HAL open science

# Investigation expérimentale et numérique de la décomposition thermique et de la combustion d'un milieu poreux de lignite. Application à la sécurité des conduits de cheminée

Safae Kellali

**To cite this version:**

Safae Kellali. Investigation expérimentale et numérique de la décomposition thermique et de la combustion d'un milieu poreux de lignite. Application à la sécurité des conduits de cheminée. Thermique [physics.class-ph]. Université de Poitiers, 2022. Français. NNT : 2022POIT2293 . tel-03957278

**HAL Id: tel-03957278**

**https://theses.hal.science/tel-03957278v1**

Submitted on 26 Jan 2023

**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.

# THESE

Pour l'obtention du Grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS

(Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées)
(Diplôme National - Arrêté du 25 mai 2016)

Ecole Doctorale :
Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et Aéronautique

Secteur de Recherche : Energétique, Thermique et Combustion

Présentée par :

Safae KELLALI

**********

## Investigation expérimentale et numérique de la décomposition thermique et de la combustion d'un milieu poreux de lignite. Application à la sécurité des conduits de cheminée

**********

Directeur de Thèse : Pr. Thomas Rogaume
Co-encadrant : Dr. Franck Richard
Co-encadrant : Dr. Benjamin Batiot
Co-encadrant : Dr Pierre Cremona

Soutenue le 28 novembre 2022

devant la Commission d'Examen

**********

## JURY

**Rapporteurs :**

| | |
|---|---|
| Pr. Bernard Porterie | Professeur - Université Aix-Marseille |
| Pr. Pascal Boulet | Professeur - Université de Lorraine |

**Membres du jury :**

| | |
|---|---|
| Dr. Eric Guillaume | HDR Directeur général - Efectis France |
| Dr. Virginie Tihay Felicelli | Maître de Conférences HDR - Université de Corse |
| Dr. Jean Lachaud | Maître de Conférences - Université de Bordeaux |
| Pr. Thomas Rogaume | Professeur - Université de Poitiers |
| Dr. Pierre Cremona | Ingénieur Chercheur - Poujoulat France |
| Dr. Benjamin Batiot | Maître de Conférences - Université de Poitiers |

*''A candle is a beautiful story of combustion.''*
Safae Kellali

*''Being close to fire for three years taught me that life is exactly like a beautiful flame. I find great fascination and beauty in fire. However, it can both: steady you in a very peaceful way and stir you or even burn you. Once you have a flame burn, you have two and only two possibilities. You can endure the heat and the pain, then change and grow uncomfortably to find the best version of yourself. Alternatively, you can simply decide to extinguish the flame and stand still with your locked potentials in the darkness and the boredom.''*

Safae Kellali

À mon grand-père Ayad Kellali.

À mes parents.

# Avant-Propos

L'aboutissement de ces trois dernières années de ma vie avec une réussite sur le plan professionnel s'est rendu possible grâce à Dieu qui m'a donné le courage et la patience pour relever les différents défis rencontrés. Grâce à Safae qui a vécu chaque seconde de l'aventure et, sans le moindre doute, grâce à toutes les personnes pour lesquelles j'adresse ces sincères remerciements qui proviennent du cœur et qui, de plus, sont validés par la conscience et l'esprit.

Apprendre est un art. C'est avant tout s'interroger, chercher des réponses, faire des hypothèses, les vérifier, déduire, douter, et se réinterroger. Pour moi, apprendre, ce n'est pas seulement avoir un esprit rationnel, c'est aussi avoir un esprit intuitif libre qui permet de construire son intelligence en continu. Un esprit courageux pour critiquer son propre raisonnement. Pour toutes ces raisons, de toutes les écoles que j'ai fréquentées, l'école de la ''thèse'' est celle qui a laissé l'empreinte la plus profonde en moi.

Cette empreinte profondément gravée en moi n'aurait pas pu voir le jour sans les personnes qui ont cru en moi. Mon équipe d'encadrement Prof. Thomas Rogaume, Dr. Franck Richard, Dr Benjamin Batiot et Dr Pierre Cremona. La différence entre le caractère et les compétences de chacun de vous, a créé un encadrement très riche qui a fortement contribué à la réalisation de ce travail.

Mon directeur de thèse, pas simple d'expliquer en quelques lignes seulement, pourquoi je dois beaucoup de reconnaissance et remerciements à un professeur d'exception, comme toi. Je m'estime très chanceuse d'avoir eu un directeur de thèse exemplaire, comme toi, qui a un esprit très libre et compréhensif. Un vrai Leader qui sait faire confiance à ses collaborateurs. Merci de m'avoir fait confiance et de me laisser libre dans mes choix. En plus de tes grandes compétences en tant que scientifique chercheur qui sont déjà reconnues et confirmées par plusieurs. Je suis très marquée par ta grande implication, disponibilité, investissement, attention, et grande efficacité dans tout ce que tu entreprends. Finalement, sans avoir réellement fini de tout dire, tu as une énergie extraordinaire et inépuisable. Professeur Thomas Rogaume, un homme d'exception qui ne croit pas à l'impossible. Un grand merci à toi de m'avoir poussé au-delà de mes limites pour donner le meilleur que je peux.

Au Docteur Franck Richard, par où commencer ? Par ces quelques mots, je veux que tu saches que je te porte une profonde estime pour ta droiture, ton sérieux, ton enthousiasme et ta gentillesse. Un immense merci de m'avoir accompagné, en particulier en travail numérique. Tu as été très proche du fond de mon travail de thèse avec une présence indispensable. Nos longues discussions scientifiques où le temps s'arrête en laissant exprimer nos passions pour la science, me faisaient énormément plaisir. Un grand merci à toi, car ces discussions m'inspiraient beaucoup et me recharger d'énergie et d'idées. Très chanceuse de t'avoir eu parmi mes encadrants, un gigantesque merci à toi pour ton investissement et implication.

Au Docteur Benjamin Batiot, tu as fait preuve de tes qualités scientifiques et d'encadrement à travers ton précieux apport dans ma thèse. Nous avons eu plusieurs discussions très constructives qui m'ont toujours poussé à avoir un esprit critique sur mon propre travail. Un immense merci, pour ton investissement et contribution qui étaient indispensables pour la réalisation de ce travail de recherche.

Au Docteur Pierre Cremona, merci infiniment pour ta bienveillance, ton professionnalisme et ton investissement dans ma thèse et dans le projet OPTIFUM. Bravo à toi, pour tes grandes compétences expérimentales, y compris la mise en place des bancs expérimentaux, sans lesquelles je n'aurais pas pu engendrer autant de résultats expérimentaux intéressants. Je souhaite également remercier Lionel Druette pour la confiance accordée pour ces travaux de thèse et pour le projet OPTIFUM. Nous avons constitué une belle équipe, nous de P' et vous du CERIC (Poujoulat).

Un immense merci à Marc Poisson qui a été mon premier formateur sur les bancs expérimentaux de l'équipe. Mille et mille merci à toi pour tes différentes aides techniques qui m'ont été indispensables pour réaliser mes essais. Je te suis très reconnaissante, sans toi, les différents travaux expérimentaux de cette thèse n'auront pas pu se réaliser avec la même pertinence.

Je souhaite remercier également : Florent Jabouille, pour sa participation à mes premières réunions avec mes encadrants qui était de grand intérêt. M. Didier Saury pour m'avoir permis d'utiliser un de ses bancs expérimentaux. Anthony Thomas (ENSIP) pour sa grande bienveillance et professionnalisme.

Je voudrais aussi exprimer mes sincères remerciements à M. Christophe Coupeau, M. Damien Halm et Mme Alicia Lesceve pour leur grande réactivité en cas de besoin et leur suivi tout au long de ma thèse.

Merci infiniment, Pr. Bernard Porterie, Pr. Pascal Boulet, Dr. Eric Guillaume, Dr. Jean Lachaud et Dr. Virginie Tihay Felicelli pour le grand honneur que vous m'avez fait en acceptant d'évaluer mon travail.

Je souhaite aussi remercier l'unique Pauline, qui a fait partie de l'équipe OPTIFUM étant donné son stage sur le banc CONDUIT. Un grand merci pour ton investissement. Je suis sûre que tu feras la plus belle de toutes les thèses. Sans oublier mon cher collègue Cuong, merci pour ta grande bonté en apparence et en profondeur. Sans oublier aussi mes autres collègues de P', Hussain, Marie Cannelle, Jocelyn, Jacques, Laurick, Zakaria, Abdou, Rawaa, Rita et les inoubliables anciens : Jeremy, Minh et Xiaowen.

En second lieu, mes remerciements se tournent logiquement vers la première personne qui a cru en mes capacités en recherche scientifique, Abdenour Amokrane, merci de m'avoir encouragé pour le choix de thèse et aussi tout au long de cette aventure. Un gigantesque merci également à Christelle Raynaud pour son extrême bienveillance, ses encouragements et son appui généreux qui m'a profondément touché. Je voudrais t'adresser une sincère pensée pleine de reconnaissance.

La grandeur des actions humaines se mesure à l'inspiration qui les fait naître, a dit Louis pasteur. Heureusement que ma source d'inspiration est énorme grâce à une femme d'exception, Mme Kawtar Hafidi. En plus du fait que vous soyez une femme de succès, vous êtes aussi une femme de valeur. Kawtar est synonyme de bienveillance, droiture, intégrité et modestie. Un énorme merci à vous d'être ma source d'inspiration et pour les précieux messages que vous m'avez adressés auparavant pour m'encourager. Vous êtes mon exemple.

À la mémoire de mon très cher Ayad. Comment ne pas t'offrir cette thèse et tu as été le premier à croire en moi, à m'encourager et à m'aider pour commencer mon aventure en France. Les grandes choses ne se produisent jamais dans sa zone de confort. Si seulement tu es encore en vie, pour voir comment sortir de ma zone de confort m'a présenté une voie au bout de laquelle j'ai grandi. Néanmoins, courir après un rêve a un prix. Parmi les prix les plus chers que j'ai payé c'est de ne pas avoir été à tes côtés pour prendre soin de toi et te dire un dernier au revoir avant ton décès pendant ma première année de thèse. Pardonne-moi. Cette thèse n'est même pas la mienne. C'est la tienne.

À mes parents. Je commence par toi papa, car je sais à quel point mon obtention pour le grade de docteur compte pour toi. Impossible de te remercier en quelques lignes seulement. À toi papa chéri, mon premier professeur de raisonnement logique scientifique. Ce que je suis aujourd'hui n'aurait pas été rendu possible sans tes gigantesques efforts pour me donner la meilleure éducation. Un grand merci à toi, d'avoir toujours été mon meilleur ami avec qui je peux tout discuter. À mon amour éternel, à toi maman. Je ne pourrais jamais suffisamment te remercier pour ton amour inconditionnel. Tu m'as aveuglement soutenu, sans même comprendre pourquoi j'ai déployé autant d'énergie et d'investissement pour ce projet de thèse. Maman, Papa, désolée de vous avoir fortement délaissés au cours de ces années. Cette thèse est aussi la vôtre. Je vous aime très fort.

Safae Kellali

# Sommaire

**Avant-Propos** ..... IV

**Sommaire** ..... VII

**Liste des figures** ..... IX

**Liste des tableaux** ..... XVI

**Notions** ..... XVIII

**Introduction générale** ..... 1

**1. Etat de l'art** ..... 4

1.1. Structure organique du lignite ..... 6

1.1.1. Composants aliphatiques ..... 7

1.1.2. Composants aromatiques ..... 7

1.1.3. Stabilité thermique des liaisons contenues dans le lignite ..... 9

1.1.4. Composition organique du lignite utilisé dans la présente étude (Lignite allemand) ..... 11

1.2. Pyrolyse et combustion du lignite ..... 12

1.2.1. Cinétique de pyrolyse sous atmosphère inerte ..... 13

1.2.2. Cinétique de pyrolyse/oxydation sous atmosphère oxydante ..... 16

1.3. Conclusion du chapitre ..... 27

**2. Étude de la décomposition thermique à l'échelle de l'ATG (0 D)** ..... 28

2.1. Étude expérimentale sous $N_2$ et sous 21% d'$O_2$ ..... 28

2.1.1. Conditions expérimentales ..... 28

2.1.2. Résultats des essais DSC et discussion ..... 30

2.1.3. Résultats des essais ATG et discussion ..... 34

2.2. Proposition des mécanismes réactionnels ..... 37

2.2.1. Mécanismes réactionnels sous $N_2$ et justification ..... 37

2.2.2. Mécanismes réactionnels sous $21\ \%\ d'O_2$ et justification ..... 41

2.3. Étude numérique de la décomposition thermique (0D) sous PATO ..... 44

2.3.1. Modélisation sous $N_2$ ..... 46

2.3.2. Modélisation sous 21% d'$O_2$ ..... 61

2.4. Conclusion du chapitre ..... 67

**3. Étude expérimentale et numérique de la décomposition thermique d'un milieu poreux de lignite à l'échelle du cône calorimètre** ..... 69

3.1. Étude expérimentale ..... 70

3.1.1. Conditions d'essais et instrumentation ..... 70

3.1.2. Résultats expérimentaux et analyse : ..... 74

3.2. Modélisation numérique de la pyrolyse (échelle du cône calorimètre,1D) ..... 84

3.2.1. Description du code PATO ..... 84
3.2.2. Validation des modèles de pyrolyse (comparaison avec le modèle déjà existant dans PATO LinearArrhenius) ..... 87
3.2.3. Détermination des paramètres d'entrée du modèle ..... 91
3.2.4. Analyse comparative et validation des 4 modèles de pyrolyse en 1 D ..... 96
3.2.5. Modélisation de la décomposition thermique pour différentes porosités apparentes ..... 98
3.3. Conclusion du chapitre ..... 101
**4. Investigation expérimentale des processus hétérogènes mis en jeu lors de la décomposition thermique et la combustion du lignite** ..... 103
4.1. Investigation expérimentale des processus hétérogènes de combustion : Cône calorimètre modifié ..... 103
4.1.1. Conditions d'essais et instrumentation ..... 104
4.1.2. Analyse des résultats expérimentaux : ..... 106
4.2. Etude expérimentale de la décomposition thermique et de la combustion d'un milieu poreux de lignite à l'échelle du conduit de cheminée ..... 122
4.2.1. Conditions d'essais et instrumentation ..... 122
4.2.2. Résultats expérimentaux et analyse ..... 125
4.3. Conclusion du chapitre ..... 142
**5. Conclusions et perspectives** ..... 144
**Bibliographie** ..... 148
**A. Annexe A : Validation du choix du lignite comme matériau de l'étude** ..... 154
**B. Annexe B : Analyse ultime pour 17 différents échantillons de différentes origines** ..... 160

# Liste des figures

Figure 0. 1. Démarche de travail : approche multi-échelle ..... 2

Figure 1. 1.Principaux phénomènes physico-chimiques mis en jeu lors de la combustion du lignite. ... 5
Figure 1. 2. Structure organique du lignite (MALLYA, et ZINGARO, 1984). ..... 6
Figure 1. 3. Structure d'un acide carboxylique. ..... 7
Figure 1. 4. Structure de méthoxyle. ..... 7
Figure 1. 5. Structure du carbonyle. ..... 7
Figure 1. 6.Composition organique du lignite. ..... 9
Figure 1. 7. Liaisons contenues dans le charbon et leurs énergies correspondantes (Shi, Liu, Guo, Wu, et Liu, 2013). ..... 9
Figure 1. 8. Vitesse de perte de masse due aux craquages thermiques des liaisons d'un charbon (Shi, Liu, Guo, Wu, et Liu, 2013). ..... 10
Figure 1. 9. Incandescence due aux réactions hétérogènes. ..... 12
Figure 1. 10. Étapes de l'inflammation du lignite. ..... 13
Figure 1. 11.Etude expérimentale à l'aide d'un pyrolyseur à lit fixe (Di Blasi, Branca, et Galgano, 2017). ..... 14
Figure 1. 12. Températures en fonction du temps à différents rayons du lit pour les échantillons RC, RM et FM à une température de chauffage de 586 K (flux externe de 23.2 kW.$m^{-2}$) sous inerte (Di Blasi, Branca, et Galgano, 2017). ..... 14
Figure 1. 13. Pyrolyse en ATG sous $N_2$ à 5, 8 et 12°C.min$^{-1}$ (Lu, Guo, Qi, et Yang, 2021). ..... 15
Figure 1. 14.Formation de solides stables lors des réactions d'oxydation du lignite (Choudhury, Sarkar, et Ram, 2016). ..... 17
Figure 1. 15.Gain de masse (phase d'adsorption d'$O_2$) (Ma, Wang, Xin, Qi et Dou, 2018). ..... 17
Figure 1. 16. Évolutions du gain de masse pour différents % d'$O_2$ (Ma, Wang, Xin, Qi et Dou, 2018) .18
Figure 1. 17. Décomposition thermique (MLR) à différentes concentrations d'oxygène à 5°C.min$^{-1}$ (Lu, Guo, Qi, et Yang, 2021). ..... 19
Figure 1. 18. Décomposition thermique (ML) à différentes concentrations d'oxygène à 5°C.min$^{-1}$ (Lu, Guo, Qi, et Yang, 2021). ..... 19
Figure 1. 19. MLR sous $N2$VS MLR sous 1% d'$O_2$ (Lu, Guo, Qi, et Yang, 2021) . ..... 20
Figure 1. 20.Taux de consommation du charbon sous-bitumineux HST par oxydation et pyrolyse sous 5% d'$O2$. Figure adaptée de (Ma, Wang, Xin, Qi et Dou, 2018). ..... 22
Figure 1. 21.Taux de consommation du charbon sous-bitumineux HST par oxydation et pyrolyse sous 3% d'$O2$. Figure adaptée de (Ma, Wang, Xin, Qi et Dou, 2018). ..... 23
Figure 1. 22. Taux de consommation du charbon sous-bitumineux HST par oxydation et pyrolyse sous 1% d'$O2$. Figure adaptée de (Ma, Wang, Xin, Qi et Dou, 2018). ..... 23
Figure 1. 23.Taux de consommation du lignite WD par oxydation et pyrolyse sous 5% d'$O_2$. Figure adaptée de (Ma, Wang, Xin, Qi et Dou, 2018). ..... 24
Figure 1. 24.Taux de consommation du lignite WD par oxydation et pyrolyse sous 3% d'$O_2$. Figure adaptée de (Ma, Wang, Xin, Qi et Dou, 2018). ..... 24
Figure 1. 25.Taux de consommation du lignite WD par oxydation et pyrolyse sous 1% d'$O_2$. Figure adaptée de (Ma, Wang, Xin, Qi et Dou, 2018). ..... 25
Figure 1. 26.Différents types de combustion du lignite, photos prises au cours des campagnes expérimentales réalisées durant la présente thèse. ..... 26

Figure 2. 1. Séchage (perte d'humidité) par application d'une isotherme de 160°C pendant 50 minutes..... 29
Figure 2. 2. Détermination de la capacité spécifique du saphir par DSC. ..... 30
Figure 2. 3. Détermination de la capacité thermique spécifique $Cp$ du lignite par DSC..... 31
Figure 2. 4. Détermination de la capacité thermique spécifique $Cp$ du char par DSC..... 31
Figure 2. 5. Puissances mesurées sous $N_2$ lors du test de pyrolyse du lignite en DSC..... 31
Figure 2. 6. Mesures DSC du lignite sous $N_2$. ..... 32
Figure 2. 7. Détermination des chaleurs des réactions de pyrolyse du lignite en DSC. ..... 32
Figure 2. 8. Réactions du char pendant les pics 3 et 4 (adaptée de (Cheng, Shi, Liu, et Liu, 2020)). .... 33
Figure 2. 9. Courbes expérimentales de la NML du lignite en ATG sous azote. ..... 34
Figure 2. 10. Courbes expérimentales de la NMLR du lignite en ATG sous azote..... 35
Figure 2. 11. Effet des réactions d'oxydation sur la perte de masse du lignite en ATG..... 36
Figure 2. 12. Effet des réactions d'oxydation sur la vitesse de perte de masse et influence de la vitesse de chauffage. ..... 37
Figure 2. 13. Mécanisme de pyrolyse du lignite détaillé développé au cours de cette étude..... 39
Figure 2. 14. Mécanisme de pyrolyse du lignite compétitif/consécutif proposé..... 40
Figure 2. 15. Mécanisme de pyrolyse du lignite parallèle détaillé proposé..... 41
Figure 2. 16. Mécanisme de pyrolyse du lignite parallèle simplifié proposé. ..... 41
Figure 2. 17. Décomposition thermique du lignite en ATG à 30°C.$min^{-1}$, 21% d'$O_2$VS $N_2$. ..... 42
Figure 2. 18. Mécanisme ''LigniteOxCompétitif'' de décomposition thermique du Lignite sous air développé au cours de cette étude..... 43
Figure 2. 19. Mécanisme ''LigniteOxParallèle'' de décomposition thermique du Lignite sous air proposé. ..... 44
Figure 2. 20. Mécanisme ''LigniteOx'' de décomposition thermique du Lignite sous air proposé..... 44
Figure 2. 21. Méthodologie d'optimisation des paramètres cinétiques suivie au cours du présent travail..... 46
Figure 2. 22. Comparaison entre la NML expérimentale et la NML numérique obtenue avec le mécanisme détaillé à 10°C.$min^{-1}$. ..... 47
Figure 2. 23. Comparaison entre la NMLR expérimentale et la NMLR numérique avec le mécanisme détaillé à 10°C.$min^{-1}$..... 47
Figure 2. 24. NMLR numériques spécifiques à chacun des principaux composants définis dans le mécanisme détaillé (Rho_1 jusqu'à Rho_7) à 10°C.$min^{-1}$..... 48
Figure 2. 25. Comparaison entre la NML expérimentale et la NML numérique obtenue avec le mécanisme compétitif/consécutif à 10°C.$min^{-1}$. ..... 49
Figure 2. 26. Comparaison entre la NMLR expérimentale et la NMLR numérique obtenue avec le mécanisme compétitif/consécutif à 10°C.$min^{-1}$. ..... 50
Figure 2. 27. NMLR expérimentale et numérique obtenues à 10°C.$min^{-1}$ avec le mécanisme compétitif/consécutif avec la sommation des NMLR spécifiques pour Rho_1 et Rho_3 et celles spécifiques pour Rho_2 et Rho_4 et Rho_5. ..... 50
Figure 2. 28. Comparaison entre la NML expérimentale et la NML numérique obtenue avec le mécanisme parallèle détaillé à 10°C.$min^{-1}$. ..... 51
Figure 2. 29. Comparaison entre la NMLR expérimentale et la NMLR numérique obtenue avec le mécanisme parallèle détaillé à 10°C.$min^{-1}$. ..... 51
Figure 2. 30. NMLR expérimentale et numérique obtenues à 10°C.$min^{-1}$ avec le mécanisme parallèle détaillé avec la sommation des NMLR spécifiques pour Rho_1 (Cal-O) et Rho_2 (char), celles

spécifiques pour Rho_3 (Cal-Cal) et Rho_4 (char), celles pour Rho_5 (Car-O & Car-Cal) et Rho_6(char) et celles pour Rho7 (anneaux aromatiques) et Rho_8 (char). ..... 52
Figure 2. 31. Comparaison entre la NML expérimentale et la NML numérique obtenue avec le mécanisme parallèle simplifié à 10°C.$min^{-1}$..... 53
Figure 2. 32. Comparaison entre la NMLR expérimentale et la NMLR numérique obtenue avec le mécanisme parallèle simplifié à 10°C.$min^{-1}$..... 54
Figure 2. 33. NMLR expérimentale et numérique obtenues avec le mécanisme parallèle simplifié à 10°C.$min^{-1}$ avec la sommation des NMLR spécifiques pour Rho_1 et Rho_3 et celles spécifiques pour Rho_2 et Rho_4. ..... 54
Figure 2. 34. Comparaison entre les 4 mécanismes : prédiction de la NMLR à 10°C.$min^{-1}$..... 55
Figure 2. 35. Comparaison entre les 4 mécanismes : prédiction de la NML à 10°C.$min^{-1}$..... 56
Figure 2. 36. Effet de la simplification 2 sur la nature physique du modèle à 10°C.$min^{-1}$..... 57
Figure 2. 37. Comparaison entre la NMLR expérimentale et numérique en utilisant le mécanisme détaillé et les paramètres cinétiques trouvés à 30°C.$min^{-1}$..... 59
Figure 2. 38. Comparaison entre la NML expérimentale et numérique avec le mécanisme détaillé et les paramètres cinétiques trouvés à 30°C.$min^{-1}$. ..... 59
Figure 2. 39. Comparaison entre la NMLR expérimentale et numérique en utilisant le mécanisme parallèle détaillé et les paramètres cinétiques trouvés à 30°C.$min^{-1}$..... 60
Figure 2. 40. Comparaison entre la NML expérimentale et numérique avec le mécanisme parallèle détaillé et les paramètres cinétiques trouvés à 30°C.$min^{-1}$..... 61
Figure 2. 41. Comparaison de la NML expérimentale et numérique sous 21% d'$O_2$ à 10°C.$min^{-1}$. ... 62
Figure 2. 42. Comparaison de la NMLR expérimentale et numérique sous 21% d'$O_2$ à 10°C.$min^{-1}$. . 62
Figure 2. 43. Comparaison entre la NML expérimentale et numérique sous 21% d'$O_2$ à 30°C.$min^{-1}$.64
Figure 2. 44. Comparaison entre la NMLR expérimentale et numérique sous 21% d'$O_2$ à 30°C.$min^{-1}$. ..... 64
Figure 2. 45. NMLR par le mécanisme LigniteOxCompétitif et les paramètres obtenus à 30°C.$min^{-1}$. ..... 66
Figure 2. 46. NML par le mécanisme LigniteOxCompétitif et les paramètres obtenus à 30°C.$min^{-1}$. 66
Figure 2. 47. NMLR par le mécanisme LigniteOxParallèle et les paramètres obtenus à 30°C.$min^{-1}$. . 66
Figure 2. 48. NML par le mécanisme LigniteOxParallèle et les paramètres obtenus à 30°C.$min^{-1}$. ... 67

Figure 3. 1. Dispositif du cône calorimètre à atmosphère contrôle utilisé (Qin, 2021). ..... 70
Figure 3. 2. Préparation des différents échantillons pour les essais en CCAC. ..... 71
Figure 3. 3. Etapes de préparation du PE avant chaque essai..... 73
Figure 3. 4. Présentation et schéma du PE isolé et des thermocouples lors des tests en CCAC. ..... 74
Figure 3. 5. Influence de la forme des échantillons sur la perte de masse sous $N_2$ à 40 kW.m$^{-2}$. ..... 74
Figure 3. 6. Influence de la forme des échantillons sur la vitesse de perte de masse sous $N_2$ à 40 kW.m$^{-2}$. ..... 75
Figure 3. 7. Températures pour les différents échantillons sous $N_2$ à 40 kW.m$^{-2}$, à 20mm (a) et à 7mm (b). ..... 76
Figure 3. 8. Mesures de vitesse de perte de masse en ATG du résidu obtenu lors des essais en cône sous atmosphère inerte. ..... 77
Figure 3. 9. Températures à 35 mm (a), à 20 mm (b) et à 7 mm (c) du sommet du lit de lignite sous $O_2$ à 20 et 40 kW.m$^{-2}$. ..... 78
Figure 3. 10. Influence de la géométrie des particules sur la perte de masse (a) et la vitesse de perte de masse (b) sous 21% d'$O_2$ à 20 et 40 kW.m$^{-2}$. ..... 79
Figure 3. 11. Températures à 35mm (a), à 20mm (b) et à 7mm de profondeur dans le lit sous 21% d'$O_2$ à 20 et 40 kW.m$^{-2}$. ..... 80

Figure 3. 12. Comparaison de la perte de masse (a) et de la vitesse de perte de masse (b) à 40 kW.m$^{-2}$ pour les deux atmosphères. ..... 81
Figure 3. 13. Comparaison des températures selon l'atmosphère dans le lignite à 35 mm ((a) et (a')), à 20 mm ((b) et (b')), et à 7 mm de profondeur ((c) et (c')), pour les échantillons en poudre et vrac respectivement. ..... 82
Figure 3. 14. Principe de la méthode du volume averaging (Qin, 2021). ..... 84
Figure 3. 15. Comparaison en 0D de la modélisation de la ML et de la MLR et validation avec le modèle LinearArrhenius (1 réaction). ..... 88
Figure 3. 16. ML et MLR modélisées avec le modèle parallèle simplifié et validation avec LinearArrhenius (0 D). ..... 88
Figure 3. 17. Comparaison des vitesses des réactions modélisées avec le modèle parallèle simplifié et validation avec LinearArrhenius (0D). ..... 89
Figure 3. 18. Etude de l'impact du paramètre tau sur la modélisation de la ML avec le modèle parallèle simplifié et validation avec le modèle LinearArrhenius (1 D). ..... 90
Figure 3. 19. Etude de l'impact du paramètre tau sur la modélisation de la MLR avec le modèle parallèle simplifié et validation avec le modèle LinearArrhenius (1 D). ..... 90
Figure 3. 20. Etude de l'impact du paramètre tau sur la modélisation des températures dans le solide avec le modèle parallèle simplifié et validation avec LinearArrhenius (1 D). ..... 91
Figure 3. 21. Échantillons du lignite ((a) et (a')) et du char ((b) et (b')), pour l'échantillon ''poudre'' et ''particules'' respectivement. ..... 92
Figure 3. 22. Présentation des deux configurations de mesures de la conductivité thermique. ..... 92
Figure 3. 23. Dispositif de mesure de la perméabilité du lignite (Najmi, Luche et Rogaume, 2021). ... 93
Figure 3. 24. Échantillon de lignite utilisé pour la mesure de la perméabilité. ..... 94
Figure 3. 25. Comparaison entre la NML expérimentale et numérique à l'échelle du cône calorimètre. ..... 96
Figure 3. 26. Comparaison entre la NMLR expérimentale et numérique à l'échelle du cône calorimètre. ..... 96
Figure 3. 27. NMLR spécifiques pour chaque réaction et NMLR globale (modèle parallèle détaillé VS simplifié). ..... 97
Figure 3. 28. Comparaison entre les températures expérimentales et numériques à l'échelle du cône calorimètre. ..... 97
Figure 3. 29. Evolution de la capacité thermique spécifique de 6 échantillons de charbon de différentes origines nommés GB (Gubei), PB (Panbéi), PS (Pansan), PY (Panyi), XQ (Xieqiao) et XZZ (Xinzhuangzi) (Deng, Li, Xiao, Shu et Zhang, 2017). ..... 98
Figure 3. 30. Evolution de la capacité thermique spécifique de 4 échantillons de lignite issus de différentes régions de Chine ZT (Zhaotong), XLT (Xiao Longtan), SL (Shengli), et MD (Mengdong) (Wan, Chen, Miao, He et Tian, 2017). ..... 99
Figure 3. 31. Comparaison des NML expérimentale et numérique pour les particules tamisées et la poudre. ..... 99
Figure 3. 32. Comparaison des NMLR expérimentale et numérique pour les particules tamisées et la poudre. ..... 100
Figure 3. 33. Comparaison des températures expérimentales et numériques pour les particules tamisées et la poudre. ..... 100

Figure 4. 1. Dispositif du banc Cône Gaz Traversant (CGT) mis en place. ..... 104
Figure 4. 2. Portes échantillons utilisés. ..... 104
Figure 4. 3. PE non isolé avec thermocouples lors d'un test en banc CGT. ..... 106
Figure 4. 4. Influence de la taille des particules du lit sur la perte de masse (a) et la vitesse de perte de masse (b) sous 40 kW.m$^{-2}$ avec un mélange traversant le lit poreux à 21% d'$O_2$. ..... 107

Figure 4. 5. Influence de la taille des particules du lit sur la température à 0.7cm (a), 2cm (b), 3.5 cm (c) du sommet du lit poreux et à 0.5cm (d) au-dessous de la grille du PE à 21% d'$O_2$. ..... 107
Figure 4. 6. Effet de la puissance d'agression sur la perte de masse (a) et la vitesse de perte de masse (b) (sous 21% d'$O_2$ VS sous 100% $N_2$). ..... 108
Figure 4. 7. Effet de la puissance d'agression sur la température à 0.7cm, 2cm, 3.5 cm du sommet du lit poreux et à 0.5cm au-dessous de la grille du PE sous 21% d'$O_2$ (à gauche) VS sous 100% $N_2$ (à droite). ..... 109
Figure 4. 8. Effet de la nature du gaz traversant sur la température à 0.7cm (a), 2cm (b), 3.5 cm (c) du sommet du lit poreux et à 0.5cm (d) au-dessous de la grille du PE sous 40 kW.m$^{-2}$ selon le type du lit poreux (vrac VS particules tamisées). ..... 110
Figure 4. 9. Effet de la concentration d'$O_2$ sur la perte de masse(a) et la vitesse de perte de masse (b) sous 40 kW.m$^{-2}$ pour l'échantillon ''Vrac''. ..... 110
Figure 4. 10. Effet de la concentration d'$O_2$sur la température à 0.7cm (a), 2cm (b), 3.5 cm (c) du sommet du lit poreux et à 0.5cm (d) au-dessous de la grille du PE sous 40 kW.m$^{-2}$ pour l'échantillon ''Vrac''. ..... 111
Figure 4. 11. Températures mesurées sous 21% d'$O_2$ à 40 kW.m$^{-2}$ (échantillon rempli de lignite VS échantillon vide). ..... 112
Figure 4. 12. Evolution de l'épaisseur du lit en vrac mesurée sous 21% d'$O_2$ à 40 kW.m$^{-2}$ et distance entre les thermocouples et la surface exposée au cours du temps d'essai. ..... 113
Figure 4. 13. Mesures de dioxyde de carbone $CO_2$ (a), de monoxyde de carbone $CO$ (b), de méthane $CH_4$ (c) et d'éthylène $C_2H_4$ (d) sous air à 40 kW.m$^{-2}$ (CGT avec air traversant), particules en vrac et tamisées. ..... 114
Figure 4. 14. NMLR et émissions gazeuses correspondantes sous (100% d'$N_2$ et 21% d'$O_2$ ) à 20 kW.m$^{-2}$ ((a) et (c)), et sous (100% d'$N_2$ et 21% d'$O_2$ ) à 40 kW.m$^{-2}$ ((b) et (d)). ..... 115
Figure 4. 15. NMLR et productions d'éthylène ($C_2H_4$) sous 21% d'$O_2$ à 20 kW.m$^{-2}$ (a) et à 40 kW.m$^{-2}$ (b). ..... 115
Figure 4. 16. Présentation schématique des deux configurations comparées : cône calorimètre à atmosphère contrôlée et cône gaz traversant. ..... 116
Figure 4. 17. Effet de l'air traversant sur la perte de masse et la vitesse de perte de masse normalisées à 20 kW.m$^{-2}$ ((a) et (c)) et à 40 kW.m$^{-2}$ ((b) et (d)) (configuration 1 VS configuration 2). 117
Figure 4. 18. Effet de l'air traversant à 20 (courbes de gauche) et 40 (courbes de droite) kW.m$^{-2}$ sur les mesures de température à 3.5 cm ((a) et (a')), 2cm ((b) et (b')), et à 0.7cm ((c) et (c')) du sommet du lit poreux de lignite (configuration 1 VS configuration 2). ..... 118
Figure 4. 19. Effet de l'air traversant à 20 (courbes de gauche) et 40 (courbes de droite) kW.m$^{-2}$ sur la production du dioxyde de carbone $CO_2$ ((a) et (a')), monoxyde de carbone $CO$ ((b) et (b')), méthane $CH_4$ ((c) et (c')) et d'éthylène $C_2H_4$ ((d) et (d')) (configuration 1 VS configuration 2). ..... 119
Figure 4. 20. Description de l'inflammation pour l'échantillon en vrac à 40 kW.m$^{-2}$ avec air traversant (configuration 2). ..... 120
Figure 4. 21. Description de l'inflammation pour l'échantillon en vrac à 40 kW.m$^{-2}$ avec un mélange gazeux traversant à 18% d'$O_2$ (configuration 2). ..... 120
Figure 4. 22. Description de l'inflammation pour l'échantillon en vrac à 40 kW.m$^{-2}$ avec un mélange gazeux traversant à 10% d'$O_2$ (configuration 2). ..... 120
Figure 4. 23. Description de l'inflammation pour l'échantillon en vrac à 20 kW.m$^{-2}$ avec air traversant (configuration 2). ..... 121
Figure 4. 24. Dispositif ''conduit'' spécifiquement développé et instrumenté pour la présente étude. ..... 122
Figure 4. 25. Schéma du dispositif ''Conduit'' spécifiquement développé et instrumenté pour la présente étude. ..... 123
Figure 4. 26. Trois différentes granulosités d'études (petite (a), moyenne (b), grande (c)). ..... 125

Figure 4. 27. Effet de la taille des particules du lit de lignite sur la perte de masse (a) et la vitesse de perte de masse (b) sous 10 et 21% d'$O_2$. ..... 125
Figure 4. 28. Influence de la taille des particules du lit de lignite pour différentes concentrations d'oxygène sur les températures (aux différentes positions dans la phase solide). ..... 126
Figure 4. 29. Comparatif des températures mesurées (aux différentes positions dans le lignite : phase solide) sous 10 % vol. d'$O_2$ pour les échantillons ''Gros Vrac'' et ''Petit Vrac''. ..... 127
Figure 4. 30. Zoom des évolutions des températures mesurées (dans le lignite : phase solide) sous 10%d'$O_2$ pour les échantillons ''gros vrac'' et ''petit vrac''. ..... 127
Figure 4. 31. Mesures de perte de masse (a) et de vitesse de perte de masse (b) sous 10 et 21% d'$O_2$ pour faible (240 °C) et haute (400°C) températures du gaz traversant le lit de lignite. ..... 128
Figure 4. 32. Influence de la concentration d'$O_2$ sur la perte de masse (a) et la vitesse de perte de masse (b). ..... 129
Figure 4. 33. Influence de la concentration d'$O_2$ sur les températures aux différentes positions. ..... 129
Figure 4. 34. Evolution des températures dans la phase solide (de T3 à T8) et gazeuse (de T9 à T14) sous 10 (a) 21 % vol. (b) d'$O_2$ pour le « Gros Vrac ». ..... 130
Figure 4. 35. Températures dans le lit de lignite (« Gros Vrac ») sous 10% vol. d'$O_2$ (a) et sous 21% vol. d'$O_2$ (b) avec un gaz traversant le lit de lignite à 240°C. ..... 131
Figure 4. 36. Pertes de masse (a) et vitesses de perte de masse (b) sous 12% d'$O_2$ et avec une température d'air de 355°C pour des masses de 100g, 50g, 30g, 20g et 15g. ..... 133
Figure 4. 37. Evolution des températures dans le lit de lignite pour les différentes masses testées : 20, 50, 100, 150, 250, 300 et 400 g (Températures T3 à 3 cm(a), T4 à 4 cm (b), T5 à 5 cm (c), T6 à 6 cm (d), et T7 à 7 cm (e) du fond du lit de lignite). ..... 134
Figure 4. 38. Pertes de masse (a) et vitesses de perte de masse (b) mesurées lors des essais réalisés avec les différentes températures de gaz traversant. ..... 136
Figure 4. 39. Influence de la température du gaz traversant sur les évolutions des températures pour 20 grammes de lignite sous 12 % vol. d'$O_2$ (Températures T3 à 1 cm (a), T4 à 2 cm (b), T5 à 3 cm (c), T6 à 4 cm (d), T7 à 5 cm (e) du fond du lit de lignite). ..... 136
Figure 4. 40. Visualisation des inflammations par la fenêtre située au niveau du porte échantillon pour les différentes températures du gaz traversant testées (280 (a), 290 (b) et 300 °C (c)). ..... 137
Figure 4. 41. Pertes de masse (a) et vitesses de perte de masse (b) pour les tests réalisés avec 20 g de lignite traversés par un gaz de 355 °C ayant une concentration volumique d'$O_2$ de 7%, 8%, 10%, 12% et 13%. ..... 138
Figure 4. 42. Températures mesurées pour le test avec 150g (a), 250g (b), 300g (c) et 400g (d) de lignite. ..... 139
Figure 4. 43. Température maximale de combustion dans le conduit en fonction de la masse initiale de lignite. ..... 140
Figure 4. 44. Mesures des températures pour 250g de lignite sous 10% (a), 12% (b), 14% (c) et 21% d'$O_2$ (d) à 240°C. ..... 141

