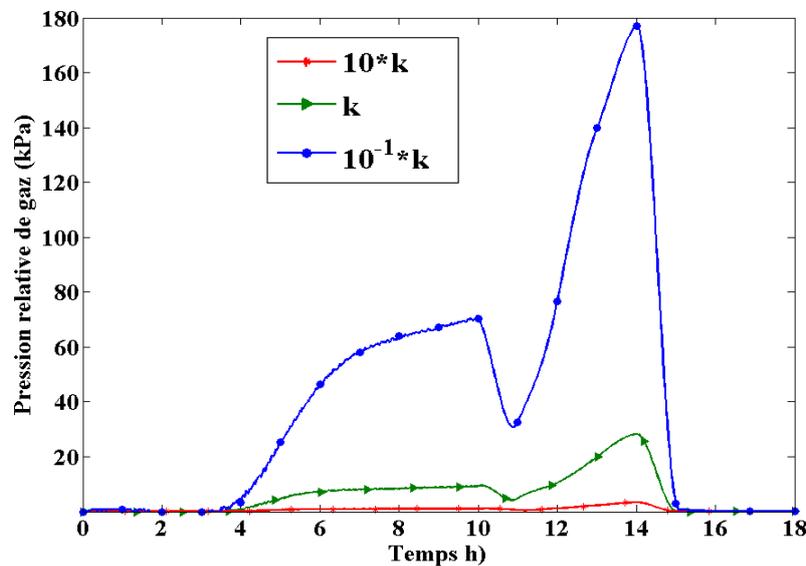


Figure IV.2 : Effet de la variation de la perméabilité du charbon sur l'évolution de la pression relative de gaz au centre.

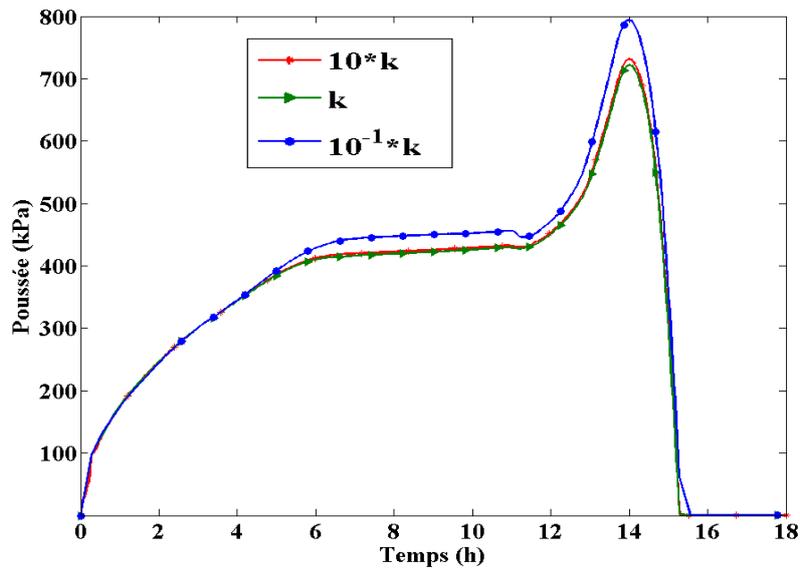


Figure IV.3 : Effet de la variation de la perméabilité du charbon sur la poussée.

## IV.2. Effet de la conductivité thermique effective

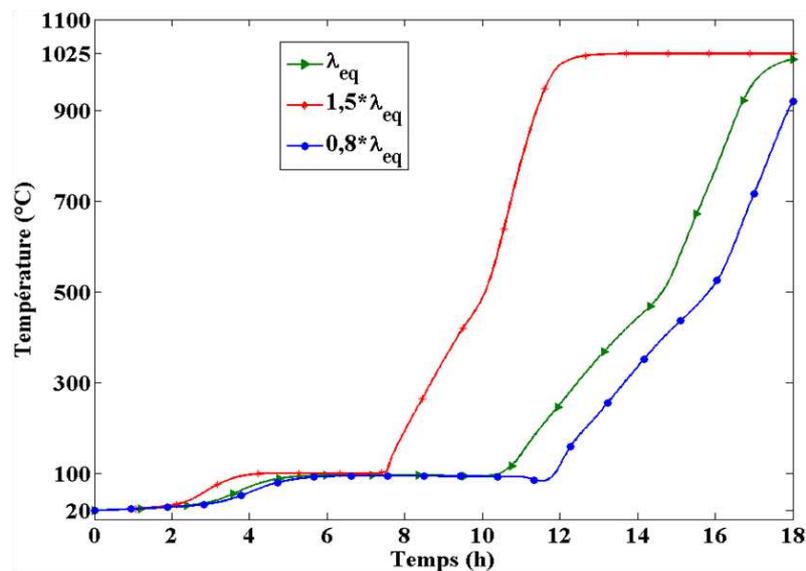
L'augmentation ou la diminution de la conductivité effective a une forte influence sur le procédé de cokéfaction car elle intervient dans le transfert de chaleur et de masse (**Figure IV.4**). Lorsqu'on augmente la conductivité thermique effective de 50%, la température au centre augmente très rapidement. Au bout de 7h30 environ, l'étape de séchage est terminée. L'homogénéisation thermique se produit après 12h environ. Par contre, une diminution de la conductivité thermique effective de 20% conduit à un palier de température plus long et à la fin du temps usuel du procédé de cokéfaction, la température n'a pas encore atteint 1000°C.

La **Figure IV.5** représente l'effet de la variation de la conductivité effective sur l'évolution de la pression relative de gaz au centre. La variation de la conductivité entraîne un décalage dans le temps de l'évolution de la pression de gaz au centre. Cela est dû au fait que toutes les réactions qui se produisent au cours de la cokéfaction sont dépendantes de la température. Cette figure montre également qu'une augmentation de la conductivité thermique effective de 50% entraîne une augmentation de la pression de gaz au centre et qu'une diminution de 20% de la conductivité thermique effective n'a pas d'effet sur la valeur maximale de la pression relative de gaz. Cela s'explique par le fait que dans l'expression de la densité du taux de dévolatilisation, la dérivée de la température par rapport au temps joue un rôle important. Ainsi, lorsque la conductivité thermique effective augmente, la dérivée de la température par rapport au temps augmente rapidement, ce qui entraîne une augmentation

de la quantité de gaz produite dans une période plus courte et donc une élévation de la pression de gaz.

L'effet de la variation de la conductivité effective sur la poussée est représenté sur la **Figure IV.6**. Une variation de la conductivité thermique effective conduit à un décalage dans le temps de la poussée. Par contre, elle n'a pas d'effet sur la valeur maximale de la poussée.

La conductivité thermique effective joue donc un rôle essentiel sur l'évolution de la température au centre et de la pression au centre.



**Figure IV.4 : Effet de la variation de la conductivité effective du charbon sur l'évolution de la température au centre.**

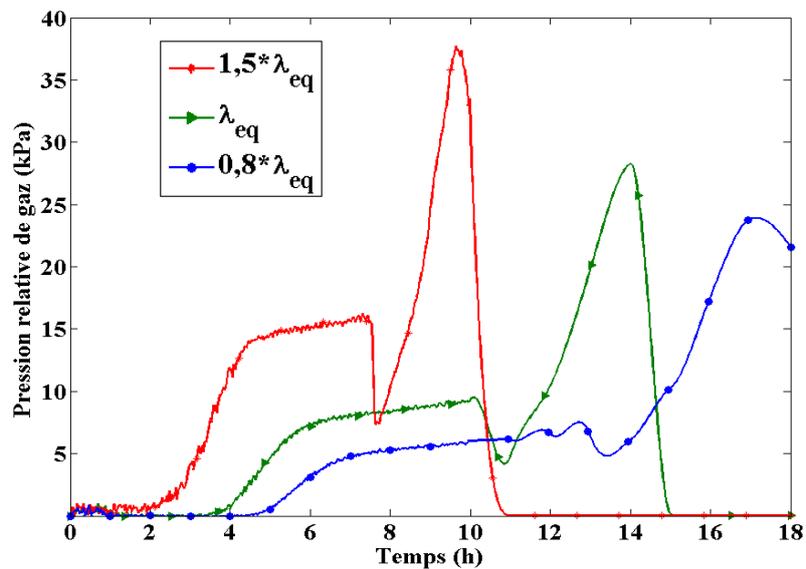


Figure IV.5 : Effet de la variation de la conductivité effective du charbon sur l'évolution de la pression relative de gaz au centre.

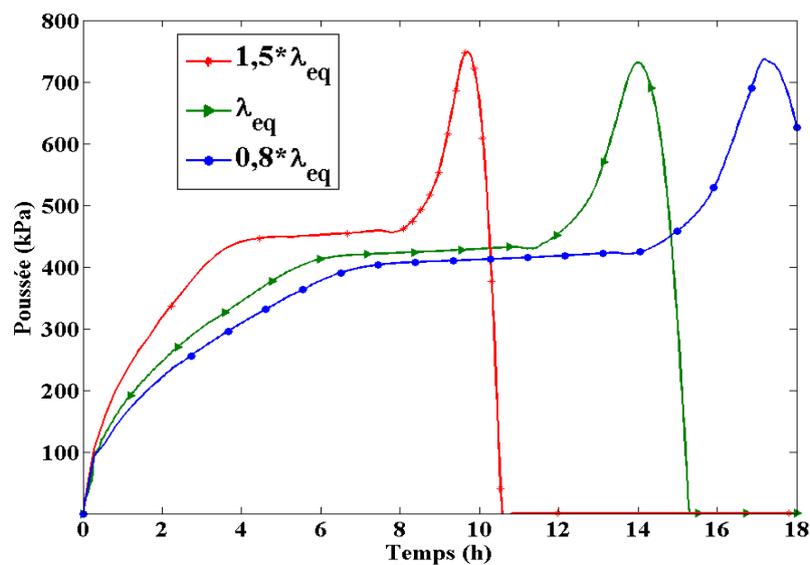


Figure IV.6 : Effet de la variation de la conductivité effective du charbon sur la poussée.

### IV.3. Effet de la chaleur spécifique volumique effective

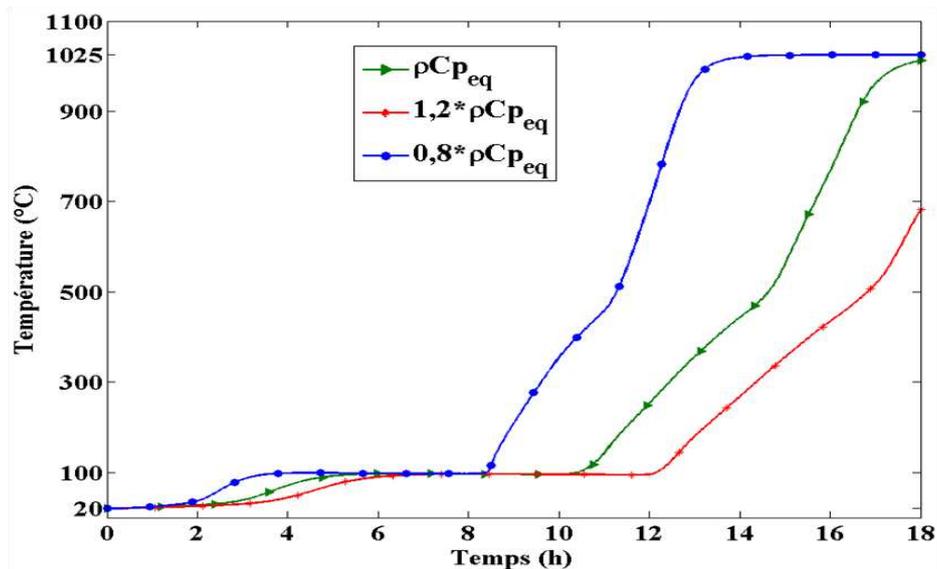
Sur la **Figure IV.7**, l'effet de la variation de la chaleur spécifique volumique effective sur l'évolution de la température au centre au cours de la cokéfaction est représenté. Une augmentation de la chaleur spécifique volumique effective de 20% entraîne un ralentissement

du procédé de cokéfaction parce qu'il y a une consommation plus importante d'énergie pour élever la température de la charge.

Une variation de la chaleur spécifique volumique effective entraîne un décalage dans le temps de l'évolution de la pression de gaz mais elle n'a quasiment pas d'effet sur la valeur maximale de pression relative de gaz au centre (**Figure IV.8**).