Figure A-1. Digramme de Van Krevelen pour le lignite et les résidus, adapté à partir (Cremona, 2017). ..... 154
Figure A-2. Comparaison entre le lignite et les vrais dépôts à l'échelle de la matière, sous inerte (a) et sous air (b). ..... 155
Figure A-3. Porte échantillon (PE) isolé utilisé durant tous les essais (a), PE rempli de lignite vierge avant le test (b), PE rempli du résidu de lignite en fin de test. ..... 156
Figure A-4. Inflammation du lignite en cône calorimètre ouvert. ..... 156
Figure A-5. Perte de masse et vitesse de perte de masse en inflammation pilotée ((a) et (b) sous 20 $kW.m^{-2}$, (c) et (d) sous 50 $kW.m^{-2}$) respectivement, pour le lignite et les vrais dépôts. ..... 157

Figure A-6. Perte de masse et vitesse de perte de masse en auto-inflammation ((a) et (b) sous 40 $kW.m^{-2}$, (c) et (d) sous 60 $kW.m^{-2}$) respectivement, pour le lignite et les vrais dépôts. ..... 157
Figure A-7. Puissance dégagée par la combustion du lignite sous 50 $kW.m^{-2}$ en inflammation pilotée. ..... 158

# Liste des tableaux

Tableau 1. 1. Hydrocarbures aromatiques majoritairement présents dans le lignite (Schobert et Harold, 1995). ..... 8
Tableau 1. 2. Origines des pics de la MLR d'un charbon (Shi, Liu, Guo, Wu, et Liu, 2013). ..... 10
Tableau 1. 3. Exemples des liaisons Car-Cal et Cal-Cal (Shi, Liu, Guo, Wu, et Liu, 2013). ..... 11
Tableau 1. 4. Analyses élémentaire et immédiate du lignite utilisé (Netherlands Organisation for Applied Scientific Research, 2022). ..... 11
Tableau 1. 5. Paramètres caractéristiques du processus d'adsorption d'oxygène pour différentes % d'$O2$ (Ma, Wang, Xin, Qi et Dou, 2018). ..... 18

Tableau 2. 1. Chaleurs des réactions de pyrolyse. ..... 33
Tableau 2. 2. Températures correspondantes aux pics des réactions (tableau comparatif). ..... 34
Tableau 2. 3. Températures correspondant aux pics des réactions (tableau comparatif), modèle détaillé à 10°C.$min^{-1}$ ..... 48
Tableau 2. 4. Paramètres cinétiques obtenus après l'optimisation à 10°C.$min^{-1}$ avec le mécanisme détaillé. ..... 49
Tableau 2. 5. Paramètres cinétiques obtenus après l'optimisation à 10°C.$min^{-1}$avec le mécanisme compétitif/consécutif. ..... 51
Tableau 2. 6. Températures correspondantes aux pics des réactions (tableau comparatif). ..... 52
Tableau 2. 7. Paramètres cinétiques obtenus après l'optimisation à 10°C.$min^{-1}$avec le mécanisme parallèle détaillé. ..... 53
Tableau 2. 8. Paramètres cinétiques obtenus après l'optimisation à 10°C.$min^{-1}$ avec le mécanisme parallèle simple. ..... 54
Tableau 2. 9. Paramètres cinétiques obtenus avec le mécanisme détaillé après l'optimisation à 30°C.$min^{-1}$. ..... 58
Tableau 2. 10. Evaluation de la précision de la modélisation avec le mécanisme détaillé et les paramètres cinétiques trouvés à 30°C.$min^{-1}$ (pic de la MLR et sa température). ..... 59
Tableau 2. 11. Paramètres cinétiques obtenus après l'optimisation à 30°C.$min^{-1}$ avec le mécanisme parallèle détaillé. ..... 60
Tableau 2. 12. Evaluation de la précision de la modélisation avec le mécanisme parallèle détaillé et les paramètres cinétiques trouvés à 30°C.$min^{-1}$ (pic de la MLR et sa température). ..... 61
Tableau 2. 13. Paramètres cinétiques obtenus après l'optimisation avec le mécanisme LigniteOxCompétitif à 10°C.$min^{-1}$. ..... 63
Tableau 2. 14. Paramètres cinétiques obtenus après l'optimisation avec le mécanisme LigniteOxParallèle à 10°C.$min^{-1}$ ..... 63
Tableau 2. 15. Paramètres cinétiques obtenus après l'optimisation avec le mécanisme LigniteOx à 10°C.$min^{-1}$. ..... 63
Tableau 2. 16. Paramètres cinétiques obtenus après l'optimisation avec le mécanisme LigniteOxCompétitif à 30°C.$min^{-1}$. ..... 65
Tableau 2. 17. Paramètres cinétiques obtenus après l'optimisation avec le mécanisme LigniteOxParallèle à 30°C.$min^{-1}$ ..... 65
Tableau 2. 18. Paramètres cinétiques obtenus après l'optimisation avec le mécanisme LigniteOx à 30°C.$min^{-1}$. ..... 65

Tableau 3. 1. Principales caractéristiques du CCAC et conditions d'essais. ..... 70
Tableau 3. 2. Caractéristiques des différents échantillons pour les essais en CCAC. ..... 71
Tableau 3. 3. Influence de l'oxygène sur l'augmentation des températures. ..... 84
Tableau 3. 4. Mesures de conductivité et d'effusivités thermiques pour le lignite et son char. ..... 93

Tableau 3. 5. Propriétés physiques et thermiques du lignite (en poudre fine sèche) et son char, utilisées comme données d'entrée du modèle de pyrolyse. ..... 94
Tableau 3. 6. Propriétés physiques et thermiques du silicate (Stoliarov, Crowley, Walters et Lyon, 2010)..... 95

Tableau 4. 1. Principales caractéristiques du dispositif CGT et conditions d'essais. ..... 105
Tableau 4. 2. Résultats des temps d'inflammation pour des tests réalisés avec air traversant sous 40 kW.$m-2$. ..... 120
Tableau 4. 3. Caractéristiques des équipements du banc d'essai..... 124
Tableau 4. 4. Description des inflammations avec les délais enregistrés pendant les différents essais (recherche de la masse minimale). ..... 133
Tableau 4. 5. Description des inflammations avec les délais enregistrés (recherche de la concentration minimale d'$O_2$)..... 138

Tableau A-1. Temps d'ignition et puissance dégagée en inflammation pilotée pour le lignite et les vrais dépôts. ..... 158
Tableau A-2. Temps d'ignition et puissance dégagée en auto-inflammation pour le lignite et les vrais dépôts..... 158

Tableau B-1. Analyse ultime réalisée pour 17 différents échantillons de différentes origines. ..... 160

# Notions

## Abréviations

| Acronyme | Unité | Description |
|---|---|---|
| 0D | | 0 Dimension |
| ATG | | Analyse thermogravimétrique |
| DSC | | Differential Scanning Calorimetry (Calorimètre à balayage différentiel) |
| NML | | Normalized Mass Loss (Perte de masse normalisée) |
| NMLR | $[s^{-1}]$ | Normalized Mass Loss Rate (Taux de perte de masse normalisé) |
| 1D | | 1 Dimension |
| CCAC | | Cône Calorimètre à Atmosphère Contrôlée |
| CGT | | Cône Gaz Traversant |
| TC | | Thermocouple |
| PE | | Porte-échantillon |
| HRR | $[kW.m^{-2}]$ | Heat Release Rate per unit area (Taux de dégagement de chaleur par unité de surface) |
| PATO | | Porous material Analysis Toolbox sous OpenFOAM |
| $tau$ | | Taux d'avancement de pyrolyse |

## Espèces Chimiques

| Symbole | Composé |
|---|---|
| $CH_4$ | Éthane |
| $C_2H_2$ | Acétylène |
| $C_2H_4$ | Éthylène |
| CO | Monoxyde de Carbone |
| $CO_2$ | Dioxyde Carbone |
| $H_2O$ | Eau |
| $O_2$ | Dioxygène |
| $N_2$ | Diazote |
| Cal | Carbone dans un composant aliphatique |
| Car | Carbone dans un composant aromatique |
| Cal-Cal | Liaison entre Cal et Cal |
| Cal-Car | Liaison entre Cal et Car |
| Cal-O | Liaison entre Cal et O |
| Car-O | Liaison entre Car et O |

## Lettres romaines

| Lettre | Unité | Description |
|---|---|---|
| C | [°C] | Dégrée Celsius |
| m | [Kg] | Masse |
| $T$ | [$°C$] | Température |
| Rho_i | [Kg/m$^3$] | Masse volumique du composé i |
| ki | [$s^{-1}$] | Constante de réaction i |
| $A_k$ | [$s^{-1}$] | Facteur pré-exponentiel de la réaction k |
| $E_k$ | [$kJ.mol^{-1}$] | Energie d'activation de la réaction k |
| $n_k$ | | Ordre de réaction k |
| $h_{detail}$ | [kJ.kg$^{-1}$] | Enthalpie totale massique |
| $h_s$ | [kJ.kg$^{-1}$] | Enthalpie sensible |
| $h_p$ | [kJ.kg$^{-1}$] | Enthalpie de pyrolyse |
| $\dot{m}_{pg}$ | [$kg.m^{-3}.s^{-1}$] | Vitesse de conversion du matériau vierge en gaz |
| $C_p$ | [$kJ.kg^{-1}.K^{-1}$] | Capacité thermique massique du solide |
| $c_{p,g}$ | [$kJ.kg^{-1}.K^{-1}$] | Capacité thermique massique du gaz |
| e | [$W.K^{-1}.m^{-2}.s^{0,5}$] | Effusivité thermique |
| $K$ | [$m^2$] | Perméabilité apparente du mélange |
| $K_v$ | [$m^2$] | Perméabilité du matériau vierge (lignite) |
| $K_c$ | [$m^2$] | Perméabilité du char |
| $p$ | [$Pa$] | Pression |
| $V_g$ | [$m.s^{-1}$] | Vitesse du gaz |
| $M_g$ | [g.mol$^{-1}$] | Masse molaire du gaz |
| $T_s$ | [°C] | Température à la surface |
| $T_\infty$ | [°C] | Température ambiante |
| $\dot{q}_e''$ | [kW.m$^{-2}$] | Flux radiatif du cône calorimètre |
| $h_c$ | [$W.m^{-1}.K^{-1}$] | Coefficient de convection |

## Lettres grecques

| Lettre | Unité | Description |
|---|---|---|
| $\gamma_k$ | | Pourcentage du réactif qui se convertit en solide suite à la réaction $k$ |
| $\rho_m$ | [$kg.m^{-3}$] | Masse volumique intrinsèque du lignite |
| $\rho_i$ | [Kg/m$^3$] | Masse volumique de l'espèce i |
| $\rho_a$ | [$kg.m^{-3}$] | Masse volumique apparente du lit poreux de lignite |
| $\chi_{i,t=0}$. | [$kg.kg^{-1}$] | Fraction massique initiale du composant i |
| $\rho$ | [$kg.m^{-3}$] | Masse volumique du solide |
| $\rho_g$ | [$kg.m^{-3}$] | Masse volumique du gaz |
| $\epsilon_g$ | | Fraction du gaz dans le milieu poreux |
| $k$ | [$W.m^{-1}.K^{-1}$] | Conductivité thermique |
| $\mu$ | [$Pa.s^{-1}$] | Viscosité dynamique du fluide |
| $\sigma$ | [$W.m^{-2}.K^{-4}$] | Constante de Stefan-Boltzmann |
| $\varepsilon_s$ | | Émissivité |

# Introduction générale

En 2020, 64 254 feux d'habitation ont eu lieu en France, dont 22 356 sont des feux de cheminée (Services d'incendie et de secours, 2022). Outre la fréquence de ces sinistres, le nombre de victimes recensées en moyenne par an en France est important : 10 000 victimes d'incendie par an, dont 800 décès (Habitassure, 2022).

Cette problématique a donné naissance à la présente étude qui a pris place dans le cadre du LabCom ANR OPTIFUM qui établit un partenariat renforcé entre l'Institut Pprime et le laboratoire CERIC de Poujoulat SA. L'enjeu du projet est de faire en sorte que la cheminée et son conduit répondent aux besoins énergétiques, environnementaux et économiques, mais aussi aux critères de sécurité et aux nouvelles normes réglementaires associées. Un conduit de cheminée peut être impliqué dans deux scénarios d'incendie :

- Un feu dans une pièce au sein de laquelle est situé l'appareil de chauffage et le conduit. Il convient alors que le conduit ne soit pas vecteur de transmission du feu aux autres pièces adjacentes, notamment par la traversée de paroi.
- Un feu dans l'appareil de chauffage ou dans le conduit. Il est alors nécessaire que le sinistre y reste circonscrit et qu'il ne se propage pas aux éléments adjacents.

Si ces deux scénarios sont étudiés dans le cadre du LabCom OPTIFUM, le présent doctorat s'est concentré sur le deuxième scénario, avec pour enjeu de caractériser l'inflammation et la combustion des dépôts au sein des conduits de cheminée. Ces dépôts inflammables sont générés au fil du temps en fonction de la combustion initiale du bois et des conditions de température, de pression et d'humidité dans le conduit de cheminée (Cremona, 2017). Après leur constitution au niveau du conduit de cheminée, leur possible inflammation peut être due à différentes causes et scénarios : un contact direct entre des flammes ou des étincelles provenant de l'appareil (chambre de combustion) et les dépôts ; leur chute brusque près de la chambre de combustion (où la chaleur et la quantité d'oxygène peuvent être suffisants pour causer l'inflammation) ; le mélange des gaz de décomposition thermique des dépôts avec l'oxygène encore présent dans les fumées.

Dans ce contexte, le sujet de la présente thèse se focalise sur les processus de décomposition thermique et de combustion des dépôts au sein du conduit de cheminée.

Une précédente étude expérimentale (Cremona, 2017) a permis de caractériser les dépôts dans les conduits de cheminée en provenance de différentes sources : les poêles à granulés et les foyers à bûches. Suite à ce travail, les principaux chemins réactionnels de la décomposition thermique du bois ont été identifiés afin de déterminer les composants chimiques susceptibles de former les résidus inflammables composant les dépôts. Les propriétés chimiques, thermo-physiques et les mécanismes de décomposition thermique des dépôts ont également été identifiés, tout comme l'inflammabilité et la combustibilité de ces résidus. Il est identifié que si les dépôts peuvent être assimilés à deux matériaux de référence, le charbon ou le goudron, il existe une hétérogénéité importante entre les différents types de dépôts. Face à cette hétérogénéité, nous avons choisi de réaliser la présente étude avec un matériau alternatif et représentatif. Le charbon choisi pour remplacer la vraie créosote est ainsi le lignite. Ce choix a été réalisé après une étude expérimentale préliminaire, à l'échelle de l'ATG et du cône calorimètre, qui a montré les similitudes entre ce matériau et les dépôts réels.

Après la validation expérimentale du choix du lignite comme matériau de l'étude, la compréhension des différents processus physico-chimiques qui ont lieu lors de sa décomposition thermique, son inflammation et sa combustion a été entamée.

La naissance d'un feu dans un conduit de cheminée due à la présence de dépôts (ou par similitude, due à la présence du lignite) nécessite la coexistence de plusieurs processus physico-chimiques qui dépendent les uns des autres, tels que la chimie/cinétique des réactions de pyrolyse et d'oxydation et les transferts thermiques qui permettent l'échange d'énergie entre le milieu extérieur, les flammes et le matériau. Le transfert de chaleur n'est pas le seul phénomène de transfert présent lors d'un feu de cheminée. Les gaz chauds de pyrolyse migrent par effet de flottabilité transportant avec eux les particules et éléments chimiques qu'ils contiennent. En se mélangeant et en réagissant avec l'oxygène, si le mélange (gaz et oxygène) est inflammable et les conditions thermiques le permettent, l'inflammation peut avoir lieu. La maîtrise de la combustion nécessite donc la compréhension des phénomènes qui se passent en phase solide, en phase gazeuse et des interactions entre ces deux phases.

Afin d'affronter la multitude des phénomènes physico-chimiques qui existent, une approche multi-échelle expérimentale et numérique a été utilisée. Elle consiste à séparer les phénomènes physico-chimiques mis en jeu, les étudier séparément, proposer un modèle pour chaque phénomène, les valider, puis les coupler pour représenter la phénoménologie du feu en conduit. Cette approche permet de déterminer et de comprendre les processus physico-chimiques qui ont lieu à chaque échelle et d'identifier les paramètres qui pilotent ces processus et qui servent de données d'entrée aux modèles numériques aux échelles supérieures.

La démarche multi-échelle adoptée durant le présent travail est présentée en Figure 0. 1.

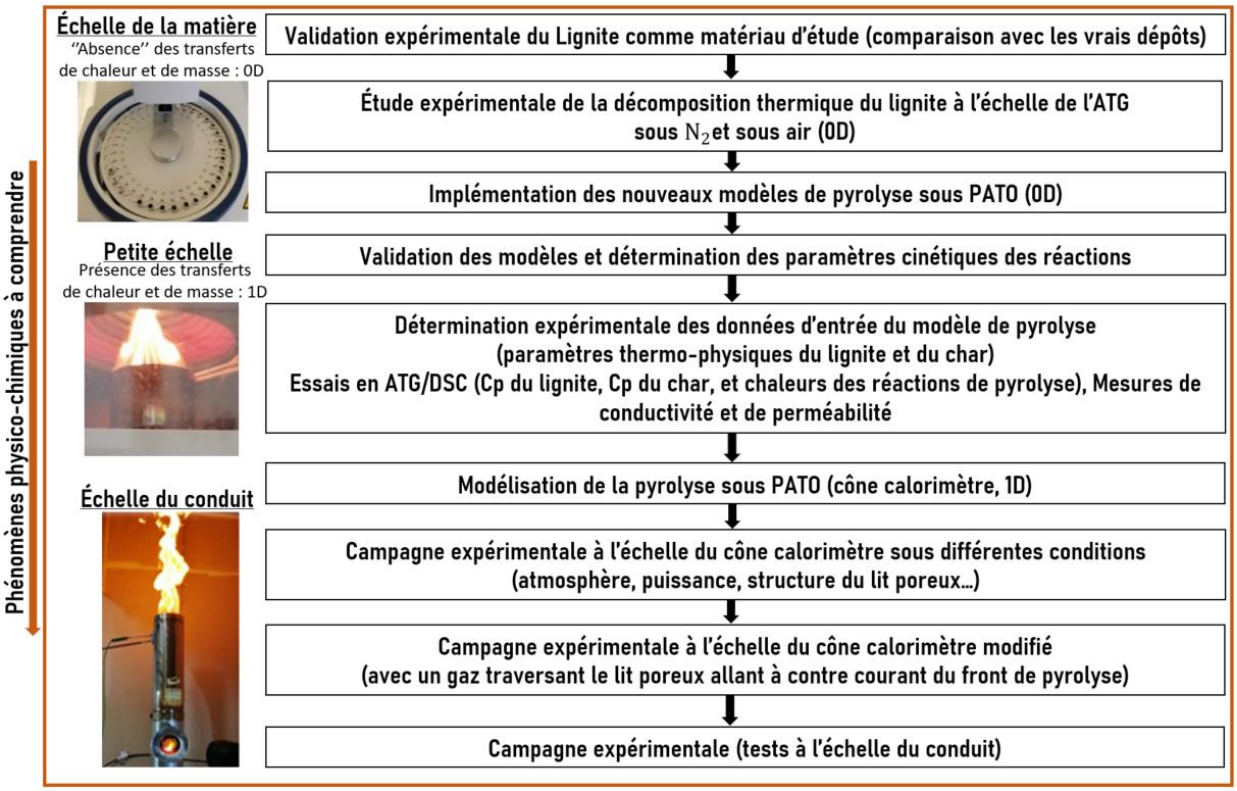



*Figure 0. 1. Démarche de travail : approche multi-échelle*

Durant cette thèse, trois échelles ont été choisies avec l'utilisation de 4 bancs expérimentaux différents :

- L'analyseur thermogravimétrique (ATG) et le calorimètre différentiel à balayage (DSC).
- Le cône calorimètre à atmosphère contrôlée.
- Le banc Cône Gaz Traversant, cône calorimètre à atmosphère contrôlée modifié.
- Le banc CONDUIT (à l'échelle du conduit de cheminée).

Les résultats expérimentaux et numériques obtenus sont présentés au sein de ce mémoire.

Le chapitre 1 est relatif aux connaissances sur le lignite, sa décomposition thermique et sa combustion.

Le chapitre 2 aborde la décomposition thermique du lignite à l'échelle de l'ATG (0 D). Le but du travail expérimental et numérique réalisé est d'étudier la décomposition thermique sous atmosphères inerte et oxydante, avec la comparaison entre les résultats afin de montrer l'influence de l'oxygène sur la cinétique de décomposition thermique de ce matériau. Ensuite, sont proposés et comparés de nouveaux mécanismes réactionnels de décomposition thermique. Finalement, les différents paramètres cinétiques des réactions de pyrolyse et d'oxydation associés aux différents mécanismes proposés sont déterminés.

Le chapitre 3 concerne la décomposition thermique du lignite à l'échelle du cône calorimètre à atmosphère contrôlée, sous différentes conditions (atmosphère inerte et oxydante, faible et grande puissance…) avec l'investigation de l'influence de la structure du lit poreux de lignite (taille et forme des particules le constituant). La partie numérique de ce chapitre vise la modélisation de la pyrolyse à l'échelle du cône calorimètre. Les propriétés identifiées à l'échelle précédente (à savoir les paramètres cinétiques déterminés en ATG et les chaleurs des réactions de pyrolyse en ATG/DSC) servent de données d'entrée du modèle de pyrolyse (cône calorimètre, 1D). La comparaison entre les résultats numériques et expérimentaux (pertes de masse, vitesses de perte de masse et températures) permet de valider le modèle de pyrolyse (1D) et les paramètres précédemment identifiés.

Le chapitre 4 comporte une première partie consacrée à l'investigation expérimentale des processus hétérogènes mis en jeu lors de la décomposition thermique et la combustion d'un milieu poreux de lignite. Pour cela, une large campagne d'essais expérimentaux est menée à l'aide du dispositif du cône calorimètre à atmosphère contrôlée modifié spécifiquement pour se rapprocher des configurations et des conditions permettant une certaine représentativité des feux au sein des conduits (dynamiques d'écoulement, conditions d'oxygénation, etc.). Une campagne expérimentale est menée sous différentes atmosphères ($N_2$, 10% d'$O_2$, 18% d'$O_2$ et 21% d'$O_2$), puissances et pour différentes structures du lit poreux de lignite. Lors de ces essais, un front de gaz traversant allant à contre-courant du front de pyrolyse est imposé. L'enjeu est d'investiguer l'influence de la structure du lit poreux du lignite et de caractériser l'effet des réactions hétérogènes et des réactions d'oxydation en zone gazeuse sur l'accélération de la combustion hétérogène. Pour cela, une analyse détaillée de l'inflammation, de la perte de masse, de la vitesse de perte de masse, des températures ainsi que des émissions gazeuses est réalisée pour chacune des conditions testées afin d'identifier les éléments clés contrôlant les processus. Cette partie comporte aussi une analyse comparative avec les résultats de la première campagne expérimentale (réalisée en cône calorimètre non modifié) afin de dégager le rôle important que peuvent avoir la structure du lit poreux et les réactions d'oxydation dans l'accélération de la combustion hétérogène du lignite. Une deuxième partie du chapitre 4 est dédiée à l'étude expérimentale de l'inflammation du lignite à l'échelle du conduit de cheminée. Elle vise dans un premier temps l'étude de la décomposition thermique et de la combustion d'un milieu poreux de lignite à cette échelle supérieure, ensuite l'investigation des principaux paramètres qui influent l'inflammation.

Une conclusion sur l'ensemble des résultats importants de la présente thèse est présentée en fin de manuscrit avant la proposition des perspectives du travail.

# Chapitre 1

## 1. Etat de l'art


1.1. Structure organique du lignite ..... 6

1.1.1. Composants aliphatiques ..... 7

1.1.2. Composants aromatiques ..... 7

1.1.3. Stabilité thermique des liaisons contenues dans le lignite ..... 9

1.1.4. Composition organique du lignite utilisé dans la présente étude (Lignite allemand) ..... 11

1.2. Pyrolyse et combustion du lignite ..... 12

1.2.1. Cinétique de pyrolyse sous atmosphère inerte ..... 13

1.2.2. Cinétique de pyrolyse/oxydation sous atmosphère oxydante ..... 16

1.3. Conclusion du chapitre ..... 27


Les dépôts observés sur les parois des conduits de fumées issues de la combustion du bois sont une association d'une multitude d'espèces chimiques sous différents états. Leur composition va fortement dépendre de la composition des fumées, des mécanismes de dépôt ainsi que des conditions de pression et température au sein du conduit. Ainsi, il existe une multitude de nature de dépôts (Cremona, 2017), néanmoins, ils peuvent être classés grossièrement en trois grandes catégories à savoir, le goudron, le charbon et les cendres. La proportion de chacune des catégories dépend de très nombreux paramètres liés à la combustion du bois au sein du foyer source mais également à l'évacuation des fumées (nature de l'installation et du conduit de fumée).
De par la difficulté de disposer d'une quantité suffisante de dépôt représentatif de la réalité afin d'étudier leur inflammabilité et la propagation de l'incendie, avec une composition chimique stable, il est décidé de trouver un matériau unique de substitution. Le lignite a alors été choisi, du fait des ressemblances entre ce matériau et les dépôts réels, tant en termes de propriétés physiques, chimiques, thermiques, qu'en termes de décomposition thermique et de combustion, comme cela a été montré lors d'expériences à différentes échelles d'essais (ATG, cône calorimètre ouvert). La comparaison des résultats concernant l'étude du comportement sous contraintes thermiques (masse perdue, vitesse de perte de masse, énergie) sont comparées pour le lignite et divers dépôts à l'annexe A.

Malgré le remplacement des dépôts en un matériau unique de substitution, la difficulté de l'étude n'en est pas pour autant réduite. En effet, la combustion du lignite est un processus complexe qui résulte de la coexistence de plusieurs phénomènes physico-chimiques qui sont dépendants les uns des autres (Rogaume, 2019). Un solide agressé thermiquement subit une décomposition thermique. Sous atmosphère oxydante, la décomposition thermique précède la combustion et continue à avoir lieu en parallèle de cette dernière.

Dans le cas du charbon, en particulier le lignite qui est un type de charbon ''de rang inférieur'' composé de 50 à 60% de carbone (Comité des EXPERTS, 2011-2012), différents types de combustion peuvent

coexister (Ma, Wang, Xin, Qi et Dou, 2018) : la combustion homogène dans la phase gazeuse et la combustion hétérogène au niveau de la surface du lignite. Selon les conditions de température et d'oxygénation, le processus hétérogène peut être soit rapide, soit lent sous forme de Smoldering (Lu, Guo, Qi, et Yang, 2021).

Le schéma ci-dessous résume les principaux phénomènes physico-chimiques qui ont lieu dans la phase solide, la phase gazeuse et les interactions entre les deux (schéma en 1D (selon x) et la surface du solide exposée à une agression thermique est celle initialement située à x=0).

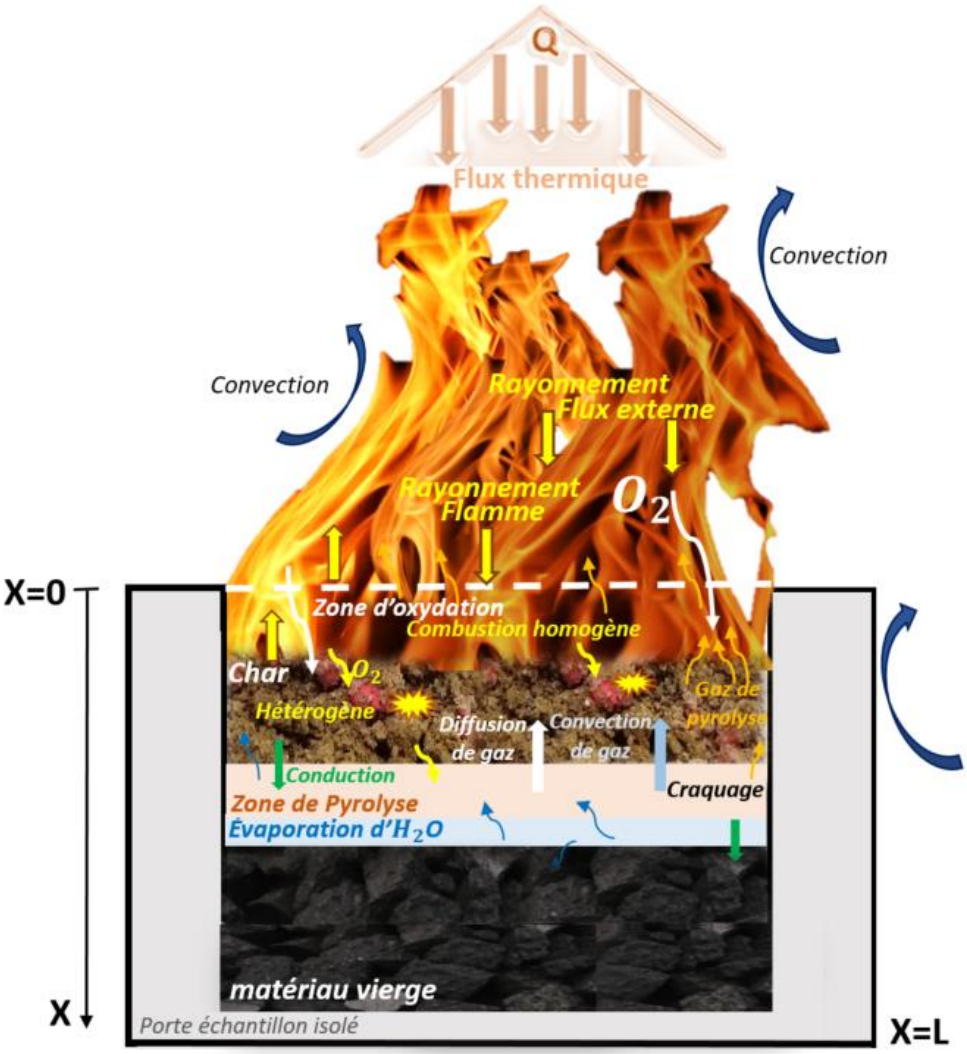



*Figure 1. 1.Principaux phénomènes physico-chimiques mis en jeu lors de la combustion du lignite.*

L'étude de la décomposition thermique et de la combustion du lignite nécessite alors une investigation expérimentale détaillée de ces processus en zone gazeuse et au sein du solide afin de bien les appréhender et de pouvoir les prédire numériquement. Avant d'entamer l'étude expérimentale et numérique, une revue de la littérature est nécessaire. Dans ce contexte, le présent chapitre inclut :

- La présentation de la structure organique du lignite et la stabilité thermique des différentes liaisons contenues dans le lignite afin de pouvoir en appréhender le comportement lors d'une agression thermique.
- Une revue de la littérature est proposée sur les principales notions de la combustion du lignite. Elle intègre la décomposition thermique due aux réactions de pyrolyse et d'oxydation, la phase d'adsorption de l'oxygène sous atmosphère oxydante qui a lieu à des températures relativement faibles, la compétition qui peut exister entre les deux et les différents types d'inflammation qui peuvent avoir lieu.

- Finalement, les principales notions physiques de la décomposition thermique et de la combustion, incluant les transferts thermiques et de masse, sont présentées.

## 1.1. Structure organique du lignite

Le lignite est un combustible solide fossile issu de la transformation des résidus végétaux dans le sol (Comité des EXPERTS, 2011-2012).
La structure organique du lignite est complexe, toutefois sa compréhension est nécessaire pour comprendre les réactions de pyrolyse et d'oxydation qui ont lieu lorsque le matériau est agressé thermiquement sous atmosphère inerte ou oxydante.
De nombreux chercheurs (Wang, Tang, Schobert, Guo, et Su, 2013; Mathews et Chaffee, 2012) ont étudié la structure moléculaire du charbon. Cependant, du fait de la structure complexe du lignite, seules quelques études ont proposé des modèles moléculaires le concernant. Citons ceux proposés par (Wender, 1976) présentés en Figure 1. 2 (a) ou par (MALLYA, et ZINGARO, 1984) présentés en Figure 1. 2 (b). Ces modèles supposent que le lignite est un ensemble de cycles aromatiques, de chaînes linéaires aliphatiques et de différents groupes avec majoritairement des groupes fonctionnels oxygénés, tels que les groupes hydroxyles, carbonyles, carboxyles et les éther-oxydes.
La Figure 1. 2 (MALLYA, et ZINGARO, 1984) illustre les deux structures moléculaires proposées. Le lignite peut être considéré comme un ensemble de grosses molécules composées principalement de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et de constituants mineurs comme le soufre et l'azote (Dorrestijn, Laarhoven, Arends, et Mulder, 2000). La composition du lignite en ces différents composants suite à une analyse ultime réalisée pour 17 différents échantillons de différentes origines est présentée dans l'annexe B. En moyenne, la teneur en chacun des éléments est de 57% +/- 9%, 26% +/- 11%, 4% +/- 0,9%, 1% +/- 0,6% et 1% +/- 0,4% respectivement en carbone, en oxygène, en hydrogène, en soufre et en azote.

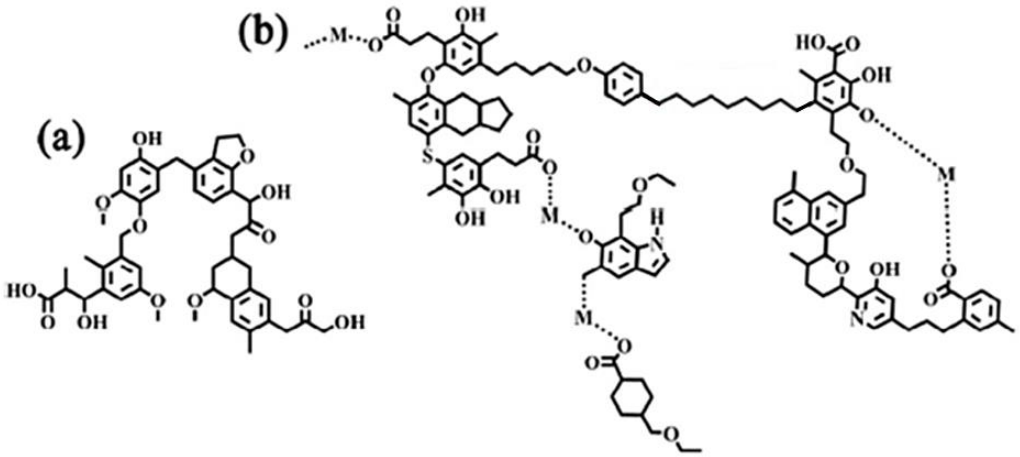



*Figure 1. 2.* Structure organique du lignite *(MALLYA, et ZINGARO, 1984)*.

Les hydrocarbures inclus dans le lignite peuvent être sous forme d'aliphatiques à chaîne ouverte (linéaire ou ramifiée) ou sous formes de cycles aromatiques ou non-aromatiques (ne vérifiant pas les règles d'aromaticité de Hückel). Le lignite comporte aussi de l'oxygène et une quantité minime d'azote et de soufre qui constituent des groupes d'acides carboxyliques, d'acides humiques, de groupes méthoxyles, de phénoliques et d'éthers, avec une faible quantité de résidus de lignine et de cellulose, de groupes d'azote, de soufre et de chlore.

L'identification par résonance magnétique nucléaire (RMN) réalisée pour deux échantillons de lignite extraits de Beulah-Zap (Solum, Pugmire, et Grant, 1989) a permis la détermination d'une teneur de 39% en carbone aliphatique et 61% en carbone aromatique.

### 1.1.1. Composants aliphatiques

Cette section présente les principales formes de carbone aliphatique dans le lignite. Quelques exemples de groupes fonctionnels d'oxygène présents dans les composants aliphatiques du lignite sont présentés.

***Groupe des acides carboxyliques*** : l'acide carboxylique est une molécule qui comprend un groupe carboxyle (-C(O)OH). Dans le schéma ci-dessous, R peut être un hydrogène ou un groupe organique. L'oxygène présent dans le lignite est inclus majoritairement dans les groupes d'acide carboxylique qui sont instables dans des conditions de température relativement faibles, en dessous de 500°C, générant leur décomposition thermique (Schobert et Harold, 1995).

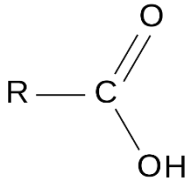



*Figure 1. 3.* Structure d'un acide carboxylique.

***Groupe des méthoxyles*** : la structure typique d'un groupe méthoxyle est schématisée ci-dessous. La teneur du lignite en groupes méthoxyles dépend de l'endroit où le lignite a été extrait.

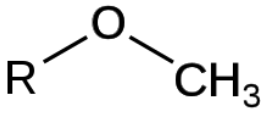



*Figure 1. 4.* Structure de méthoxyle.

***Groupes carbonyles*** : un groupe carbonyle est un composé organique qui inclut une double liaison entre un atome de carbone et un atome d'oxygène comme présenté dans le schéma ci-dessous.

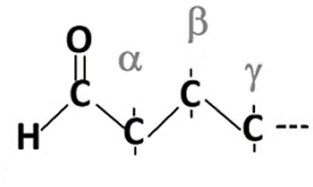
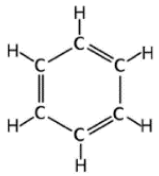
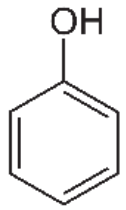
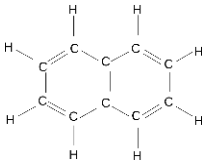
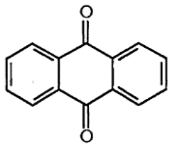
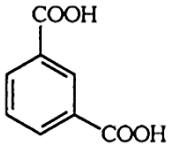
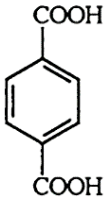
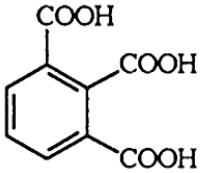
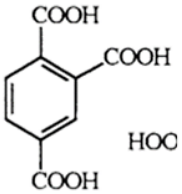
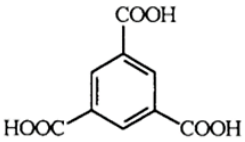
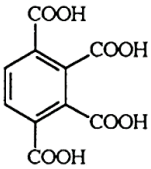
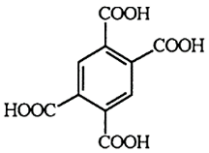
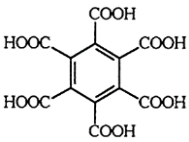



*Figure 1. 5.* Structure du carbonyle.

### 1.1.2. Composants aromatiques

Selon les travaux de (Schobert et Harold, 1995), les structures aromatiques peuvent être classées en deux catégories : celles ne disposant que d'atomes de C et H et celles constituées d'atomes de C, H et O. Les hydrocarbures aromatiques majoritairement présents dans le lignite (Schobert et Harold, 1995) sont recensés dans le Tableau 1. 1.

*Tableau 1. 1. Hydrocarbures aromatiques majoritairement présents dans le lignite (Schobert et Harold, 1995).*

| *Composants et Structures* | | | |
|---|---|---|---|
| Benzène |  | Phénol |  |
| Naphtalène |  | Anthraquinone |  |
| Acide isophtalique |  | Acide téréphtalique |  |
| Acide hémimellitique |  | Acide trimellitique |  |
| Acide trimésique |  | Acide mellophanique |  |
| Acide pyromellitique |  | Acide mellitique |  |

***Conclusion*** : la Figure 1. 6 synthétise la composition organique du lignite en considérant qu'il est constitué d'un ensemble de molécules de carbone, d'hydrogène et d'oxygène et en négligeant les constituants minoritaires comme le soufre et l'azote. Elle suppose que les hydrocarbures inclus dans le lignite peuvent être sous forme d'aliphatiques à chaîne ouverte (linéaire ou ramifiée) ou sous forme de cycles aromatiques ou non-aromatiques (ne vérifiant pas les règles d'aromaticité de Hückel).
Pour simplifier, pour chaque type de constituant, quelques exemples uniquement sont présentés en figure 1.6.

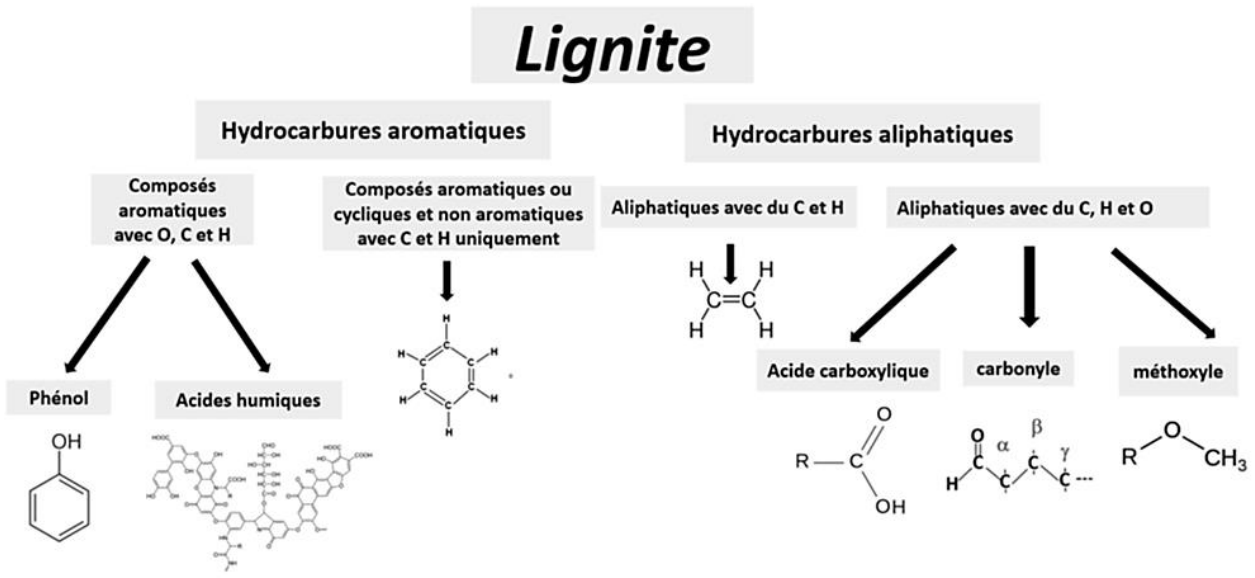



*Figure 1. 6.*Composition organique du lignite.

## 1.1.3. Stabilité thermique des liaisons contenues dans le lignite

Comme annoncé précédemment, si le charbon extrait a une structure organique complexe, il ne se compose que d'une douzaine de liaisons covalentes avec différentes énergies de liaison (Shi, Liu, Guo, Wu, et Liu, 2013). La pyrolyse est due aux craquages thermiques de ces liaisons. En effet, une liaison covalente avec une énergie de liaison (BDE) faible, craque à une température relativement faible. Tandis que celle avec une BDE importante craque à une température plus élevée. Par conséquent, la corrélation entre le comportement des liaisons covalentes, la température et le processus de pyrolyse est possible et peut permettre l'étude de la cinétique de pyrolyse.
La Figure 1. 7 montre les principales liaisons chimiques dans les charbons (Shi, Liu, Guo, Wu, et Liu, 2013). Plus l'énergie d'une liaison est importante, plus la réaction de pyrolyse qui lui correspond, se produit à une température élevée.

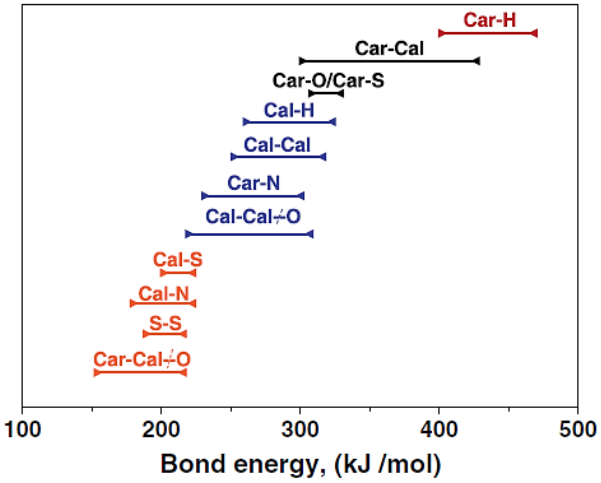



*Figure 1. 7.* Liaisons contenues dans le charbon et leurs énergies correspondantes *(Shi, Liu, Guo, Wu, et Liu, 2013)*.

La Figure 1. 8 présente la courbe de décomposition thermique d'un charbon à l'échelle de l'ATG. L'ajustement de cette donnée expérimentale a été réalisée par déconvolution en utilisant 6 lois gaussiennes (Shi, Liu, Guo, Wu, et Liu, 2013).

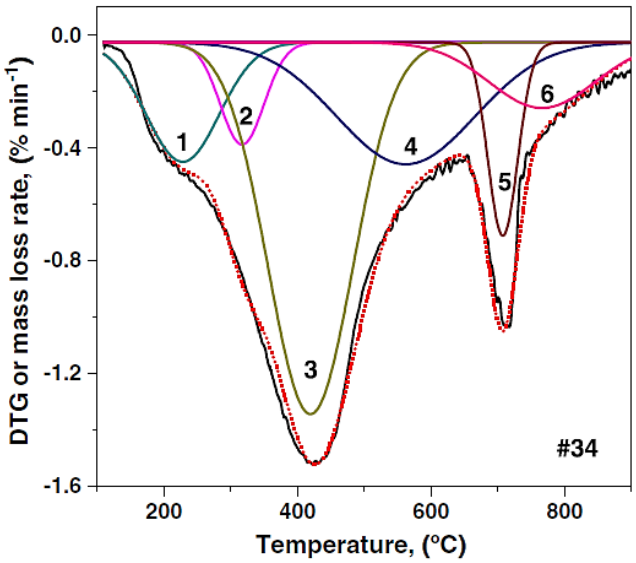



*Figure 1. 8.* Vitesse de perte de masse due aux craquages thermiques des liaisons d'un charbon *(Shi, Liu, Guo, Wu, et Liu, 2013)*.

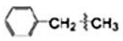
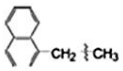
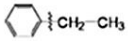
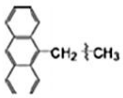
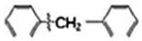
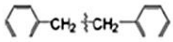
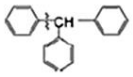
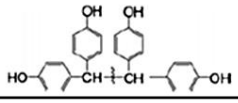
Dans le tableau ci-dessous, les gammes de température et les liaisons qui ont subi un craquage thermique durant chaque pic de la courbe de décomposition thermique (Figure 1. 8) sont présentées. D'après la Figure 1. 8 et le Tableau 1. 2, plus l'énergie des liaisons est importante, plus la température associée à leur pic de décomposition thermique l'est aussi. Le craquage des liaisons entre Cal (atomes de carbone contenus dans les composants aliphatiques) et l'oxygène (O), Cal et le soufre, Cal et l'azote nécessite une énergie et une température plus faibles que celles requises pour les liaisons Cal-Cal ou Cal-Car (avec Car le carbone contenu dans les composants aromatiques). De plus, les liaisons entre le Car et Cal ont l'énergie de liaison la plus élevée.

*Tableau 1. 2.* Origines des pics de la MLR d'un charbon *(Shi, Liu, Guo, Wu, et Liu, 2013)*.

| Peak | Possible origin | Peak temperature range (°C) for C%<89 | Bond energy range (kJ/mol) |
|---|---|---|---|
| 1 | Release of bonded water and decomposition of carboxylic acid | <300 | <150 |
| 2 | Breakage of bonds between $C_{al}$ and O, S and N, and S – S | 300–400 | 150–230 |
| 3 | Breakage of bonds between $C_{al}$ and $C_{al}$, H, O, and $C_{ar}$ – N | 400–500 | 210–320 |
| 4 | Breakage of bonds between $C_{ar}$ and $C_{al}$, O and S | 500–600 | 300–430 |
| 5 | Decomposition of carbonates in coals to generate $CO_2$ | ~700 | |
| 6 | Condensation of aromatic rings to release $H_2$ | 740–800 | >400 |

Pour compléter les données présentées précédemment sur les différentes liaisons contenues dans le lignite, le Tableau 1. 3 présente quelques exemples de liaisons Car-Cal et Cal-Cal avec les différentes énergies de liaisons associées (Shi, Liu, Guo, Wu, et Liu, 2013).

*Tableau 1. 3.* Exemples des liaisons Car-Cal et Cal-Cal *(Shi, Liu, Guo, Wu, et Liu, 2013).*

| Compounds **Car-Cal** | Bond energy (kJ/mol) | Compounds **Cal-Cal** | Bond energy (kJ/mol) |
|---|---|---|---|
| | 434.3 |  | 319.7 |
| | 426.8 |  | 305.0 |
|  | 419.2 |  | 282.8 |
|  | 378.2 |  | 261.9 |
|  | 361.1 |  | 247.3 |

Les données abordées dans cette partie permettent l'appréhension lors d'une agression thermique du comportement des composants du lignite. Elles sont utiles pour construire des modèles de décomposition thermique du lignite pertinents, tenant compte des réactions correspondant aux différents composants du lignite (voir la partie 2.2 du chapitre 2).

### 1.1.4. Composition organique du lignite utilisé dans la présente étude (Lignite allemand)

Selon son lieu d'extraction, le lignite peut avoir différentes compositions chimiques. Au cours de la présente thèse, les travaux ont été réalisés avec le même type de lignite, qui est extrait des mines de Rhénanie en Allemagne. L'analyse élémentaire et immédiate du lignite utilisé sont présentées dans le Tableau 1. 4 (Netherlands Organisation for Applied Scientific Research, 2022).
Le lignite utilisé contient presque 50% de matières volatiles, autrement dit du goudron et des volatils légers pouvant facilement subir une pyrolyse, et par la suite une inflammation en présence d'oxygène. Il contient également environ 46% de carbone fixe. Ce paramètre représente le résidu solide combustible et est important étant donné que le lignite est très sensible à la combustion hétérogène qui attaque ce carbone fixe, comme le montre la Figure 1. 9 qui représente un échantillon du lignite sorti du Cône Calorimètre à Atmosphère Contrôlée (CCAC) après un test sous air, à 20 kW.$m^{-2}$, pendant 5000 secondes. La photo montre que lorsque l'échantillon est sorti à l'air libre, il est rapidement « attaqué » par l'oxygène.

*Tableau 1. 4. Analyses élémentaire et immédiate du lignite utilisé (Netherlands Organisation for Applied Scientific Research, 2022).*

| Charbon | Humidité (base humide, %) | Analyse immédiate (wt.% base sèche) | | | Analyse élémentaire (wt.% base sèche sans cendres) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Lignite allemand | 13.40 | Cendres | Matières volatiles | Carbone fixe | C | H | S | N | O |
| | | 3.83 | 49.20 | 46.97 | 66.07 | 4.70 | 0.32 | 0.73 | 30.10 |

*Figure 1. 9.* Incandescence due aux réactions hétérogènes.

## 1.2. Pyrolyse et combustion du lignite

Sous l'effet de la chaleur et en présence d'oxygène, le lignite subit une décomposition thermique et une combustion qui est le résultat de la coexistence de quatre processus qui s'influencent mutuellement :

- La phase d'adsorption d'oxygène qui comporte des réactions d'oxydation hétérogènes surfaciques à des températures relativement faibles (au-dessous de 200°C). Cette étape préliminaire ne permet pas une décomposition thermique (perte de masse), mais inversement un petit gain de masse.
- La pyrolyse due au craquage thermique des liaisons du solide. Ce phénomène peut avoir lieu même sous atmosphère inerte car il se produit à cause de l'effet de la chaleur et génère une perte de masse.
- Les réactions d'oxydation hétérogènes qui sont des réactions surfaciques entre la phase condensée et l'oxygène de l'air. Ces réactions de désorption se passent à des températures supérieures à 200°C et permettent une décomposition thermique (perte de masse).
- Les réactions d'oxydation en phase homogène impliquant les gaz volatiles issus des processus de pyrolyse et de réactions d'oxydation hétérogènes avec l'oxygène de l'air environnant qui rencontre ces gaz. Ces réactions sont responsables de la création de l'inflammation en phase gazeuse.

La Figure 1. 10 présente de manière générale les différents processus que le lignite subit avant son inflammation quand il est soumis à une source de chaleur sous atmosphère oxydante.
La phase d'adsorption d'oxygène a lieu plus tôt avant d'atteindre la température critique de décomposition thermique. Dès que la température critique est atteinte, la pyrolyse, les réactions d'oxydation surfaciques hétérogènes et celles en phase homogène ont lieu simultanément. Les gaz volatils générés sont susceptibles de se mélanger avec l'oxygène dans l'air environnant pour créer un mélange inflammable en présence de suffisamment de chaleur.

*Figure 1. 10.* Étapes de l'inflammation du lignite.

Afin de simplifier la compréhension, les processus d'adsorption d'oxygène, de pyrolyse et d'oxydation hétérogène sont décrits séparément dans la suite du mémoire.

### 1.2.1. Cinétique de pyrolyse sous atmosphère inerte

La pyrolyse est le processus de décomposition thermique du lignite sous l'influence de la chaleur sous atmosphère inerte, avec la production d'autres produits solides (char), liquides (goudron et d'autres matières organiques) et gazeux (Xu, Zhang, Zhang, et Guo, 2016). Le phénomène de pyrolyse peut être décrit par la perte de masse du matériau vierge et sa transformation principalement en gaz et en char. Pour que le processus de pyrolyse se déclenche, une chaleur doit être fournie au matériau (processus endothermique). Ensuite, au cours du processus de pyrolyse, les essais en calorimétrie différentielle à balayage (DSC) couplés avec les essais d'analyse thermogravimétrique (ATG) montrent que certaines réactions de pyrolyse sont endothermiques et d'autres sont exothermiques.
Lorsque la chaleur dégagée par les réactions de pyrolyse est plus importante que celle absorbée par ces dernières, comme pour le cas du lignite (voir les résultats des essais ATG/DSC dans la partie 2.1.2 du chapitre 2), le processus de pyrolyse peut est considéré comme exothermique.
Il existe différents facteurs affectant l'exothermicité des réactions de pyrolyse, comme les conditions de chauffage externes, la nature de l'échantillon et ses propriétés (Di Blasi, Branca, et Galgano, 2017). Parmi les travaux qui se sont intéressés à l'étude de ces facteurs, (Di Blasi, Branca, Galgano, et Gallo, 2015) ont étudié des particules de biomasse avec différentes tailles et structures microscopiques à l'aide d'un pyrolyseur à lit fixe, comme schématisé en Figure 1. 11.

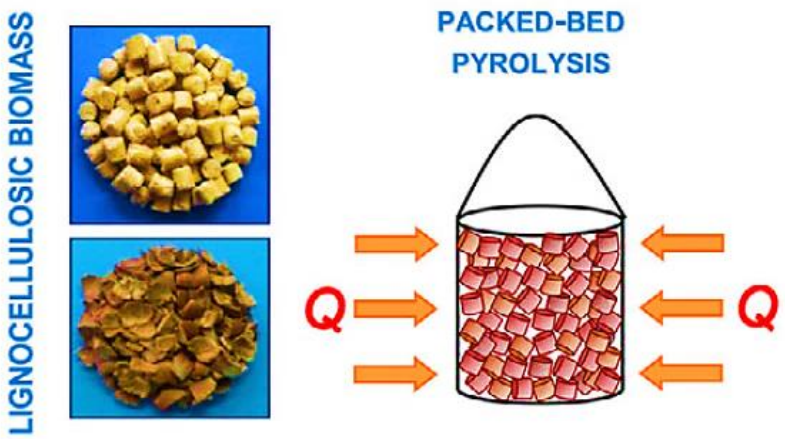



*Figure 1. 11.*Etude expérimentale à l'aide d'un pyrolyseur à lit fixe *(Di Blasi, Branca, et Galgano, 2017)*.

Quatre types de particules ont été utilisés. Les deux premiers sont grossièrement broyés (crushed particles), mais à des tailles différentes de particules. L'échantillon dit RC (roughly crushed) est constitué de grosses particules en comparaison avec l'échantillon dit FC (finely crushed). Les deux derniers types de particules sont broyés très finement avec des diamètres très faibles. L'échantillon dit RM (roughly milled) est constitué de particules plus grosses que l'échantillon dit FM (finely milled).
Ainsi, la classification des échantillons avec un ordre décroissant de la taille des particules les constituant est la suivante : RC, FC, RM et FM.

La Figure 1. 12 présente les températures mesurées en fonction du temps à différentes positions radiales dans le pyrolyseur (le lit), voir la Figure 1. 11, pour les échantillons RC, RM et FM agressés à une température de 586 K (flux externe de 23.2 kW.$m^{-2}$). D'après la Figure 1. 12, les températures correspondantes aux échantillons (RC) sont les plus élevées. La différence est remarquable entre les échantillons RC (qui sont broyés de manière non fine) et celles mesurées pour les échantillons RM et FM (qui sont broyés finement) (Di Blasi, Branca, et Galgano, 2017), avec un pic de température caractéristique.

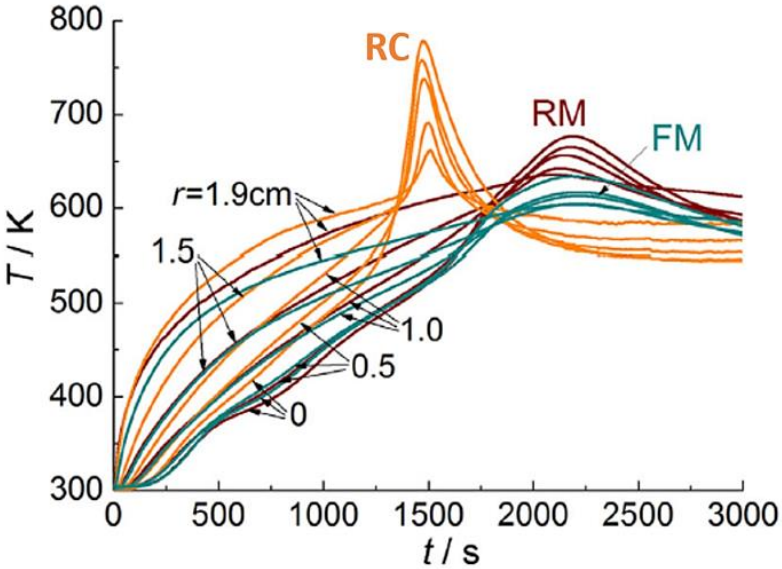



*Figure 1. 12.* Températures en fonction du temps à différents rayons du lit pour les échantillons RC, RM et FM à une température de chauffage de 586 K (flux externe de 23.2 kW.$m^{-2}$) sous inerte *(Di Blasi, Branca, et Galgano, 2017)*.

Les résultats montrent que l'effet exothermique est plus remarqué pour les échantillons RC. Par conséquent, plus la taille et l'épaisseur des particules est petite, moins l'effet exothermique est important. Ainsi, la microstructure du matériau joue un rôle fondamental sur l'exothermicité des réactions de pyrolyse, (Kersten et Garcia-Perez, 2013; Mathews et Chaffee, 2012). En effet, lorsque la microstructure du matériau est peu poreuse (comme pour le cas des échantillons RC par rapport aux

échantillons RM et FM), les goudrons primaires formés traversent le lit poreux difficilement, leur temps de résidence dans le lit poreux est important, ce qui donne lieu à leur conversion par une décomposition secondaire qui est responsable de l'élévation des températures. La forte exothermicité est donc essentiellement due à la dégradation secondaire des composants chimiques primaires qui ne peuvent pas traverser le lit poreux rapidement car sont piégés dans la structure peu microporeuse (Di Blasi, Branca, et Galgano, 2017). En outre, d'autres facteurs influencent l'exothermicité de la pyrolyse. Les études (Di Blasi, Branca, Galgano, et Gallo, 2015; Di Blasi, 2008; Di Blasi, Branca, et Galgano, 2017) ont montré que les résidus agricoles ont un comportement exothermique plus important que celui du bois lors de la pyrolyse, du fait de la différence de composition chimique entre les deux, à savoir la présence de quantités plus élevées de métaux alcalins dans les cendres et des teneurs plus élevées d'hémicellulose et dans certains cas de la lignine (Di Blasi, Branca, et Galgano, 2017).

Le processus de pyrolyse se définit par plusieurs réactions chimiques dépendantes de la température, la vitesse de décomposition étant définie pour chaque réaction i par : $k_i(t) = A_i e^{\frac{-E_i}{R\,T(t)}}$ avec R : la constante des gaz parfait en $J.K^{-1}.mol^{-1}$, et les constantes de la loi d'Arrhenius spécifiques à chacune des réactions, que sont le facteur pré exponentiel A (/s) et l'énergie d'activation E (J/mol). Plus E est importante, plus la température critique de pyrolyse l'est aussi. Pour le lignite, cette température est de 250°C (Liu, Liu, Han, et Yan, 2021; Han, Meng, Li, et Zhang, 2016), elle permet aux liaisons covalentes entre les atomes qui constituent le lignite de commencer à se casser. Au fur et à mesure que la température augmente, la rupture de ces liaisons s'accélère, ce qui consomme le matériau vierge du départ et génère des gaz volatils. Il est important de noter que le craquage des liaisons donne lieu à la production de nouveaux éléments moins stables et différents chimiquement des premiers. Contrairement à l'évaporation des combustibles liquides qui, en général, garde la même composition chimique en passant du liquide au gaz (Cf. (Drysdale, 2016)), le passage du solide en gaz par la pyrolyse altère la composition chimique du matériau vierge.
La vitesse $\dot{\omega}$ de décomposition thermique sous atmosphère inerte est définie par :
$\dot{\omega}_i = k\, Y_j^{n_i}$ Avec $k$ la ''constante'' de vitesse de la réaction, $Y_j$ la fraction massique du solide j et $n_i$ l'ordre de la réaction i.

La Figure 1. 13 représente les courbes de perte de masse et de vitesse de perte de masse à 5, 8 et 12°C.min$^{-1}$ sous azote pour le lignite (Lu, Guo, Qi, et Yang, 2021). Elle montre que le processus de pyrolyse du lignite comprend trois étapes correspondant à 3 réactions indépendantes (pic n°①, ② et ③). Les plages de température des trois réactions sont respectivement de 25-130°C, 300-600°C et 600-750°C.

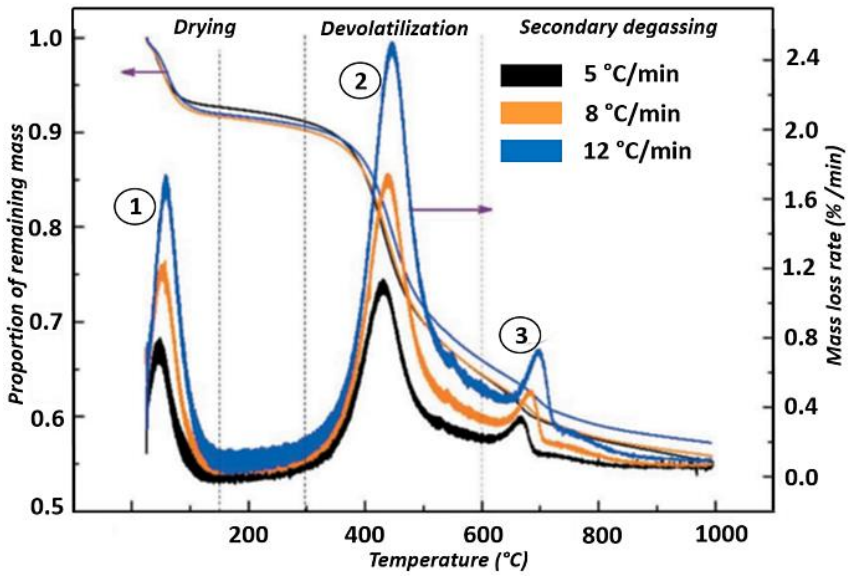



*Figure 1. 13.* Pyrolyse en ATG sous $N_2$ à 5, 8 et 12°C.min$^{-1}$ *(Lu, Guo, Qi, et Yang, 2021)*.

Comme observé sur la courbe de perte de masse, la première perte de masse est d'environ 10 % de la masse initiale, elle correspond à l'évaporation de l'humidité initialement contenue dans le lignite (Lu, Guo, Qi, et Yang, 2021). Pendant la deuxième et la troisième étapes, la perte de masse est respectivement de 30 % et 5% de la masse initiale, engendrant une masse résiduelle d'environ 55 % (correspondant à la quantité initiale de carbone fixe). La deuxième réaction est principalement due à la réaction de dépolymérisation du lignite sec en semi-coke (Xie et al., 2002). Plus en détail, cette étape est liée à la décomposition thermique des liaisons C-H contenues dans les composants aliphatiques du lignite pour former des hydrocarbures gazeux (Pitt G. , 1962). (Schobert H. , 1995) montre que les espèces aliphatiques et les groupes hydroxyles sont éliminés lors de la pyrolyse primaire sous $N_2$ du lignite de Beulah. Cette décomposition est suivie par la perte des composants aromatiques qui ne commencent à se décomposer qu'au-dessus de 500 °C, avec la condensation du char lors de la pyrolyse secondaire (Schobert H. , 1995). Ceci correspond à la 3ème réaction de polycondensation du semi-coke (résidu solide intermédiaire issu de la pyrolyse primaire du lignite) qui se convertit en char (Lu, Guo, Qi, et Yang, 2021).

Issu de ces travaux, le modèle de pyrolyse suivant a été proposé par (Lu, Guo, Qi, et Yang, 2021):

$$lignite.\upsilon_w H_2O \rightarrow lignite + \upsilon_w H_2O$$

$$lignite \rightarrow \upsilon_{s,cp} semi - coke + \upsilon_{g,cp} gaz$$

$$semi - coke \rightarrow \upsilon_{pch,sp} p - char + \upsilon_{g,sp} gaz$$

### 1.2.2. Cinétique de pyrolyse/oxydation sous atmosphère oxydante

#### 1.2.2.a. Réactions d'oxydation à faibles températures (phénomène d'adsorption d'oxygène)

À des températures relativement faibles, entre 50 et 150°C, les structures aliphatiques présentes dans le lignite sont attaquées par l'oxygène au niveau de leurs liaisons C-H. À ce stade, les structures aromatiques ne sont pas fortement impactées. Il est à noter que durant cette étape, quelques composants du lignite comme les anhydrides, les éthers et les esters restent « inertes » (Choudhury, Sarkar, et Ram, 2016).

Entre 50 et 150°C, l'oxygène attaque différents groupes tels que les groupements aldéhydes reliés au cycles aromatiques Ar-CHO, les liaisons méthylidyne éther –CHO, les liaisons alkylidène avec l'hydroxyle -HCOH-, -HCOOH-CH2 alkylidène hydroxyle d'alphacarbone, atome –HCOH-, les liaisons méthyldyne bordant deux cycles aromatiques Ar-CH2-Ar (Choudhury, Sarkar, et Ram, 2016). Ces réactions d'adsorption d'oxygène forment des solides instables : le peroxygène, le peroxyde d'hydrogène et hydroxyle.
Dans le même intervalle de température, ces composants instables subissent par la suite une décomposition pour générer du CO, du $CO_2$ et des solides complexes stables (carbonyle, carboxyle…) qui se décomposent par la suite (Deming, Zhong, Junjie, et Xuyao, 2010). Quelques exemples de solides stables avec les chemins de leur formation sont présentés sur la Figure 1. 14.

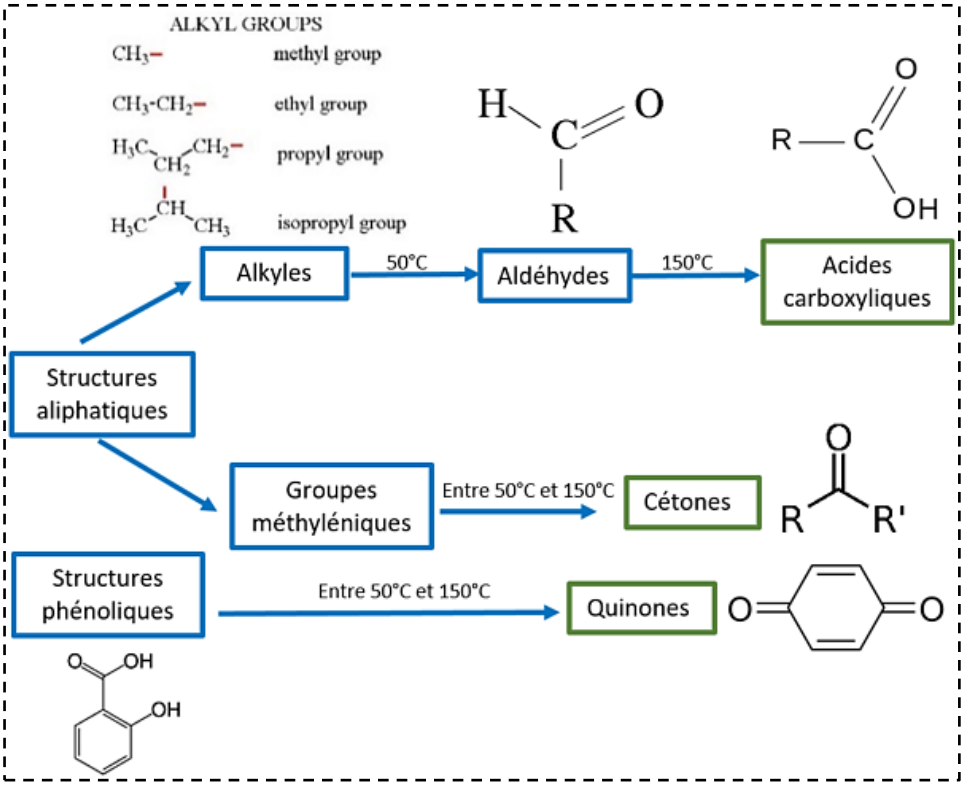



*Figure 1. 14.*Formation de solides stables lors des réactions d'oxydation du lignite *(Choudhury, Sarkar, et Ram, 2016)*.

Les réactions d'adsorption d'oxygène à faibles températures (< 200°C) causent un gain de masse. La Figure 1. 15 (Ma, Wang, Xin, Qi et Dou, 2018) illustre l'évolution du taux d'augmentation de la masse calculé pour le charbon sous-bitumineux HST sous une concentration en oxygène de 21 %.

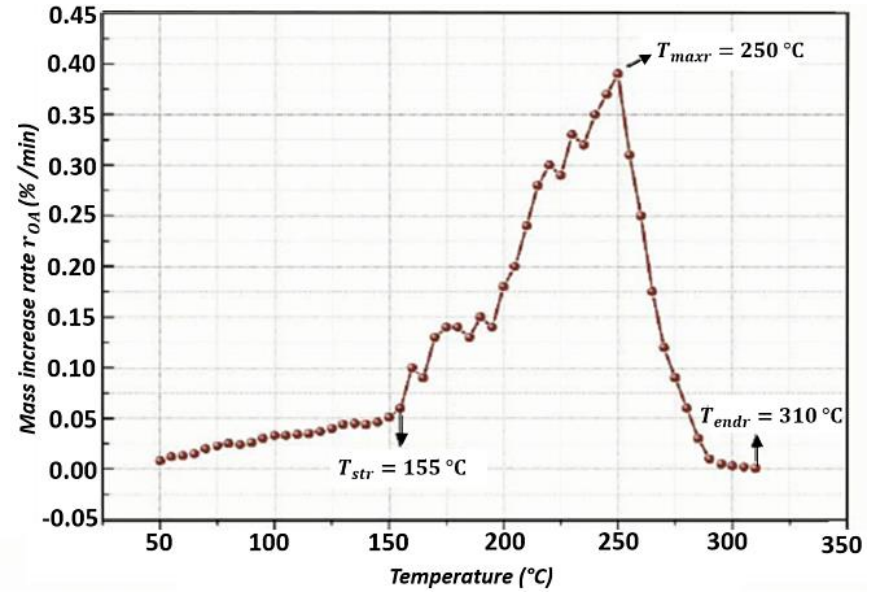



*Figure 1. 15.*Gain de masse (phase d'adsorption d'$O_2$) *(Ma, Wang, Xin, Qi et Dou, 2018)*.

Comme le montre la Figure 1. 15, la valeur de $r_{OA}$(qui représente le taux d'augmentation de la masse) augmente lentement jusqu'à une température de $T_{\mathrm{str}}$ =155°C, à partir de laquelle, l'augmentation de masse devient plus rapide. L'énergie que nécessitent les composants intermédiaires instables (produits par les réactions d'adsorption d'oxygène) pour être décomposés est plus importante que celle requise pour leur formation. La première est de l'ordre de (41,39 – 73,3 Kj.mol$^{-1}$), tandis que la deuxième est de l'ordre de (0-20.42 Kj.mol$^{-1}$) (Ma, Wang, Xin, Qi et Dou, 2018). Par conséquent, avant la température seuil de 155°C, la formation des intermédiaires instables s'accélère avec un taux plus

important que celui de leur décomposition thermique. Aux alentours de 155°C, les réactions de transformation des radicaux de peroxyle en solides intermédiaires plus stables, comme le carboxyle et carbonyle s'accélèrent, ce qui consomme un grand nombre de radicaux de peroxyle accumulés et favorise la formation d'autres radicaux supplémentaires, ce qui explique l'augmentation rapide de $r_{OA}$ après 155°C.
La valeur maximale de $r_{OA}$ apparaît à $T_{\mathrm{maxr}}$ de 250 °C. Au-delà de cette température, la valeur de $r_{OA}$ diminue jusqu'à son annulation à $T_{\mathrm{endr}}$= 310 °C, où le taux de décomposition des solides intermédiaires dépasse le taux de leur formation, indiquant la fin du phénomène de gain de masse (Ma, Wang, Xin, Qi et Dou, 2018).

Le Tableau 1. 5 résume les paramètres caractéristiques du processus d'adsorption de l'oxygène sous différentes concentrations d'oxygène, de 21 à 1 % d'$O_2$ et la Figure 1. 16 illustre les évolutions du gain de masse $r_{OA}$ en fonction de la température.

*Tableau 1. 5.* Paramètres caractéristiques du processus d'adsorption d'oxygène pour différentes % d'$O_2$ *(Ma, Wang, Xin, Qi et Dou, 2018).*

| $O_2$ (%) | $T_{str}$ (°C) | $T_{maxr}$ (°C) | $T_{endr}$ (°C) | $r_{OA,max}$ (%/min) | $R_{OA,max}$ (%) |
|---|---|---|---|---|---|
| 21 | 155 | 250 | 310 | 0.39 | 7.24 |
| 15 | 155 | 255 | 315 | 0.38 | 7.25 |
| 9 | 160 | 260 | 325 | 0.35 | 7.03 |
| 5 | 175 | 275 | 345 | 0.24 | 4.50 |
| 3 | 185 | 295 | 365 | 0.16 | 3.36 |
| 1 | 190 | 305 | 380 | 0.13 | 2.46 |

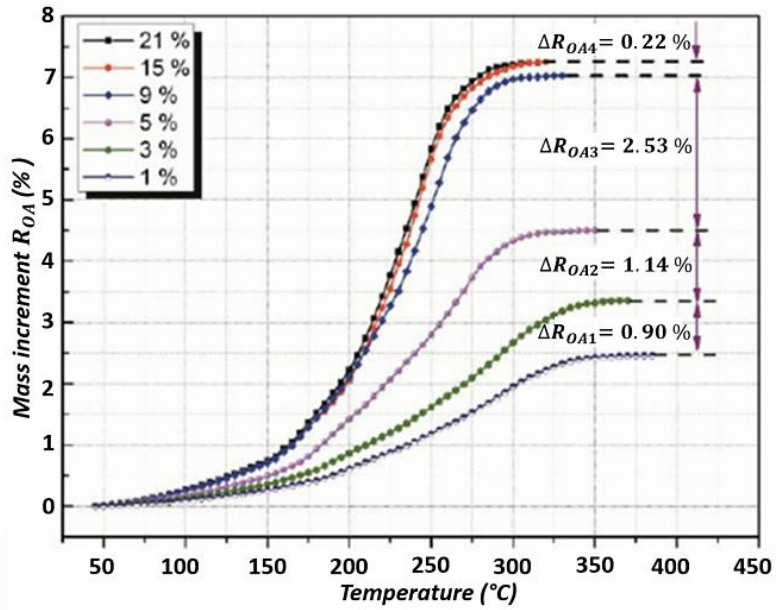



*Figure 1. 16.* Évolutions du gain de masse pour différents % d'$O_2$ *(Ma, Wang, Xin, Qi et Dou, 2018)* .

D'après le Tableau 1. 5 et la Figure 1. 16, lorsque la concentration en oxygène diminue, les températures caractéristiques du processus d'adsorption se décalent vers des températures plus élevées, avec une diminution de la valeur maximale $r_{OA,max}$ (gain de masse maximal). De plus, $r_{OA}$ diminue faiblement pour une concentration en oxygène évoluant entre 21 % et 9 % d'$O_2$, puis, il subit une diminution importante au-dessous d'une concentration de 9% d'$O_2$. En outre, comme le montre la Figure 1. 16, une concentration en oxygène comprise entre 5 % à 9 % est critique pour une adsorption d'$O_2$complète avant l'inflammation (Ma, Wang, Xin, Qi et Dou, 2018).
De cela, il s'avère que la concentration d'oxygène influence fortement son adsorption, ce qui se traduit par un gain en masse qui influence fortement l'inflammation du lignite (Ma, Wang, Xin, Qi et Dou,

2018). Cela est justifié, d'une part, du fait que le processus d'adsorption libère de la chaleur de manière continue, laquelle peut jouer le rôle d'une chaleur d'inflammation. D'autre part, la décomposition des solides intermédiaires issus de la phase de gain de masse génère des radicaux libres et des groupes actifs secondaires, qui augmentent la réactivité intrinsèque du charbon (Ma, Wang, Xin, Qi et Dou, 2018).

1.2.2.b. Réactions d'oxydation à hautes températures (décomposition thermique)

La Figure 1. 17 et la Figure 1. 18 présentent les résultats des tests thermogravimétriques sous différentes concentrations d'oxygène (de 1% à 21%) à 5°C.min$^{-1}$ réalisés par (Lu, Guo, Qi, et Yang, 2021).