La **Figure IV.9** montre l'effet de la variation de la chaleur spécifique volumique sur l'évolution de la poussée. La chaleur spécifique volumique effective a le même effet sur la poussée que sur la pression.

La chaleur spécifique volumique influe sur l'évolution des différents phénomènes se produisant lors de la cokéfaction mais elle n'a aucun effet sur l'amplitude de la pression de gaz au centre et de la poussée.



**Figure IV.7 : Effet de la variation de la chaleur spécifique volumique effective sur l'évolution de la température au centre.**

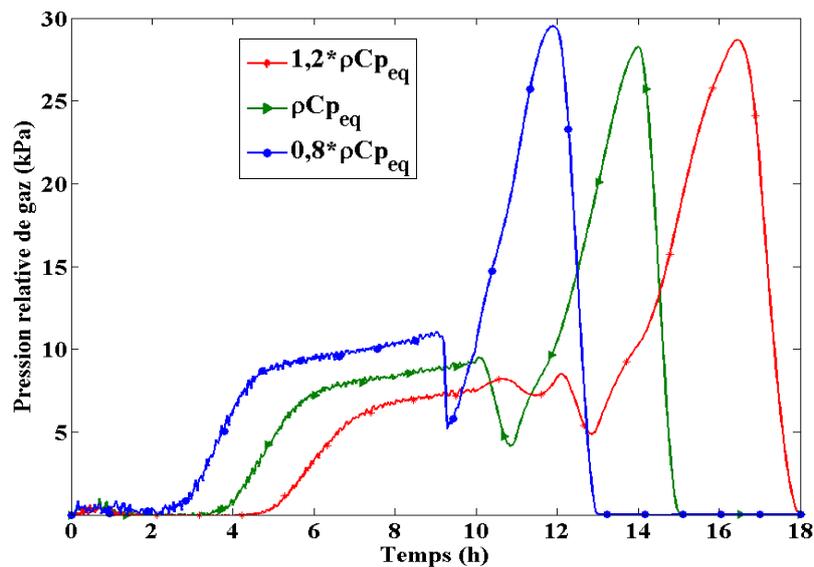


Figure IV.8 : Effet de la variation de la chaleur spécifique volumique effective sur l'évolution de la pression relative de gaz au centre.

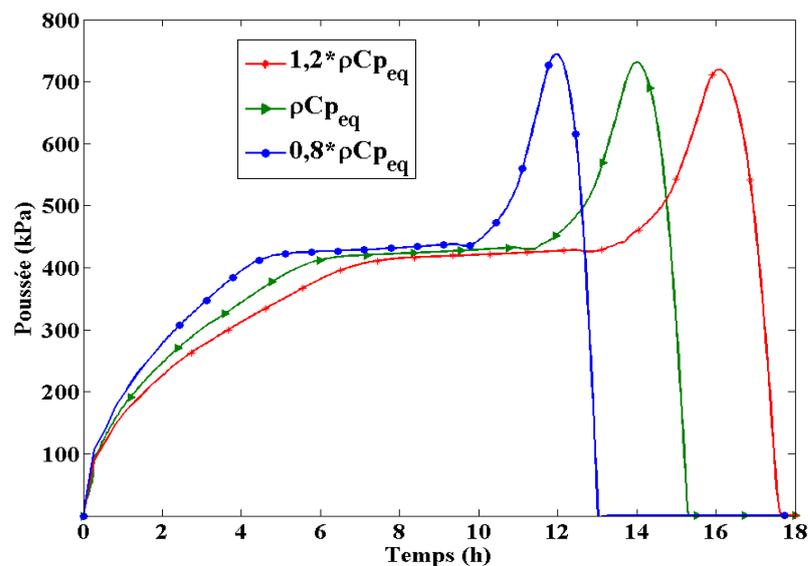


Figure IV.9 : Effet de la variation de la chaleur spécifique volumique effective sur la poussée.

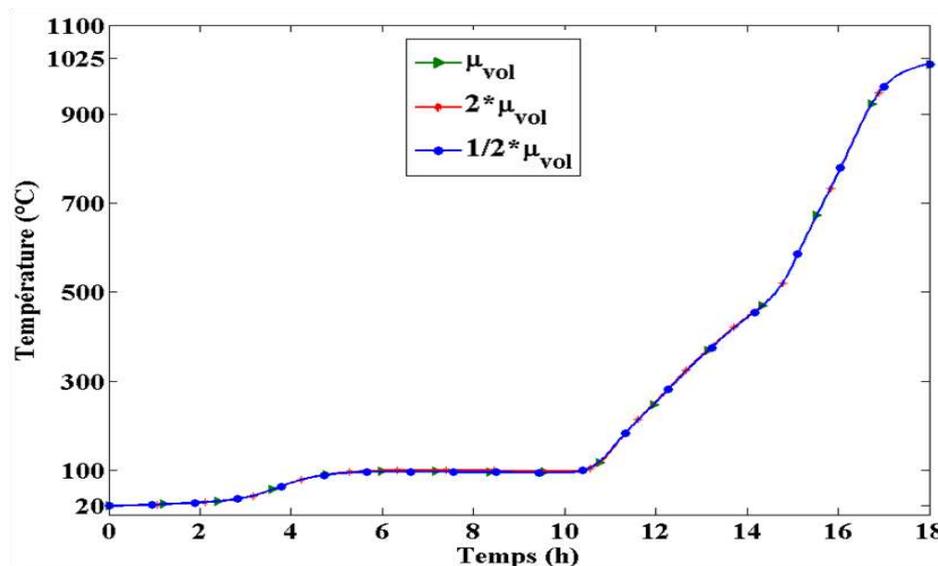
#### IV.4. Effet de la viscosité dynamique des matières volatiles

L'effet de la variation de la viscosité dynamique des matières volatiles sur l'évolution de la température au centre est représenté sur la **Figure IV.10**. L'augmentation ou la diminution de la viscosité des matières volatiles n'a aucun effet sur l'évolution de la température. Cela prouve que dans le modèle proposé, le transport convectif de chaleur est négligeable.

La **Figure IV.11** montre l'effet de la viscosité dynamique des matières volatiles sur l'évolution de la pression relative de gaz au centre. La viscosité dynamique des matières volatiles a un effet significatif sur l'évolution de la pression de gaz interne. On constate qu'en la doublant, la pression de gaz est multipliée par 2 et lorsqu'on la réduit de moitié, la pression de gaz est réduite de moitié. La pression de gaz est donc très fortement dépendante de l'évolution de la viscosité dynamique des matières volatiles. La détermination expérimentale de ce paramètre est nécessaire pour bien évaluer la pression de gaz au cours du procédé de cokéfaction. Cela s'explique par le fait que, d'une part, la pression de gaz est déterminée par la loi de Darcy et d'autre part, la phase gazeuse n'étant constituée quasiment que de matières volatiles lors de la dévolatilisation, sa viscosité dynamique joue un rôle prépondérant dans la détermination de la viscosité dynamique effective de la phase gazeuse.

La viscosité dynamique des matières volatiles n'a aucun effet sur la poussée parce que, dans le modèle proposé, la poussée n'est pas dépendante de la pression de gaz (**Figure IV.12**).

La viscosité dynamique des matières volatiles n'a aucun effet sur la température au centre et sur la poussée mais elle influe fortement sur la pression de gaz.



**Figure IV.10 : Effet de la variation de la viscosité dynamique des matières volatiles sur l'évolution de la température au centre.**

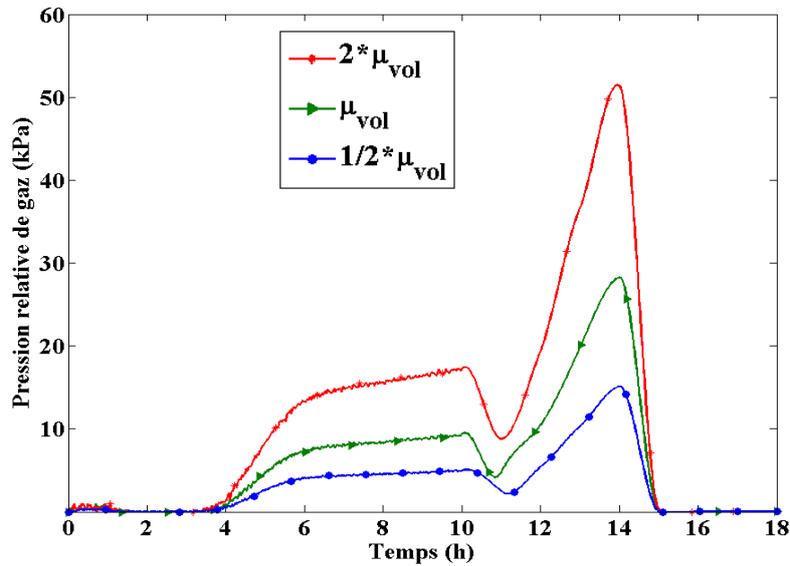


Figure IV.11 : Effet de la variation de la viscosité dynamique des matières volatiles sur l'évolution de la pression relative de gaz au centre.

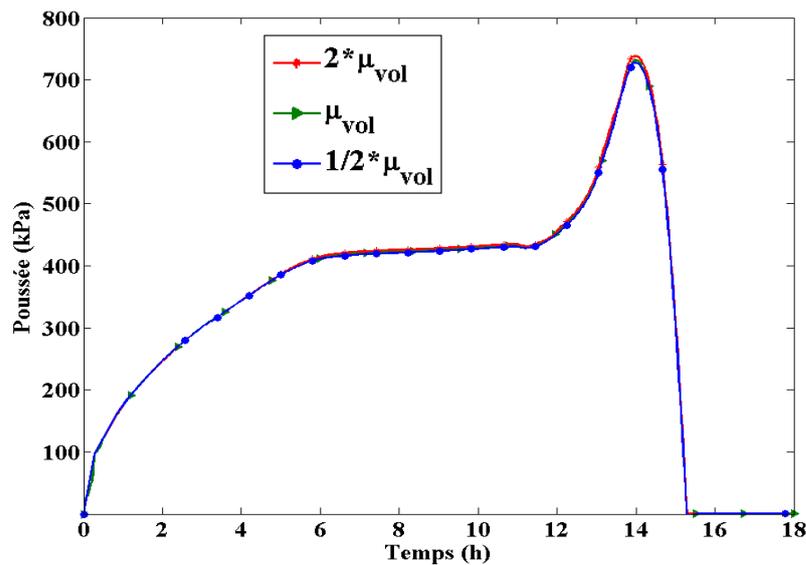


Figure IV.12 : Effet de la variation de la viscosité dynamique des matières volatiles sur la poussée

#### IV.5. Effet de la cinétique de condensation des goudrons

La Figure IV.13 présente l'effet de la cinétique de condensation des goudrons sur l'évolution de la température au centre. La cinétique de condensation des goudrons joue un rôle dans les transferts de chaleur et de masse au cours de la cokéfaction. L'augmentation de la cinétique de dévolatilisation conduit à une augmentation de la quantité de matières

volatiles produites dans un temps donné. Lors du déplacement de ces goudrons vers le centre, un transfert de chaleur par convection se produit. Ce qui conduit à une augmentation plus rapide de la température au centre et un début plus précoce de l'étape de séchage. Au cours de la pyrolyse du charbon, la cinétique de condensation des goudrons a un effet très faible sur l'évolution de la température au centre. Cependant, la faible influence de la cinétique de condensation de goudrons sur la température est due au fait que, dans le modèle, l'effet de la variation de la quantité de goudrons sur les propriétés thermiques n'est pas pris en compte.

Sur la **Figure IV.14**, l'effet de la variation de la cinétique de condensation des goudrons sur l'évolution de la pression relative de gaz au centre est représenté. Lorsqu'on diminue la cinétique de condensation des goudrons de 50%, on a une faible diminution de la pression relative de gaz. En la doublant, une légère augmentation de la pression relative de gaz est observée. Cela s'explique par le fait que, d'après l'expression de la densité du taux de condensation des goudrons (II. 28), lorsqu'on augmente la cinétique de condensation des goudrons, plus de goudrons se condensent au centre et donc plus de matière à volatiliser. La condensation des goudrons entraîne une variation des propriétés intrinsèques du charbon. Cet effet de la condensation des goudrons est ici sous-estimé car la variation des propriétés thermiques du charbon n'a pas été prise en compte en raison du manque de données.