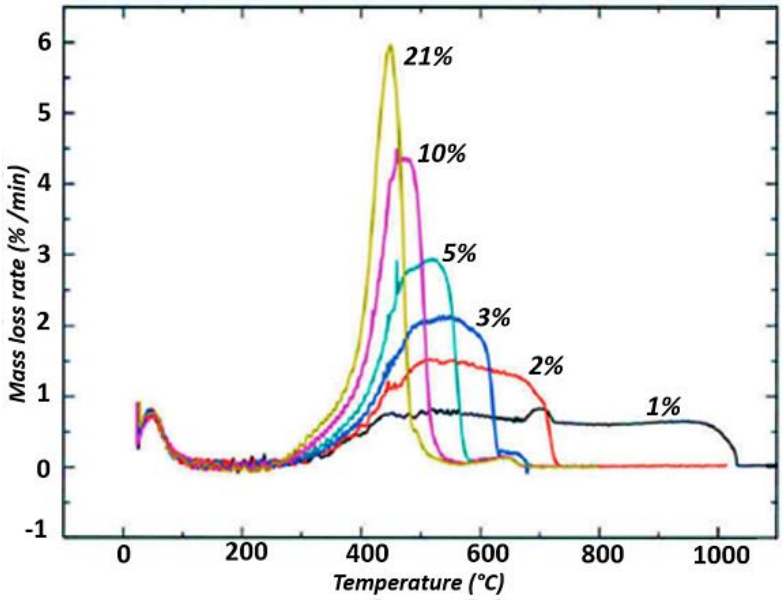



*Figure 1. 17.* Décomposition thermique (MLR) à différentes concentrations d'oxygène à 5°C.min$^{-1}$ *(Lu, Guo, Qi, et Yang, 2021).*

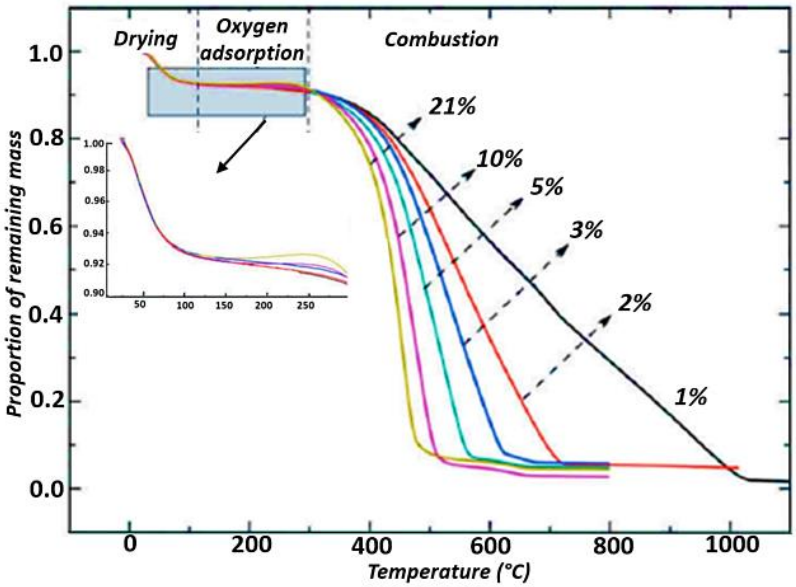



*Figure 1. 18.* Décomposition thermique (ML) à différentes concentrations d'oxygène à 5°C.min$^{-1}$ *(Lu, Guo, Qi, et Yang, 2021).*

L'évaporation de l'humidité du lignite a lieu entre la température ambiante et 130°C. Pendant cet intervalle, les courbes à différentes concentrations d'oxygène sont confondues, ce qui montre que celle-ci n'influence pas le processus de séchage.

Entre 130 et 250 à 300°C, une augmentation de masse est observée du fait de l'adsorption d'oxygène au niveau de la surface du charbon. Cette phase de gain de masse a été expliquée dans la partie précédente qui aborde les réactions d'oxydation à faibles températures.

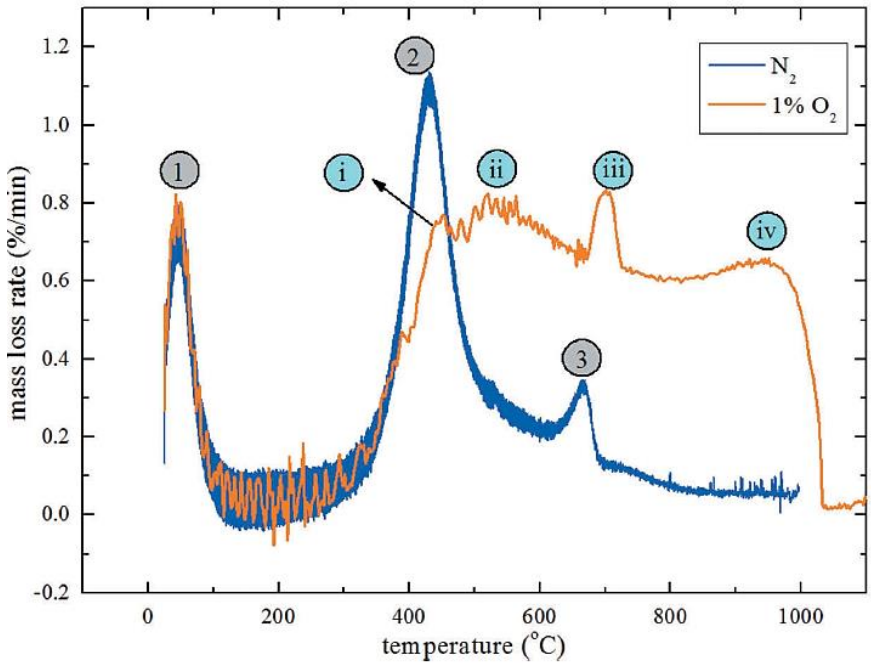



*Figure 1. 19.* MLR sous $N_2$VS MLR sous 1% d'$O_2$ *(Lu, Guo, Qi, et Yang, 2021)* .

Les courbes de perte de masse pour les différentes concentrations d'oxygène présentent différentes allures. Pour des concentrations de 21 % à 10 % d'oxygène, les courbes de MLR comportent un seul pic correspondant à plusieurs réactions qui s'opèrent au même moment. Cependant, lorsque la concentration en oxygène est inférieure à 5 %, la largeur du pic augmente progressivement et plusieurs pics de réactions apparaissent de manière distincte. Par exemple, lorsque la concentration en oxygène est de 1%, il y a quatre pics distincts de réactions, comme illustré sur la Figure 1. 19 (pic n° i, ii, iii et iv). La présence de ces quatre pics signifie que plusieurs réactions se produisent séparément au cours de cette étape. Avec une diminution de la concentration d'oxygène, chaque réaction a tendance à se produire dans une plage de température séparée, ce qui entraîne une plus grande séparation des pics.

La Figure 1. 19 montre la comparaison de la courbe MLR sous azote avec celle obtenue sous 1% d'oxygène. Les positions des pics n°i et n°iii sont les mêmes que celles des pics n°② et n°③, respectivement. Comme expliqué précédemment, le pic n° i est dû à la réaction de dépolymérisation, tandis que le pic n° iii est principalement attribué à la réaction de polycondensation.

Les pics n°ii et n°iv n'apparaissent qu'en présence d'oxygène. Par conséquent, il peut être supposé que ces derniers correspondent à des réactions d'oxydation. À la fin du pic n°i, la phase solide se constitue principalement du lignite et du semi-coke. Le pic n°ii peut donc correspondre aux réactions d'oxydation du lignite et du semi-coke. De la même manière, le pic n°iv peut être associé au pic d'oxydation du char formé après le pic n°iii (Lu, Guo, Qi, et Yang, 2021).
Les réactions d'oxydation (oxydation du lignite, du semi-coke et du char) dégagent une grande quantité de chaleur, ce qui favorise le développement de la combustion. Par conséquent, lors de l'établissement d'un modèle sous air, ces réactions doivent être prises en compte (Lu, Guo, Qi, et Yang, 2021). L'étape d'adsorption d'oxygène a lieu avant la décomposition thermique, néanmoins, l'influence de cette phase préliminaire à la décomposition thermique n'est pas connue. Selon (Lu, Guo, Qi, et Yang, 2021), l'influence de cette étape sur la décomposition thermique peut être négligée dans le schéma réactionnel proposé ci-dessous (Lu, Guo, Qi, et Yang, 2021).

Par similitude avec le mécanisme de combustion à 3 étapes proposé pour les matières organiques par Ohlemiller (Ohlemiller 1985), la combustion du lignite peut être modélisée par les équations suivantes qui comprennent 3 phases solides, le lignite, le char et la cendre (ash).

$$lignite \rightarrow \upsilon_{ch,cp} char + \upsilon_{g,cp} gaz \ \ (pyrolyse\ du\ lignite)$$

$$lignite + \upsilon_{O_2,co} O_2 \rightarrow \upsilon_{ch,co} char + \upsilon_{g,co} gaz \ \ (oxydation\ du\ lignite)$$

$$Char + \upsilon_{O_2,co} O_2 \rightarrow \upsilon_{a,cho} ash + \upsilon_{g,cho} gaz \ \ (oxydation\ du\ char)$$

Les indices $ch$, $g$, $O_2$, $a$, $cp$, $co$ et $cho$ représentent respectivement : char, gas, oxygen, ash, pyrolyse du lignite, oxydation du lignite et oxydation du char.

Telle que décrit par le modèle ci-dessus, la combustion du lignite se fait en 3 grandes étapes : la pyrolyse du lignite, son oxydation et l'oxydation du char. Le char se produit selon 3 chemins réactionnels : la pyrolyse du semi-coke, l'oxydation du lignite et celle du semi-coke (issu de la pyrolyse du lignite). Des études antérieures (Xie K. , 2002) ont montré que la concentration d'oxygène influence considérablement la structure et la réactivité du char. En comparaison avec le char produit sous atmosphère inerte, celui produit sous atmosphère oxydante contient moins d'hydroxyle, de méthyle et de groupes méthylène. De plus, il a une structure plus ordonnée et des noyaux aromatiques plus gros, ce qui conduit à une réactivité réduite (Xie et al. 2002). Par conséquent, les chars produits en milieu inerte et ceux produits en milieu oxydant sont différents. De plus, les char produits à partir de l'oxydation du lignite et du semi-coke seront également différents. Par conséquent, dans le modèle ci-dessous proposé (Lu, Guo, Qi, et Yang, 2021), les différents chars produits par la pyrolyse du semi-coke, par l'oxydation du lignite et celle du semi-coke sont désignés différemment par « $p - char$ », « $co - char$ » et « $so - char$ », respectivement.

$$lignite.\upsilon_w H_2O \rightarrow lignite + \upsilon_w H_2O$$

$$lignite \rightarrow \upsilon_{s,cp} semi - coke + \upsilon_{g,cp} gaz$$

$$semi - coke \rightarrow \upsilon_{pch,sp} p - char + \upsilon_{g,sp} gaz$$

$$lignite + \upsilon_{O_2,co} O_2 \rightarrow \upsilon_{coch,co} co - char + \upsilon_{g,co} gaz$$

$$semi - coke + \upsilon_{O_2,so} O_2 \rightarrow \upsilon_{soch,so} so - char + \upsilon_{g,so} gaz$$

$$p - char + \upsilon_{O_2,pcho} O_2 \rightarrow \upsilon_{a,pcho} ash + \upsilon_{g,pcho} gaz$$

$$co - char + \upsilon_{O_2,cocho} O_2 \rightarrow \upsilon_{a,cocho} ash + \upsilon_{g,cocho} gaz$$

$$so - char + \upsilon_{O_2,socho} O_2 \rightarrow \upsilon_{a,socho} ash + \upsilon_{g,socho} gaz$$

***Pyrolyse***

***Oxydation***

La combustion du lignite comprend donc trois réactions de pyrolyse et cinq d'oxydation : la déshydratation, la dépolymérisation, la polycondensation, l'oxydation du lignite, l'oxydation du semi-coke et l'oxydation de trois types de char. Les indices $coch$, $soch$ et $a$ représentent respectivement le char produit par l'oxydation du lignite, celui produit par l'oxydation du semi-coke et le ash, tandis que $co$, $so$, $pcho$, $cocho$ et $socho$ représentent l'oxydation du lignite, celle du semi-coke, celle du $p - char$, celle du $co - char$ et celle du $so - char$, respectivement. Ce modèle comprend sept espèces solides : le $lignite\ humide$, le $lignite\ sec$, le $semi - coke$, le $p - char$, le $co - char$, le $so - char$, le $ash$ et 3 trois gaz (c.-à-d. $H_2$O, $O_2$ et gaz), où « gaz » représente un gaz produit, qui n'est pas différencié pour les différentes réactions.

Il est important de noter que les résultats présentés sur la Figure 1. 17 et la Figure 1. 19 mettent en évidence la forte compétition qui existe entre le processus de pyrolyse et d'oxydation. En effet, sous une concentration d'oxygène de 21%, la MLR est constituée d'un seul pic majeur car la réaction

d'oxydation de la matrice vierge du lignite est très intense et très rapide, tandis que la réaction de pyrolyse n'a pas le temps de s'activer (d'où l'apparition d'un seul pic). Sous une concentration d'oxygène moins importante, les réactions d'oxydation sont moins rapides, ce qui permet à la réaction de pyrolyse de prendre place, d'où le pic prolongé remarqué au niveau de la MLR sous 1% d'$O_2$ (Figure 1. 19). Ce pic est constitué des réactions de pyrolyse et d'oxydation qui ont lieu simultanément.

1.2.2.c. Compétition entre la pyrolyse et l'oxydation et types d'inflammation du lignite

D'après (Ma, Wang, Xin, Qi et Dou, 2018), l'inflammation du lignite peut se faire selon 3 mécanismes :

- Le mécanisme dit hétérogène, où l'inflammation du lignite est initiée par l'oxydation rapide du carbone fixe contenu dans le lignite.
- Le mécanisme dit homogène, où l'inflammation débute suite à l'oxydation des gaz volatils générés par la pyrolyse rapide.
- Le mécanisme dit hétéro-homogène où l'oxydation du carbone fixe et celle des volatils contribuent simultanément à l'inflammation du lignite (couplage des deux premiers mécanismes).

On peut donc supposer que le mécanisme d'inflammation du lignite dépend de l'ordre séquentiel entre l'accélération de la pyrolyse et l'oxydation. Cet ordre séquentiel varie en fonction de la concentration en oxygène comme le montre l'étude (Ma, Wang, Xin, Qi et Dou, 2018).

La Figure 1. 20 et la Figure 1. 21 et la Figure 1. 22 présentent les taux de consommation du charbon sous-bitumineux HST par oxydation et par pyrolyse sous 5, 3 et 1% d'$O_2$, mesurés au cours d'essais ATG. Elles permettent de faire des hypothèses sur les différents types d'inflammation selon la concentration d'oxygène dans l'atmosphère. On constate que sous 5% d'oxygène (voir la Figure 1. 20 ), la consommation par oxydation s'accélère à 325°C tandis que la consommation par pyrolyse ne débute qu'à 365°C. De plus, la Figure 1. 20 montre que la consommation par pyrolyse est faible par rapport à celle par oxydation. Par conséquent, la chaleur dégagée par l'oxydation rapide du carbone fixe contribue certainement à l'inflammation du charbon, donc nous pouvons supposer que l'inflammation sera hétérogène, sans la participation des gaz volatils (Ma, Wang, Xin, Qi et Dou, 2018).

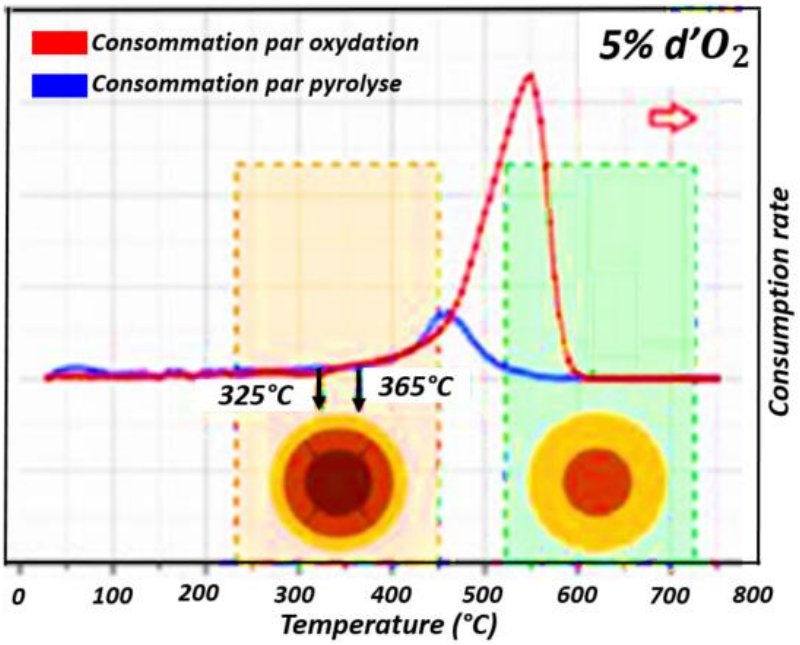



*Figure 1. 20.*Taux de consommation du charbon sous-bitumineux HST par oxydation et pyrolyse sous 5% *d'$O_2$*. Figure adaptée de *(Ma, Wang, Xin, Qi et Dou, 2018)*.

Lorsque la concentration en oxygène diminue jusqu'à 3 % (voir la Figure 1. 21), la consommation par oxydation et celle par pyrolyse s'accélèrent à 360°C et 365°C respectivement. La pyrolyse débute et s'accélère avant l'oxydation. Néanmoins, la consommation par oxydation est plus importante que celle

par pyrolyse. Par conséquent, les deux sources doivent contribuer à l'inflammation du charbon simultanément et nous pouvons supposer que le mécanisme d'inflammation serait hétéro-homogène (Ma, Wang, Xin, Qi et Dou, 2018).

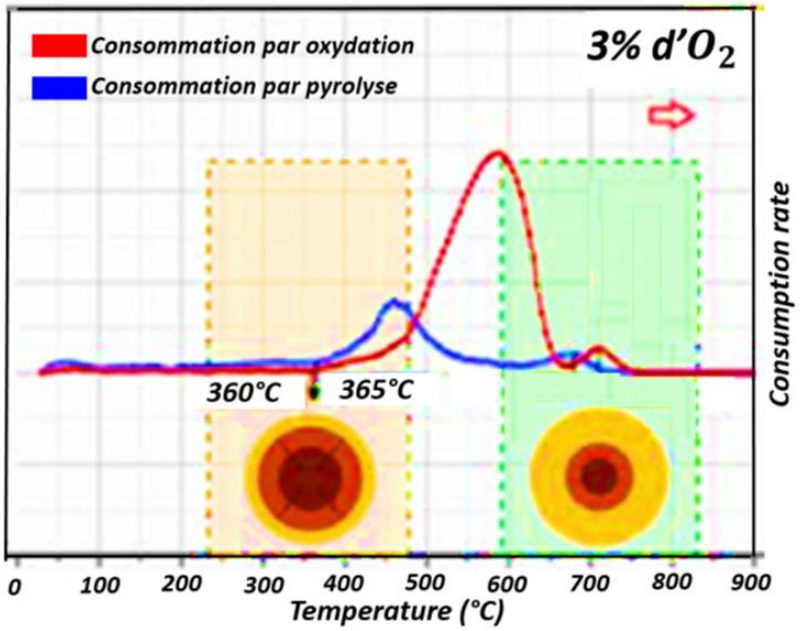



*Figure 1. 21.*Taux de consommation du charbon sous-bitumineux HST par oxydation et pyrolyse sous 3% *d'$O_2$*. Figure adaptée de *(Ma, Wang, Xin, Qi et Dou, 2018)*.

Par contre, sous une atmosphère de 1% d'$O_2$ (voir la Figure 1. 22), la température du début d'oxydation rapide est retardée jusqu'à 400°C. Bien avant cette température, une grande quantité de gaz volatils est libérée suite à la pyrolyse, ces gaz sont oxydés avant l'oxydation du carbone fixe. Dans ce cas, le mécanisme d'inflammation du lignite serait homogène (Ma, Wang, Xin, Qi et Dou, 2018).

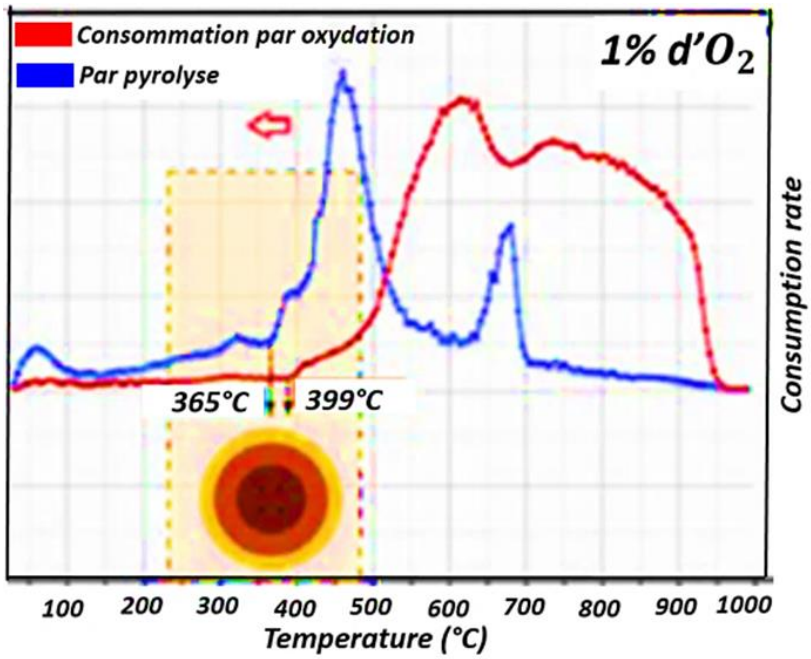



*Figure 1. 22.* Taux de consommation du charbon sous-bitumineux HST par oxydation et pyrolyse sous 1% *d'$O_2$*. Figure adaptée de *(Ma, Wang, Xin, Qi et Dou, 2018)*.

De la même manière, la Figure 1. 23, la Figure 1. 24 et la Figure 1. 25 présentent les taux de consommation du lignite par oxydation et par pyrolyse en ATG sous 5, 3 et 1% d'$O_2$. D'après ces figures et d'après (Ma, Wang, Xin, Qi et Dou, 2018), le mécanisme d'inflammation du lignite serait hétéro-homogène, sauf dans le cas d'une concentration en oxygène de 1 %, où le mécanisme deviendrait homogène (Ma, Wang, Xin, Qi et Dou, 2018).

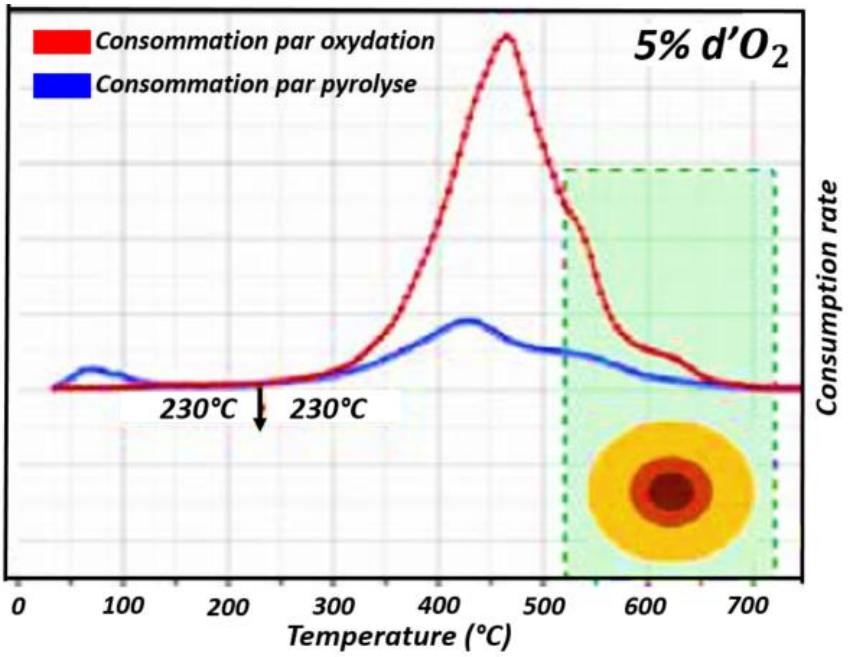



*Figure 1. 23.*Taux de consommation du lignite WD par oxydation et pyrolyse sous 5% *d'$O_2$*. Figure adaptée de *(Ma, Wang, Xin, Qi et Dou, 2018)*.

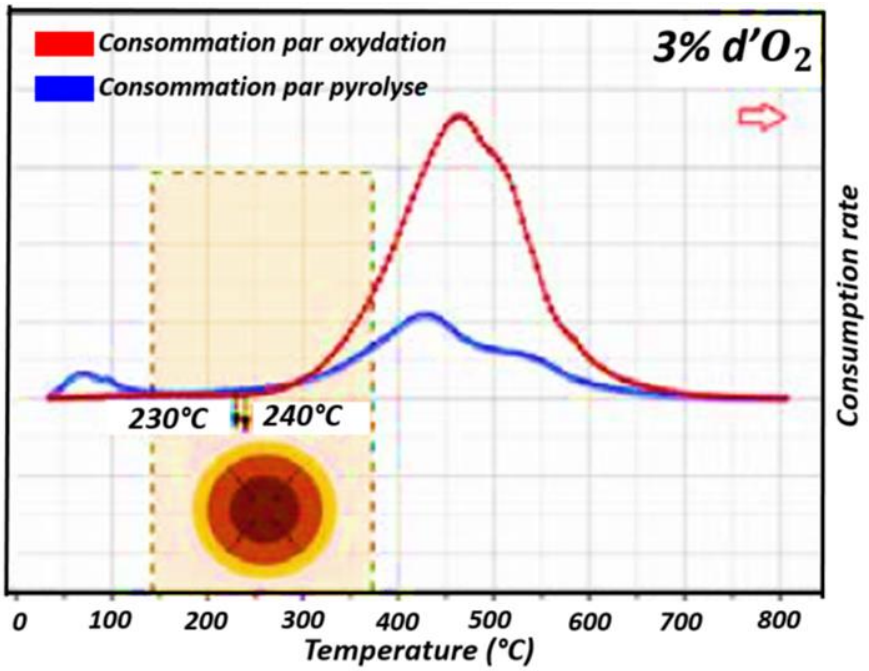



*Figure 1. 24.*Taux de consommation du lignite WD par oxydation et pyrolyse sous 3% *d'$O_2$*. Figure adaptée de *(Ma, Wang, Xin, Qi et Dou, 2018)*.

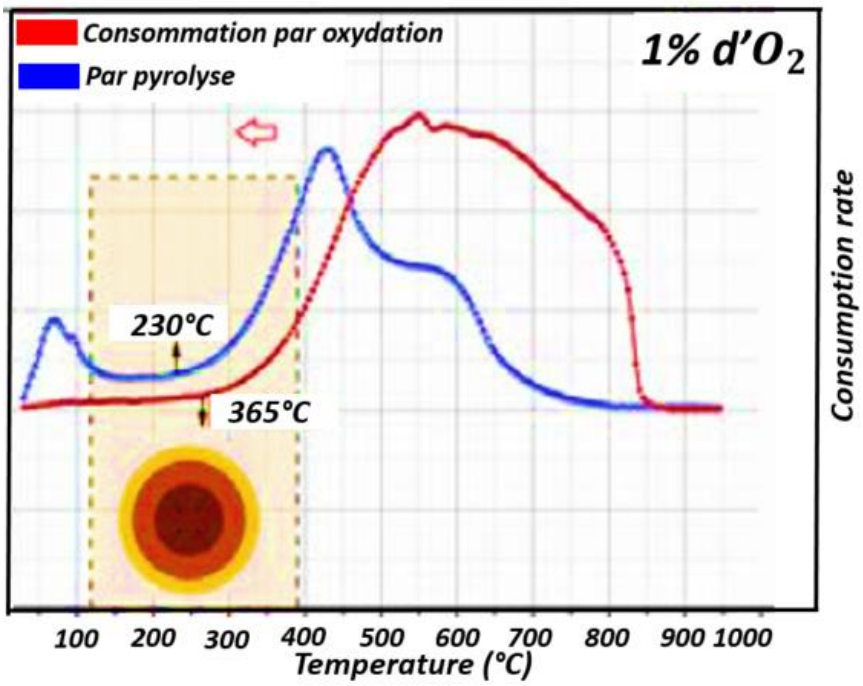



*Figure 1. 25.*Taux de consommation du lignite WD par oxydation et pyrolyse sous 1% *d'$O_2$*. Figure adaptée de *(Ma, Wang, Xin, Qi et Dou, 2018)*.

Il est important de noter que l'inflammation ne peut pas être étudiée à l'échelle de l'ATG et que la classification des types d'inflammation proposée par (Ma, Wang, Xin, Qi et Dou, 2018) est discutable. Certes, le mécanisme d'inflammation dépend de l'ordre séquentiel entre l'accélération de la pyrolyse et l'oxydation, néanmoins, une multitude d'autres facteurs influencent également l'inflammation : nature et concentration des gaz volatils, conditions thermiques (énergie d'activation de l'inflammation), mélange aéraulique, etc. (Torero, 2016).

En outre, le lignite peut subir une combustion lente sans flamme, de type smoldering (Rein 2005).

La Figure 1. 26 présente les différentes formes de combustion du lignite observées au cours des campagnes expérimentales réalisées durant la présente thèse.

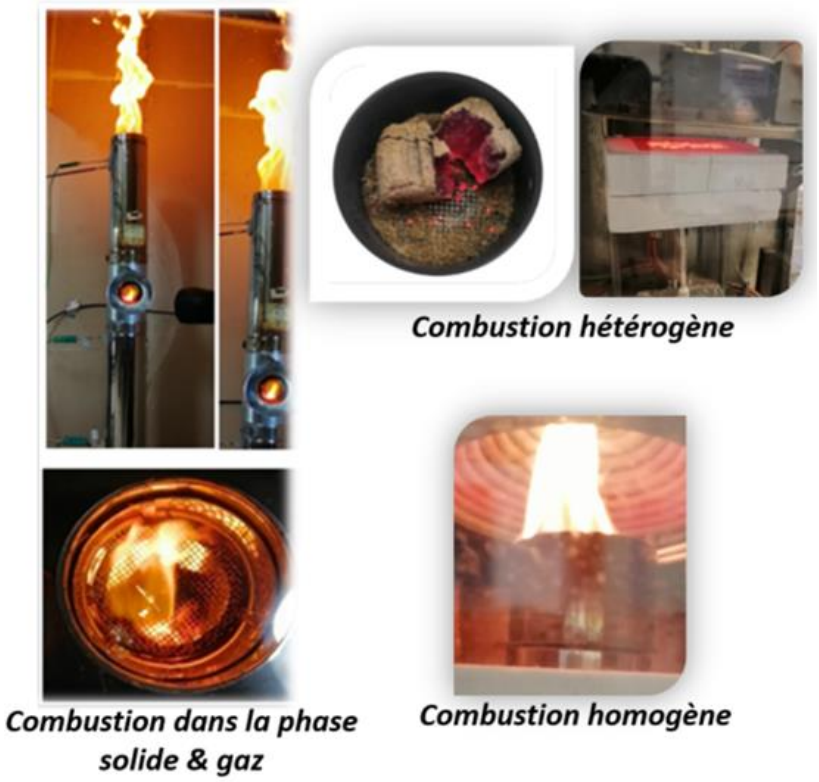



*Figure 1. 26.* Différents types de combustion du lignite, photos prises au cours des campagnes expérimentales réalisées durant la présente thèse.

Les parties précédentes abordent la cinétique de décomposition thermique, de combustion du lignite et la compétition entre elles, ainsi que les différents types d'inflammation qui peuvent exister. Toutefois, la combustion est un processus complexe, surtout dans le cas des matériaux susceptibles de se transformer en char suite à leur pyrolyse. Cette complexité est due à la présence d'autres phénomènes physiques et thermiques tels que les transferts de chaleur et de masse.

Étant donné que les réactions de pyrolyse et d'oxydation (en particulier celles de pyrolyse) sont très influencées par la température, le transfert de chaleur influence fortement la combustion. Cette dernière est aussi influencée par les phénomènes de transfert de masse à travers les pores du solide.

Le transfert de chaleur entre l'environnement extérieur et le solide dépend du flux de chaleur externe, mais aussi des propriétés physiques, thermiques et optiques du matériau, telles que la conductivité, la capacité thermique et la porosité. La diffusivité lie ces deux propriétés et est donc un paramètre qui influence fortement le transfert de chaleur.

Ces propriétés sont dépendantes de la température mais aussi du temps de pyrolyse et de combustion. En effet, le char se forme au fil du temps et l'échantillon initial devient un mélange entre le matériau vierge de départ et le char. Pour tenir compte de cela, ces propriétés peuvent être calculées par interpolation entre les paramètres thermiques du matériau vierge et ceux du char. Il faut toutefois noter que des espèces condensées intermédiaires autres que du char peuvent également être formées et il faudrait pouvoir en connaitre les propriétés.

Concernant le transfert de masse, les espèces gazeuses sont transportées par convection et/ou diffusion. Leur vitesse de transfert dépend des caractéristiques des gaz (composition, pression…) et des caractéristiques de la phase condensée (porosité, perméabilité…) qui évoluent en fonction de l'état d'avancement des réactions. Les paramètres physiques qui régissent l'écoulement du gaz (comme la porosité et la perméabilité) dépendent de l'avancement de la décomposition thermique qui influence la composition du mélange en matériau vierge et en char.

## 1.3. Conclusion du chapitre

Le présent chapitre présente les connaissances nécessaires à l'étude expérimentale et numérique de la décomposition thermique et de la combustion du lignite à différentes échelles.
L'état de l'art réalisé permet de décrire l'aspect cinétique de pyrolyse et d'oxydation de ce matériau, avec la présentation des modèles de décomposition thermique proposés dans la littérature.
La composition organique du lignite est présentée dans un premier temps afin d'en identifier les principaux composants en les classant en deux catégories :

- Les composés aliphatiques.
- Les composés aromatiques : hydrocarbures aromatiques avec O, C et H et les aromatiques avec uniquement C et H (ou cycliques non aromatiques).

Le lignite a une structure organique complexe, toutefois la littérature disponible sur la stabilité thermique des liaisons contenues dans le charbon propose une simplification de sa composition, en considérant le lignite comme un ensemble de liaisons covalentes avec différentes énergies de liaison (Shi, Liu, Guo, Wu, et Liu, 2013). La pyrolyse est due aux craquages thermiques de ces liaisons entre atomes.
La composition organique du lignite et la stabilité thermique de ses liaisons sont à considérer pour proposer de nouveaux mécanismes réactionnels de décomposition thermique sous azote et sous air (en 0D), les étudier, les valider et les comparer. La validation des mécanismes proposés suite à la présente étude se base sur les résultats expérimentaux issus d'essais en ATG et en DSC. Elle permet la détermination des paramètres cinétiques des réactions de pyrolyse et d'oxydation associés aux différents mécanismes proposés, paramètres qui serviront comme données d'entrée des modèles de décomposition thermique en 1D.
En outre, l'état de l'art met en évidence la forte compétition qui existe entre le processus de pyrolyse et d'oxydation qui est discutée plus en détails dans le chapitre suivant où l'ensemble de ces recherches sont présentées.

# Chapitre 2

# 2. Étude de la décomposition thermique à l'échelle de l'ATG (0 D)


2.1. Étude expérimentale sous $N_2$ et sous 21% d'$O_2$ ..... 28

2.1.1. Conditions expérimentales ..... 28

2.1.2. Résultats des essais DSC et discussion ..... 30

2.1.3. Résultats des essais ATG et discussion ..... 34

2.2. Proposition des mécanismes réactionnels ..... 37

2.2.1. Mécanismes réactionnels sous $N_2$ et justification ..... 37

2.2.2. Mécanismes réactionnels sous 21 % $d'O_2$ et justification ..... 41

2.3. Étude numérique de la décomposition thermique (0D) sous PATO ..... 44

2.3.1. Modélisation sous $N_2$ ..... 46

2.3.2. Modélisation sous 21% d'$O_2$ ..... 61

2.4. Conclusion du chapitre ..... 67


Le présent chapitre a pour objectif l'étude de la décomposition thermique sous atmosphère inerte et oxydante du lignite en Analyseur Thermo Gravimétrique (ATG). Il inclut les résultats des essais ATG/DSC qui ont permis la détermination du Cp du lignite et du char ainsi que les chaleurs des réactions de pyrolyse. Différents mécanismes réactionnels sont proposés et comparés suite à la détermination par optimisation inverse des paramètres cinétiques A, E, n de chacune des réactions les composant. Cette étude en l'absence de gradient est une étape préliminaire pour déterminer les données d'entrée du modèle de décomposition thermique, lequel sera ensuite validé aux échelles supérieures. Pour cela, le code PATO tient compte du transfert monodimensionnel de la chaleur dans le solide (1D) et des réactions de décomposition thermique. Les équations qui régissent alors la cinétique de pyrolyse et le transfert thermique sont fonction d'un ensemble de paramètres, tels que : $c$p, h, k, $A$, $E$, et $n$ qui sont respectivement la capacité calorifique spécifique (J.Kg$^{-1}$.°C$^{-1}$), l'enthalpie sensible ou de pyrolyse (J.Kg$^{-1}$), la constante de réaction (s$^{-1}$) qui inclut le facteur pré exponentiel A (s$^{-1}$) et l'énergie d'activation E (J.mol$^{-1}$) et l'ordre de réaction. Ces paramètres doivent être déterminés à partir d'essais expérimentaux (en plus de l'optimisation inverse pour le cas des paramètres cinétiques A, E et n).

## 2.1. Étude expérimentale sous $N_2$ et sous 21% d'$O_2$

### 2.1.1. Conditions expérimentales

Cette étude est réalisée avec du lignite extrait de la région de Rhénanie en Allemagne. Comme présenté dans le chapitre 1, Ce lignite se compose de plus de 49% de matières volatiles et contient environ 47% de résidu solide combustible (carbone fixe).

Les échantillons sont préparés sous forme de poudre avec des particules de diamètre inférieur ou égal à 1.5 mm. Ils sont ensuite placés dans des creusets en Alumine (70µL). Le test ATG est effectué à pression ambiante avec un débit d'azote ou d'air de 100 ml.min$^{-1}$. Au cours de cette étude, les données

expérimentales ATG et DSC sont obtenues à l'aide d'un TGA/DSC 1 de chez Mettler-Toledo en utilisant un chauffage contrôlé. L'appareil TGA/DSC 1 mesure la variation de la masse et le flux de chaleur simultanément. L'influence de la masse initiale de l'échantillon est préalablement étudiée. Aucune différence n'a été remarquée au niveau des résultats de perte de masse pour les échantillons de 17, 25, 35 et 45 mg à des vitesses de chauffage de 5°C.$min^{-1}$et 30°C.$min^{-1}$. La masse initiale choisie pour nos tests est alors d'environ 30 mg de lignite.

Afin de réaliser les essais sous $N_2$ et sous 21% d'$O_2$, le protocole suivant est utilisé :

1) La première étape vise à éliminer l'humidité contenue dans le lignite. L'essai débute de la température ambiante jusqu'à 160°C à une vitesse de chauffage de 5°C.$min^{-1}$, puis une isotherme est appliquée à cette température pendant 50 minutes. La Figure 2. 1 montre la capacité de cette procédure à évaporer toute l'humidité initialement contenue dans le lignite (13,4% de la masse initiale (Netherlands Organisation for Applied Scientific Research, 2022)) sans que les réactions de décomposition thermique se déclenchent.

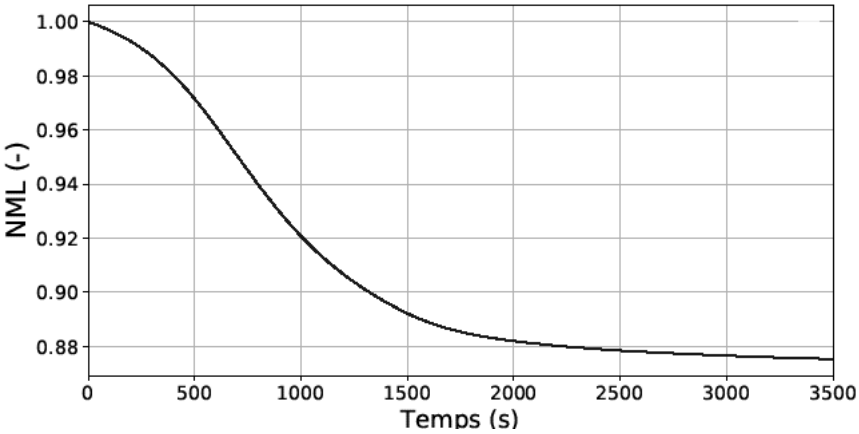



*Figure 2. 1.* Séchage (perte d'humidité) par application d'une isotherme de 160°C pendant 50 minutes.

2) Après l'élimination de l'humidité, l'échantillon est refroidi jusqu'à 40°C à une vitesse de chauffage de 10°C.$min^{-1}$.
3) Enfin, l'essai est réalisé de 40°C à 900°C à la vitesse de chauffage souhaitée. Dans cette étude, 5, 10, 20, 30 et 40°C.$min^{-1}$ sont étudiés.

Des essais supplémentaires en ATG/DSC ont également été effectués. La mesure de la perte de masse est couplée à celle de la chaleur dégagée. Pour ces essais, des creusets en platine sont utilisés, ayant une meilleure conductivité thermique que ceux en alumine ( METTLER TOLEDO). De plus, l'utilisation de plus grands creusets (150 µL) maximise le contact thermique entre le lignite et le creuset pour une meilleure mesure du flux de chaleur.

Les tests DSC sont effectués sous $N_2$ avec du lignite complètement sec, entre 40 et 600°C (car les mesures de calibration par le saphir ont montré que les mesures DSC ne sont pas fiables à des températures supérieures à 627°C), à une vitesse de chauffage constante de 10°C.$min^{-1}$. Le char obtenu suite à ce premier chauffage est pesé et un deuxième passage au four est effectué avec les mêmes conditions expérimentales. Chaque test ATG/DSC est effectué au moins 3 fois pour vérifier la répétabilité des résultats.

Un matériau de référence standard, le saphir, est utilisé pour la calibration de la DSC. Ce dernier est pur, parfaitement connu et « stable », c'est-à-dire qu'en l'agressant thermiquement, aucune réaction de pyrolyse n'a lieu dans la gamme de température testée. Ainsi, le flux de chaleur mesuré représente uniquement l'enthalpie sensible (absence d'enthalpie des réactions) qui permet la mesure de la capacité calorifique du saphir, laquelle est bien connue dans la littérature. Tous les résultats présentés dans cette étude sont corrigés à partir des essais réalisés avec les creusets vides (bruit) et le rapport entre la capacité calorifique calculée du saphir et la valeur trouvée dans la littérature. La Figure 2. 2

montre une comparaison entre la capacité calorifique spécifique mesurée pour le saphir et la valeur trouvée dans la littérature (Ditmars, Ishihara, Chang, Bernstein, et West, 1982). Les tests avec le saphir montrent que la précision des mesures réalisées par notre appareil est acceptable dans une gamme de température de [127°C, 627°C]. Par contre, nous avons une dérive au-delà de 627°C.

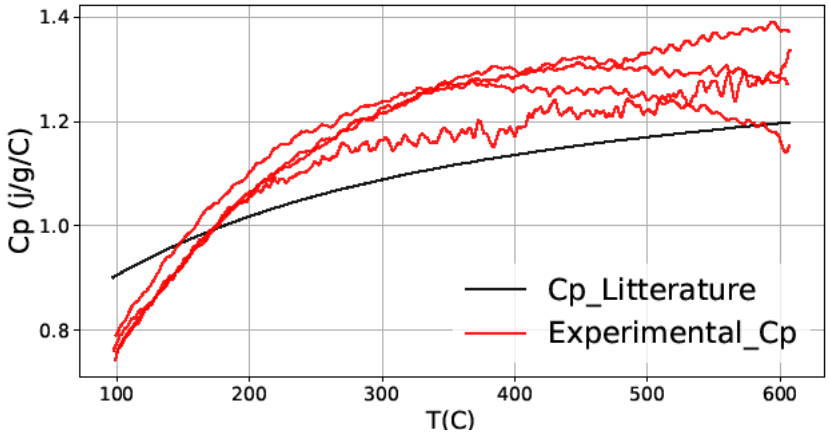



*Figure 2. 2.* Détermination de la capacité spécifique du saphir par DSC.

### 2.1.2. Résultats des essais DSC et discussion

Les courbes de flux de chaleur obtenues à partir des mesures DSC, pour un matériau subissant le processus de pyrolyse, sont la somme de deux aspects : le flux de chaleur nécessaire pour chauffer l'échantillon (l'enthalpie sensible) puis les chaleurs des réactions de décomposition thermique (l'enthalpie de la réaction).

$$Q = m_l C_{p,l} \Delta T + \dot{m}_r \Delta H_r$$

Où Q est l'énergie totale (courbe de DSC), $m_l$ la masse restante du lignite, $C_{p,l}$ la capacité calorifique du lignite, $\dot{m}_r$ la perte de masse pendant la réaction et $\Delta H_r$ l'enthalpie de la réaction.

Sous atmosphère inerte, avant 250°C, aucune perte de masse n'est observée pour le lignite sec. Par conséquent, aucune réaction de décomposition thermique n'a lieu. Les courbes de flux de chaleur obtenues représentent alors l'enthalpie sensible du lignite comprenant la capacité thermique du lignite qui peut donc être déterminée ($\dot{m}_r = 0$, $Q = m_l C_{p,l} \Delta T$).

La Figure 2. 3 compare la capacité calorifique spécifique du lignite obtenue au cours de nos essais et les valeurs disponibles dans la littérature (Wan, Chen, Miao, He, et Tian, 2017; Deng, Li, Xiao, Shu, et Zhang, 2017). Le char obtenu en fin de test est pesé et un second essai est effectué sur celui-ci. Cela est répété jusqu'à l'obtention d'une courbe de flux de chaleur linéaire. À ce stade, nous déduisons qu'aucune réaction de pyrolyse ne se produit et l'échantillon est supposé correspondre au char du lignite. Par conséquent, la chaleur mesurée représente la capacité calorifique du char (Figure 2. 4). Notons le bon accord obtenu entre nos mesures, celles de (Wan, Chen, Miao, He, et Tian, 2017) et celles de (Deng, Li, Xiao, Shu et Zhang, 2017).

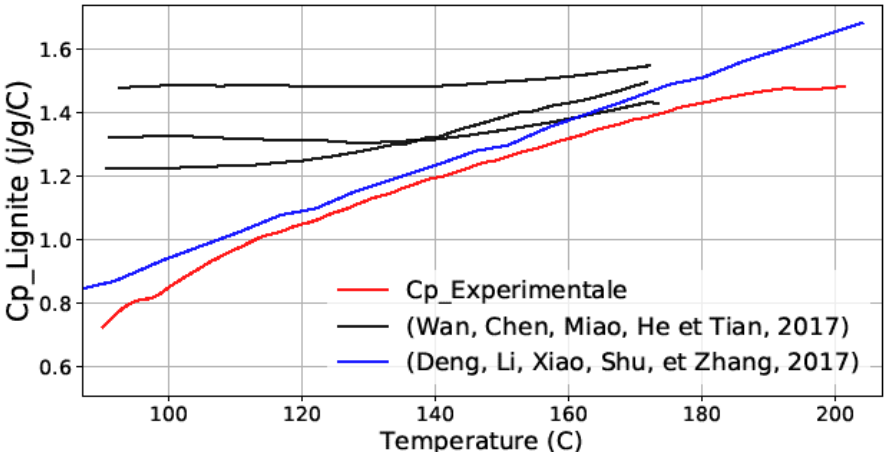



*Figure 2. 3.* Détermination de la capacité thermique spécifique $C_p$ du lignite par DSC.

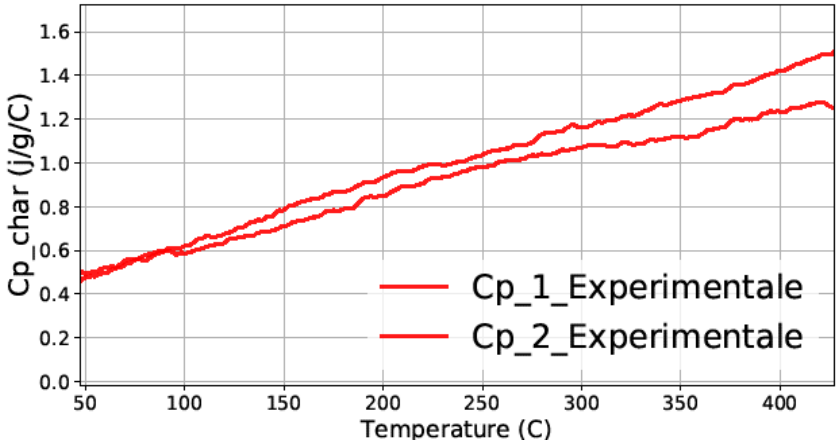



*Figure 2. 4.* Détermination de la capacité thermique spécifique $C_p$ du char par DSC.

La courbe de flux thermique obtenue à partir des mesures DSC de la Figure 2. 5 est la somme de la chaleur sensible absorbée par l'échantillon ($m_l C_{p,l} \Delta T$) et celle absorbée ou dégagée par les réactions de pyrolyse (effet endothermique ou exothermique, $\dot{m}_r \Delta H_r$).

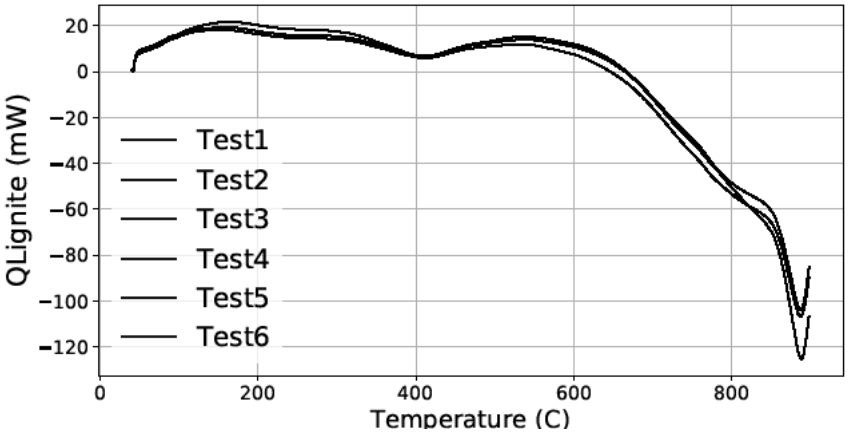



*Figure 2. 5.* Puissances mesurées sous $N_2$ lors du test de pyrolyse du lignite en DSC.

La Figure 2. 5 montre que la répétabilité des 6 mesures est bonne. Les 2 tests (parmi les 6) ayant l'écart maximum sont présentés sur la Figure 2. 6 : l'écart de répétabilité maximal est de 1,25 mW entre le

début jusqu'à 450°C, ce qui représente une erreur maximale de 6%, tandis qu'entre 450 et 600 °C, l'écart maximal est de 2,5 mW, ce qui représente une erreur maximale de 17%. Les erreurs de répétabilité s'expliquent par le fait que les essais sont réalisés avec de la poudre (difficile de préparer à la main des échantillons parfaitement identiques en termes de granulométrie).

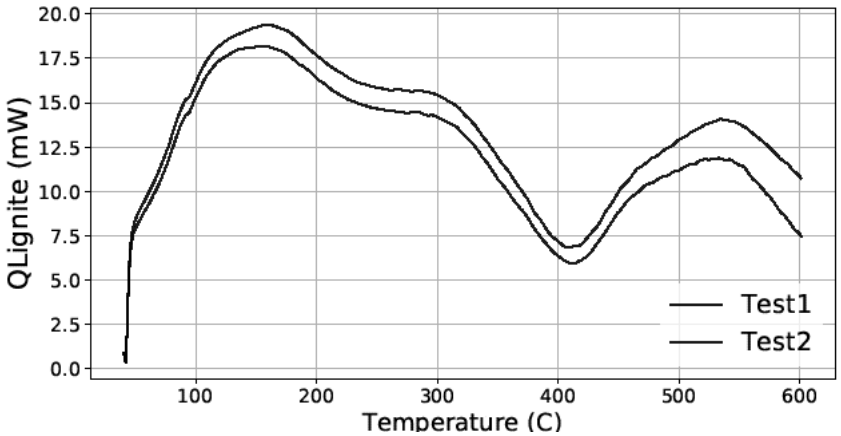



*Figure 2. 6.* Mesures DSC du lignite sous $N_2$.

Pour séparer les deux aspects, à savoir l'enthalpie sensible et les chaleurs des réactions de pyrolyse, la chaleur absorbée par l'échantillon est soustraite de la courbe (Figure 2. 6) (après la correction par les mesures obtenues à partir des essais avec les creusets vides (bruit) et le rapport entre la capacité calorifique calculée du saphir et la valeur trouvée dans la littérature). Au fur et à mesure que la pyrolyse a lieu, le matériau vierge (lignite) se décompose et se transforme en char avec la production des gaz volatils de pyrolyse. Ainsi, l'échantillon devient un mélange entre le matériau vierge et le char. La proportion de chacun d'eux dépend de l'avancement de la réaction de pyrolyse. En supposant cette loi de mélange simple, la chaleur sensible est alors calculée par l'équation suivante :

$$Qs = \left[ \left(1 - X(T)\right) m0\ Cp, Lignite + X(T) mchar\ Cp, char \right] dT/dt$$

Où la conversion $X$ est obtenue à partir des résultats ATG et est exprimée par :

$$X(T) = \frac{m0 - m(T)}{\Delta m} \quad \text{où} \quad \Delta m = m0 - mend$$

Ainsi, le Cp du lignite est déterminé dans un intervalle de température ne dépassant pas 250°C car au-delà, les valeurs obtenues se sont montrées non cohérentes et en désaccord avec celles de la littérature. Nous avons supposé alors que la valeur de Cp reste constante et égale à celle obtenue à 250°C, pour des températures plus élevées.

Après la soustraction de la chaleur sensible, la chaleur due aux réactions de pyrolyse est définie en Figure 2. 7.

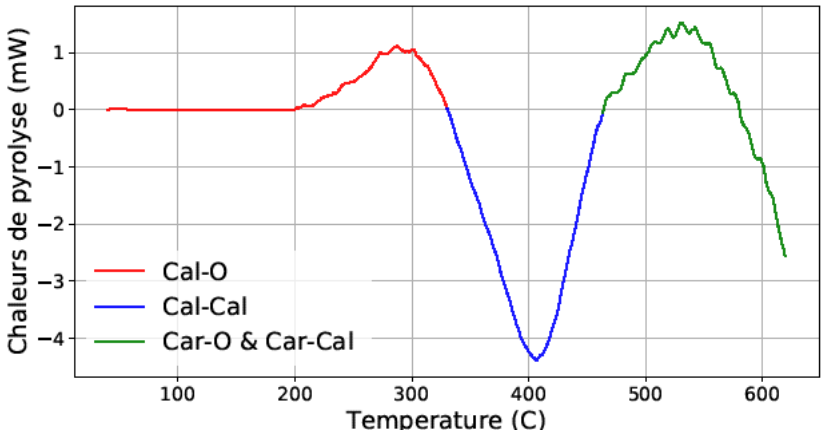



*Figure 2. 7.* Détermination des chaleurs des réactions de pyrolyse du lignite en DSC.

La mesure des chaleurs des réactions présentée en Figure 2. 7, montre 3 pics différents :

- un premier pic est détecté autour de 300 °C (pic 1 : réaction endothermique).
- un deuxième autour de 400 °C (pic 2 : réaction exothermique).
- et un troisième pic à 530 °C (pic 3 : réaction endothermique).

Les températures associées aux pics 1, 2 et 3 sont cohérentes avec les résultats de (He, Wan, Hoadley, Yeasmin, et Miao, 2015; Shi, Liu, Guo, Wu, et Liu, 2013). Ces pics correspondent aux réactions décrites sur la Figure 2. 8 (adaptée de (Cheng, Shi, Liu, et Liu, 2020)) et dans le Tableau 2. 1 où nous présentons également la chaleur calculée pour chaque réaction de pyrolyse en comparant avec la littérature. Il est à noter que le pic 3 est également attribué, en plus de la décomposition des liaisons Car-O et Car-Cal dans le lignite, à la formation des radicaux dans le char qui se produisent principalement entre 300 et 750°C (Cheng, Shi, Liu, et Liu, 2020).

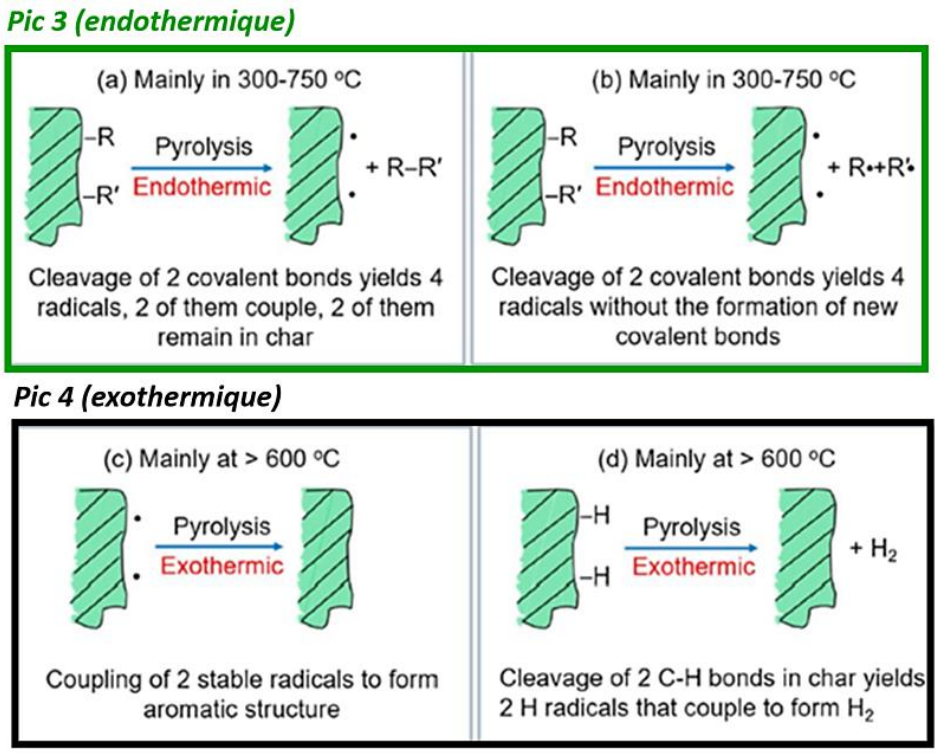



*Figure 2. 8.* Réactions du char pendant les pics 3 et 4 (adaptée de *(Cheng, Shi, Liu, et Liu, 2020)*).

*Tableau 2. 1.* Chaleurs des réactions de pyrolyse.

| Réaction | | Classification | Température (°C) | Chaleur mesurée de pyrolyse ($J.g^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|
| Pic 1 : Cal-O | | Endothermique | [200 °C, 330 °C] | 9,33 |
| Pic 2 : Cal-Cal | | Exothermique | [332 °C, 463 °C] | 47,47 |
| Pic 3 : Car-O and Car-Cal | | Endothermique | [464 °C, 580 °C] | 19,4 |
| Dans l'intervalle [200 °C, 580 °C] | | | | |
| Nos mesures DSC ($J.g^{-1}$) | | Mesures ($J.g^{-1}$) en littérature (Mahajan, Tomita, et Walker, 1976) | | |
| Chaleur endothermique | 28,73 | 31,8 | | |
| Chaleur exothermique | 47,47 | 51,9 | | |

Le Tableau 2. 2 présente une comparaison entre les températures détectées pour les différents pics et celles de la littérature.

*Tableau 2. 2.* Températures correspondantes aux pics des réactions (tableau comparatif).

| **Températures (°C)** correspondantes aux pics de la MLR (ATG) ou de la courbe de chaleur (DSC) | **1er pic** (endothermique) **Cal-O** | **2ème pic** (exothermique) **Cal-Cal** | **3ème pic** (endothermique) **Car-O & Car-Ca & formation des radicaux dans le char** | **4ème pic** (exothermique) **Condensation des anneaux aromatiques** |
|---|---|---|---|---|
| Mesures DSC (cette étude) | 300°C | 400°C | 530°C | Instrument calibré uniquement pour des T(°C) < 627°C. |
| Déconvolution de pic à 10 °C.$min^{-1}$ (Qi, Fan, Wu, et Li, 2022) | 356 | 430 | 520 | 700 |
| Déconvolution de pic à 5 °C.$min^{-1}$ (He, Wan, Hoadley, Yeasmin, et Miao, 2015; Shi, Liu, Guo, Wu, et Liu, 2013) | 356 | 430 | 520 | 670 |
| Ecart de T entre littérature et DSC (°C) | 56 | 30 | 10 | Instrument calibré uniquement pour des T(°C) < 627°C. |

Comme observé dans le Tableau 2. 2, nos données expérimentales sont cohérentes avec la littérature.

### 2.1.3. Résultats des essais ATG et discussion

#### 2.1.3.a. Pyrolyse sous atmosphère inerte ($N_2$)

Les courbes de perte de masse et de vitesse de perte de masse sous atmosphère inerte à différentes vitesses de chauffage sont présentées sur la Figure 2. 9 et la Figure 2. 10. La reproductibilité et la répétabilité des valeurs obtenues étant très bonnes (avec une erreur de +/- 0,4%), les courbes présentent les valeurs moyennes de trois tests (sans barre d'erreur).

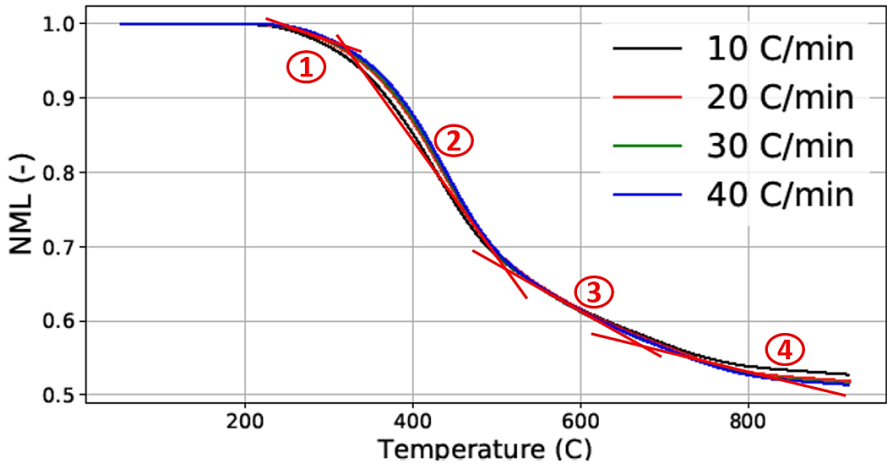



*Figure 2. 9.* Courbes expérimentales de la NML du lignite en ATG sous azote.

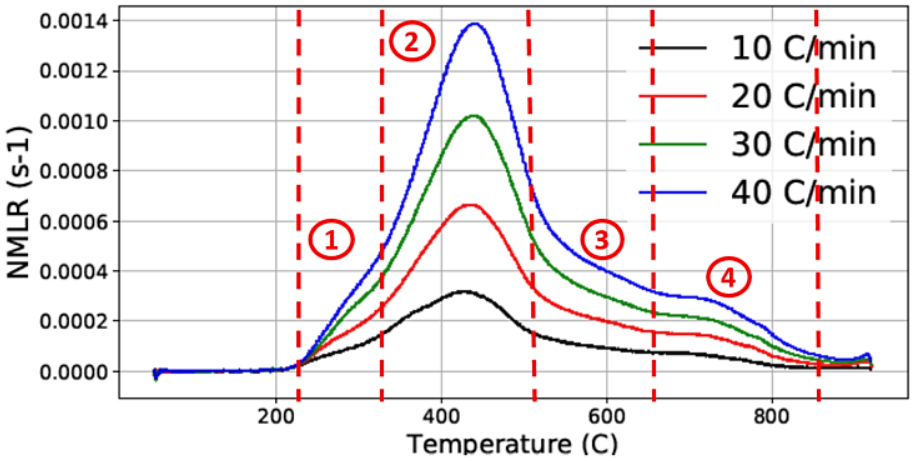



*Figure 2. 10.* Courbes expérimentales de la NMLR du lignite en ATG sous azote.

La pyrolyse a lieu entre 250°C et 900°C. Une des linéarisations possibles de la courbe de perte de masse dans cette gamme de température consiste à la diviser en quatre segments linéaires : le premier de 250 à 327°C, le second de 327 à 500°C, le troisième entre 500 et 650°C et le dernier au-dessus de 650°C. La pente de chaque segment correspond à un pic de la courbe de vitesse de perte de masse (MLR) indiquant l'existence d'une réaction majeure.
Une linéarisation plus simple ne comprenant que deux pentes correspondant à deux principaux pics de MLR peut également être appliquée. La première étape est comprise entre 250 et 500°C et la seconde au-delà de 500°C.
La principale perte de masse a lieu durant la première étape. Elle correspond à la décomposition de la matrice carbonée : composés oxygénés et substituants méthyles (principalement sous forme de composés aliphatiques) (Pitt G. J., 1962). Cette réaction produit une petite quantité de char en comparaison avec la deuxième réaction et s'arrête vers 500°C ou 577°C selon la vitesse de chauffage.
La principale perte de masse durant cette première étape est liée à la teneur en C-H aliphatique, qui se décompose facilement et forme des hydrocarbures gazeux suite à l'agression thermique (Pitt G. J., 1962). La teneur en C-H aliphatique représente environ 39% (Solum, Pugmire et Grant, 1989), ce qui correspond à la perte de masse depuis le début du processus de pyrolyse jusqu'à environ 577°C selon la courbe de perte de masse. La deuxième étape a lieu entre 500 et 900°C. Elle est associée à une libération plus lente des volatils. Les structures hydro-aromatiques se transforment d'abord en structures aromatiques (décomposition des composés aromatiques) puis en petits cristallites de carbone, ce qui produit des quantités importantes de char (condensation de char). Au-delà de 700°C, il existe encore une petite indication de perte de masse. Néanmoins, très peu d'émissions gazeuses sont détectées durant cette étape. Cela indique la dominance de la condensation aromatique au-dessus de 700°C (Cheng, Shi, Liu, et Liu, 2020; Arenillas, Pevida, Rubiera, Garcıa, et Pis, 2004; Blazsó, 1993). Le char est principalement produit par la dernière réaction.
En résumé, avant 500 ou 577°C, la décomposition thermique (pic 1) est due au craquage des composés aliphatiques. Après cette température, la perte de masse est attribuée aux composés aromatiques. Cela est cohérent avec les travaux de (Solomon, Hamblen, et Markham, 1984) et (Solomon, Hamblen, et Carangelo, 1981) qui montrent qu'en augmentant la température finale de 350°C à 900°C lors de la pyrolyse du lignite de Beulah, une diminution de la concentration des liaisons CH aliphatiques est observée (suite aux résultats des mesures FTIR) (Solomon, Hamblen, et Markham, 1984). Par contre, la perte des C-H aromatiques ne commence qu'au-dessus de 500°C. En effet, il a été montré que les espèces aliphatiques et les groupes hydroxyles sont éliminés lors de la pyrolyse primaire, suivis d'une condensation de char avec une perte d'hydrogène aromatique lors de la pyrolyse secondaire (Solomon, Hamblen, et Carangelo, 1981).

Nos essais réalisés en DSC apportent des informations plus détaillées sur les réactions de pyrolyse du lignite sous $N_2$ avec quatre pics détectés à ≈ 300°C, 400°C, 530°C et un dernier pic au-delà de 530°C (Figure 2. 5 et Figure 2. 7). La courbe DSC montre alors 4 groupes de réactions qui ont eu lieu. Trois sont dues aux 3 types de liaisons inclues dans le lignite (Cal-O, Cal-Cal et Car-O & Car-Cal) et la quatrième à la réaction de condensation des anneaux aromatiques. Les 2 premières réactions sont

dues à la décomposition thermique des composés aliphatiques. Plus précisément, les pics 1 et 2 sont liés à la décomposition thermique des liaisons Cal-O (Shi, Liu, Guo, Wu, et Liu, 2013; Liu, Wang, Zheng, Luo et Cen, 2008; Van Heek et Hodek, 1994) et Cal-Cal (McMillen, Malhotra, et Nigenda, 1989; Solomon et Squire, 1985), respectivement. Une de ces deux réactions est endothermique et l'autre est exothermique.
Le troisième groupe de réactions est endothermique, il est généré par la décomposition des composés aromatiques. Le pic 3 correspond au clivage des liaisons Car-O (Van Heek et Hodek, 1994; Hodek, Kirschstein, et van Heek, 1991 ) et Car-Cal (Arenillas, Pevida, Rubiera, Garcıa, et Pis, 2004; McMillen, Malhotra, et Nigenda, 1989). Enfin, le pic 4 est lié à la condensation des anneaux aromatiques (Arenillas, Pevida, Rubiera, Garcıa, et Pis, 2004; Odeh, 2015) qui est une réaction exothermique.
Les mesures expérimentales de (Qi, Fan, Wu, et Li, 2022) ont démontré qu'il n'y a pas de liaisons Cal-O dans les chars dérivés à des températures supérieures à 300°C. Suite aux résultats de nos tests DSC, comme on peut l'observer sur la Figure 2. 7, la décomposition thermique endothermique des liaisons Cal-O finit à environ 327°C, ce qui est cohérent avec les résultats de (Qi, Fan, Wu, et Li, 2022).
Les températures correspondant aux pics 2 et 3 lors de nos mesures DSC aux alentours de 400°C et 530°C (pour les liaisons Cal-Cal, Car-O & Car-Cal respectivement) sont similaires à celles identifiées par les études (Shi, Liu, Guo, Wu, et Liu, 2013), et (He, Wan, Hoadley, Yeasmin, et Miao, 2015) : 430°C et 520°C.
Enfin, les températures identifiées en DSC correspondent bien aux pics identifiés sur la NMLR expérimentale (Figure 2. 10).

2.1.3.b. Décomposition thermique sous atmosphère oxydante

La Figure 2. 11 présente une comparaison entre la décomposition thermique du lignite sous $N_2$ et sous 21% d'$O_2$. Sous inerte, la masse résiduelle suite à la pyrolyse est d'environ 50%, tandis que sous air, elle ne dépasse pas 5% de la masse initiale. Les courbes de la Figure 2. 11 et de la Figure 2. 12 montrent l'effet des réactions d'oxydation sur l'accélération de la décomposition thermique et l'augmentation de la perte de masse normalisée. De ce résultat, il semble clair que le lignite est un charbon très réactif vis-à-vis de l'oxygène, les courbes de la vitesse de perte de masse sous $N_2$ et sous 21% d'$O_2$ étant différentes entre elles et ce, dès les plus faibles températures. Cela montre que le carbone contenu dans le lignite est attaqué par l'oxygène dès les premiers instants.

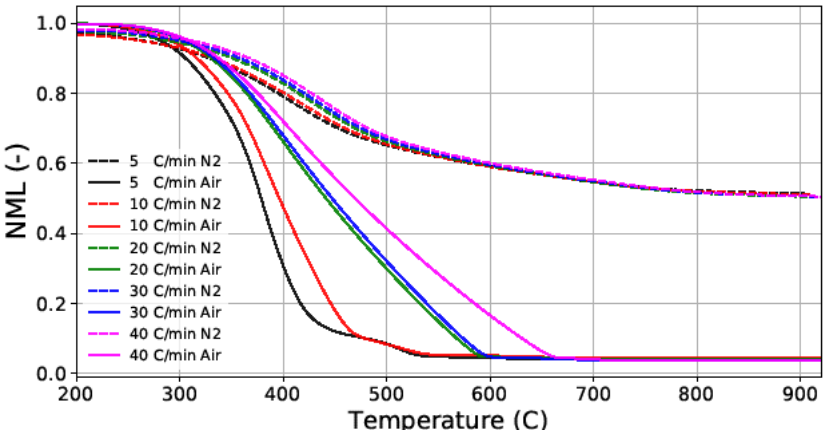



*Figure 2. 11.* Effet des réactions d'oxydation sur la perte de masse du lignite en ATG.

La vitesse de chauffage a également une influence sur la cinétique de décomposition thermique du lignite sous 21% d'$O_2$. Nous observons des évolutions pour les vitesses de 5 et 10°C.$min^{-1}$ différentes de celles à des vitesses strictement supérieures à 10°C.$min^{-1}$, à savoir 20, 30 et 40°C.$min^{-1}$.

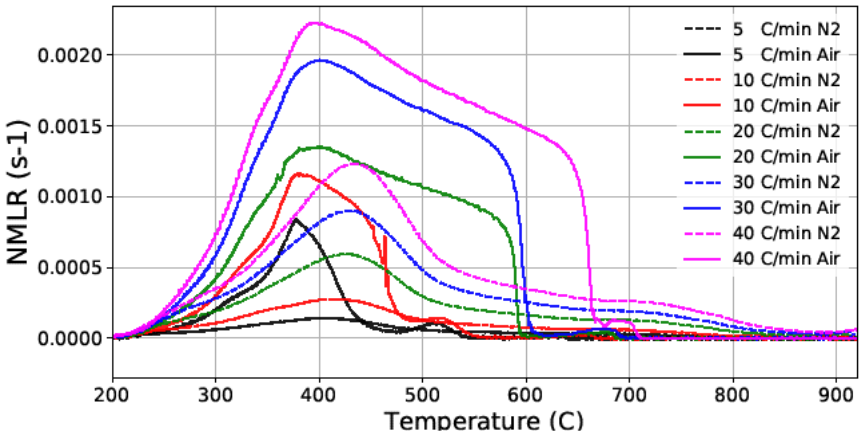



*Figure 2. 12.* Effet des réactions d'oxydation sur la vitesse de perte de masse et influence de la vitesse de chauffage.

Pour les vitesses de chauffage de 5 et 10°C.$min^{-1}$, les courbes de MLR comportent un pic principal entre 250 et 490°C. Lorsque la vitesse de chauffage est faible, toutes les réactions ont tendance à se produire dans une même plage de température (environ 250°C). Ceci explique la forme brève du pic principal. Lorsque la vitesse de chauffage dépasse 10°C.$min^{-1}$, la plage de température du pic principal de la MLR augmente progressivement et plusieurs pics de réactions apparaissent, montrant alors que les réactions ont tendance à se produire dans une plage séparée de température. Cette évolution des courbes en fonction de la vitesse de chauffage est similaire à celle observée par (Lu, Guo, Qi, et Yang, 2021).

A faible vitesse de chauffage, le temps de résidence du matériau à chaque degré de température sera plus long qu'à haute vitesse de chauffage. Par conséquent, les réactions qui prennent place à faible température ont plus de temps pour consommer de la masse, qui ne sera plus disponible à plus haute température. Ainsi, les réactions qui ont lieu à des températures élevées, comme celles de condensation et d'oxydation du char ne se déclenchent pas, par absence de masse réactive et seules les réactions à faibles températures ont lieu.
Inversement, pour une vitesse de chauffage importante, les réactions qui n'ont lieu qu'à des températures élevées peuvent se déclencher car la masse réactive résiduelle (après les réactions à basse température) sera plus importante. Cette compétition entre les réactions en fonction de la vitesse de chauffage peut expliquer la prolongation du pic principal de la MLR observé sur la Figure 2. 12.
Il est à noter que si la littérature est assez riche concernant la décomposition du lignite à des températures inférieures à 250°C (température critique de décomposition thermique du lignite), peu de travaux ont étudié les réactions d'oxydation à des températures supérieures (Lu, Guo, Qi, et Yang, 2021).
De ce fait, notre travail de proposition de mécanismes réactionnels de la décomposition thermique du lignite sous atmosphère oxydante va demander une analyse spécifique des courbes de NMLR, sous les deux atmosphères.

## 2.2. Proposition des mécanismes réactionnels

### 2.2.1. Mécanismes réactionnels sous $N_2$ et justification

À partir de l'analyse des courbes de NML et de NMLR obtenues sous $N_2$, des mesures en calorimétrie différentielle (DSC) et des données disponibles dans la littérature, 4 mécanismes de pyrolyse sont proposés.
Leur objectif n'est pas seulement de bien prédire le comportement global du processus de pyrolyse à travers la modélisation de la perte de masse et de la vitesse de perte de masse, mais également de

bien modéliser le comportement local de pyrolyse, c'est à dire des températures caractéristiques des différentes réactions qui ont lieu et produisant des gaz, des espèces intermédiaires et du char. En effet, la description globale du processus de pyrolyse permet de prédire le débit des gaz de pyrolyse à la surface du solide mais elle n'est pas suffisante pour capter des phénomènes locaux comme la structure et la dynamique du front de pyrolyse. Pour capter de tels phénomènes, les différentes réactions impliquées dans le processus de pyrolyse doivent être décrites convenablement par le mécanisme réactionnel.
Il est donc nécessaire de déterminer le niveau de complexité à inclure dans le modèle cinétique pour capturer correctement la chimie de la décomposition thermique du lignite.
Le premier modèle proposé est détaillé (appelé mécanisme détaillé), il décrit les interactions entre les composants et les différentes réactions en tenant compte de la structure organique du lignite et du comportement thermique de ses différentes liaisons chimiques. Ce dernier, qui est le mécanisme chimique le plus détaillé de cette étude, est ensuite simplifié à l'aide d'hypothèses plus ou moins fortes. Il en résulte trois modèles simplifiés : le compétitif/consécutif, le parallèle détaillé et le parallèle simplifié. L'évaluation de ces modèles simplifiés est effectuée pour déterminer si la nature physique du mécanisme détaillé est conservée après chacune des simplifications.

2.2.1.a. Le mécanisme détaillé

Le schéma réactionnel développé est présenté en Figure 2. 13. Il considère la structure organique du lignite décrite dans la partie 1.1 du chapitre 1 et prend en compte les données décrites dans la partie 1.1.3 concernant la stabilité thermique des différentes liaisons du lignite. Pour ce mécanisme, le lignite est considéré comme un ensemble de liaisons chimiques covalentes entre les atomes, avec différentes énergies de liaison. La pyrolyse correspond ainsi au craquage thermique de ces liaisons. Les liaisons les plus faibles (qui ont une énergie de dissociation de liaison plus faible) se cassent à des températures plus basses, tandis que celles ayant une énergie de dissociation plus élevées craquent à des températures plus élevées (voir le Tableau 1. 2 dans le chapitre1).
La chimie de la pyrolyse inclut des interactions entre les différents réactifs, réactions et produits intermédiaires. Cela ne peut pas être pris en compte par les modèles parallèles car ces derniers n'incluent que des réactions indépendantes. De plus, il est bien connu pour la biomasse et le charbon, que le processus de formation du char est en compétition avec celui de formation du tar (Milosavljevic, Oja, et Suuberg, 1996). Cette compétition peut être modélisée en utilisant uniquement un modèle compétitif dans lequel un réactif peut générer différents produits en même temps. Ainsi, deux chemins réactionnels (ou plus) peuvent être en compétition pour consommer le même réactif, et un chemin peut être privilégié selon les conditions de chauffage. La décomposition des groupes fonctionnels contenus dans les composés aliphatiques (constitués de liaisons Cal-O et Cal-Cal) conduit à la formation du tar simultanément avec la formation de dioxyde de carbone et d'autres gaz. Pour le lignite de Sandow, à 250°C, la première trace de tar est observée (Schobert H. H., 1995). À 300°C, les quantités de gaz ont doublé par rapport à celles produites à 250°C, et les premières quantités significatives de tar sont observées. La quantité du tar est maximisée à 500°C. De là, nous concluons l'existence de quatre chemins réactionnels compétitifs qui consomment les composés aliphatiques (constitués de liaisons Cal-O et Cal-Cal) : celui qui produit du tar (k1 et k2 pour Cal-O et Cal-Cal respectivement), versus celui qui produit des espèces solides intermédiaires (solide intermédiaire réactif et char) avec un dégagement de gaz (k3 et k4 pour les liaisons Cal-O et Cal-Cal respectivement).
De plus, la production de char se déroule en deux étapes consécutives : il est produit dans un premier temps puis sera le réactif de la deuxième étape dans laquelle sa polymérisation se produit (Xu, Zhang, Zhang, et Guo, 2016; Meng, Yu, Tahmasebi, Han, Zhao, Lucas, et Wall, 2014). Les schémas réactionnels avec des réactions parallèles indépendantes ne peuvent pas inclure les réactions qui se produisent selon des étapes consécutives et génèrent des produits intermédiaires. Concernant les processus de formation du char, certaines études FTIR (Xu, Zhang, Zhang, et Guo, 2016; Meng, Yu, Tahmasebi, Han, Zhao, Lucas, et Wall, 2014) menées sur des semi-chars obtenus à différentes températures (450°C, 500°C, 550°C et 600°C) ont montré que les pics de vibration des liaisons -CH et des liaisons R-CH3 diminuent avec l'augmentation de la température, ce qui implique la réduction des concentrations en hydroxyles, méthyles, méthylènes (ce qui justifie les chemins réactionnels k2 et k4 qui produisent du

char et qui sont associés à la consommation des liaisons Cal-Cal). Les mêmes études ont montré également la réduction des cycles aromatiques avec l'augmentation de la température (ce qui justifie le chemin réactionnel k6). Enfin, ces études ont montré qu'avec l'augmentation de la température finale de pyrolyse, les pics de vibration dus à l'étirement des liaisons -OH et -C=C- diminuent. Ceci indique la réduction de la présence de –CH dans les cycles aromatiques, ce qui justifie, encore une fois, l'existence du chemin réactionnel k6. Les intensités des pics attribués à l'absorption des liaisons C-O-C dans C-O, Ar-O-C et Ar-O-Ar diminuent avec l'augmentation de la température et impliquent une augmentation du degré de polymérisation du char. L'aromaticité du char augmente avec l'augmentation de la température de pyrolyse (Xu, Zhang, Zhang, et Guo, 2016; Meng, Yu, Tahmasebi, Han, Zhao, Lucas, et Wall, 2014). Cela justifie la polymérisation du char lors de la réaction k7 qui représente la condensation des cycles aromatiques associée à un petit dégagement de gaz (tel que constaté lors de nos expériences TGA).