La variation de la cinétique de condensation de goudrons engendre un faible décalage dans le temps de la poussée et un petit effet sur son amplitude (**Figure IV.15**)

L'effet de la cinétique de condensation des goudrons sur la température au centre, la pression au centre et la poussée n'est pas très important dans le modèle proposé. Cela est dû au fait que la variation des propriétés intrinsèques du charbon provenant de la présence des goudrons n'est pas prise en compte. Lorsqu'on augmente la cinétique de condensation de goudrons, la phase de séchage commence un peu plus tôt et une augmentation de la pression de gaz est observée. Dans le modèle proposé, la valeur maximale de pression de gaz est légèrement inférieure à celle mesurée dans le four pilote. Ceci montre que la cinétique de condensation des goudrons a été sous-estimée dans ce modèle.

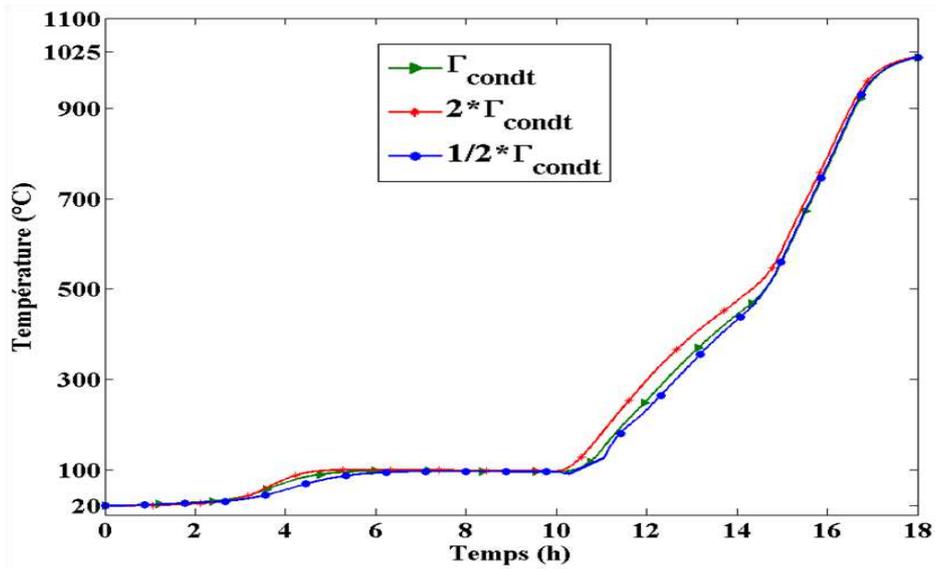


Figure IV.13 : Effet de la variation de la cinétique de condensation des goudrons sur l'évolution de la température au centre.

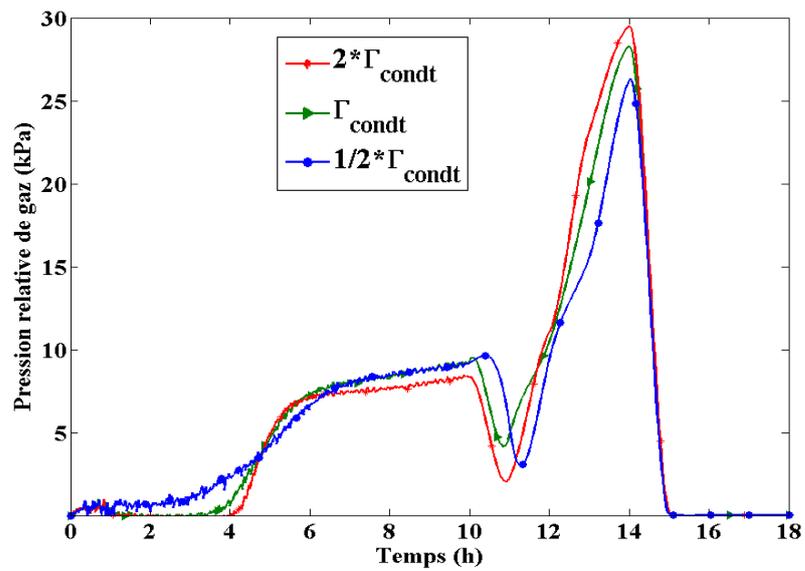


Figure IV.14 : Effet de la variation de la cinétique de condensation des goudrons sur l'évolution de la pression relative de gaz au centre.

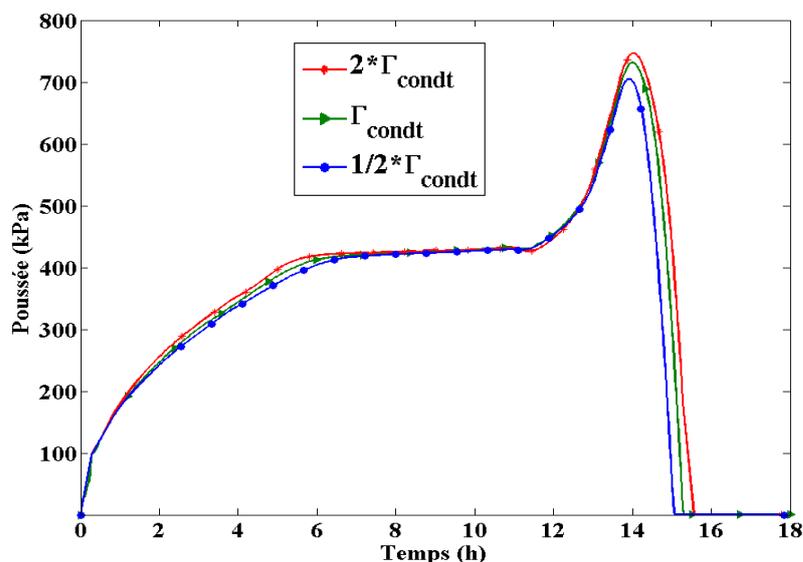


Figure IV.15 : Effet de la variation de la cinétique de condensation des goudrons sur la poussée.

#### IV.6. Effet de la cinétique de dévolatilisation

La **Figure IV.16** montre l'effet de la variation de la cinétique de dévolatilisation sur l'évolution de la température au centre lors de la cokéfaction. L'augmentation ou la diminution de la cinétique de dévolatilisation n'a quasiment pas d'effet sur l'évolution de la température au centre au cours de la cokéfaction.

Une variation de la vitesse de dévolatilisation n'a pas d'effet sur l'évolution de la pression de gaz au cours de l'étape de séchage (**Figure IV.17**). Lors de la pyrolyse, une influence de la cinétique de dévolatilisation est observée. Lorsque la cinétique de dévolatilisation augmente, la dévolatilisation est rapide et donc il y a une production plus importante de gaz en une période plus courte. Ce qui entraîne une augmentation de la pression de gaz au centre. Plus la dévolatilisation est rapide, plus tôt le pic de pression de gaz est atteint.

L'effet de la variation de la cinétique de dévolatilisation sur la poussée est représenté sur la **Figure IV.18**. Elle n'entraîne qu'un faible décalage dans le temps de l'évolution de la poussée.

La variation de la cinétique de dévolatilisation n'a quasiment pas d'effet sur la température au centre et la poussée. Cependant, elle influe sur la pression de gaz.

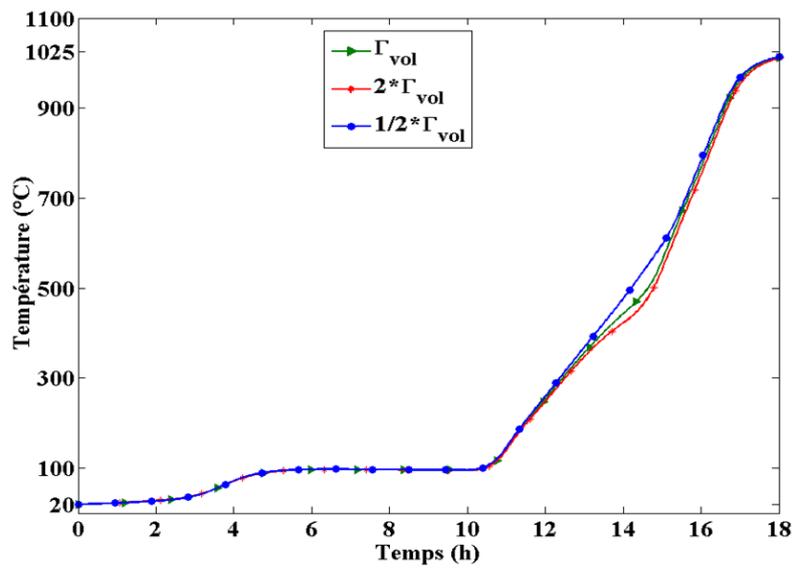


Figure IV.16 : Effet de la variation de la cinétique de dévolatilisation sur l'évolution de la température au centre.

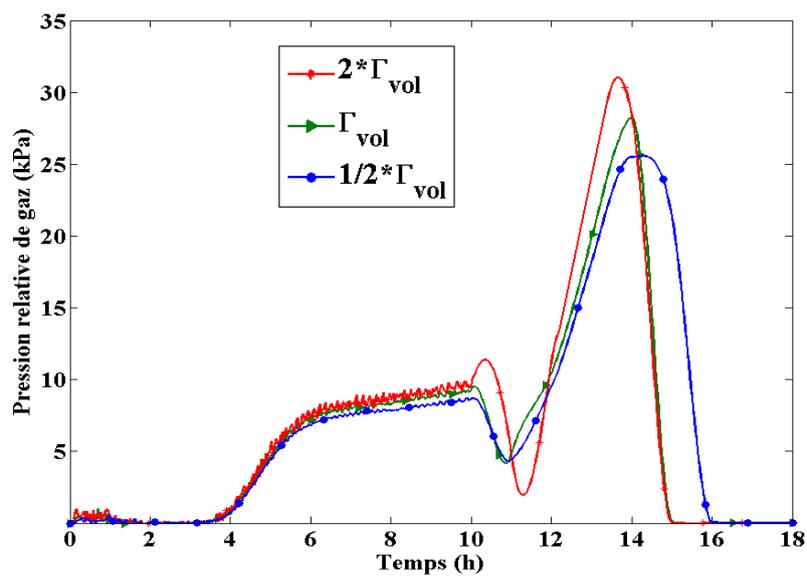


Figure IV.17 : Effet de la variation de la cinétique de dévolatilisation sur l'évolution de la pression relative de gaz au centre.

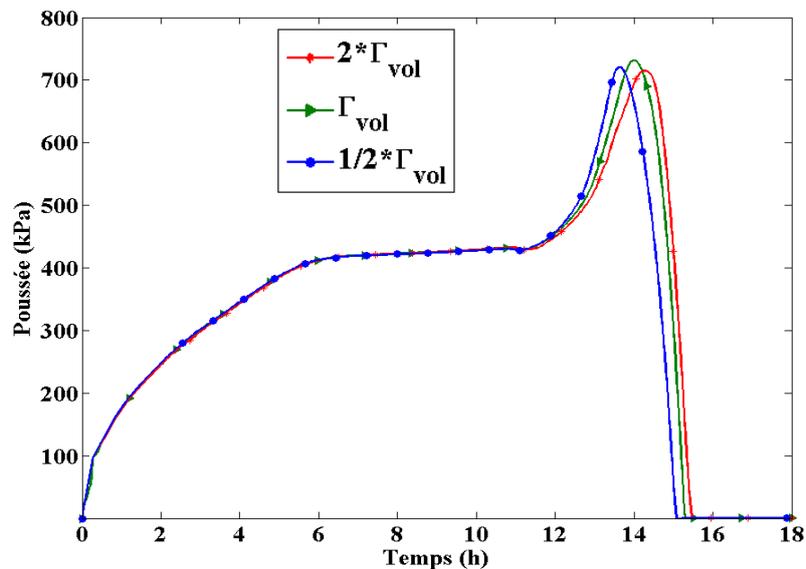


Figure IV.18 : Effet de la variation de la cinétique de dévolatilisation sur la poussée.

#### IV.7. Effet de la chaleur latente de condensation des goudrons

La **Figure IV.19** représente l'effet de la variation de la chaleur latente de condensation des goudrons sur l'évolution de la température au centre. Lorsqu'on augmente la chaleur latente de condensation des goudrons, le temps du palier de température devient un peu plus long parce qu'il y a une augmentation de la consommation de chaleur.