En résumé, on peut supposer que la formation du char se déroule en deux étapes. Tout d'abord, la décomposition thermique des composés aliphatiques (plus précisément des liaisons Cal-Cal par les réactions k2 et k4) et celle des cycles aromatiques (par la réaction k6). Au cours de cette étape, la quantité de char produite par la réaction k6 est plus importante que celle produite par les réactions k2 et k4. Ceci s'explique par le fait que les C-H aliphatiques se décomposent facilement et forment principalement des hydrocarbures gazeux (Pitt G. J., 1962), alors que le char est principalement un produit des réactions secondaires (Schobert H. H., 1995). Après cette première étape, une quantité de char est produite avec le reste d'un résidu solide réactif (char et solides intermédiaires produits par les réactions 2, 4 et 6). La réaction 7 se déroule à des températures plus élevées, avec l'augmentation de la température. L'aromaticité du char et le résidu solide restant (qui sont produits à travers les réactions 4 et 6) augmentent. Les modifications de leur structure sont dues à la condensation des cycles aromatiques qu'ils contiennent. Ce comportement de transformation implique un degré de polymérisation plus important dans le char (Xu, Zhang, Zhang, et Guo, 2016; Meng, Yu, Tahmasebi, Han, Zhao, Lucas, et Wall, 2014).

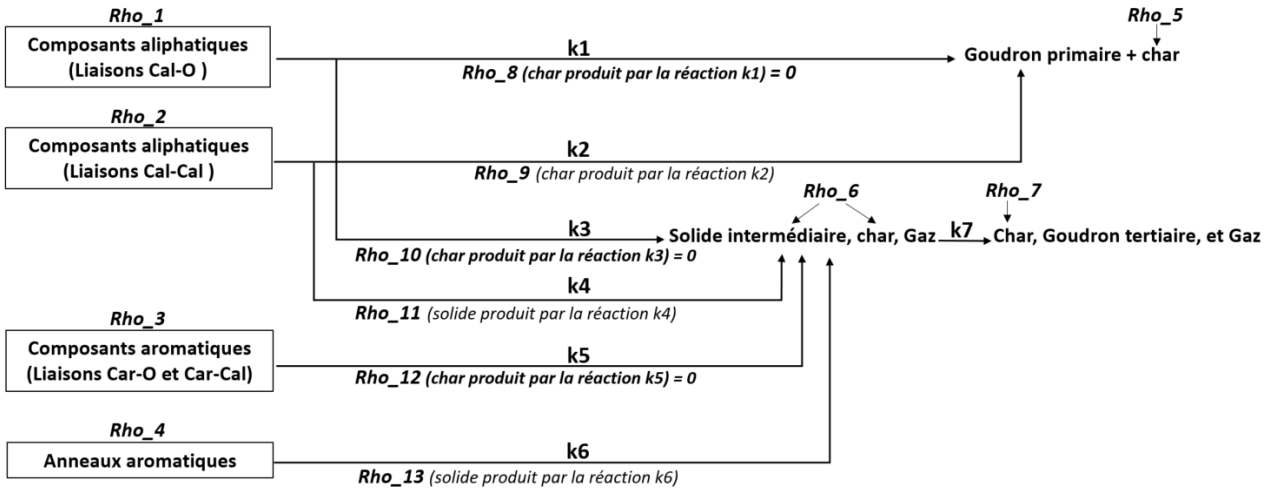



*Figure 2. 13.* Mécanisme de pyrolyse du lignite détaillé développé au cours de cette étude.

2.2.1.b. Les mécanismes simplifiés

Afin de souligner le niveau de complexité nécessaire à inclure dans le modèle cinétique pour capturer correctement la chimie de la décomposition thermique du lignite, le mécanisme détaillé proposé en Figure 2. 13 est simplifié en utilisant trois différentes approches. L'évaluation de ces modèles simplifiés est effectuée pour déterminer si la nature physique du mécanisme détaillé est gardée après chacune des simplifications.

Dans une première approche, les composants avec les liaisons Cal-O (Rho_1) et ceux constitués de liaisons Cal-Cal (Rho_2) appartiennent à la même famille, celle des composants aliphatiques (Shi, Liu, Guo, Wu, et Liu, 2013; He, Wan, Hoadley, Yeasmin, et Miao, 2015). De la même manière, les composants constitués de liaisons Car-O & Car-Cal (Rho_3) et ceux qui comportent des anneaux

aromatiques (Rho_4) appartiennent à la famille des composants aromatiques (Shi, Liu, Guo, Wu, et Liu, 2013; He, Wan, Hoadley, Yeasmin, et Miao, 2015). Il y a ainsi possibilité de regrouper les deux premiers (Rho_1 & Rho_2) sous le terme « composés aliphatiques » et les deux derniers (Rho_3 & Rho_4) en « composés aromatiques » dans le premier mécanisme simplifié proposé ci-dessous (Figure 2. 14).
Si dans ce mécanisme simplifié (Figure 2. 14), la structure organique du lignite n'est pas prise en compte et les constituants du lignite sont simplement classés en composés aliphatiques et en composés aromatiques sans tenir compte du comportement thermique de chaque type de liaisons, ce dernier (Figure 2. 14) maintient toutes les interactions entre les différents constituants et réactions qui sont inclues dans le mécanisme détaillé (Figure 2. 13). Tandis que dans le mécanisme détaillé, la production du goudron primaire avec le char se fait par les réactions k1 et k2, ce premier mécanisme simplifié ne considère cette étape que par une seule réaction, k1.

De la même manière, ce mécanisme simplifié (Figure 2. 14) inclut :

- La production du solide intermédiaire (Rho_6 dans le détaillé et Rho_4 dans le simplifié) à partir des composants aliphatiques, exprimée dans le mécanisme détaillé par les chemins réactionnels k3 et k4 et dans le mécanisme simplifié (Figure 2. 14) par k2.
- La production du solide intermédiaire (Rho_6 dans le détaillé et Rho_4 dans le simplifié) à partir des composants aromatiques, exprimée dans le mécanisme détaillé par les chemins réactionnels k5 et k6 et dans le mécanisme simplifié (Figure 2. 14) par k3.
- La réaction de condensation du solide intermédiaire (char) appelé dans la littérature ''semicoke'' (*cf.* le modèle de pyrolyse issu de (Lu, Guo, Qi, et Yang, 2021) proposé dans le chapitre 1). Cette réaction est exprimée par le chemin réactionnel k7 dans le mécanisme détaillé (Figure 2. 13) et par k4 dans le simplifié (Figure 2. 14).

Ce premier mécanisme simplifié (Figure 2. 14) est appelé compétitif/consécutif car d'une part il garde l'aspect de compétition et d'autre part, il maintient les réactions consécutives que le solide intermédiaire (Rho_6 et Rho_4 dans les mécanismes détaillé et simplifié respectivement) subit, à savoir dans un premier temps les réactions k3, k4, k5 et k6 suivies par la réaction k7 dans le mécanisme détaillé, et les réactions k2 et k3 suivies par la réaction k4 dans le mécanisme simplifié : compétitif/consécutif.

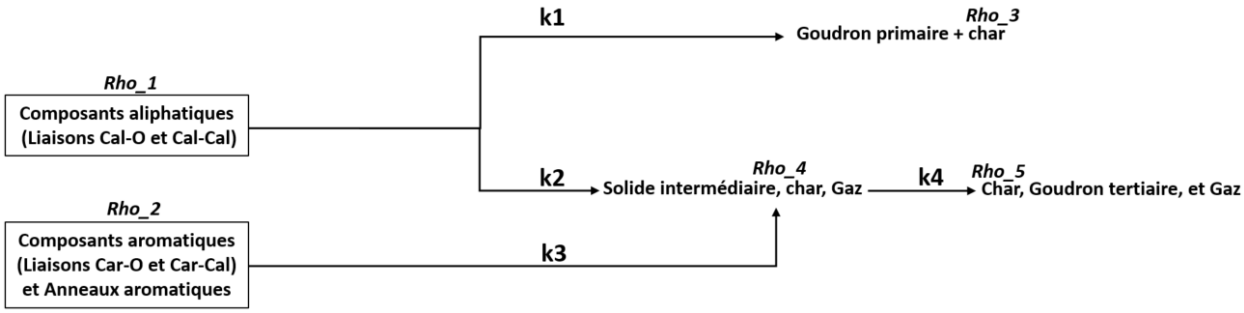



*Figure 2. 14.* Mécanisme de pyrolyse du lignite compétitif/consécutif proposé.

Le schéma simplifié présenté en Figure 2. 15 propose lui une deuxième simplification du mécanisme détaillé (Figure 2. 13). La structure organique du lignite est considérée dans ce schéma simplifié, cependant, aucune interaction entre les différents constituants et réactions n'est prise en compte. Selon (Lu, Guo, Qi, et Yang, 2021; Schobert H. H., 1995), la pyrolyse du lignite peut être modélisée par des réactions parallèles indépendantes sans interactions entre les différents constituants et réactions.

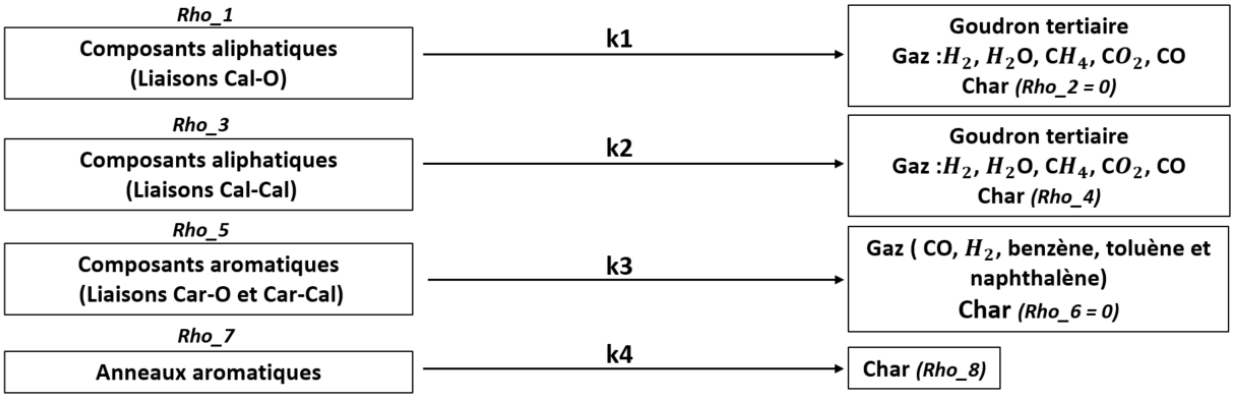



*Figure 2. 15.* Mécanisme de pyrolyse du lignite parallèle détaillé proposé.

La troisième approche consiste à simplifier le schéma parallèle détaillé (Figure 2. 15). En effet, comme cité précédemment, les composants avec les liaisons Cal-O et ceux constitués de liaisons Cal-Cal appartiennent à la même famille, celle des composants aliphatiques (Shi, Liu, Guo, Wu, et Liu, 2013; He, Wan, Hoadley, Yeasmin, et Miao, 2015). De la même manière, les composants constitués de liaisons Car-O & Car-Cal et ceux qui comportent des anneaux aromatiques appartiennent à la même famille, celle des composants aromatiques (Shi, Liu, Guo, Wu, et Liu, 2013; He, Wan, Hoadley, Yeasmin, et Miao, 2015). Il y a donc possibilité de regrouper les deux premiers en composés aliphatiques et les deux derniers en composés aromatiques pour obtenir le schéma parallèle simplifié proposé en Figure 2. 16.

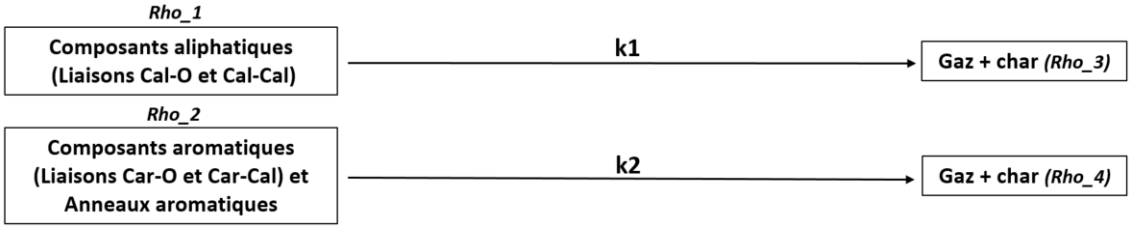



*Figure 2. 16.* Mécanisme de pyrolyse du lignite parallèle simplifié proposé.

La présente partie propose différents schémas réactionnels pour modéliser la décomposition thermique sous atmosphère inerte (la pyrolyse). Ils comprennent les réactions de craquage des liaisons contenues dans le lignite lors de sa transformation en gaz de pyrolyse et en char. Sous une atmosphère oxydante et sous l'effet de la chaleur, les réactions de pyrolyse et d'oxydation coexistent et peuvent être en compétition. De plus les solides intermédiaires et le char issus de la pyrolyse réagissent avec l'oxygène. La partie suivante est dédiée à la proposition des mécanismes réactionnels de décomposition thermique sous atmosphère oxydante, à 21 % d'$O_2$.

## 2.2.2. Mécanismes réactionnels sous 21 % $d'O_2$ et justification

Le modèle de décomposition thermique sous 1% $d'O_2$ proposé par (Lu, Guo, Qi, et Yang, 2021) ne peut pas être utilisé pour modéliser la décomposition sous 21% $d'O_2$. En effet, à cette concentration d'oxygène, le comportement de décomposition thermique diffère beaucoup de celui observé sous 21% $d'O_2$ : la MLR comporte un pic très large constitué de plusieurs pics distinctifs, tandis que sous 21% $d'O_2$, la largeur du pic principal de la MLR est petite (cf. Figure 1.17 dans le chapitre 1).
De ce fait, nous avons au cours de cette étude développée des mécanismes de décomposition thermique du lignite sous 21% $d'O_2$.
La largeur du pic principal de la MLR sous 21% d'$O_2$ à une faible vitesse de chauffage ne permet pas d'observer des régions séparées, correspondant à l'occurrence des différentes réactions qui ont lieu. Il semble donc difficile d'identifier les différentes réactions. Par conséquent, pour étudier et analyser la cinétique des réactions de décomposition thermique, nous choisissons les courbes obtenues à une

vitesse de chauffage plus importante, par exemple à 30°C.$\min^{-1}$, à travers la comparaison des courbes de MLR sous $N_2$ et sous 21% d'$O_2$, comme présenté sur la Figure 2. 17.

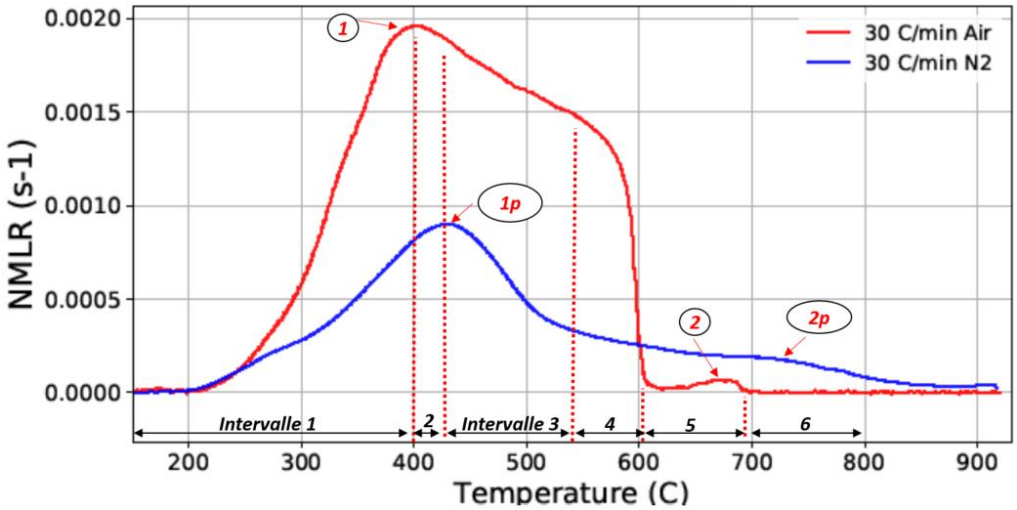



*Figure 2. 17.* Décomposition thermique du lignite en ATG à 30°C.$min^{-1}$, 21% d'$O_2$VS $N_2$.

Nous observons que la décomposition thermique sous $N_2$ (pyrolyse) et celle sous 21% d'$O_2$ (pyrolyse + oxydation) débutent à 250°C, mais différemment. Sous atmosphère oxydante, la décomposition du lignite est dès le départ plus intense, du fait des réactions d'oxydation. Ceci est attendu car le lignite est un charbon contenant une quantité importante de carbone fixe (environ 47%, (Netherlands Organisation for Applied Scientific Research, 2022)) qui est vite attaqué par l'oxygène.

En supposant que les réactions de pyrolyse se passent de la même manière quelle que soit l'atmosphère, celles-ci ne sont influencées que par la chaleur (la température). La courbe de MLR sous air peut alors être considérée comme la somme de la courbe sous $N_2$ et celle liée aux réactions d'oxydation du lignite.

Le modèle de décomposition thermique sous 21% d'$O_2$ proposé en Figure 2. 18, nommé ''LigniteOxCompétitif'', intègre le modèle compétitif/consécutif de pyrolyse sous $N_2$ présenté en Figure 2. 14 (qui tient compte de la compétitivité existante entre la formation du goudron primaire et du char et de la seconde réaction de condensation du char). Les réactions de pyrolyse k1, k2, k3 et k4 sont celles déjà inclues dans le modèle compétitif/consécutif de pyrolyse (sous $N_2$) (Figure 2. 14). Les chars issus de ces réactions de pyrolyse sont différenciés de ceux issus des réactions k6 et k7 qui correspondent à celles d'oxydation du lignite (k6 et k7).

Cette différenciation entre les chars issus de la pyrolyse de l'oxydation est justifiée par le fait que la concentration d'oxygène influence la structure et la réactivité du char (Xie K. , 2002).

Pendant l'intervalle 3 (Figure 2. 17), la phase solide est constituée des chars produits par la pyrolyse et l'oxydation (char 1, 2, 3 et 4). Sous air, il n'y a rien qui empêche que ces chars soient attaqués par l'oxygène, ce qui est représenté par les réactions 5, 8, 9 et 10 dans le modèle LigniteOxCompétitif.

Sous 21% d'$O_2$, la masse résiduelle à la fin du test ATG ne dépasse pas 5% de la masse initiale et nous n'avons pas pu analyser ce résidu. Par conséquent, pour ce modèle (Figure 2. 18), nous assumons que le résidu final peut être sous forme de résidu inerte (ash) du fait des résultats de l'analyse immédiate (environ 4% de cendres dans le lignite, Table 2.1).

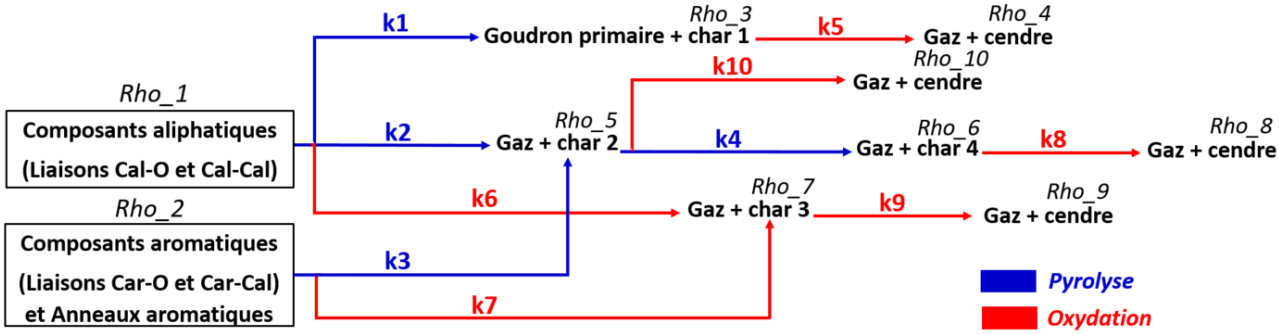



*Figure 2. 18.* Mécanisme ''LigniteOxCompétitif'' de décomposition thermique du Lignite sous air développé au cours de cette étude.

Ce travail conduit à un mécanisme avec de nombreuses réactions. De fait, nous avons cherché dans un second temps à le simplifier. Pour cela, nous avons choisi d'intégrer le modèle de pyrolyse parallèle simplifié (Figure 2. 16) dans le modèle de décomposition thermique sous 21% d'$O_2$ proposé en Figure 2. 19. En effet, les résultats de la modélisation avec le modèle de pyrolyse parallèle simplifié (partie 2.3.1.a) montrent que malgré la non-considération de la compétitivité existante entre la formation du goudron primaire et du char et la seconde réaction de condensation du char, ce modèle de pyrolyse parallèle simplifié modélise correctement la pyrolyse du lignite.

De plus, sous $N_2$, après l'atteinte du premier pic 1p, un deuxième pic (2p) a lieu à des températures élevées, autour de 650 à 700°C. Sous 21% d'$O_2$, après le premier pic de MLR (pic 1), plusieurs d'autres pics (réactions) apparaissent pendant les intervalles 2, 3 et 4. Ensuite, un très léger pic (pic 2) est observé autour de 650°C et a lieu pendant l'intervalle 5. Il débute à la même température que celui observable sous $N_2$ (2p). Par conséquent, il peut être supposé que les deux correspondent à la même réaction, celle de la condensation du char. Cette hypothèse peut également être justifiée par le fait que la réaction (2) finit bien avant la réaction (2p), l'$O_2$ permettant l'oxydation d'une partie du char issu de la pyrolyse (char produit par la réaction (1p)). Par conséquent, sous 21% d'$O_2$, une partie du char issu de la pyrolyse est oxydé avant de subir la deuxième réaction de pyrolyse sous forme de condensation du char (réaction de pyrolyse 2p). En présence d'$O_2$, seule une petite quantité du char (non oxydé) subit cette deuxième réaction de pyrolyse, ce qui explique ce pic très léger (pic 2). Sous $N_2$, les réactions d'oxydation sont absentes, tout le char issu de la première pyrolyse qui a lieu pendant l'intervalle 1, 2, 3 et 4 (pic 1p) subit une pyrolyse secondaire pendant l'intervalle 5 et 6 (pic 2p) où la condensation des anneaux aromatiques a lieu dans le char.

Le pic (2) (qui correspond à la réaction k4 dans le modèle LigniteOxcompétitif (Figure 2. 18)) est négligeable sous 21% d'$O_2$, ce qui montre que sous 21% d'$O_2$, la réaction d'oxydation que subit le char 2 (réaction k10) est dominante par rapport à la réaction k4 dans le modèle LigniteOxcompétitif. Pour cela, la réaction de pyrolyse de condensation du char (réaction k4 dans le modèle LigniteOxcompétitif (Figure 2. 18)) est considérée négligeable sous 21% d'$O_2$ et n'est donc pas prise en compte dans le modèle nommé ''LigniteOxParallèle'' proposé en Figure 2. 19.

Pour les mêmes raisons que celles citées précédemment pour le mécanisme LigniteOxCompétitif, le mécanisme LigniteOxParallèle (Figure 2. 19) différencie également le char issu de la pyrolyse de celui issu de l'oxydation. Les réactions k1 et k2 sont celles de la pyrolyse du lignite donnant lieu à la production d'un char appelé char 1. Les réactions k3 et k4 sont celles de l'oxydation du lignite produisant un char appelé char 2. Ces chars sont par la suite attaqués par l'oxygène, ce qui est exprimé par les réactions k5 et k6.

Dans le modèle LigniteOxParallèle (Figure 2. 19) proposé, chacune des deux réactions de pyrolyse a lieu en une seule étape (transformation du réactif initial en produit final sans description des étapes intermédiaires). Le mécanisme ne permet pas l'étude des étapes intermédiaires de pyrolyse, par

contre, il inclut les étapes intermédiaires d'oxydation que subissent les solides intermédiaires produits (char 1 et char 2) avant d'atteindre l'état final.

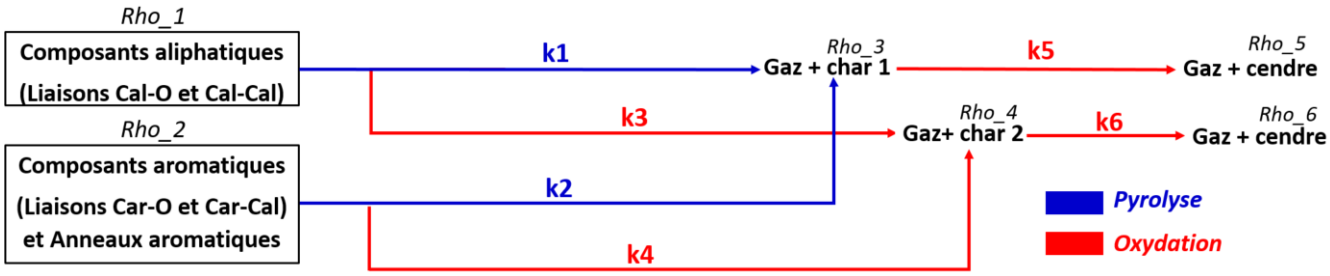



*Figure 2. 19.* Mécanisme ''LigniteOxParallèle'' de décomposition thermique du Lignite sous air proposé.

Le modèle LigniteOxParallèle (Figure 2. 19) peut être simplifié pour conduire au modèle nommé ''LigniteOx'' présenté en Figure 2. 20. Dans ce dernier modèle (Figure 2. 20), la décomposition thermique est supposée avoir lieu par des réactions de pyrolyse et d'oxydation à 1 étape. En comparaison avec le modèle LigniteOxParallèle (Figure 2. 19), ce modèle ne considère pas la réaction d'oxydation du char issu de la pyrolyse et ne tient pas compte des étapes intermédiaires d'oxydation du char issu des réactions primaires d'oxydation.
Sous 21% d'$O_2$, la masse résiduelle à la fin du test ATG ne dépasse pas les 5% de la masse initiale et nous n'avons pas pu analyser ce résidu. Par conséquent, dans ce modèle, nous assumons que le résidu final peut être sous forme d'une petite quantité du char et/ou sous forme de résidu inerte (ash).

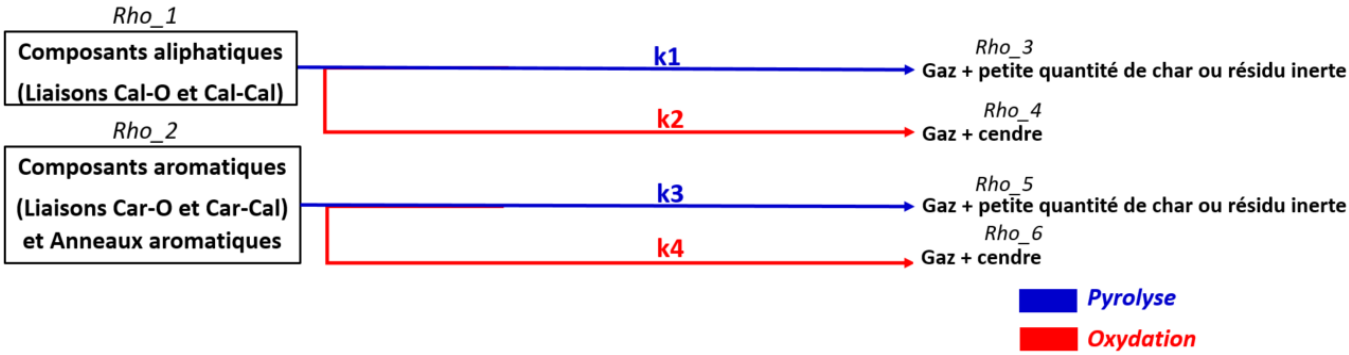



*Figure 2. 20.* Mécanisme ''LigniteOx'' de décomposition thermique du Lignite sous air proposé.

## 2.3. Étude numérique de la décomposition thermique (0D) sous PATO

Peu de travaux ont été réalisés sur la cinétique de pyrolyse du lignite (Güldoğan, Durusoy, et Bozdemir, 2002; Xu, Zhang, Wang, Zhang et Chen, 2013; Xu, Zhang, Zhang, et Guo, 2016; Heydari, Rahman et Gupta, 2015; Chen, Zhou et Zhang, 2014)). Durant ceux-ci, différentes méthodes ont été utilisées pour modéliser la décomposition thermique et trouver les paramètres cinétiques. Dans (Xu, Zhang, Wang, Zhang et Chen, 2013; Xu, Zhang, Zhang, et Guo, 2016; Heydari, Rahman et Gupta, 2015; Chen, Zhou et Zhang, 2014)), une méthode non isotherme, comme l'équation intégrale de Costs–Redfern (Xu, Zhang, Zhang, et Guo, 2016; Zhou, Luo et Huang, 2009; Zhang, Jiang, Wei et Wang, 2007) a été utilisée pour obtenir les paramètres cinétiques. Cette méthode intégrale consiste à intégrer l'équation d'Arrhenius pour obtenir l'expression suivante (Ebrahimi-Kahrizsangi et Abbasi, 2008) :

$$\ln[g(\alpha)] = \ln(\frac{A}{B}) - \frac{E_a}{R\,T} \quad \text{(éq.1)}$$

Où B est une constante et g est une fonction de $\alpha$, où $\alpha = (m_0 - m)/(m_0 - m_\infty)$ avec $m_0$ la masse initiale, $m$ la masse à l'instant t et $m_\infty$ la masse finale, et A et $E_a$ les paramètres cinétiques.
La méthode Costs-Redfern s'avère inadaptée pour l'analyse cinétique des données TGA non isothermes et des incohérences existent concernant les résultats cinétiques (Ebrahimi-Kahrizsangi et Abbasi, 2008). (Ebrahimi-Kahrizsangi et Abbasi, 2008) montrent que pour des mécanismes simples, le

tracé de $\ln[g(\alpha)]$ en fonction de $\frac{1}{T}$ est linéaire. Cependant, pour des mécanismes complexes, le tracé n'est pas linéaire et la méthode Costs–Redfern ne peut pas être utilisée pour déterminer le modèle et les paramètres cinétiques associés (Ebrahimi-Kahrizsangi et Abbasi, 2008).
D'autres méthodes peuvent être utilisées pour déterminer les paramètres cinétiques, par exemple la méthode ''difference–differential'' et les ''model-independent'' méthodes (Dahiya, Kumar, Muller-Hagedorn et Bockhorn, 2008). Si elles ont contribué à l'avancement de la cinétique de pyrolyse du charbon en général, en particulier le lignite, elles sont limitées et présentent plusieurs inconvénients (Dahiya, Kumar, Muller-Hagedorn et Bockhorn, 2008).
Pour ces différentes raisons, les méthodes citées précédemment n'ont pas été utilisées durant cette étude. En se basant sur l'analyse des résultats expérimentaux (mesures ATG et DSC) et sur les données disponibles dans la littérature, sept schémas cinétiques réactionnels de décomposition thermique sous atmosphère inerte et sous 21% d'$O_2$ sont proposés en partie 2.2. Après cela, les modélisations visent l'étude des différents modèles, la détermination des paramètres cinétiques des réactions de pyrolyse et d'oxydation par méthode inverse et leur comparaison afin de permettre leur validation.
Dans nos modèles, la perte de masse suite à la décomposition thermique est décrite par la variation de la masse volumique du solide. Chacune des réactions de décomposition thermique est supposée produire un solide et un gaz et est modélisée à l'aide d'une équation de type Arrhenius. Pour un échantillon de masse initiale $m_0$, la conversion α est définie comme suit :
α = $\frac{m_0-m}{m_0-m_\infty}$ où $m_\infty$ est la masse de l'échantillon à la fin de l'essai.
Durant les essais ATG, la variation temporelle de α est exprimée par une forme cinétique standard :
$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)\, f(\alpha)$ (éq.2)
$k(T)$ est une fonction dépendante de la température exprimée généralement par une forme de loi d'Arrhenius :
$k(T) = A\, exp\,(-\frac{E}{R\,T})$ (éq.3)
Où $A$ est le facteur pré-exponentiel, $E$ est l'énergie d'activation et $R$ la constante des gaz parfaits.
$f(\alpha)$ est le modèle de réaction. Durant cette étude, un modèle de réaction d'ordre ''n'' est utilisé.
$f(\alpha) = (1-\alpha)^n$ (éq.4)
Finalement, la variation temporelle de $\alpha$ s'exprime comme suit :
$\frac{d\alpha}{dt} = A\, exp\,(-\frac{E}{R\,T})\,(1-\alpha)^n$ (éq.5)
L'équation ci-dessus implique un mécanisme réactionnel à une seule étape et doit être réécrite pour convenir à des réactions à plusieurs étapes.
αi définit la conversion de l'espèce i. (1- αi ) peut être exprimé par :
1- αi = $\frac{\rho_i}{\rho_{i,0}}$ où $\rho_i$ est la masse volumique de l'espèce i et $\rho_{i,0}$ la masse volumique initiale de l'espèce i.
La forme finale de l'expression de la variation temporelle de la masse volumique de l'espèce i due à la réaction k est exprimée par :
$\frac{d\rho_{i,k}}{dt} = -\,\rho_{i,0}\,(\frac{\rho_{i,k}}{\rho_{i,0}})^{n_k}\,{\rho_{O_2}}^m\,A_k\,exp\,(\frac{E_k}{RT})$ (éq.6) avec $m = 0$ sous $100\%\ d'N_2$ et $m = 1$ sous $21\%\ d'O_2$.
Lorsque le lignite est agressé thermiquement sous $21\%\ d'O_2$, la pyrolyse et l'oxydation ont lieu en même temps. À la surface, la concentration d'oxygène peut être supposée égale à celle de l'atmosphère, à savoir $23\%\ d'O_2$ massique. Au fur et à mesure que l'$O_2$ diffuse à travers l'épaisseur de l'échantillon, sa fraction massique $Y_O$(x,t) dépend de la position et du temps. L'$O_2$ peut ne pas atteindre certaines parties du solide, qui subissent alors des réactions de pyrolyse.
Au cours de cette étude, nous avons choisi d'utiliser le code Porous material Analysis Toolbox sous OpenFOAM (PATO). PATO est un solveur numérique open-source (GNU GPL) publié par la NASA (Jean Lachaud, Jérémie Meurisse (Principaux développeurs)). Il peut être utilisé pour étudier les phénomènes de transferts de chaleur et de masse au sein des matériaux poreux réactifs, tels que la pyrolyse de la biomasse, et en général, la décomposition thermique des matériaux susceptibles de produire du char suite à leur pyrolyse. PATO utilise les méthodes des volumes finis pour résoudre les équations aux dérivées partielles. La masse solide (qui subit une pyrolyse), les espèces solides et gazeuses, la quantité de mouvement des gaz, les équations de conservation de l'énergie et les équations aux limites sont résolues.

Le triplet cinétique ($A_k$, $E_k$ et $n_k$) figurant dans l'équation 6 est inconnu et estimé par méthode inverse. Durant ce travail, la méthode de recherche heuristique utilisée est l'algorithme génétique (AG).
Dakota fournit une interface flexible et extensible entre les codes de simulation et une variété de méthodes itératives d'analyse, y compris l'optimisation inverse (DAKOTA Sandia) qui permet de déterminer les paramètres d'entrée qui produisent le meilleur ajustement entre les données numériques et expérimentales.
La méthodologie suivie au cours du présent travail numérique est présentée en Figure 2. 21. À chaque itération du processus d'optimisation, Dakota définit des paramètres appropriés pour le mécanisme de décomposition thermique. Avec ces paramètres, le solveur numérique PATO réalise une simulation du processus de décomposition thermique en utilisant les nouveaux modèles que nous avons implémentés dans PATO.

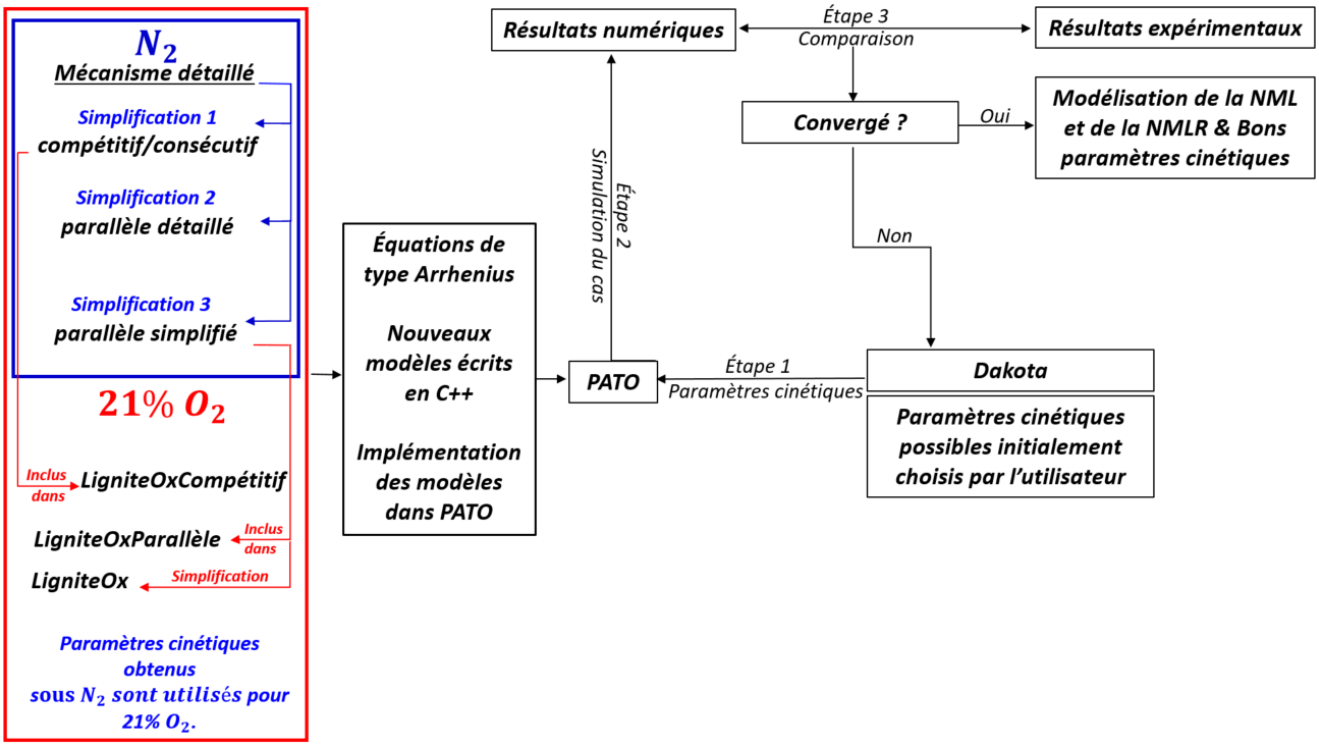



*Figure 2. 21.* Méthodologie d'optimisation des paramètres cinétiques suivie au cours du présent travail.

Les ordres des réactions sont généralement fixés à 1 afin de réduire le nombre de paramètres du modèle à calibrer (Torres Herrador, Coheur, Blondeau, Meurisse, Panerai, Lachaud et Mansour, 2019). C'est le cas dans notre travail.