Sur la **Figure IV.20**, l'effet de la variation de la chaleur latente de condensation des goudrons sur l'évolution de la pression de gaz au centre est représenté. Une variation de la chaleur latente de condensation des goudrons influe sur la pression de gaz. Cela provient du fait que lorsqu'il y a une augmentation de la chaleur latente de condensation des goudrons, il y a une augmentation de la consommation de chaleur, d'où une production de quantité de gaz plus élevée.

La variation de la chaleur latente de condensation des goudrons n'a aucun effet sur la poussée (**Figure IV.21**).

La chaleur de condensation des goudrons influe sur la température et la pression mais elle n'a aucun effet sur la poussée.

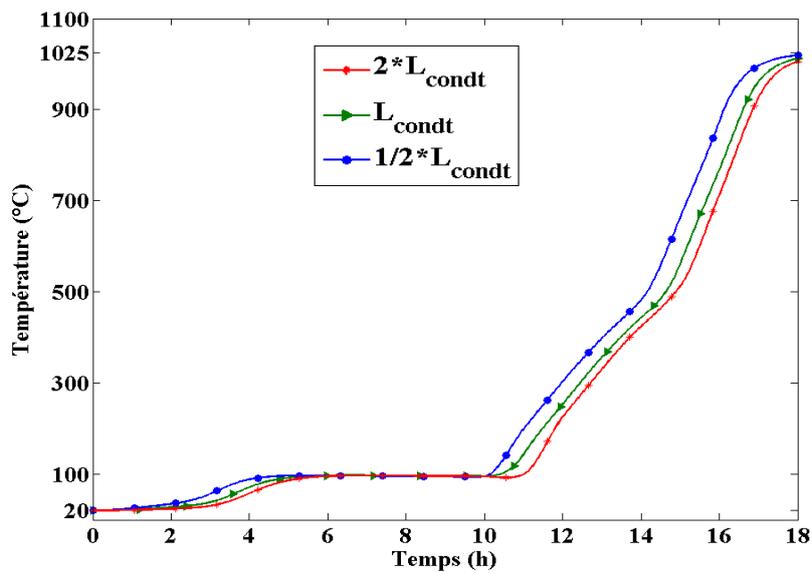


Figure IV.19 : Effet de la variation de la chaleur latente de condensation des goudrons sur l'évolution de la température au centre.

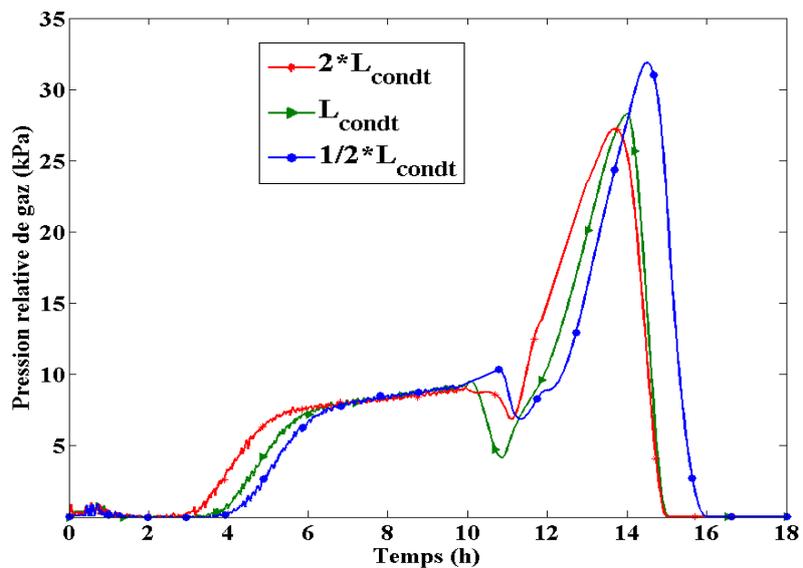
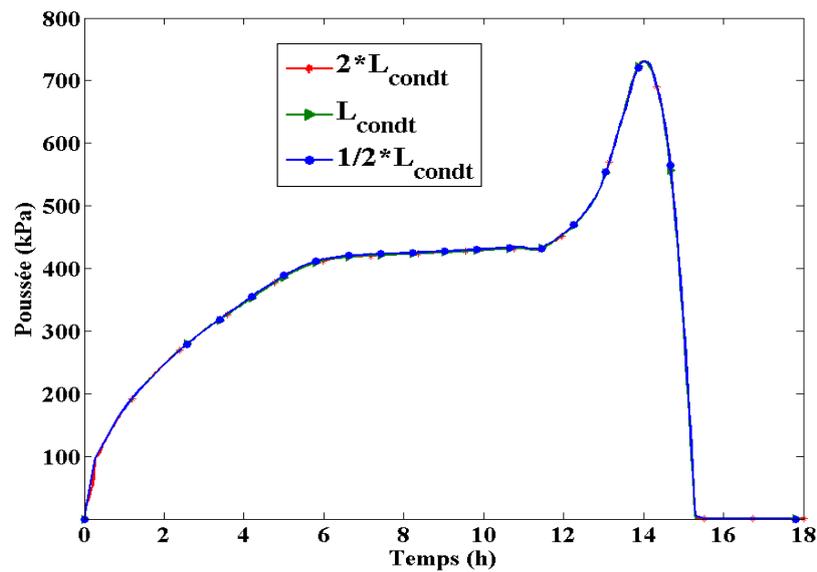


Figure IV.20 : Effet de la variation de la chaleur latente de condensation des goudrons sur l'évolution de la pression relative de gaz au centre.



**Figure IV.21 : Effet de la variation de la chaleur latente de condensation des goudrons sur la poussée.**

Une étude de sensibilité du coefficient de déformation chimique est nécessaire pour évaluer son impact sur le modèle proposé. Pour faire cela, il faut réévaluer le coefficient de dilatation thermique du charbon à partir d'un nouvel essai de dilatométrie. En raison du manque de temps, elle n'a pas été faite.

Ci-après un tableau qui résume l'effet de la variation des paramètres étudiés sur le temps du palier de température, la pression de gaz au centre et la poussée.

**Tableau IV.1 : Effets des paramètres sur le modèle.**

	Temps du palier de température	Pression de gaz	Poussée
Perméabilité	-	++	+
Conductibilité thermique effective	++	++	+
Chaleur spécifique volumique effective	++	+	+
Viscosité dynamique des matières volatiles	-	++	-
Cinétique de condensation des goudrons	+	++	-
Cinétique de dévolatilisation	-	+	-
Chaleur latente de condensation des goudrons	+	+	-

■ : sans effet      + : influent      ++ : très influent

Dans le modèle proposé, le fait d'avoir utilisé une loi de comportement élastique avec les mêmes paramètres pour le charbon dans ses différentes formes successives implique que le gonflement de changement de phase génère de fait une déformation élastique opposé (nous sommes à déformation nulle) et donc une poussée contre les parois. Cela entraîne une surévaluation de la poussée, de telle sorte que les effets sur celle-ci des paramètres étudiés sont quasi négligeables. En effet, en pratique, la compaction du charbon non transformé (au centre de la charge) et la viscoplasticité de la masse plastique compensent partiellement le gonflement de changement de phase, ce qui réduit d'autant la poussée. Ainsi, le modèle reproduit relativement bien la température et la pression des gaz au centre mais pour la poussée sur les parois du four, les valeurs obtenues sont élevées à cause des raisons déjà évoquées ci-dessus.

---

# CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

---

L'objectif de cette thèse, qui s'inscrit dans le cadre de projet européen SPRITCO, était de mieux comprendre le phénomène de poussée et de développer un modèle de prédiction de la poussée permettant de réduire les risques d'apparition de fissures dans les piédroits et donc d'augmenter la durée de vie des fours à coke.

En raison de la faible largeur de la chambre de carbonisation des fours modernes, l'expansion horizontale de la charge lors de la cokéfaction génère une poussée sur la paroi de chauffage. En fonction du charbon utilisé, cette poussée est plus ou moins forte et peut entraîner l'apparition de fissures sur les parois et donc leur endommagement. Ce travail a permis de mieux cerner le rôle joué par certains des facteurs impliqués dans la génération de la poussée sur les parois de chauffage. Ces facteurs sont : le mouvement des gaz au sein de la charge, la pression de gaz interne, le gonflement des grains de charbon, la compaction du charbon non carbonisé et la contraction du coke.

Un état de l'art des différents modèles permettant de reproduire les deux étapes principales de la cokéfaction et de prédire la pression de gaz et la poussée a été fait. Pour modéliser la cinétique de séchage, l'approche micro-macro et l'approche phénoménologique sont utilisées dans la littérature. La pâte à coke étant considérée comme un milieu triphasique, l'approche phénoménologique a été utilisée car elle permet de bien simuler l'évolution de chacune des phases. Compte tenu de la complexité des différents phénomènes intervenant lors de la pyrolyse du charbon, différentes approches peuvent être utilisées pour simuler la cinétique de dévolatilisation. Le but de ce travail n'étant pas de déterminer la composition des matières volatiles issues de la pyrolyse du charbon mais de déterminer la poussée sur les parois d'un four à coke, la cinétique de dévolatilisation a été modélisée à partir des analyses thermogravimétriques. Ces analyses thermogravimétriques, exprimant la perte de masse en fonction de la température, ont permis de déterminer la vitesse de dévolatilisation. Cette méthode se rapproche de l'hypothèse pour laquelle la dévolatilisation est considérée comme

une seule réaction.

Dans la littérature, aucun essai ou modèle ne permet d'évaluer la cinétique de condensation des goudrons au cours du procédé de cokéfaction. Seuls les travaux de Serio proposent de déterminer la cinétique d'évaporation des goudrons à partir de la loi d'Arrhenius avec l'hypothèse d'une réaction du premier ordre. Dans ce travail, en considérant la condensation des goudrons comme étant la réaction inverse de l'évaporation des goudrons, sa cinétique est supposée être du premier ordre. A partir de la cinétique d'évaporation de goudrons, une proposition de la cinétique de condensation des goudrons a été faite.

Il existe peu de modèles de prédiction de la pression interne des gaz. De plus, à notre connaissance, aucun modèle physique de prédiction de poussée n'existe car le phénomène de poussée est très complexe. Cette complexité est due à l'interdépendance des paramètres tels que la composition et la structure des charbons, la préparation de la charge et les conditions de carbonisation. Ce travail constitue la première modélisation intégrant poussée et pression de gaz et permet de reproduire ces phénomènes physiques lors de la cokéfaction.

En raison de la structure granulaire du charbon, de la présence d'humidité et de matières volatiles, le charbon a été modélisé par un milieu poreux réactif déformable non saturé. Un ensemble d'équations aux dérivées partielles qui combinent la conservation de la masse, la conservation de l'énergie, la conservation de la quantité de mouvement, les lois d'états de chacune des phases, les lois d'évolution et de transport, a été utilisé pour la modélisation du transfert de masse et de chaleur dans un milieu poreux déformable et réactif. Le principe de la contrainte effective a été utilisé pour reproduire le comportement mécanique du charbon. Dans ce travail, en raison du manque de données sur le comportement mécanique du charbon lors de la cokéfaction, celui-ci a été supposé élastique linéaire isotrope. Une méthode d'implémentation de la déformation chimique permettant de prendre en compte l'effet de la vitesse de montée en température a été proposée.

Le modèle développé a été appliqué au Blue Creek qui est un charbon à taux moyen de matières volatiles et dangereux. Au vu de la comparaison entre les résultats du modèle proposé et ceux issus des essais du CPM, il est raisonnable de conclure que le modèle proposé reproduit convenablement les phénomènes physiques en présence lors de la cokéfaction. Cependant, le comportement mécanique du charbon demeure très mal connu et cela entraîne une surestimation (conséquence) de la poussée par le modèle.

L'étude de sensibilité a permis d'évaluer l'effet qualitatif de la variation, lors de la cokéfaction, de certains paramètres du modèle sur l'évolution de la température au centre, de la pression de gaz au centre et de la poussée en vue d'identifier les paramètres les plus influents.

Ce travail a permis de déterminer l'influence de certains facteurs dans le phénomène de poussée. Les résultats obtenus montrent que la poussée ne dépend pas directement de la pression des gaz et que le gonflement des grains de charbon joue un rôle déterminant dans le phénomène de poussée.

Pour affiner notre compréhension des mécanismes à l'origine de la poussée et pour que le modèle proposé soit plus fiable, à moyen terme, il serait judicieux de :

- déterminer expérimentalement la variation des propriétés thermiques des charbons, notamment de la conductivité thermique effective, car le procédé de cokéfaction est fortement dépendant de l'évolution de la température. Pour cela, il sera nécessaire de mettre en place des essais permettant d'effectuer ces mesures à haute température,
- mettre en place un essai permettant de définir la cinétique de condensation des goudrons car celle-ci joue un rôle essentiel dans le transfert de chaleur et de masse lors de la cokéfaction,
- caractériser le comportement rhéologique du charbon et des différentes phases obtenues lors de la cokéfaction afin de pouvoir décrire le comportement compactant, viscoplastique et élastique au cours des changements de phase successifs,
- tester le modèle proposé sur d'autres types de charbon afin de s'assurer que celui-ci est capable de reproduire les phénomènes physiques lors de la cokéfaction pour tous les charbons cokéfiant.

A long terme, la mise en place d'un modèle 3D serait utile afin de pouvoir coupler le modèle proposé pour la cokéfaction et celui du piédroit développé par N. Gallienne [Gallienne et al, 2013] dans le but d'estimer le risque d'apparition de fissures dans les piédroits.

---

# NOMENCLATURE

---

## Symboles

$A$	facteur pré-exponentiel	$s^{-1}$
$E_a$	énergie d'activation	$J.mol^{-1}$
$R$	constante des gaz parfaits	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
$T$	température du solide	$K$
$\rho$	masse volumique	$kg.m^{-3}$
$\emptyset$	Porosité volumique	-
$S$	Saturation	-
$w$	fraction massique	-
$\theta$	teneur volumique	-
$M$	masse molaire	$kg.mol^{-1}$
$\mu$	viscosité dynamique	$Pa.s$
$P$	Pression	$Pa$
$V$	vitesse d'écoulement	$m.s^{-1}$
$\dot{m}$	densité volumique de production/consommation	$kg.m^{-3}.s^{-1}$
$J$	flux de diffusion	$kg.m^{-2}.s^{-1}$
$k$	Perméabilité	$m^2$
$D$	coefficient de diffusion	$m^2.s^{-1}$
$r$	vitesse de pyrolyse	$kg.s^{-1}.m^{-3}$
$HR$	humidité relative	-
$\Delta H$	chaleur latente de réaction	$J.kg^{-1}$

$t$	Temps	S
$\dot{\Gamma}$	constante de vitesse	$s^{-1}$
$m$	Masse	Kg
X	avancement de la dévolatilisation	-
E	densité massique d'énergie interne	$J. kg^{-1}$
$q$	flux de chaleur	$W m^{-2}$
$\sigma$	Contrainte	Pa
E	Déformation	-
$h$	enthalpie spécifique	$J. kg^{-1}$
$C_P$	chaleur spécifique à pression constante	$J. kg^{-1}. K^{-1}$
$\lambda$	coefficient de conductivité thermique	$W. m^{-1}. K^{-1}$
$\rho C_P$	chaleur spécifique volumique	$J. m^{-3}. K^{-1}$
G	gravité	$m. s^{-2}$
$\Gamma$	accélération	$m. s^{-2}$
$\mathbb{I}$	tenseur identité d'ordre 2	-
$\chi$	coefficient de Bishop	-
E	module d'Young	Pa
N	coefficient de Poisson	-
A	coefficient de dilation thermique	$K^{-1}$
B	coefficient de déformation chimique	-
$h_T$	coefficient de convection thermique	$W. m^{-2}. K^{-1}$
$\delta$	constante de Stefan-Boltzmann	$W. m^{-2}. K^{-4}$
$\epsilon$	émissivité	-
$h_m$	coefficient de convection de masse	$m. s^{-1}$

**Indices**

<i>Pyro</i>	matières pyrolysables
<i>S</i>	solide
<i>I</i>	phase
<i>J</i>	constituant gazeux
<i>L</i>	liquide
<i>T</i>	total
<i>P</i>	pores
<i>V</i>	vapeur
Sa t	vapeur de saturation
<i>g</i>	gaz
<i>f</i>	fluide
<i>A</i>	air sec
<i>evap</i>	évaporation
Vo l	matières volatiles
<i>rg</i>	relative au gaz
<i>Atm</i>	atmosphérique
<i>Ref</i>	référence
<i>devol</i>	dévolatilisation
<i>condt</i>	condensation des goudrons
0	initial
Eb	Ebullition à 1bar
W	paroi de chauffage

**Exposants**

<i>Eff</i>	effective
El	élastique
Th	thermique
Ch	chimique

**Symboles et opérateurs mathématiques**

Div	divergence
$\overrightarrow{grad}$	gradient
—	moyenne
→	Vecteur
=	tenseur d'ordre 2

---

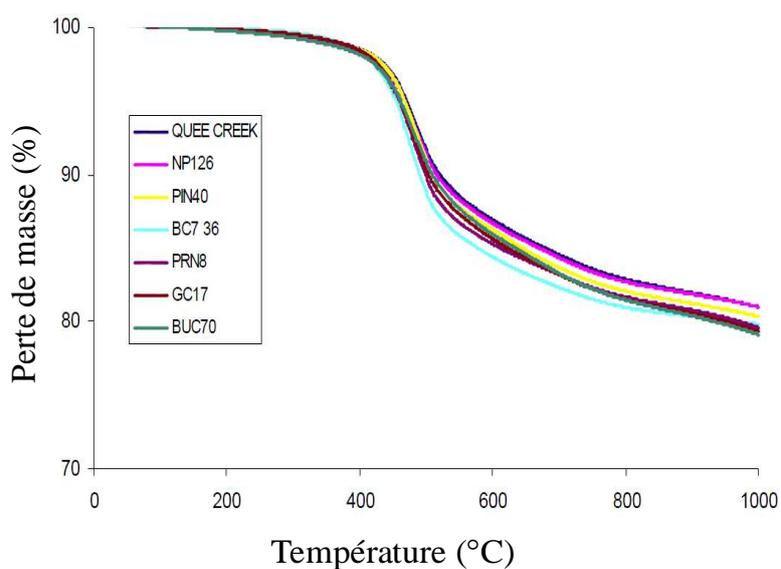
# ANNEXES

---

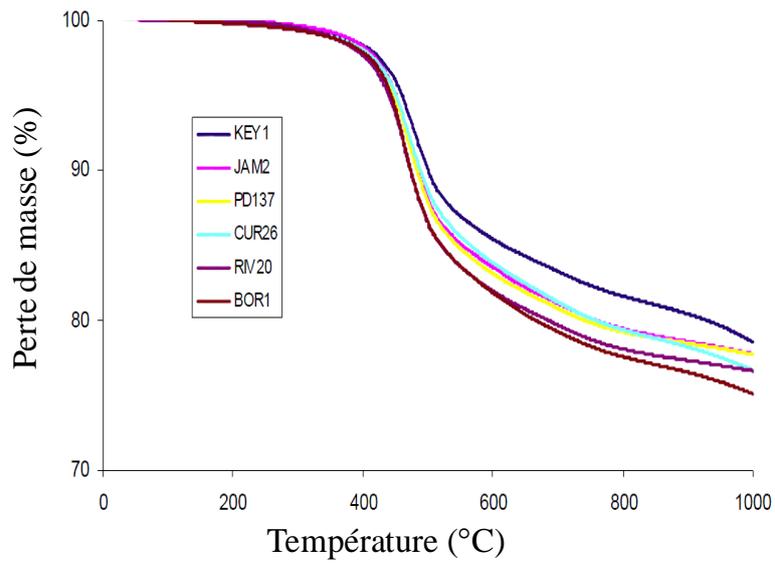
## Annexe 1

### Analyse thermogravimétrique (ATG)

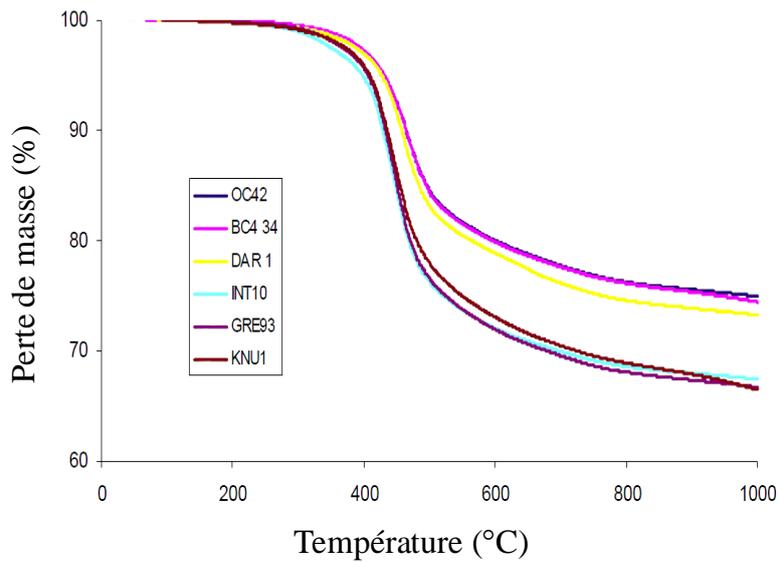
Les analyses thermogravimétriques des différents types de charbons étudiés ont été réalisées par INCAR (Espagne). Une thermobalance TA Instruments SDT 2960 a été utilisée. Un échantillon de 15 mg de charbon avec une granulométrie inférieure à 0,212mm a été chauffé jusqu'à 1000°C avec une vitesse de chauffe de 3°C/min. Les figures A1.1, A1.2 et A1.3 représentent la perte de masse en fonction de la température pour les charbons dont le taux de matières volatiles varie entre 18 et 34%.



**Figure A1.1 : Perte de masse en fonction de la température pour les charbons dont le taux de matières volatiles est compris entre 18-21 %wg**



**Figure A1.2 : Perte de masse en fonction de la température pour les charbons dont le taux de matières volatiles est compris entre 21-25 %wg**

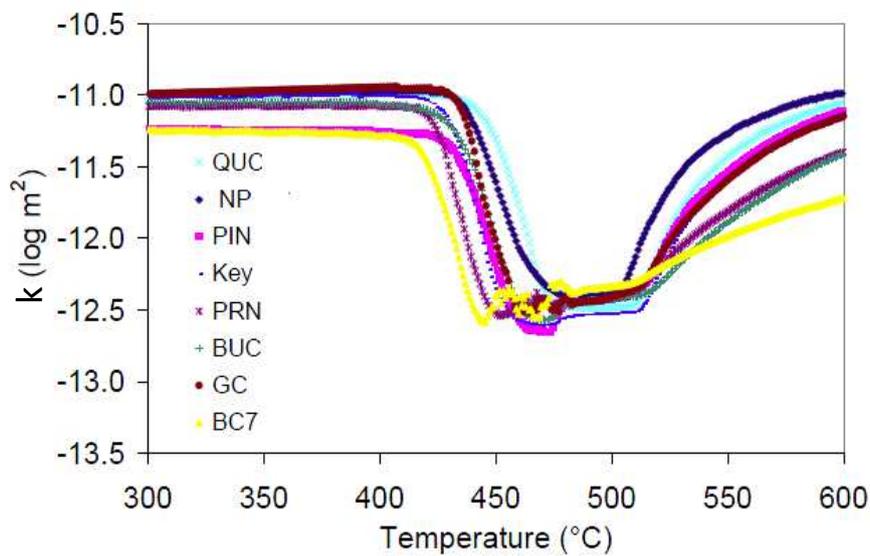


**Figure A1.3 : Perte de masse en fonction de la température pour les charbons dont le taux de matières volatiles est compris entre 25-34 %wg**