## 2.3.1. Modélisation sous $N_2$

### 2.3.1.a. Étude et validation des mécanismes proposés à 10°C.$min^{-1}$

Notre objectif à travers la modélisation de la pyrolyse du lignite est d'évaluer la capacité des différents modèles à capter le comportement global du processus de pyrolyse à travers la prédiction de la ML et de la MLR ainsi que la modélisation du comportement local à travers la prédiction des températures caractéristiques auxquelles les différentes réactions se produisent. Dans cette partie, les modélisations sont réalisées à 10°C.$min^{-1}$. Le choix de cette vitesse de chauffage est fait pour s'assurer que le processus de pyrolyse est suffisamment lent afin d'avoir une séparation des réactions pour leur investigation. De plus, les mesures ATG et DSC sont effectuées à cette vitesse de chauffage, permettant la comparaison entre les deux.
Afin de contrôler la nature mathématique et/ou physique des solutions possibles, les optimisations ont été contraintes en choisissant un ensemble de paramètres cinétiques initiaux adéquats, à savoir

un intervalle des paramètres cinétiques avec des valeurs physiques cohérentes avec celles de la littérature.

## Mécanisme détaillé (Figure 2. 13) :

La Figure 2. 22 trace la perte de masse normalisée globale NML et les pertes de masse correspondant à chaque solide défini dans le schéma détaillé ($_{i=1}^{13}$Rho_i, voir Figure 2. 13). Les résultats de la modélisation de la vitesse de perte de masse globale normalisée NMLR et les vitesses de perte de masse correspondant à chaque solide sont présentés sur la Figure 2. 23.

La Figure 2. 24 trace elle les taux des réactions des composants Cal-O, Cal-Cal et Car-O & Car-Cal séparément. Les taux des réactions des autres composants sont sommés, ensuite la courbe résultante de cette somme est tracée (voir la légende de la figure).

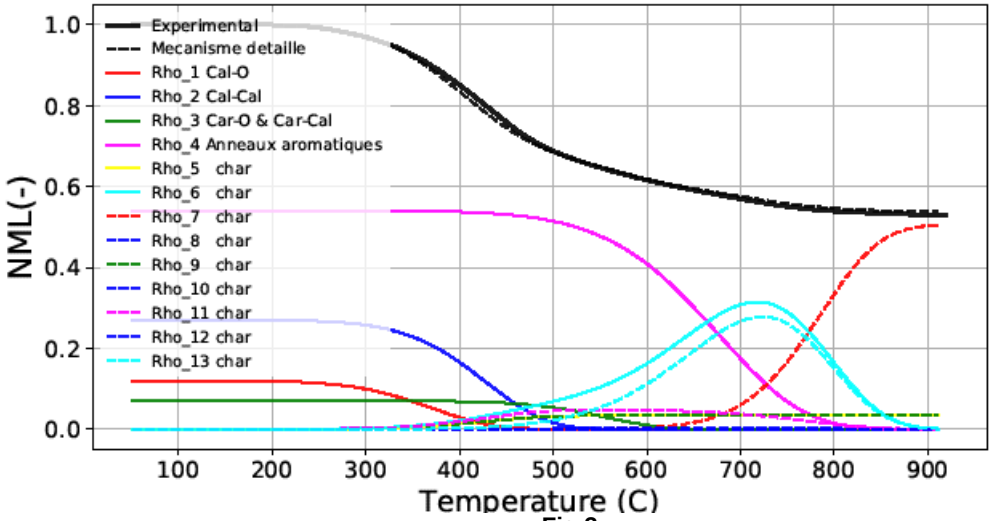



Fig.3.

*Figure 2. 22.* Comparaison entre la NML expérimentale et la NML numérique obtenue avec le mécanisme détaillé à 10°C.$min^{-1}$.

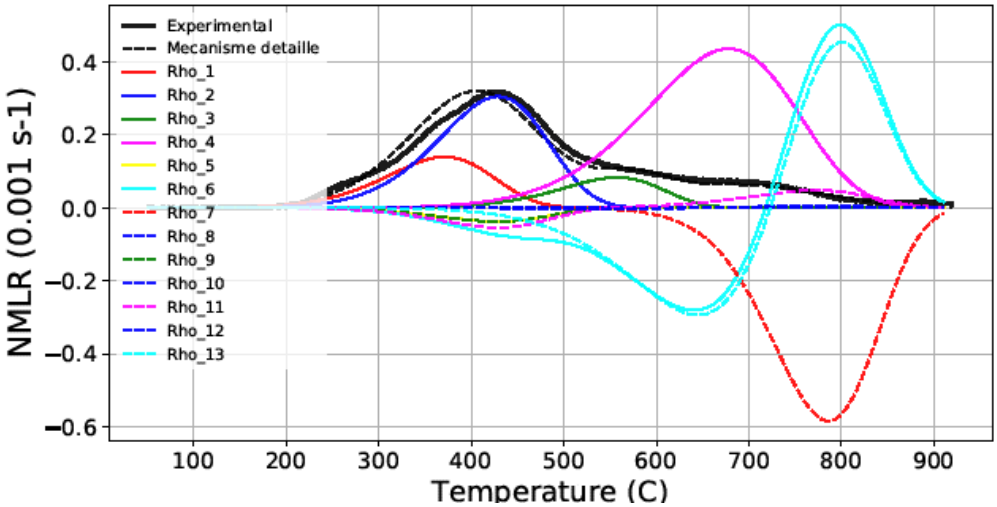



*Figure 2. 23.* Comparaison entre la NMLR expérimentale et la NMLR numérique avec le mécanisme détaillé à 10°C.$min^{-1}$.

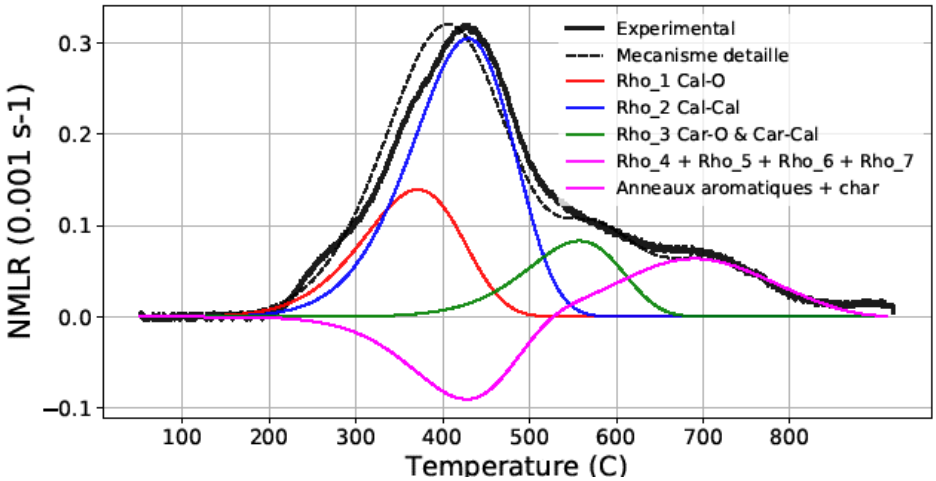



*Figure 2. 24.* NMLR numériques spécifiques à chacun des principaux composants définis dans le mécanisme détaillé (Rho_1 jusqu'à Rho_7) à 10°C.$min^{-1}$.

La comparaison des NML et NMLR expérimentales et numériques montre un bon accord pour ce schéma détaillé. De plus, les températures correspondant aux pics des réactions prédites par le modèle pour Cal-O, Cal-Cal, Car-O & Car-Cal et de condensation des cycles aromatiques sont cohérentes avec celles identifiées lors de nos mesures DSC et les résultats de (He, Wan, Hoadley, Yeasmin, et Miao, 2015; Shi, Liu, Guo, Wu, et Liu, 2013; Qi, Fan, Wu, et Li, 2022), comme indiqué dans le Tableau 2. 3 avec un écart maximal de 61°C.

*Tableau 2. 3.* Températures correspondant aux pics des réactions (tableau comparatif), modèle détaillé à 10°C.$min^{-1}$.

| **Températures (°C)** correspondant aux pics de MLR (ATG) et de chaleur (DSC) | **1er pic Cal-O** | **2ème pic Cal_Cal** | **3ème pic Car-O & Car-Cal & formation des radicaux dans le char** | **4ème pic Condensation des cycles aromatiques** |
|---|---|---|---|---|
| Tests DSC (cette étude) | 300 | 400 | 530 | Instrument calibré uniquement pour des T(°C) < 627 °C. |
| Déconvolution de pic ATG à 10 °C.$min^{-1}$ (Qi, Fan, Wu, et Li, 2022) | 356 | 430 | 520 | 700 |
| Déconvolution de pic ATG à 5 °C.$min^{-1}$ (He, Wan, Hoadley, Yeasmin, et Miao, 2015; Shi, Liu, Guo, Wu, et Liu, 2013) | 356 | 430 | 520 | 670 |
| Mécanisme détaillé | 361 | 430 | 552 | 702 |
| Ecart de T entre modèle détaillé et DSC (°C) | 61°C | 30°C | 22°C | Instrument calibré uniquement pour des T(°C) < 627 °C. |
| Ecart de T entre modèle détaillé et littérature (°C) | 5 °C | 0°C | 32 °C | 2°C |

D'après la Figure 2. 22, les réactions de décomposition thermique des composants constitués par les liaisons cal-O et Car-O & Car-Cal sont des dévolatilisations complètes, qui ne produisent pas de char (Rho_8 = Rho_10 = Rho_12 = 0). Nous observons également que le solide intermédiaire Rho_6 est principalement produit par la réaction k6 des cycles aromatiques. Ces résultats numériques sont cohérents avec la littérature concernant les étapes de formation du char et décrites dans la partie

2.2.1.a. De plus, ils sont cohérents avec les résultats de modélisation obtenus en utilisant le schéma parallèle complet (Figure 2. 15).

Le Tableau 2. 4 présente les paramètres cinétiques déterminés pour le mécanisme détaillé (Figure 2. 13) à 10°C.$min^{-1}$. $A_k$, $E_k$ , et $n_k$ sont le facteur pré-exponentiel, l'énergie d'activation, et l'ordre de réaction respectivement, associés à la réaction $k$. $\Upsilon$ est le pourcentage du réactif qui se convertit en solide suite à la réaction $k$.

*Tableau 2. 4.* Paramètres cinétiques obtenus après l'optimisation à 10°C.$min^{-1}$ avec le mécanisme détaillé.

| Réaction | $\gamma_k$ | $A_k$ [/s] | $E_k$ [J/mol] | $n_k$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 0 | 7.201e+01 | 5.4645e+04 | 1 |
| 2 | 5.86e-01 | 2.769e+01 | 6.3111e+04 | 1 |
| 3 | 0 | 4.600e+01 | 7.5933e+04 | 1 |
| 4 | 2.27e-01 | 1.319e+02 | 6.4523e+04 | 1 |
| 5 | 6.62e-02 | 4.1804e+03 | 9.79667e+04 | 1 |
| 6 | 8.65e-01 | 8.4704e+01 | 8.46912e+04 | 1 |
| 7 | 9.75e-01 | 8.3150e+03 | 1.30852e+05 | 1 |

### Mécanisme compétitif/consécutif (Figure 2. 14) :

La Figure 2. 25, la Figure 2. 26 et la Figure 2. 27 présentent respectivement les évolutions numériques et expérimentales de la perte de masse, de la vitesse de perte de masse ainsi que des vitesses de perte de masse spécifiques pour le mécanisme compétitif/consécutif à 10°C.$min^{-1}$.
Les prédictions montrent que la ML et la MLR sont en bon accord avec les données expérimentales.

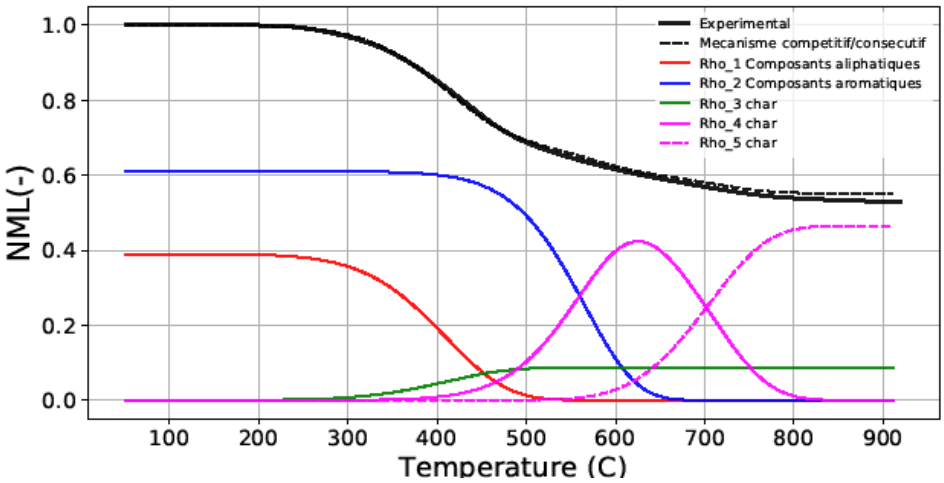



*Figure 2. 25.* Comparaison entre la NML expérimentale et la NML numérique obtenue avec le mécanisme compétitif/consécutif à 10°C.$min^{-1}$.

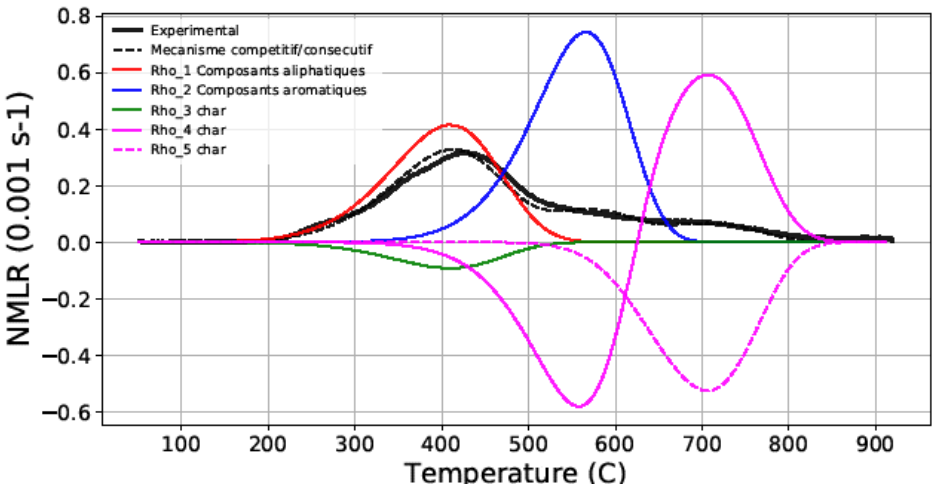



*Figure 2. 26.* Comparaison entre la NMLR expérimentale et la NMLR numérique obtenue avec le mécanisme compétitif/consécutif à 10°C.$min^{-1}$.

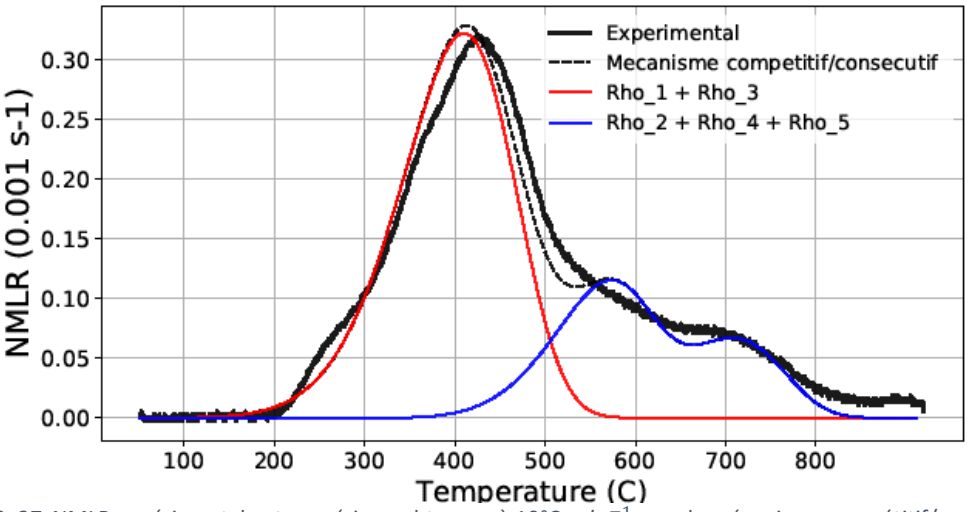



*Figure 2. 27.* NMLR expérimentale et numérique obtenues à 10°C.$min^{-1}$ avec le mécanisme compétitif/consécutif avec la sommation des NMLR spécifiques pour Rho_1 et Rho_3 et celles spécifiques pour Rho_2 et Rho_4 et Rho_5.

Les résultats montrent que le modèle donne des résultats cohérents concernant le comportement thermique des composés aliphatiques et aromatiques du lignite. Comme observé sur la Figure 2. 25, les composants aliphatiques sont totalement décomposés avant 500°C et les composants aromatiques ne commencent à se décomposer qu'au-dessus de 490°C, ce qui est cohérent avec les travaux expérimentaux réalisés sur le lignite de Beulah (Solomon, Hamblen, et Markham, 1984).
De plus, comme montré dans la Figure 2. 25, le processus de formation du tar est en compétition avec celui de formation du char (Milosavljevic, Oja, et Suuberg, 1996). Cette compétition est illustrée par les chemins réactionnels concurrentiels k1 et k2 (qui produisent les solides Rho_3 et Rho_4 respectivement) : la réaction k1 (qui produit le solide Rho_3) se déclenche plus tôt que la réaction k2 (qui produit le solide Rho_4), jusqu'à 477°C (Figure 2. 25). Entre cette température et 750°C, c'est le contraire, ce qui se justifie par le troisième chemin réactionnel (réaction 3) qui, en plus du second chemin, produit également le solide Rho_4.
Le Tableau 2. 5 présente les paramètres cinétiques déterminés pour le mécanisme compétitif/consécutif (Figure 2. 14) à 10°C.$min^{-1}$.

*Tableau 2. 5.* Paramètres cinétiques obtenus après l'optimisation à 10°C.$min^{-1}$avec le mécanisme compétitif/consécutif.

| Réaction | $\gamma_k$ | $A_k$ [/s] | $E_k$ [J/mol] | $n_k$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 2.25e-01 | 4.941e+01 | 5.6287e+04 | 1 |
| 2 | 7.26e-01 | 1.084e+01 | 7.4844e+04 | 1 |
| 3 | 8.57e-01 | 7.796e+03 | 1.0311e+05 | 1 |
| 4 | 8.89e-01 | 8.205e+03 | 1.2194e+05 | 1 |

**Mécanisme parallèle complet (Figure 2. 15) :**

Les résultats présentés en Figure 2. 28, Figure 2. 29 et Figure 2. 30 montrent que le schéma parallèle détaillé (Figure 2. 15) donne un bon accord avec les évolutions de perte de masse normalisée NML et de vitesse de perte de masse normalisée NMLR expérimentales à 10°C.$min^{-1}$.

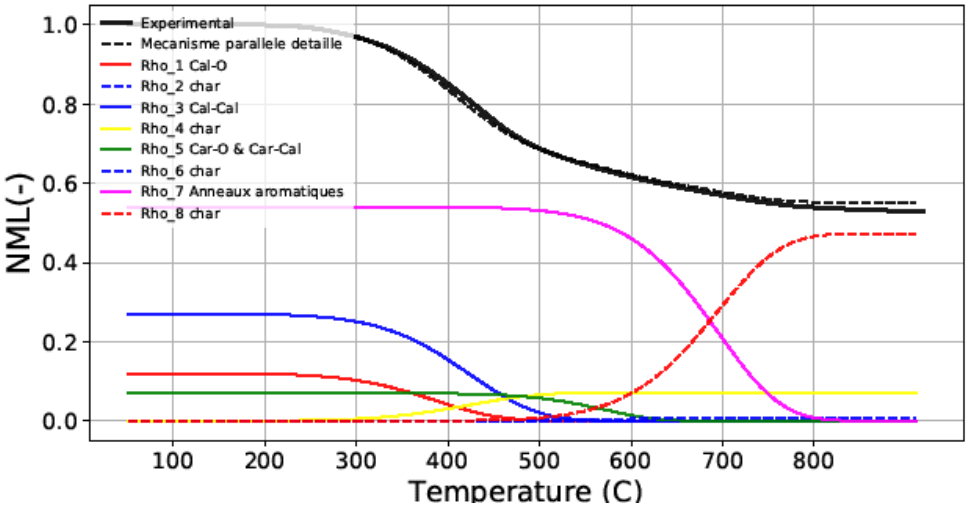



*Figure 2. 28.* Comparaison entre la NML expérimentale et la NML numérique obtenue avec le mécanisme parallèle détaillé à 10°C.$min^{-1}$.

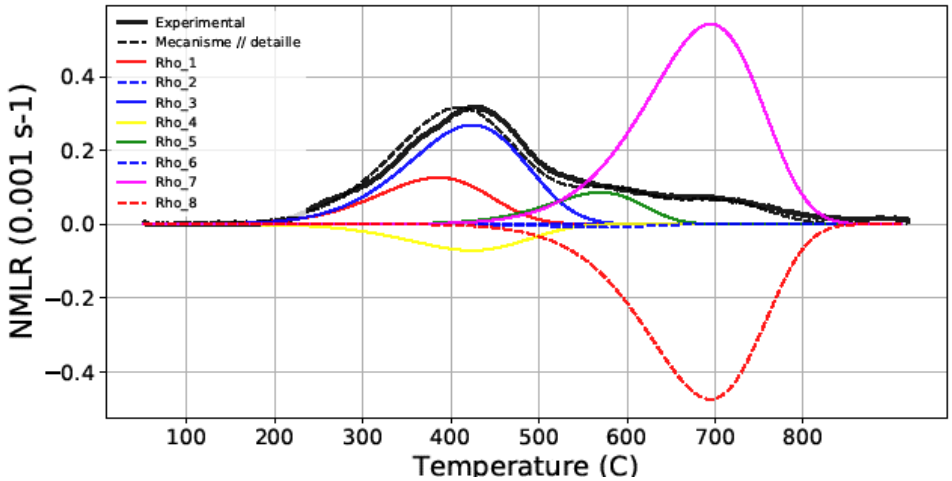



*Figure 2. 29.* Comparaison entre la NMLR expérimentale et la NMLR numérique obtenue avec le mécanisme parallèle détaillé à 10°C.$min^{-1}$.

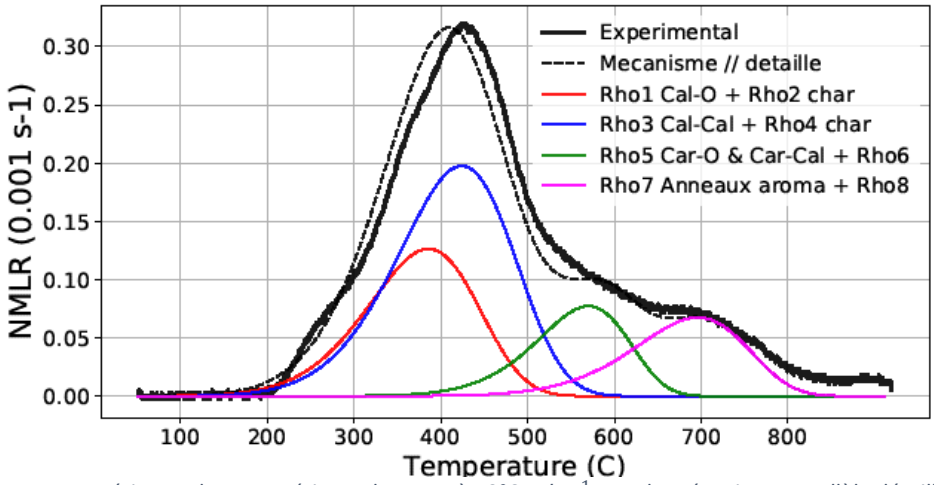



*Figure 2. 30.* NMLR expérimentale et numérique obtenues à 10°C.$min^{-1}$ avec le mécanisme parallèle détaillé avec la sommation des NMLR spécifiques pour Rho_1 (Cal-O) et Rho_2 (char), celles spécifiques pour Rho_3 (Cal-Cal) et Rho_4 (char), celles pour Rho_5 (Car-O & Car-Cal) et Rho_6(char) et celles pour Rho7 (anneaux aromatiques) et Rho_8 (char).

Comme le montre le Tableau 2. 6, les températures correspondant aux pics des réactions déterminées par le modèle pour Cal-O, Cal-Cal, Car-O & Car-Cal et la condensation des cycles aromatiques sont cohérentes avec nos mesures DSC et les résultats de (He, Wan, Hoadley, Yeasmin, et Miao, 2015; Shi, Liu, Guo, Wu, et Liu, 2013; Qi, Fan, Wu, et Li, 2022). Ce résultat souligne la logique de craquage thermique des liaisons du lignite évoquée dans la partie 1.1.3 du chapitre 1.

*Tableau 2. 6.* Températures correspondantes aux pics des réactions (tableau comparatif).

| ***Températures (°C)*** *correspondantes aux pics de MLR (ATG) et de chaleur (DSC)* | ***1er pic*** **Cal-O** | ***2 ème pic*** **Cal_Cal** | ***3 ème pic*** **Car-O & Car-Cal &** ***formation des radicaux dans le char*** | ***4 ème pic*** **Condensation des cycles aromatiques** |
|---|---|---|---|---|
| Tests DSC (cette étude) | 300 | 400 | 530 | Instrument calibré uniquement pour des T(°C) < 627 °C. |
| Déconvolution de pic à 10 °C.$min^{-1}$ (Qi, Fan, Wu, et Li, 2022) | 356 | 430 | 520 | 700 |
| Déconvolution de pic à 5 °C.$min^{-1}$ (He, Wan, Hoadley, Yeasmin, et Miao, 2015; Shi, Liu, Guo, Wu, et Liu, 2013) | 356 | 430 | 520 | 670 |
| Mécanisme parallèle détaillé | 377 | 430 | 577 | 700 |
| Différence de Température : $T_{modèle\ //\ détaillé} - T_{DSC}$ (°C) | 77 | 30 | 47 | Instrument calibré uniquement pour des T(°C) < 627 °C. |
| Différence de Température : $T_{modèle\ //\ détaillé}$ - $L_{littérature}$ (°C) | 21 | 0 | 57 | 0 |

Les résultats obtenus montrent que le char est formé suite à la décomposition thermique des composés aliphatiques et aromatiques, principalement celle des composés aromatiques, ce qui est cohérent avec les étapes de formation du char décrites dans la partie 2.2.1.a. En effet, la quantité de char produite par la réaction associée aux cycles aromatiques k4 (Rho_8) est supérieure à celle produite par la réaction associée aux composants aliphatiques k2 (Rho_4). De plus, nous observons que les réactions de décomposition thermique de Cal-O et Car-O & Car-Cal sont des dévolatilisations complètes, qui ne produisent pas de char (Rho_2 = Rho_6 = 0), comme cela est le cas pour le schéma détaillé.
Le Tableau 2. 7 présente les paramètres cinétiques déterminés pour le mécanisme parallèle détaillé (Figure 2. 15) à 10°C.$min^{-1}$.

*Tableau 2. 7.* Paramètres cinétiques obtenus après l'optimisation à 10°C.$min^{-1}$avec le mécanisme parallèle détaillé.

| Réaction | $\gamma_k$ | $A_k$ [/s] | $E_k$ [J/mol] | $n_k$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 0 | 2.950e+01 | 5.1517e+04 | 1 |
| 2 | 2.65e-01 | 2.930e+01 | 5.4807e+04 | 1 |
| 3 | 1.01e-01 | 9.640e+03 | 1.0504e+05 | 1 |
| 4 | 8.77e-01 | 2.852e+03 | 1.1248e+05 | 1 |

**Mécanisme parallèle simple (Figure 2. 16) :**

Les résultats numériques de la modélisation de la ML et de la MLR avec le schéma parallèle simple (Figure 2. 16) montrent une cohérence avec les données expérimentales ATG à 10°C.$min^{-1}$.

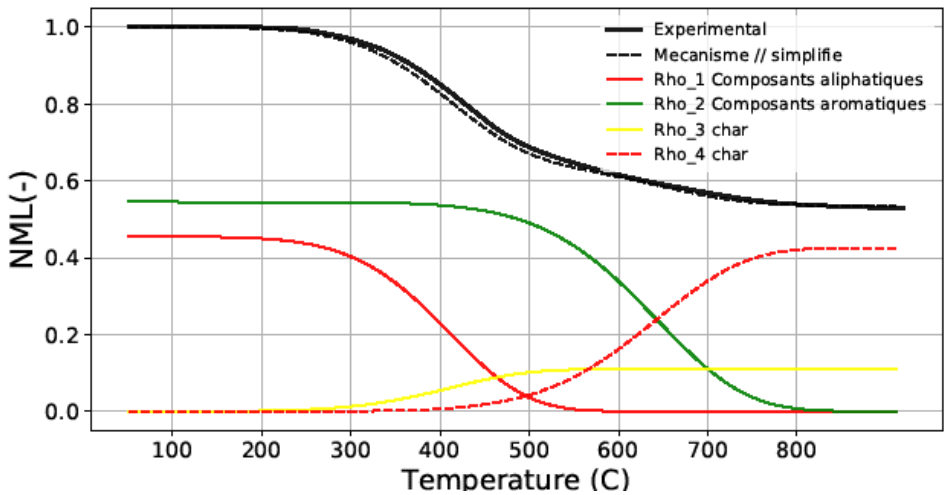



*Figure 2. 31.* Comparaison entre la NML expérimentale et la NML numérique obtenue avec le mécanisme parallèle simplifié à 10°C.$min^{-1}$.

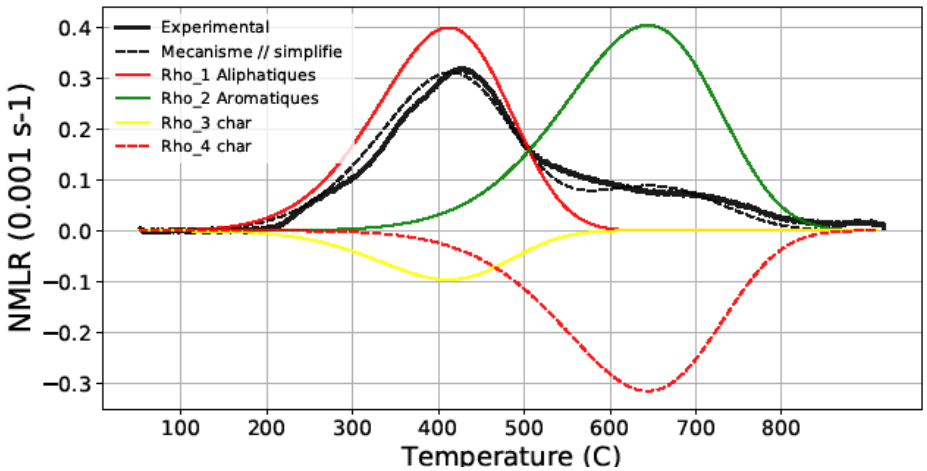



*Figure 2. 32.* Comparaison entre la NMLR expérimentale et la NMLR numérique obtenue avec le mécanisme parallèle simplifié à 10°C.$min^{-1}$.

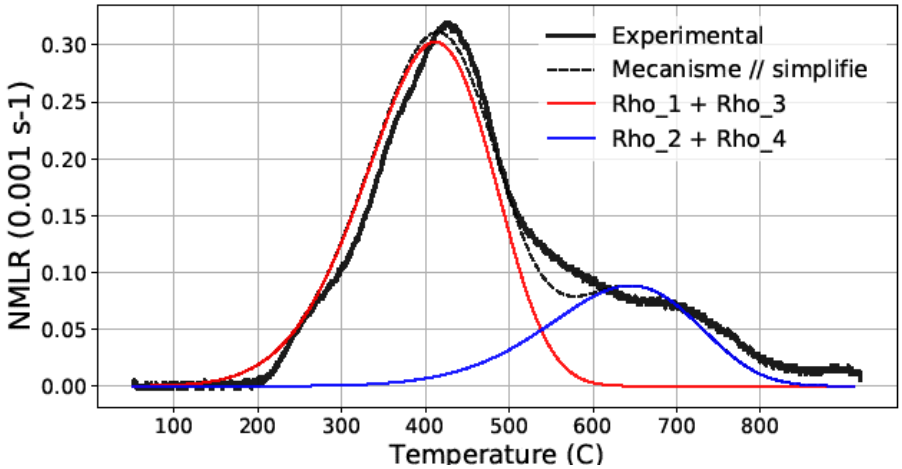



*Figure 2. 33.* NMLR expérimentale et numérique obtenues avec le mécanisme parallèle simplifié à 10°C.$min^{-1}$ avec la sommation des NMLR spécifiques pour Rho_1 et Rho_3 et celles spécifiques pour Rho_2 et Rho_4.

Les composants aliphatiques sont totalement décomposés avant 550°C, ce qui est cohérent avec les changements observés dans les structures aliphatiques décrites par les spectres FTIR du char du lignite (Meng, Yu, Tahmasebi, Han, Zhao, Lucas, et Wall, 2014). La modélisation numérique démontre également que les composants aromatiques ne commencent à se décomposer qu'au-dessus d'environ 480°C, ce qui est en accord avec les travaux expérimentaux effectués sur le lignite de Beulah (Solomon, Hamblen, et Markham, 1984). La perte des C-H aromatiques ne commence qu'au-dessus de 500°C (Solomon, Hamblen, et Markham, 1984).

Le Tableau 2. 8 présente les paramètres cinétiques déterminés pour le mécanisme parallèle simple (Figure 2. 16) à 10 °C.$min^{-1}$.

*Tableau 2. 8.* Paramètres cinétiques obtenus après l'optimisation à 10°C.$min^{-1}$ avec le mécanisme parallèle simple.

| Réaction | $\gamma_k$ | $A_k$ [/s] | $E_k$ [J/mol] | $n_k$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 2.42e-01 | 5.830e+00 | 4.5484e+04 | 1 |
| 2 | 7.82e-01 | 1.952e+01 | 7.1234e+04 | 1 |

2.3.1.b. Comparaison entre les mécanismes proposés

D'un point de vue pratique, le modèle doit avoir un coût de calcul aussi petit que possible, il doit être facilement implémentable dans un code de calcul (type FDS ou FireFoam), avec un minimum possible d'équations et de variables. Un modèle complexe et détaillé est alors dans la plupart du temps coûteux en temps de calcul.

Néanmoins, dans la présente étude, les critères de choix d'un modèle ne se basent pas uniquement sur la simplicité de son implémentation et utilisation, mais aussi sur sa capacité à prédire des données décrivant le processus de pyrolyse comme la perte de masse totale (ML), la masse finale, la vitesse de perte de masse totale (MLR) et sur sa nature physique que nous définissons dans le présent travail comme sa capacité à prédire chaque réaction de pyrolyse dans la bonne plage de température (en particulier la température correspondante au pic de réaction).

Dans la présente partie, différentes simplifications sont apportées sur le modèle détaillé en mettant l'accent sur l'effet de chaque simplification.

De ce fait, les différentes simplifications sont étudiées considérant que les paramètres qui contrôlent l'optimisation (nombre d'itérations, taille de population…) restent les mêmes ainsi que les paramètres d'entrée (conditions de chauffage, masses volumiques initiales des composants du lignite, fractions massiques des différents composants…). Ainsi, la comparaison vise à étudier uniquement l'influence des paramètres cinétiques obtenus à l'aide des différents schémas (et donc l'influence des différents schémas réactionnels).

Dans cette section, l'effet des simplifications 1 (du mécanisme détaillé au compétitif/consécutif), 2 (du mécanisme détaillé au parallèle détaillé) et 3 (du mécanisme détaillé au parallèle simplifié) (voir la Figure 2. 21) est étudiée à 10°C.$min^{-1}$. Ce travail repose sur la modélisation de la MLR, la masse finale et sur la nature physique des modèles.

L'évaluation des 4 modèles proposés sous $N_2$ montre que ces derniers prédisent correctement les données liées à la décomposition thermique (NML, NMLR). En outre, la prédiction des températures associées aux pics des réactions est cohérente avec nos mesures DSC et les données disponibles au sein de la littérature. La partie suivante est consacrée à la comparaison entre les différents mécanismes proposés (à 10°C.$min^{-1}$), en particulier leur capacité à prédire le deuxième pic dans la NMLR et la masse finale de la courbe de la NML.

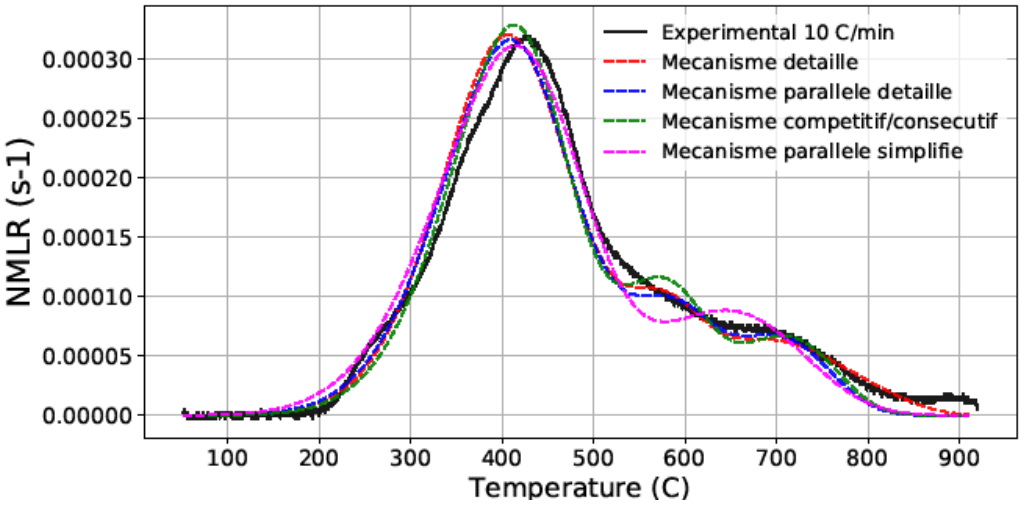



*Figure 2. 34.* Comparaison entre les 4 mécanismes : prédiction de la NMLR à 10°C.$min^{-1}$.

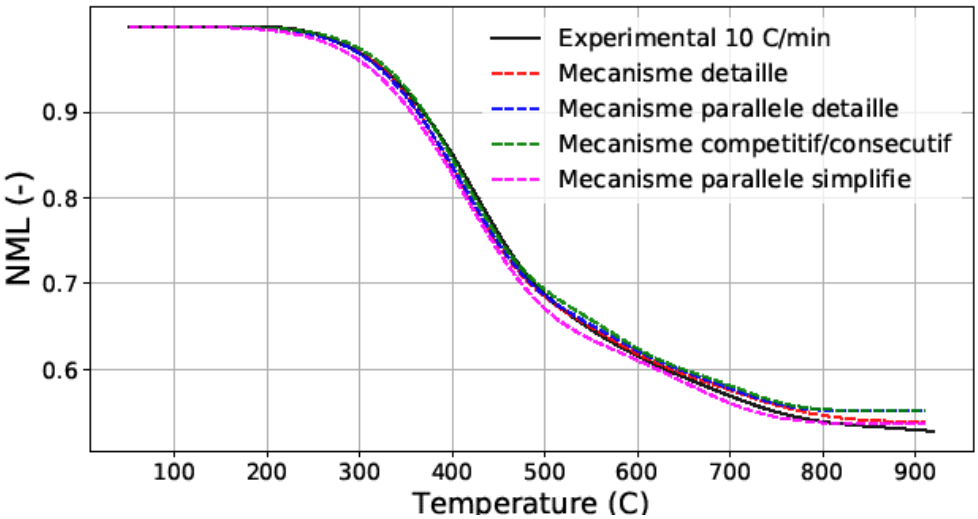



*Figure 2. 35.* Comparaison entre les 4 mécanismes : prédiction de la NML à 10°C.$min^{-1}$.