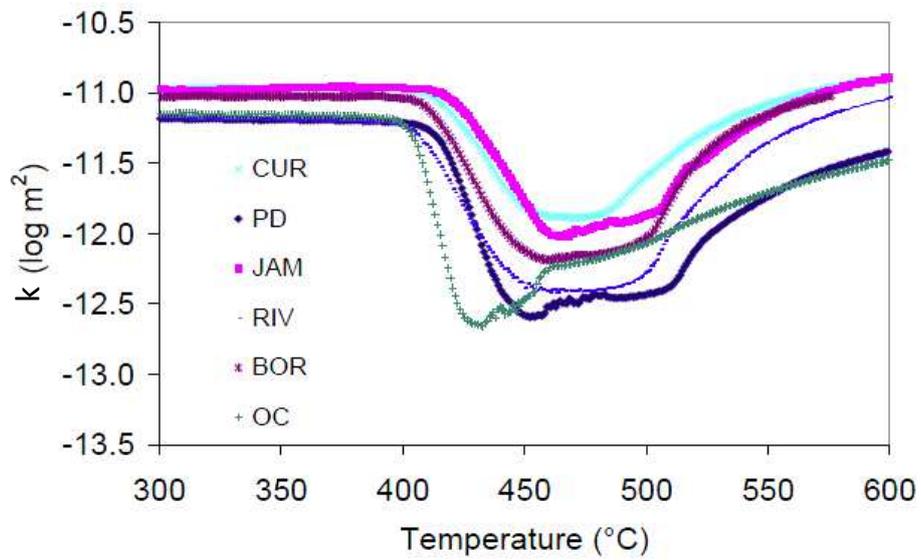
## Annexe 2

### Mesure du coefficient de perméabilité

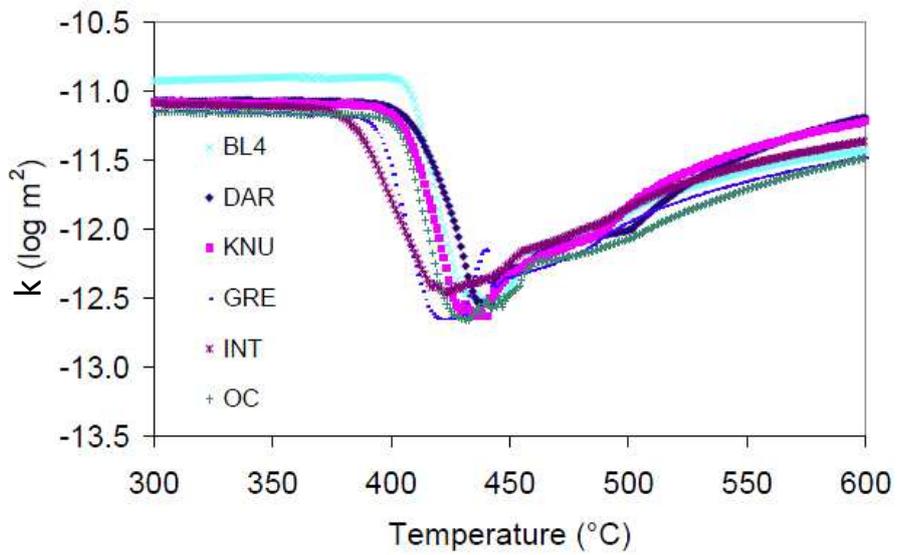
Ces essais ont été réalisés par INCAR (Espagne). Ils ont été effectués sur des échantillons de charbon de 2g dont la granulométrie est inférieure à 3mm. L'échantillon de 20mm de diamètre et 10mm d'épaisseur a été chauffé jusqu'à 800°C, avec une vitesse de chauffe de 3°C/min. La mesure de la variation de pression réalisée une fois la température stabilisée permet d'évaluer le coefficient de perméabilité en utilisant la loi de Darcy.



**Figure A2.1 : Variation du coefficient de perméabilité avec la température pour les charbons à faible taux de matières volatiles.**



**Figure A2.2 : Variation du coefficient de perméabilité avec la température pour les charbons à taux moyen de matières volatiles.**



**Figure A2.3 : Variation du coefficient de perméabilité avec la température pour les charbons à taux élevé de matières volatiles.**

## Annexe 3

### Mesure de la porosité du semi-coke

Ces essais ont été effectués par ArcelorMittal R&D Ostrava.

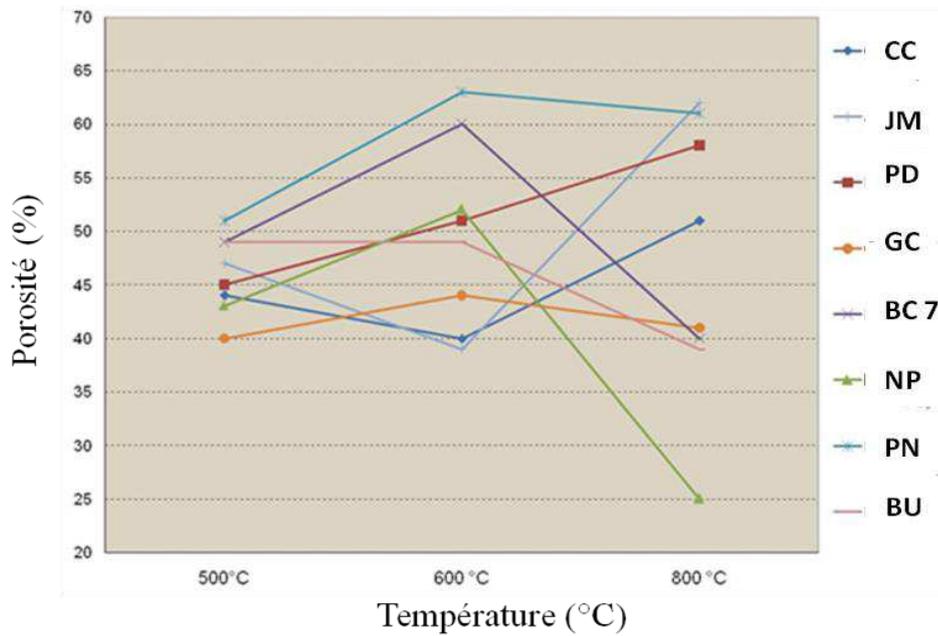


Figure A3.1 : Variation de la porosité des charbons à faible taux de matières volatiles.

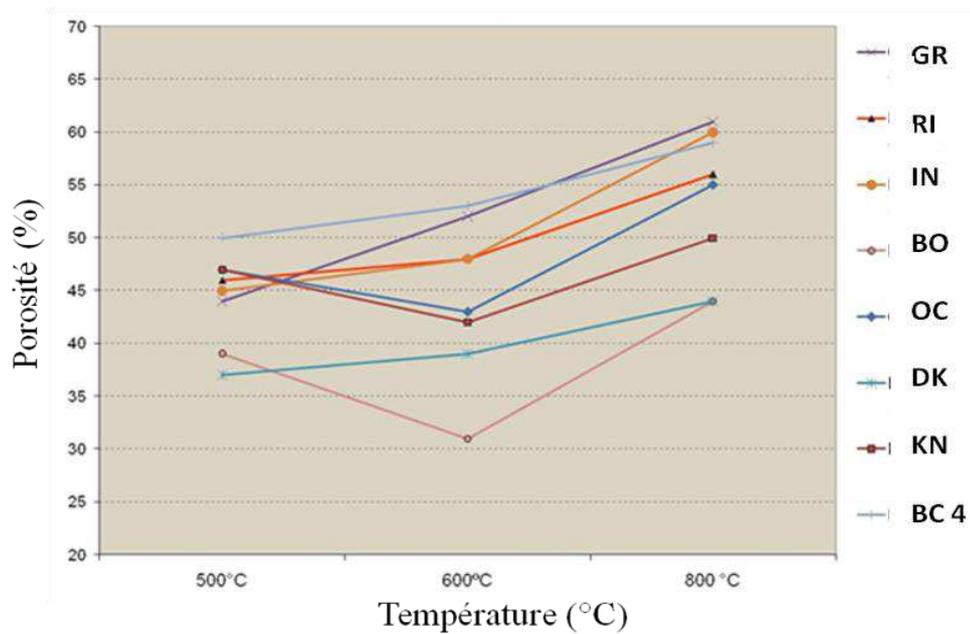


Figure A3.2 : Variation de la porosité des charbons à moyen et fort taux de matières volatiles.

---

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

[Adesanya et Pham, 1995] ADESANYA, B.A. et PHAM, H.N. (1995). Mathematical modelling of large coal particles in a convective environment. *Fuel*, 75, n° 6, pp. 896-902.

[Agroskin, 1959] AGROSKIN, A. A. (1959). “Thermal and electrical properties of coal”, the state scientific technical publishing house for literature on ferrous and non-ferrous metallurgy, Metallurgizdat, Moscow.

[Ahmed et Hurst, 1997] AHMED, G.N. et HURST, J.P. (1997). Coupled heat and mass transport phenomena in siliceous aggregate concrete slabs subjected to fire. *Fire Mater.* 21 (4), pp. 161–168.

[Alpern, 1969] ALPERN, B. (1969). Le pouvoir réflecteur des charbons français. Application et répercussions sur la théorie de A. Duparque. *Annales de la Société Géologique du Nord* 2, pp.143-166.

[Arendt et al, 2001] ARENDT, P., KÜHL, H., HUH, F., STRUNK, J., STOPPA, H., LOUIS, G. et STELLER, M. (2001). Cracking reactions in coke oven and their importance for coke quality. *Cokemaking International* 1/2001.

[Arenillas et al, 2001] ARENILLAS, A., RUBIERA, F., PEVIDA, C., PIS, J.J. et ANAL, J. (2001). A comparison of different methods for prediction coal devolatilisation kinetics. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 58–59, pp. 685-701.

[Arima et al, 1996] ARIMA, T., KATO, K., NOMURA, S., NISHIMURA, A., NAKAQAWA, T. et I. KOMAKI. (1996). Development of coking pressure estimation model. *3<sup>rd</sup> International Cokemaking Congress*, Gent, Belgium.

[Arson, 2009] ARSON, C. (2009). Etude théorique et numérique de l’endommagement thermo-hydro-mécanique des milieux poreux non saturés. Thèse de doctorat, Ecole des ponts et chaussées.

**[Auriault et Adler, 1995]** AURIAULT, J. L. et ADLER, P. M. (1995). Taylor dispersion in porous media: Analysis by multiple scale expansions. *Advances in Water Resources*, 18(4), pp. 217–226.

**[Badzioch et Hawksley, 1970]** BADZIOCH, S. et HAWKSLEY, P.G.W. (1970). Kinetics of thermal decomposition of pulverized coal particles. *Ind. Eng. Chem. Process Design Develop*, 9, pp. 521-530.

**[Bahe, 2001]** BAHE, J. (2001). Durée de vie des fours et poussée. Rapport technique, Document interne CPM : Etude 143 P.V. n°99.

**[Bahe et al, 2003]** BAHE, J., PETIT, E. et VOGT, D. (2003). Extension of coke oven life. Study of parameters involved in coking pressure generation. Laboratory, pilot and industrial tests. Rapport technique, Document interne CPM : Etude 143 P.V. n°104.

**[Beck, 1987]** BECK, K.-G. (1987). Erdöl und Kohle, März, Heft 3, 129.

**[Beck et Szurmann, 1984]** BECK, K-G. et SZURMANN, E. (1984). Prozesskontrolle der Kokserzeugung. VerlagGlückaufGmbH, Essen.

**[Beckmann et al, 1962]** BECKMANN, R., SIMONIS, W., WESKAMP, W. (1962). *Brennstoff-Chem*, 9, 43, pp. 241-251.

**[Belkaid, 2011]** BELKAID, N., (2011). Simulation numérique des transferts thermiques et massiques dans un sol non saturé. Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

**[Ben Nasrallah et Perré, 1988]** BEN NASRALLAH, S. et PERRÉ, P. (1988). Detailed study of a model of heat and mass transfer during convective drying of porous media. *Int. J. Heat Mass Transfer* 31(5), pp. 957- 967.

**[Bishop, 1959]** BISHOP, A.W. (1959). The principle of effective stress. *TekniskUkeblad I Samarbeide Med Teknikk*, Oslo, Norway, 106(39), p. 859–863.

**[Blight, 1967]** BLIGHT, G.E. (1967). Effective stress evaluation for unsaturated soils. *Journal of the soil mechanics and foundations division, Proc. of the A.S.C.E*, 93, pp. 125-148.

[**Bonazzi et al, 1997**] BONAZZI, C., RIPOCHE, A. et MICHON, C. (1997). Moisture diffusion in gelatin slabs by modeling drying kinetics. *Drying Technology*, Vol. 15 (6-8), pp. 2045-2059.

[**Caceres, 2006**] CACERES SALAZAR, G.E. (2006). Modélisation du séchage d'un milieu poreux saturé déformable : prise en compte de la pression du liquide. Thèse de doctorat, ENSAM Bordeaux.

[**Casal et al, 2006**] CASAL, M.D., DIAZ-FAES, E. R., ALVAREZ, DÌEZ, M. A. et BARRIOCANAL, C. (2006). Influence of the permeability of the coal plastic layer on coking pressure. *Fuel*, 85, pp. 281–288.

[**Chemkhi et al, 2004**] CHEMKHI, S., ZAGROUBA, F. et BELLAGI, A. (2004). Mathematical model for drying of highly shrinkable media. *Drying Technology*, Vol. 22 (5), pp. 1023-1039.

[**Chemkhi, 2008**] CHEMKHI, S., (2008). Séchage d'un milieu déformable non saturé : modélisation du couplage hygromécanique. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1.

[**Comsol, 2013**] COMSOL. (2013). COMSOL Multiphysics, version 4.3a.

[**Conesa et al, 2001**] CONESA, J.A., MARCILLA, A., CABALLERO et J.A., FONT, R. (2001). Comments on the validity and utility of the different methods for kinetic analysis of thermogravimetric data. *J. Anal AppliedPyrolysis*, 58–59, 617-633.

[**ConstruireAcier, 2012**] (2012). <http://www.construireacier.fr/tout-sur-lacier/la-fabrication-de-lacier/lacier-de-la-filiere-fonte>.

[**Coussy, 1991**] COUSSY, O. (1991). Mécanique des milieux poreux, Ed. Technip, Paris.

[**Coussy et Fleureau, 2002**] COUSSY, O. et FLEUREAU, J.-M. (2002). Mécanique des sols non saturés, Ed. Lavoisier, Paris, pp. 137-174.

[**Coussy, 2010**] COUSSY, O. (2010). Mechanics and physics of porous solids. Ed Wiley.

[**CPM, 1960**] CPM. (1960). Poussée des charbons au cours de la cokéfaction. Rapport technique, Laboratoire du Centre d'Etude et de Recherche des Charbonnages de France.

- [CPM, 1991] CPM. (1991). Etude de la couche plastique. Rapport EUR 13441 FR.
- [CPM, 2010] CPM. (2010). Les charbons. Document interne CPM
- [deVries, 1952a] de VRIES, D.A. (1952a). A non stationary method for determining thermal conductivity of soil. In situ SoilSci, 73, pp. 83–89.
- [Dormieux et al, 2003] DORMIEUX, L., LEMARCHAND, E. et COUSSY, O. (2003). Macroscopic and micromechanical approaches to the modelling of the osmotic swelling in clays. Transport in Porous Media, 50(1), pp. 75–91.
- [Duchêne et al, 1991] DUCHENE, J-M., ISLER, D. et YAX, E. (2008). Elaboration du métal primaire - Coke métallurgique. Techniques de l'ingénieur (m7340).
- [Deul et Annell, 1956] DEUL, M. et ANNELL, C.S. (1956). Occurrence of minor elements in ash of low-rank coal from Texas, Colorado, North Dakota, and South Dakota. Geol. Surv. Bull. 1036, pp. 155-172.
- [Duffy et al, 2010] DUFFY, J.J., MAHONEY, M. R., et KAREN, M. (2010). Influence of coal thermoplastic properties on coking pressure generation: Part 2 – A study of binary coal blends and specific additives. *Fuel*, Vol. 89, pp. 1590-1599.
- [ECSC Project, 2005] ECSC Project. (2005). Coking pressure generation and moderation, 7220-PR/140, Final report.
- [Fortin, 1991] FORTIN, F. (1991). Mécanismes de la cokéfaction des charbons. Thèse de doctorat, Université d'Orléans.
- [Gallienne et al, 2013] GALLIENNE, N., LANDREAU, M., BLOND, E., GASSER, A. et ISLER, D. (2013). Modeling of masonries using homogenization submodeling methods, *UNITECR-142*.
- [Gawin et al, 1999] GAWIN, D., MAJORANA, C.E. et SCHREFLER, B.A. (1999). Numerical analysis of hygro-thermal behavior and damage of concrete at high temperature, *Mech. Cohesive frictional Mater.* 4 (1), pp. 37–74.

[Gens, 1995] GENS, A. (1995). Constitutive modelling: Application to compacted soils. Proceedings of the First International Conference on Unsaturated Soils (UNSAT'95), France, 6-8 Sep., Vol. 3, pp. 1179-1200.

[Gray, 1975] GRAY, W.G. (1975). A derivation of the equations for multiphase transport. *Chemical Engineering Science*, Vol. 30, pp. 229-233.

[Griffay, 1988] GRIFFAY, G. (1988). Modélisation thermique globale du procédé de cokéfaction. Thèse de doctorat, Université de Provence (Aix-Marseille 1).

[Guo et Tang, 2005] GUO, Z. et TANG, H. (2005). Numerical simulation for a process analysis of a coke oven. *China Particuology*, Vol. 3, No. 6, pp. 373-378.

[Gupta et Müller] GUPTA, A.K. et MÜLLER, P. (1999). Pyrolysis of Paper and Cardboard in Inert and Oxidative Environments, *Journal of Propulsion and Power*, 15, 2, pp. 187-194.

[Halder et al, 2007] HALDER, A., DHALL, A. et DATTA, A.K. (2007). An improved, easily implementable, porous media based model for deep-fat drying – Part 1: Model development and input parameters. *Food and Bioprocess Technology*, Part C, 85(C3): 209-219.

[Hanrot et al, 1994] HANROT, F., ABLITZER, D., HOUZELOT, J. L. et DIRAND, M. (1994). Experimental measurement of true specific heat capacity of coal and semi-coke during carbonization. *Fuel*, Vol. 73, n° 2, pp. 305-309.

[Halder et al, 2011] HALDER, A., DHALL, A. et DATTA, A.K. (2011). Modelling transport in porous media with phase change: Applications to food processing. *Journal of Heat Transfer*, Vol. 133 / 031010-1.

[Hautkappe, 1986] HAUTKAPPE, G. (1986). Untersuchungen über den Gasdruck in der Plastischen Zone. Thèse de doctorat, University of Clausthal.

[Hilaire, 1990] HILAIRE, P. (1990). Etude cinétique de la décomposition thermique de particules de charbon. Thèse de doctorat, Conservatoire National des Arts et Métiers de Paris.

[Honnart, 2010] HONNART, F. (2010). Coke making: History of battery design and refractory. Document interne CPM.

- [Isler, 1989] ISLER, D. (1989). Etude de la couche plastique. Evolution de la position et de l'épaisseur de la couche plastique et de la couche de semi-coke primaire au cours de la carbonisation. Etude CPM 161, PV 4.
- [Jasienko, 1978] JASIENKO, S. (1978). The nature of coking coal. *Fuel* 57, p.131.
- [Jenkins, 2002] JENKINS, D.R. (2002). Effect of coke shrinkage and plastic layer deformation on gas pressure in a coke oven. *Fuel*, Vol. 81.
- [Jenkins et al, 2010] JENKINS, D.R., MAHONEY, M.R. et KEATING, J.C. (2010). Fissure formation in coke. 1: The mechanism of fissuring. *Fuel*, Vol. 89.
- [Jennings et Burland, 1962] JENNINGS, J.E.B. et BURLAND, J.B. (1962). Limitations to the use of effective stresses in partly saturated soil. *Géotechnique*, 12(2), pp. 125-144.
- [Kasperczy et Simonis, 1971] KASPERCZY, J. et SIMONIS, W. (1971). Die hochtemperaturverkokung von steinkohleim horizontalkammerofen bei schüttbetrieb als temperature-zeit-reaktion. *Glauckauf- Forschungshefte*, 32, pp. 23–34.
- [Kechaou et Roques, 1989] KECHAOU, N. et ROQUES, M. (1989). A variable diffusivity model for drying of highly deformable materials, *Drying '89*, pp. 332-338.
- [Kirov, 1965] KIROV, N. Y. (1965). *BCURA, Month. Bull.*, Vol 29, n° 2, pp. 33-57.
- [Klose et Heckmann, 1989] KLOSE, W. et HECKMANN, H. (1989). *Congrès Coal Science*, Tokyo, 1063.
- [Koch, 1992] KOCH, A. (1992). Etude du phénomène de poussée en relation avec la phase plastique. Rapport d'activité, Document interne CPM.
- [Koch, 1994] KOCH, A. (1994). Etude du phénomène de poussée dans les réacteurs de cokéfaction en relation avec la couche plastique. Thèse de doctorat, Université de Metz.
- [Kojima, 1989] KOJIMA, T. (1989). *Congrès ISIJ*, Sapporo, 904.
- [Kolani et al, 2013] KOLANI, D., BLOND, E., GASSER, A., ROZHKOVA, T. et LANDREAU, M. (2013). Modeling of Coal Drying before Pyrolysis. *Defect and Diffusion Forum*, 336, 121-128.

- [Landreau, 2009] LANDREAU, M. (2009). Modélisation thermomécanique d'un piédroit de four à coke. Thèse de doctorat, Université d'Orléans.
- [Lazaro et al, 1998] LAZARO, M.J., MOLINER, R. et SUELVES, I. (1998). Nonisothermal versus isothermal technique to evaluate kinetic parameters of coal pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 47, pp. 111-125.
- [Le et al, 1995] LE, C.V., LY, N.G. et POSTLE, R. (1995). Heat and mass transfer in the condensing flow of steam through an absorbing fibrous medium, *Int. J. Heat and Mass Transfer*, 38(1) (1995), pp. 81- 89.
- [Lebas, 1995] LEBAS, E. (1995). Etude et modélisation de la pyrolyse du charbon en four tournant. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine.
- [Lemaire et al, 2007] LEMAIRE, T., MOYNE, C. et STEMMELEN, D. (2007). Modelling of electro-osmosis in clayey materials including pH effects. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 32(1-7), pp. 441–452.
- [Lemaitre et al, 2009] LEMAITRE, J., CHABOCHE, J-L, BENALLAL, A et DESMORAT, R. (2009). *Mécanique des matériaux solides*, Ed. Dunod, pp. 51-52.
- [Li, 1999] LI, X-L. (1999). Comportement hydromécanique des sols fins : de l'état saturé à l'état non saturé. Thèse de doctorat, Université de Liège.
- [Loison et al, 1970] LOISON, R., FOCH, P. et BOYER, A. (1970). *Le coke*, Ed Dunod.
- [Loison et al, 1989] LOISON, R., FOCH, P. et BOYER, A. (1989). *Coke: Quality and Production*. Ed Butterworths.
- [Lu et Do, 1991] LU, G.Q. et DO, D.D. (1991). Structure changes of coal reject char during pyrolysis at low heating rates. *Fuel Processing Technology*, 28, 247-258.
- [Luikov, 1980] LUIKOV, A. V. (1980). *Heat and mass transfer*. Mir Publishers, Moskow.
- [Mahoney et al, 2005] MAHONEY, M., KEATING, J., WOODHOUSE, S., Mc GUIRE, S., LINGARD, G. et JENKINS, D.R. (2005). Control of oven wall pressure by blending. *Proceedings 5th European Coke & Ironmaking Congress*, 871-880.

[Marle, 1967] MARLE, C. (1967). Ecoulements monophasiques en milieux poreux, *Revue de l'Institut Français de Pétrole*, Vol. 22, pp. 1471-1509.

[Marle, 1984] MARLE, C.M. (1984). Les écoulements polyphasiques en milieux poreux : de l'échelle des pores à l'échelle macroscopique. *Annales des Mines*, pp. 51-56.

[Marsh et Menendez, 1988] MARSH, H. et MENENDEZ, R. (1988). Carbons from pyrolysis of pitches, coals, and their blends. *Fuel Processing Technology*, Vol. 20, pp. 269-296.

[Menard, 2003] MENARD, Y. (2003). Modélisation de l'incinération sur grille d'ordures ménagères et approche thermodynamique du comportement des métaux lourds. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine.

[Merrick, 1982] MERRICK, D. (1982). Mathematical models of the thermal decomposition of coal:1. The evolution of volatile matter. *Fuel*, Volume62, Issue 5, pp. 534-539.

[Merrick, 1983] MERRICK, D. (1983). Mathematical models of the thermal decomposition of coal – 2 – Specific heats and heats of reaction. *Fuel*, Vol 62, pp. 540-546.

[Merrick, 1987] MERRICK, D. (1987). The thermal decomposition of coal: Mathematical models of the chemical and physical changes, *Coal science and chemistry*, Ed. A. Volborth, pp. 307-342.

[Miura et al, 1991] MIURA, K., INOUE, K., TAKATANI, K. et NISHIOKA, K. (1991). Analysis of steam flow in coke oven chamber by test coke ovens and a two-dimensional mathematic model. *ISIJ International*, Vol. 31, No. 5, pp. 458-467.

[Moyne, 1987] MOYNE, C. (1987). Transferts couplés chaleur-masse lors du séchage : prise en compte du mouvement de la phase gazeuse. Thèse d'Etat, INP de Lorraine.

[Moyne et Murad, 2006] MOYNE, C. et MURAD, M. (2006). A two-scale model for coupled electro-chemo-mechanical phenomena and Onsager's reciprocity relations in expansive clays: I homogenization analysis. *Transport in Porous Media*, 62(3), pp. 333–380.

[NiksaetKerstein, 1989] NIKSA, S. et KERSTEIN, A.R. (1989). Bituminous coal during devolatilization. *Combust. Flame* 66, 95.

- [Nomura et Thomas, 1996] NOMURA, S. et THOMAS, K. M. (1996). The effect of swelling pressure during coal carbonisation on coke porosity. *Fuel*, Vol. 75, No. 2, pp. 187-194.
- [Nomura et Arima, 2008] NOMURA, S. et ARIMA, T. (2008). The cause of the uneven carbonisation process in wet coal charging in coke oven chamber. *Fuel*, Vol. 87, pp. 3240-3246.
- [Osinski et al, 1992] OSINSKI, E.J., BRIMACOMBE, J.K., BARR, P.V. et KHAN, M.A. (1992). Mathematical modeling of the coking process - the mechanism of coking pressure generation. *Proceedings 2nd International Cokemaking Congress*, Vol. 2.
- [Polesek-Karczewska et al, 2013] POLESEK-KARCZEWSKA, S., KARDAS, D., WARDACH-SWIECICKA, I., GRUCELSKI, A. et STELMACH, S. (2013). Transient one-dimensional model of coal carbonization in a stagnant packed bed. *Archives of thermodynamics*, Vol. 34, n° 2, pp. 39-51.
- [Plumb et al, 1985] PLUMB, O.A., SPOLEK, G.A. et OLMSTEAD, B.A. (1985). Heat and mass transfer in wood during drying. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 28(9), pp. 1669-1678.
- [Quintard et Whitaker, 1998] QUINTARD, M. et WHITAKER, S. (1998). Transport in chemically and mechanically heterogeneous porous media - IV: large-scale mass equilibrium for solute transport with adsorption. *Advances in Water Resources*, 22(1), pp. 33–57.
- [Richards, 1931] RICHARDS, L.A. (1931). Capillary conduction of liquids through porous mediums. *Physics*, Vol. 1, pp. 318–333.
- [Rohde et al, 1988] ROHDE, W., HABERMEHL, D. and KOLITZ, V. (1988). Coking pressure and coal moisture – effects during carbonisation – implications for a new coking reactor design. *Proceedings of the 47<sup>th</sup> ironmaking conference*, Toronto.
- [Rohde et al, 1989] ROHDE, W., HABERMEHL, D. and KOLITZ, V. (1988). Einfrieren von Koksofenchargen. Haus der Technik.
- [Rostand, 2011] ROSTAND, J. (2011). Mechanical stability of a coal block for a coke plant. Report-CPM.

**[Rozhkova, 2011]** ROZHKOVA, T. (2011). Bibliographic study on wall pressure development mechanism and its prediction. Document interne CPM.

**[Scarpa et Milano, 2002]** SCARPA, F. et MILANO, G. (2002). The role of adsorption and phase change phenomena in the thermophysical characterization of moist porous materials, *International Journal of Thermophysics*, Vol. 23, Issue 4, pp. 1033-1046.

**[Samson et al, 2005]** SAMSON, E., MARCHAND, J., SNYDER, K.A. et BEAUDOIN, J.J. (2005). Modeling ion and fluid transport in unsaturated cement systems in isothermal conditions. *Cement and Concrete Research*, 35(1), pp. 141–153.

**[Sanahuja et al, 2007]** SANAHUJA, J., DORMIEUX, L. et CHANVILLARD, G. (2007). Modelling elasticity of a hydrating cement paste. *Cement and Concrete Research*, 37(10), pp. 1427–1439.

**[Sanna, 1961]** SANNA, D. (1961). Le coke métallurgique. *Techniques de l'ingénieur* (m1750).

**[Serio, 1984]** Serio, M.A. (1984). Secondary reactions of tars in coal pyrolysis. Thèse de doctorat, Massachusetts Institute of Technology.

**[Slattery, 1967]** SLATTERY, J.C. (1967). Flow in viscoelastic fluids through porous media, *AIChE Journal*, Vol. 13, pp. 420-427.

**[Solomon et al, 1986]** SOLOMON, P.R., SERIO, M.A., CARANGELO, R.M. et MARKHAM, J.R. (1986). Very rapid coal pyrolysis. *Fuel* 65, 182-194.

**[Solomon et al, 1988]** SOLOMON, P.R., HAMBLEN, D.G., CARANGELO, R.M., SERIO, M.A. et DESHPANDE, G.V. (1988). General model of coal devolatilization. *Energy Fuels* 2, 405-422.

**[Solomon et al, 1990]** SOLOMON, P.R., SERIO, M.A., DESHPANDE, G.V. et KROO, E. (1990). Cross-linking reactions during coal conversion, *Energy & Fuels* 4, 42-54.

**[Solomon et al, 1991]** SOLOMON, P.R., HAMBLEN, D.G., SERIO, M.A., YU, Z.Z. et CHARPENAY, S. (1991). Can coal science be predictive? *Am. Chem. Soc. Fuel Chem.* 36(1):267-300.

[**Strezov et al, 2005**] STREZOV, V., LUCAS, J.A. et STREZOV, L. (2005). Investigation of the swelling pressure development during slow pyrolysis of thermoplastic coals. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 74, No. 1, pp. 88-95.

[**Suuberg et al, 1985**] SUUBERG, E.M., LEE, D. et LARSEN, J.W. (1985). Temperature dependence of cross-linking processes in pyrolysis coals. *Fuel* 64, 1668-1671.

[**Suuberg et al, 1987**] SUUBERG, E.M., UNGER, P.E. et LARSEN, J.W. (1987). Relation between tar and extractables formation and cross-linking during coal pyrolysis. *Energy & Fuels* 1, 305-308.

[**Terzaghi, 1936**] TERZAGHI, K. (1936). The shear resistance of saturated soils. Proceedings of the First International on Soil Mechanics and Foundation Engineering, Cambridge, 1, pp. 54-56.

[**Turns, 1996**] TURNS, S.R. (1996). Introduction to combustion, McGraw-Hill, New York.

[**Ward et Fang, 1999**] WARD, C.A. et FANG, G. (1999). Expression for predicting liquid evaporation flux: Statical rate approach, *Phys. Rev. E*, Vol. 59, Issue 1, pp. 429-440.

[**Weber, 2012**] WEBER, B. (2012). Heat transfer mechanisms and models for a gypsum board exposed to fire. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 55, pp. 1661–1678.

[**Whitaker, 1967**] WHITAKER, S. (1967). Diffusion and dispersion in porous media, *AIChE Journal*, Vol. 13, pp.420-427.

[**Whitaker, 1977**] WHITAKER, S. (1977). Simultaneous heat, mass and momentum transfer in porous media: a theory of drying. *Advances in heat transfer*, Vol. 13, Academic Press, New York, pp. 119-203.

[**Whitaker, 1998**] WHITAKER, S. (1998). Coupled transport in multiphase systems: a theory of drying. *Advances in heat transfer*, Volume 31, 1998, Pages 1-104.

[**Wilson et Wells, 1953**] WILSON, P.J. et WELLS J.H. 1953. Charbon, coke et sous produits. Librairie polytechnique Ch.Béranger.

**[Zachariassen et Rosendahl, 1994]** ZACHARIASSEN, A. et ROSENDAHL, L. (1994). Numerical Modelling of Particle Combustion - Computer model of multidimensionnal reacting gas-particle flows, Master's thesis, *Institute of EnergyTechnology*, Aalborg University, Denmark.

**[Zagrouba, 1993]** ZAGROUBA, F., (1993). Séchage mixte par convection et un apport rayonnant micro-onde des milieux déformables. Modélisation des phénomènes de transferts de chaleur et de matière. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine.

**[Zhang et al, 2005]** ZHANG, J., DATTA, A.K. et RAKESH, V. (2005). Investigation of non-equilibrium in water evaporation, 3rd Inter-American Drying Conference, Montreal, Canada.

**[Zhang et al, 2007]** ZHANG, Y., PENG, X.F. et CONTE, I. (2007). Heat and mass transfer with condensation in non saturated porous media, *Numer. Heat Transfer, Part A: Appl.* 52 (12) (2007), pp. 1081–1100.

**[Zhu et al, 2009]** ZHU, Q., KONDO, D. et SHAO, J.-F. (2009). Homogenization-based analysis of anisotropic damage in brittle materials with unilateral effect and interactions between microcracks. *International Journal for Numerical and Analytical Methods in Geomechanics*, 33(5), pp. 749–772.

**Damintode KOLANI**

## **Modélisation Thermo-Chimio-Mécanique de la Cokéfaction : Contribution à la compréhension du mécanisme de poussée**

Lors du procédé de cokéfaction, en raison de la faible largeur de la chambre de carbonisation des fours modernes, l'expansion horizontale de la pâte à coke génère une poussée sur les parois de chauffage. L'objectif de cette thèse, qui s'inscrit dans le cadre du projet européen « Swelling Pressure in a Coke Oven, Transmission on Oven walls », est de mieux comprendre le phénomène de poussée des charbons lors de la cokéfaction et de développer un modèle permettant d'anticiper ce phénomène. Pour cela, un modèle phénoménologique prenant en compte les phénomènes physico-chimiques en présence a été développé. Une mise en équation originale est proposée pour la cinétique de condensation des goudrons et le gonflement des grains de charbon lors de la pyrolyse. Le modèle proposé est le premier reproduisant simultanément la poussée sur les piédroits et la pression des gaz produits lors de la cokéfaction. Les résultats de simulation du cas particulier de la cokéfaction du charbon Blue Creek dans le four pilote du Centre de Pyrolyse de Marienau et les mesures de pression, de température et de poussée réalisées lors des essais présentent des écarts mais demeurent en bon accord. Ces écarts sont essentiellement dus à la méconnaissance des propriétés du charbon et de son comportement mécanique. L'hypothèse d'un comportement élastique linéaire entraîne une surestimation de la poussée. L'étude de sensibilité amène, entre autres, à la conclusion que la poussée ne dépend pas directement de la pression des gaz et que le gonflement des grains de charbon joue un rôle déterminant.

Mots clés : Cokéfaction, Charbon, Poussée, Modélisation, Couplages multiphysiques

## **Thermo-Chemo-Mechanical Modeling of Coking process: Contribution of understanding of wall pressure mechanism**

During the coking process, due to the small width of the carbonization chamber of modern ovens, horizontal expansion of coal generates a pressure on the oven walls. The objective of this thesis, which is part of European project « Swelling Pressure in a Coke Oven, Transmission on Oven walls », is to better understand the wall pressure phenomenon during coking process and to develop a model which can permit to anticipate this phenomenon. For this, a phenomenological model which takes into account the physical chemistry phenomena in presence is developed. An original implementation is proposed for the kinetics of tars condensation and the coal swelling during pyrolysis. The proposed model is the first which reproduces simultaneously the wall pressure and the gas pressure during coking process. The simulation results of coking process of the specific case of Blue Creek coal in the pilot oven of Centre de Pyrolyse de Marienau and the measurements of gas pressure, of temperature and of wall pressure performed during the tests have discrepancies but remain in good agreement. The discrepancies are mainly due to the lack of information about coal properties and its mechanical behavior. The assumption of linear elastic behavior leads to wall pressure overestimation. The sensitivity study permits to conclude that the wall pressure is not directly dependent on the gas pressure and that coal swelling plays a causal role.

Keywords: Coking process, Coal, Wall pressure, Modeling, Multiphysics coupling



**Laboratoire PRISME – Polytech Orléans**  
8 rue Léonard de Vinci, 45072 Orléans - FRANCE