Les schémas détaillé et parallèle détaillé capturent mieux le 2ème pic de NMLR entre 527 et 677°C que les schémas compétitif/consécutif et parallèle simplifié (surtout ce dernier).
Selon (He, Wan, Hoadley, Yeasmin, et Miao, 2015), autour de ce pic, la perte de masse est moins importante par rapport à celle due au premier pic et le nombre de gaz détectés est plus faible, avec seulement du benzène, du toluène et du naphtalène. Cela est cohérent avec le fait que ce pic serait dû à la condensation des cycles aromatiques (He, Wan, Hoadley, Yeasmin, et Miao, 2015). Cette étape est importante, même si la perte de masse générée est relativement faible, car la condensation des cycles aromatiques influence la structure et l'aromaticité du char, laquelle, à son tour, influence sa réactivité (Lu, Kong, Sahajwalla et Harris, 2002). Cette aromaticité devient plus élevée avec l'augmentation de la température, par conséquent le char devient moins réactif (Lu, Kong, Sahajwalla et Harris, 2002).
Le modèle parallèle simplifié (en particulier) et le compétitif/consécutif, n'incluent pas suffisamment de réactions décrivant la décomposition thermique durant ce pic entre 527 et 677°C (Figure 2. 33 et Figure 2. 27).
Inversement, du fait de la prise en compte de la décomposition thermique des Car-O & Car-Cal et de la condensation des cycles aromatiques, l'ajustement de ce pic entre 527 et 677°C est très bon pour le schéma détaillé et le modèle parallèle détaillé.
La 1ère simplification du mécanisme détaillé (Figure 2. 13) pour obtenir le modèle compétitif/consécutif (Figure 2. 14) consiste à simplifier la prise en compte de la structure organique du lignite en considérant qu'il est constitué de deux grandes familles : composants aliphatiques et aromatiques, sans tenir compte des différents types de liaisons inclues dans ces composants et leur comportement thermique. Par contre, cette 1ère simplification garde les interactions entre les différents composants et réactions du modèle détaillé.
La Figure 2. 34 et la Figure 2. 35, montrent qu'en comparaison avec le schéma détaillé, le schéma compétitif/consécutif modélise un peu moins bien le deuxième pic de la MLR à 10°C.$min^{-1}$, en particulier autour de 527 et 677°C.
Par conséquent, en première hypothèse, il est possible de supposer que ce ne sont pas les interactions entre les différents composants et réactions qu'il faut nécessairement considérer pour mieux prédire la MLR, mais plutôt la structure organique du lignite et le comportement thermique de ses différentes liaisons.
La 2ème simplification du mécanisme détaillé (Figure 2. 13) pour obtenir le modèle parallèle détaillé (Figure 2. 15) consiste à ne pas inclure les interactions entre les différents composants et réactions inclues dans le modèle détaillé. Le modèle parallèle détaillé (Figure 2. 15) intègre des réactions parallèles indépendantes. Par contre, ce dernier garde la structure organique du lignite en considérant les différents types de liaisons covalentes décrites dans le modèle détaillé.

Les résultats montrent que la simplification 2 n'a pratiquement aucun effet sur la modélisation de la MLR à 10°C.$min^{-1}$.
La Figure 2. 36 présente la NMLR associée à chaque réaction de pyrolyse en utilisant le modèle détaillé et le mécanisme parallèle détaillé à 10°C.$min^{-1}$. Sont également tracées les chaleurs des réactions de pyrolyse mesurées par nos expériences DSC. Concernant la prédiction des températures des pics des réactions, on peut observer que les différences entre les valeurs prédites par les modèles et celles détectées lors des essais DSC sont respectivement de 75, 33, et 25°C pour Cal-O, Cal-Cal et Car-O &Car-Cal. Les prédictions des deux modèles sont ainsi similaires et cohérentes avec les mesures DSC.

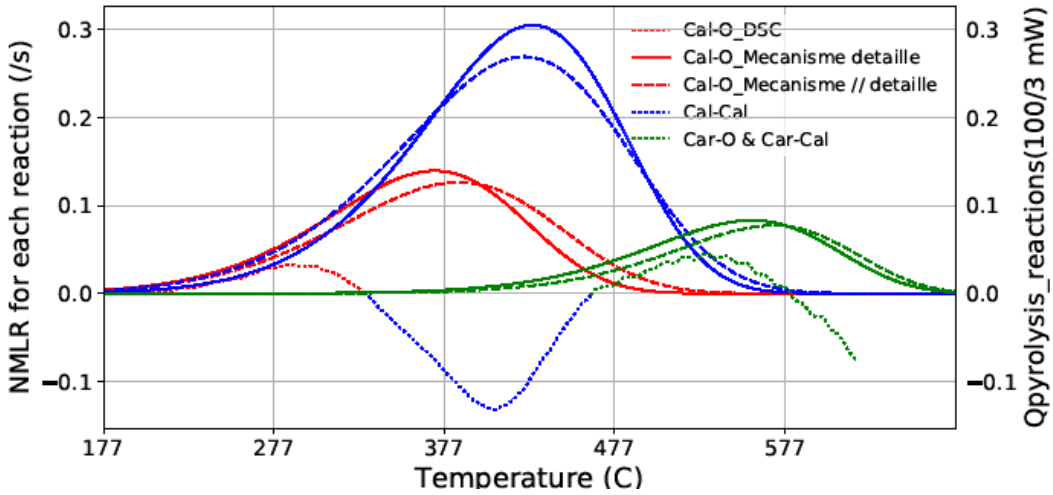



*Figure 2. 36.* Effet de la simplification 2 sur la nature physique du modèle à 10°C.$min^{-1}$.

Aucune différence considérable n'a été remarquée entre le schéma détaillé (Figure 2. 13) et le schéma parallèle détaillé (Figure 2. 15) concernant la modélisation de la MLR à 10°C.$min^{-1}$. La simplification 2 n'a pas d'effet sur la modélisation de la MLR ou la nature physique du modèle.
La 3ème simplification du mécanisme détaillé (Figure 2. 13) pour obtenir le modèle parallèle simplifié (Figure 2. 16) consiste à réduire le nombre de réactions du modèle parallèle détaillé en simplifiant la structure organique du lignite, considérant qu'il est constitué de deux grandes familles : composants aliphatiques et aromatiques, sans tenir compte des différents types de liaisons dans ces composants et leur comportement thermique. Donc, seules deux réactions sont incorporées dans le modèle parallèle simplifié (Figure 2. 16), la première correspond à celle des composants aliphatiques et la deuxième à celle des composants aromatiques.
Comme le montre les Figures 2.34 et 2.35, contrairement au mécanisme détaillé, le schéma parallèle simplifié capture moins bien le deuxième pic de MLR, entre 527 et 927°C. Cela s'explique par le fait que ce dernier ne comporte pas suffisamment de réactions décrivant la décomposition thermique au cours de cette étape. Comme discuté précédemment, il est important de capturer ce deuxième pic car il donne une idée de la réactivité de la réaction de condensation des cycles aromatiques et de fait, sur la réactivité du résidu solide, en particulier dans le cas où le résidu solide rencontre l'oxygène.
Pour résumer, contrairement au schéma détaillé et au mécanisme parallèle détaillé, le modèle parallèle simplifié et le compétitif/consécutif capturent moins bien le second pic de la MLR, surtout le schéma parallèle simplifié. Ainsi, ce ne sont pas les interactions entre les différents composants et réactions qu'il faut nécessairement considérer pour prédire correctement la MLR (en particulier le deuxième pic), mais plutôt la structure organique du lignite et le comportement thermique de ses différentes liaisons.
Dans ce qui précède, les résultats de validation des différents modèles sont présentés et discutés à 10°C.$min^{-1}$ seulement. Une question importante se pose quant à la convergence des résultats pour d'autres conditions de chauffage. Pour cette raison, dans la partie suivante, l'unicité d'un jeu de paramètres cinétiques est évaluée pour modéliser la perte de masse à différentes vitesses de

chauffage pour les deux mécanismes les plus performants, c'est à dire le schéma détaillé et le parallèle détaillé.

2.3.1.c. Modélisation pour les vitesses de chauffage de 20, 30 et 40°C.$\mathrm{min}^{-1}$

Dans un premier temps, nous avons réalisé des optimisations à 10, 20, 30 et 40°C.$min^{-1}$. Ensuite les calculs réalisés avec les 4 différents jeux de paramètres cinétiques identifiés à ces vitesses de chauffages ont été comparés. Il s'est avéré que le jeu de paramètres cinétiques identifié à 30°C.$min^{-1}$ est le meilleur pour modéliser la pyrolyse à d'autres vitesses de chauffage (10, 20 et 40°C.$min^{-1}$). Ceci est d'autant plus intéressant, que lors des essais en cône calorimètre à atmosphère contrôlée, il est observé une vitesse de chauffage moyenne de 30°C.$min^{-1}$.
Pour ces deux raisons, nous présentons dans la partie suivante les résultats de modélisation avec le jeu de paramètres cinétiques identifié à 30 °C.$min^{-1}$.

*2.3.1.c.1. Mécanisme détaillé*

La Figure 2. 37 et la Figure 2. 38 présentent les NML et NMLR obtenues avec le mécanisme détaillé (Figure 2. 13) avec les paramètres cinétiques optimisés à 30°C.$min^{-1}$ (Tableau 2. 9).

*Tableau 2. 9.* Paramètres cinétiques obtenus avec le mécanisme détaillé après l'optimisation à 30°C.$min^{-1}$.

| Réaction | $\Upsilon_k$ | $A_k$ [/s] | $E_k$ [J/mol] | $n_k$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 0 | 1.351e+02 | 5.4782e+04 | 1 |
| 2 | 2.36e-01 | 3.762e+01 | 8.3676e+04 | 1 |
| 3 | 0 | 2.631e+01 | 6.7500e+04 | 1 |
| 4 | 1.79e-01 | 7.559e+01 | 5.5993e+04 | 1 |
| 5 | 5.68e-02 | 1.885e+03 | 1.0311e+05 | 1 |
| 6 | 3.09e-01 | 1.391e+03 | 1.6614e+05 | 1 |
| 7 | 2.41e-02 | 9.183e+03 | 9.9689e+04 | 1 |

Les résultats montrent que ce jeu de paramètres cinétiques modélise bien la MLR à 20, 30 et 40°C.$min^{-1}$, et moins bien à 10°C.$min^{-1}$. De plus, comme présenté dans le Tableau 2. 10, l'erreur associée à la prédiction de la valeur du pic de la NMLR définie par ((le maximum de la NMLR numérique) – (le maximum de la NMLR expérimentale)) / (le maximum de la NMLR expérimentale) est égale à 18%, 3%, 4% et 9% respectivement pour les vitesses de chauffage de 10, 20, 30 et 40°C.$min^{-1}$. Concernant les températures correspondant aux pics de la NMLR, l'erreur maximale est de 47°C, comme montré dans le Tableau 2. 10. La précision de la modélisation de la perte de masse est également acceptable, l'erreur maximale (définie par la valeur absolue de la ''NML expérimentale – la NML numérique'') ne dépassant pas 10% pour la vitesse de chauffage de 10°C.$min^{-1}$, et étant moins de 5% pour les autres vitesses de chauffage. De plus, la masse finale est bien captée, avec une erreur presque nulle pour toutes les vitesses de chauffage, y compris à 10°C.$min^{-1}$.

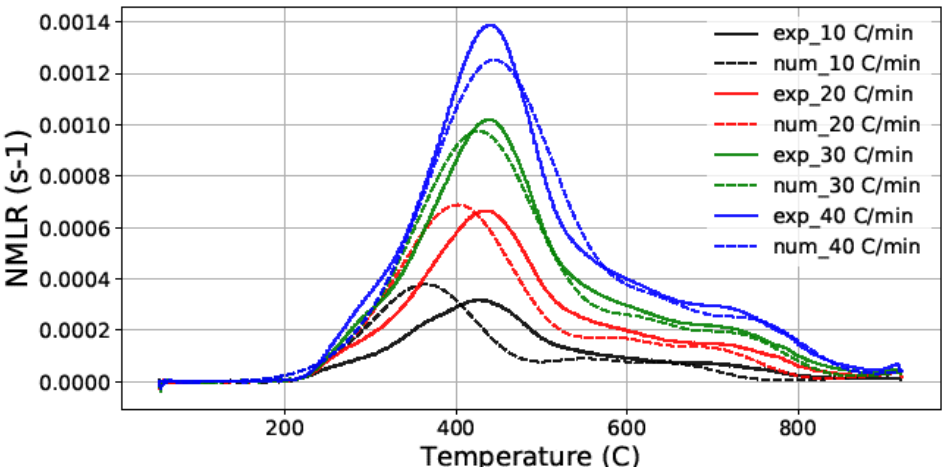



*Figure 2. 37.* Comparaison entre la NMLR expérimentale et numérique en utilisant le mécanisme détaillé et les paramètres cinétiques trouvés à 30°C.$min^{-1}$.

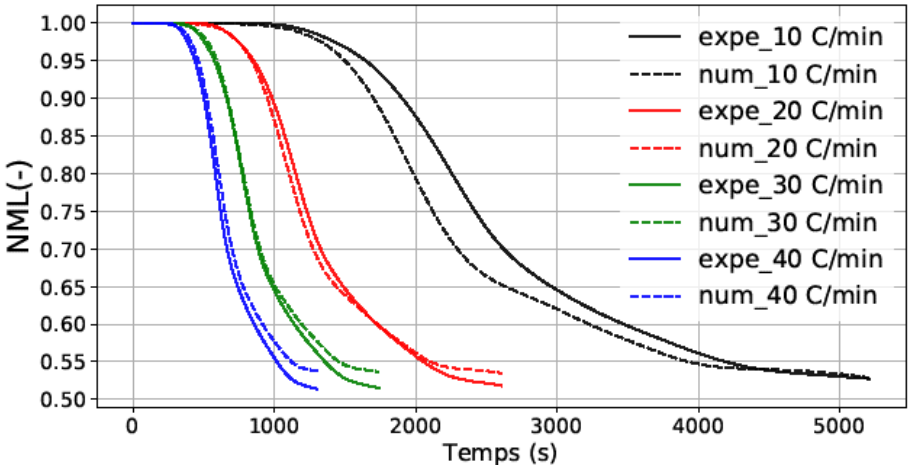



*Figure 2. 38.* Comparaison entre la NML expérimentale et numérique avec le mécanisme détaillé et les paramètres cinétiques trouvés à 30°C.$min^{-1}$.

*Tableau 2. 10.* Evaluation de la précision de la modélisation avec le mécanisme détaillé et les paramètres cinétiques trouvés à 30°C.$min^{-1}$ (pic de la MLR et sa température).

| ***Mécanisme détaillé*** | T_NMLR_ exp_ max (°C) | T_NMLR_ num_max (°C) | Valeur absolue de ΔT(°C) | NMLR_exp max (/s) | NMLR_num max(/s) | Valeur absolue de ΔNMLR/NMLR exp |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 10°C.$min^{-1}$ | 422 | 375 | 47 | 0,00031 | 0,00037 | 18% |
| 20°C.$min^{-1}$ | 430 | 412 | 18 | 0,00066 | 0,00068 | 3% |
| 30°C.$min^{-1}$ | 435 | 433 | 1 | 0,00102 | 0,00097 | 4% |
| 40°C.$min^{-1}$ | 437 | 447 | 10 | 0,00138 | 0,00125 | 9% |

*2.3.1. c.2. Mécanisme parallèle détaillé*

La Figure 2. 39 et la Figure 2. 40 présentent les évolutions des NMLR et des NML obtenues avec le mécanisme parallèle détaillé (Figure 2. 15) et le jeu de paramètres cinétiques issu de l'optimisation à 30°C.$min^{-1}$ (Tableau 2. 11).

*Tableau 2. 11.* Paramètres cinétiques obtenus après l'optimisation à 30°C.$min^{-1}$ avec le mécanisme parallèle détaillé.

| Réaction | $\gamma_k$ | $A_k$ [/s] | $E_k$ [J/mol] | $n_k$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 0 | 7.654e+01 | 5.2682e+04 | 1 |
| 2 | 1.98e-01 | 6.479e+01 | 5.3946e+04 | 1 |
| 3 | 1.63e-01 | 9.394e+04 | 1.1419e+05 | 1 |
| 4 | 8.59e-01 | 2.428e+03 | 1.0479e+05 | 1 |

Les évolutions de NMLR sont bien reproduites à 20, 30 et 40°C.$min^{-1}$, mais les écarts sont plus importants à 10°C.$min^{-1}$. Comme présenté dans le Tableau 2. 12, l'erreur correspondante à la prédiction de la valeur du pic de la NMLR défini par ((le maximum de la NMLR numérique) – (le maximum de la NMLR expérimentale)) / (le maximum de la NMLR expérimentale) est égale à 18%, 3%, 4% et 9% respectivement pour les vitesses de chauffage de 10, 20, 30 et 40°C.$min^{-1}$. Concernant les températures des pics de la MLR, l'erreur maximale est de 47°C. Pour la perte de masse, l'erreur maximale (définie par la valeur absolue de ''la NML expérimentale – la NML numérique'') ne dépasse pas 10% pour la vitesse de chauffage de 10°C.$min^{-1}$, et est moins de 5 % pour les autres vitesses de chauffage. De plus, la masse finale est capturée sans erreur pour toutes les vitesses de chauffage y compris 10°C.$min^{-1}$.

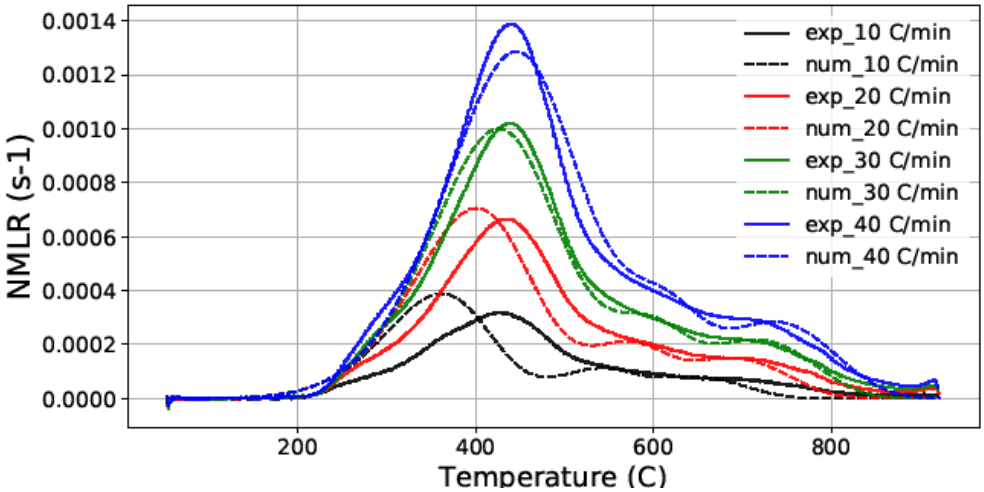



*Figure 2. 39.* Comparaison entre la NMLR expérimentale et numérique en utilisant le mécanisme parallèle détaillé et les paramètres cinétiques trouvés à 30°C.$min^{-1}$.

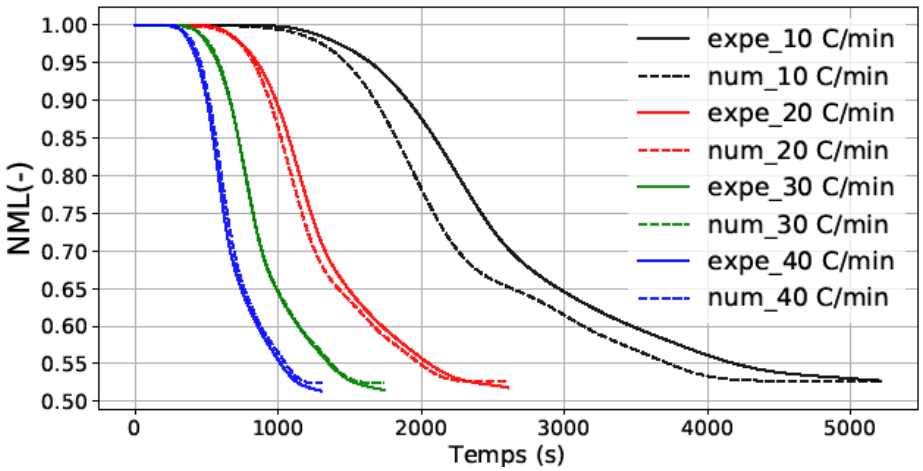



*Figure 2. 40.* Comparaison entre la NML expérimentale et numérique avec le mécanisme parallèle détaillé et les paramètres cinétiques trouvés à 30°C.$min^{-1}$.

*Tableau 2. 12*. Evaluation de la précision de la modélisation avec le mécanisme parallèle détaillé et les paramètres cinétiques trouvés à 30°C.$min^{-1}$ (pic de la MLR et sa température).

| ***Mécanisme parallèle détaillé*** | T_NMLR_ exp_ max (°C) | T_NMLR_ num_max (°C) | Valeur absolue de ΔT(°C) | NMLR_exp max (/s) | NMLR_num max(/s) | Valeur absolue de ΔNMLR/ NMLR exp |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 10°C.$min^{-1}$ | 422 | 375 | 47 | 0,000319 | 0,00037 | 18% |
| 20°C.$min^{-1}$ | 430 | 412 | 18 | 0,000665 | 0,00068 | 3% |
| 30°C.$min^{-1}$ | 435 | 433 | 1,5 | 0,001020 | 0,00097 | 4% |
| 40 °C.$min^{-1}$ | 437 | 447 | 10 | 0,001388 | 0,00125 | 9% |

Le jeu de paramètres cinétiques identifié à 30°C.$min^{-1}$ est le meilleur pour modéliser la pyrolyse à d'autres vitesses de chauffage (10, 20 et 40°C.$min^{-1}$).
Toutefois, la recherche d'un jeu de paramètres cinétiques optimal à toutes les vitesses de chauffage devra se faire dans l'avenir. Il s'agira notamment d'optimiser à la fois sur la ML et la MLR (contrairement au présent travail pendant lequel les optimisations sont réalisées uniquement sur la MLR) ainsi que sous faible et forte vitesses de chauffage simultanément.
Après avoir appréhendé et modélisé le comportement de la décomposition thermique sous $N_2$ (pyrolyse), la partie suivante concerne la modélisation de la décomposition thermique du lignite sous 21% d'$O_2$.

### 2.3.2. Modélisation sous 21% d'$O_2$

La présente partie concerne la validation et la comparaison entre les trois mécanismes réactionnels proposés pour la décomposition thermique du lignite sous 21% d'$O_2$. Dans un premier temps, les mécanismes sont validés et comparés à des vitesses de chauffage de 10°C.$min^{-1}$ puis de 30°C.$min^{-1}$. Ensuite, les modélisations à d'autres vitesses de chauffage, 5, 20 et 40°C.$min^{-1}$ sont réalisées avec les paramètres cinétiques déterminés avec des optimisations à 30°C.$min^{-1}$. De cette manière, la convenance de ce jeu de paramètres est évaluée pour modéliser la perte de masse dans une large gamme de vitesses de chauffage en utilisant les 3 mécanismes proposés.

Lors de cette étude, il est supposé que les réactions de pyrolyse se passent de la même manière quel que soit le type d'atmosphère (inerte ou oxydante), du fait que celles-ci sont influencées uniquement par la chaleur (la température). Ainsi, les paramètres cinétiques associés aux réactions de pyrolyse dans les mécanismes de décomposition sous 21% d'$O_2$ sont ceux obtenus lors des optimisations réalisées sous $N_2$.

2.3.2.a. Comparaison des mécanismes à 10 °C.$min^{-1}$.

La Figure 2. 41 et la Figure 2. 42 présentent la modélisation de la NML et de la NMLR à l'aide des trois mécanismes pour une faible vitesse de chauffage, de 10°C.$min^{-1}$.

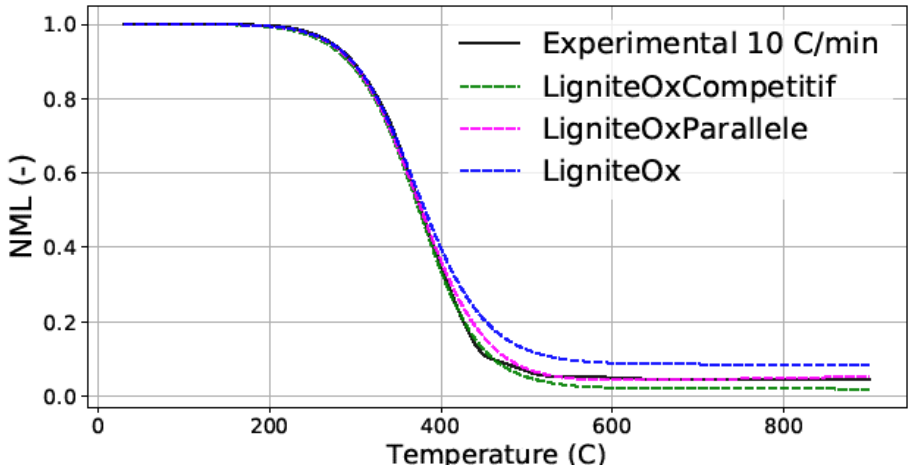



*Figure 2. 41.* Comparaison de la NML expérimentale et numérique sous 21% d'$O_2$ à 10°C.$min^{-1}$.

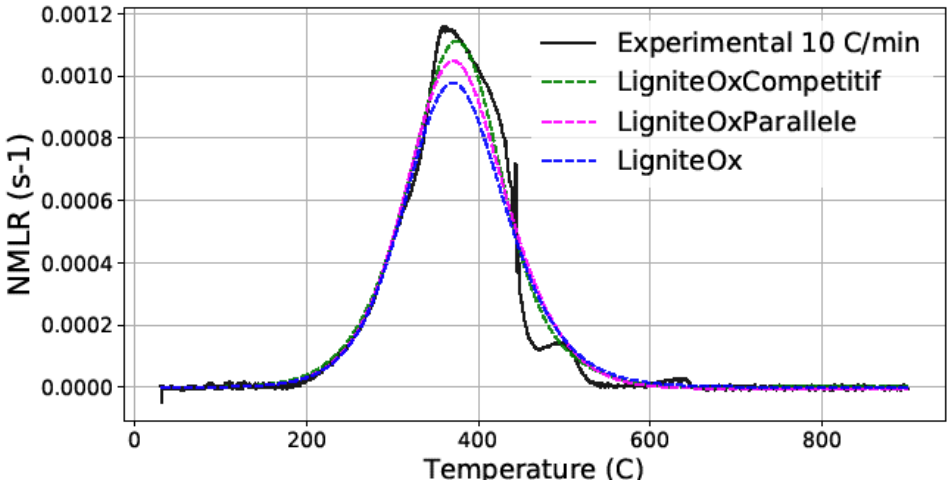



*Figure 2. 42.* Comparaison de la NMLR expérimentale et numérique sous 21% d'$O_2$ à 10°C.$min^{-1}$.

Les modèles LigniteOxCompétitif (Figure 2. 18) et LigniteOxParallèle (Figure 2. 19) prédisent correctement la NML et NMLR tandis que le modèle LigniteOx (Figure 2. 20) sous-estime un peu la perte de masse. Cela s'explique par le fait que dans ce dernier, les réactions d'oxydation du char (issu de la pyrolyse) ne sont pas prises en compte.

Les paramètres cinétiques associés aux différents schémas réactionnels obtenus suite à l'optimisation sous 10°C.$min^{-1}$ sont présentés dans le Tableau 2. 13, le Tableau 2. 14 et le Tableau 2. 15.

*Tableau 2. 13.* Paramètres cinétiques obtenus après l'optimisation avec le mécanisme LigniteOxCompétitif à 10°C.$min^{-1}$.

| Réaction | $\gamma_k$ | $A_k$ [/s] | $E_k$ [J/mol] | $n_k$ |
|---|---|---|---|---|
| ***k1 : pyrolyse*** | 2.25e-01 | 4.941e+01 | 5.6287e+04 | 1 |
| ***k2 : pyrolyse*** | 7.26e-01 | 1.084e+01 | 7.4844e+04 | 1 |
| ***k3 : pyrolyse*** | 8.57e-01 | 7.796e+03 | 1.0311e+05 | 1 |
| ***k4 : pyrolyse*** | 8.89e-01 | 8.205e+03 | 1.2194e+05 | 1 |
| ***k5 : oxydation*** | 2.45e-02 | 1.955e+02 | 6.1441e+04 | 1 |
| ***k6 : oxydation*** | 1.09e-02 | 2.085e+00 | 8.9303e+04 | 1 |
| ***k7 : oxydation*** | 9.99e-01 | 1.998e+02 | 8.4743e+04 | 1 |
| ***k8 : oxydation*** | 2.48e-02 | 1.974e+02 | 3.0484e+04 | 1 |
| ***k9 : oxydation*** | 1.91e-02 | 2.834e+00 | 8.9898e+04 | 1 |
| ***K10 : oxydation*** | 2.49e-02 | 1.907e+02 | 5.7436e+04 | 1 |

*Tableau 2. 14.* Paramètres cinétiques obtenus après l'optimisation avec le mécanisme LigniteOxParallèle à 10°C.$min^{-1}$.

| Réaction | $\gamma_k$ | $A_k$ [/s] | $E_k$ [J/mol] | $n_k$ |
|---|---|---|---|---|
| ***k1 : pyrolyse*** | 2.42e-01 | 5.830e+00 | 4.5484e+04 | 1 |
| ***k2 : pyrolyse*** | 7.82e-01 | 1.952e+01 | 7.1234e+04 | 1 |
| ***k3: oxydation*** | 5.43e-01 | 8.174e+01 | 8.0390e+04 | 1 |
| ***k4 : oxydation*** | 2.36e-03 | 8.777e+01 | 7.9170e+04 | 1 |
| ***k5 : oxydation*** | 1.03e-02 | 8.986e+01 | 5.9297e+04 | 1 |
| ***k6 : oxydation*** | 9.98e-01 | 8.868e+01 | 4.6762e+04 | 1 |

*Tableau 2. 15.* Paramètres cinétiques obtenus après l'optimisation avec le mécanisme LigniteOx à 10°C.$min^{-1}$.

| Réaction | $\gamma_k$ | $A_k$ [/s] | $E_k$ [J/mol] | $n_k$ |
|---|---|---|---|---|
| ***k1 : pyrolyse*** | 2.42e-01 | 5.830e+00 | 4.5484e+04 | 1 |
| ***k2 : oxydation*** | 9.17e-04 | 8.9989e+01 | 8.0715e+04 | 1 |
| ***k3 : pyrolyse*** | 7.82e-01 | 1.952e+01 | 7.1234e+04 | 1 |
| ***k4 : oxydation*** | 2.29e-03 | 8.993e+01 | 7.9549e+04 | 1 |

#### 2.3.2.b. Comparaison des mécanismes à 30°C.$min^{-1}$

La Figure 2. 43 présente la modélisation de la NML à l'aide des trois mécanismes proposés pour une vitesse de chauffage de 30°C.$min^{-1}$. Nous observons que le modèle LigniteOx capture la masse finale avec une erreur de 10%. Cela s'explique par le fait que dans ce dernier, les réactions d'oxydation du char (issu de la pyrolyse) ne sont pas prises en compte. La masse résiduelle représente la masse des chars issus de la pyrolyse qui, en réalité, subissent une oxydation qui n'est pas décrite par ce mécanisme.

Les deux autres schémas modélisent correctement et de la même manière la perte de masse et la masse finale. Par conséquent, la simplification apportée sur le mécanisme LigniteOxCompétitif pour obtenir le mécanisme LigniteOxParallèle n'a pas d'impact sur la précision de la modélisation de la NML et le niveau de détail inclus dans le modèle LigniteOxParallèle suffit pour modéliser correctement la NML. Les résultats de modélisation confirment les hypothèses précédentes concernant le fait que sous 21% d'$O_2$, la pyrolyse peut être modélisée par un mécanisme simple à 2 réactions parallèles indépendantes.

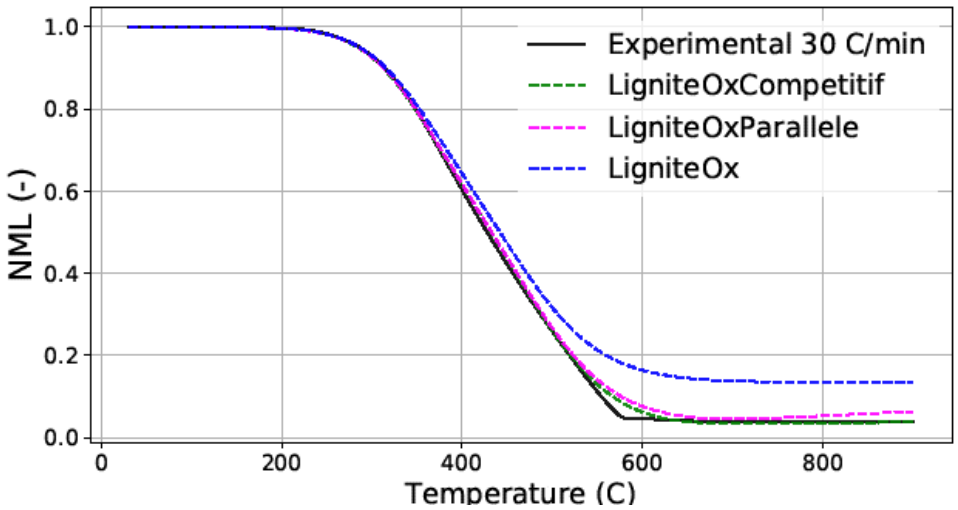



*Figure 2. 43.* Comparaison entre la NML expérimentale et numérique sous 21% d'$O_2$ à 30°C.$min^{-1}$.

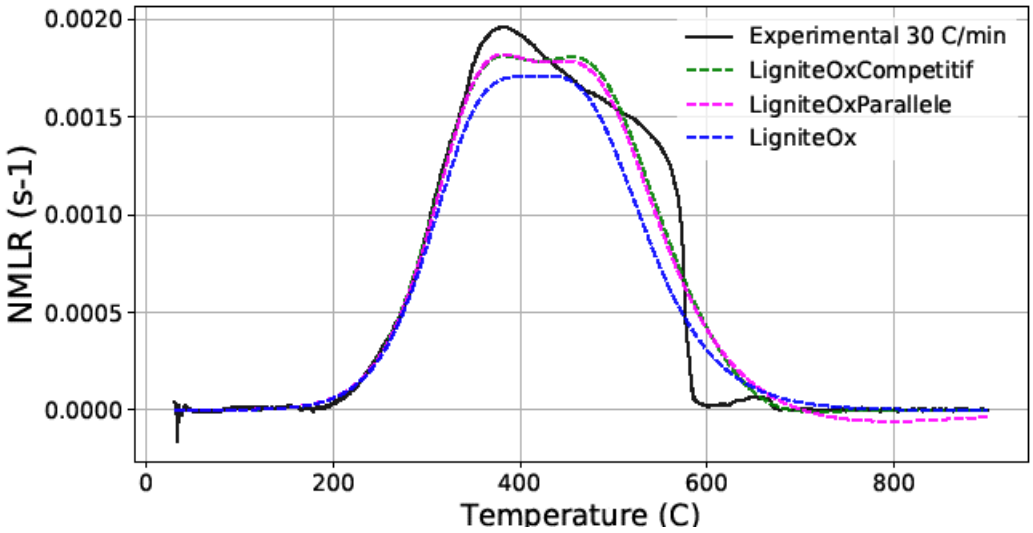



*Figure 2. 44.* Comparaison entre la NMLR expérimentale et numérique sous 21% d'$O_2$ à 30°C.$min^{-1}$.

La Figure 2. 44 présente la modélisation de la NMLR à l'aide des trois mécanismes proposés à 30°C.$min^{-1}$. Comme pour la perte de masse, le modèle LigniteOx sous-estime la vitesse de perte de masse.

Les deux autres modèles disposent d'une évolution de NMLR très similaire. Il est à noter que même en utilisant le modèle le plus complet parmi les 3, à savoir le modèle LigniteOxCompétitif, la NMLR est sous-estimée entre 477 et 577°C. Suite à différents essais d'optimisation, il semble que ce résultat soit lié au fait de contraindre l'ordre de réaction n à 1, avec de nombreux paramètres à optimiser, en plus des autres contraintes (paramètres cinétiques des réactions de pyrolyse obtenus sous $N_2$ sont fixés lors des optimisations à 21% d'$O_2$).

Les paramètres cinétiques associés aux différents schémas réactionnels et obtenus suite à l'optimisation à 30°C.$min^{-1}$ sont présentés dans le Tableau 2. 16, le Tableau 2. 17 et le Tableau 2. 18.

*Tableau 2. 16.* Paramètres cinétiques obtenus après l'optimisation avec le mécanisme LigniteOxCompétitif à 30°C.$min^{-1}$.

| Réaction | $\gamma_k$ | $A_k$ [/s] | $E_k$ [J/mol] | $n_k$ |
|---|---|---|---|---|
| ***k1 : pyrolyse*** | 7.47e-02 | 4.520e+01 | 5.1813e+04 | 1 |
| ***k2 : pyrolyse*** | 8.75e-01 | 1.347e+02 | 6.9863e+04 | 1 |
| ***k3 : pyrolyse*** | 8.65e-01 | 7.173e+03 | 9.7429e+04 | 1 |
| ***k4 : pyrolyse*** | 8.85e-01 | 8.688e+03 | 1.1720e+05 | 1 |
| ***k5 : oxydation*** | 1.61e-05 | 1.998e+02 | 4.5148e+04 | 1 |
| ***k6 : oxydation*** | 3.60e-03 | 1.916e+02 | 7.6561e+04 | 1 |
| ***k7 : oxydation*** | 9.97e-01 | 1.017e+02 | 8.8900e+04 | 1 |
| ***k8 : oxydation*** | 2.47e-02 | 1.984e+02 | 3.0765e+04 | 1 |
| ***k9 : oxydation*** | 2.47e-02 | 1.994e+02 | 3.0274e+04 | 1 |
| ***K10 :oxydation*** | 2.47e-02 | 1.993e+02 | 3.0146e+04 | 1 |

*Tableau 2. 17.* Paramètres cinétiques obtenus après l'optimisation avec le mécanisme LigniteOxParallèle à 30°C.$min^{-1}$.

| Réaction | $\gamma_k$ | $A_k$ [/s] | $E_k$ [J/mol] | $n_k$ |
|---|---|---|---|---|
| ***k1 : pyrolyse*** | 2.63e-01 | 3.238e+01 | 4.9565e+04 | 1 |
| ***k2 : pyrolyse*** | 7.41e-01 | 1.191e+01 | 6.0786e+04 | 1 |
| ***k3: oxydation*** | 1.83e-03 | 1.985e+02 | 7.6919e+04 | 1 |
| ***k4 : oxydation*** | 6.19e-01 | 1.283e+02 | 9.0381e+04 | 1 |
| ***k5 : oxydation*** | 1.05e-03 | 1.977e+02 | 5.2770e+04 | 1 |
| ***k6 : oxydation*** | 4.94e-01 | 1.974e+02 | 4.6730e+04 | 1 |

*Tableau 2. 18.* Paramètres cinétiques obtenus après l'optimisation avec le mécanisme LigniteOx à 30°C.$min^{-1}$.

| Réaction | $\gamma_k$ | $A_k$ [/s] | $E_k$ [J/mol] | $n_k$ |
|---|---|---|---|---|
| ***k1 : pyrolyse*** | 2.63e-01 | 3.238e+01 | 4.9565e+04 | 1 |
| ***k2 : oxydation*** | 5.64e-04 | 1.938e+02 | 7.6811e+04 | 1 |
| ***k3 : pyrolyse*** | 7.41e-01 | 1.191e+01 | 6.0786e+04 | 1 |
| ***k4 : oxydation*** | 1.60e-03 | 1.968e+02 | 9.1239e+04 | 1 |

2.3.2.c. Modélisation à d'autres vitesses de chauffage : 5, 10, 20, 30 et 40°C.$min^{-1}$.

La présente partie vise à évaluer la convenance du jeu de paramètres cinétiques trouvé suite à l'optimisation à 30°C.$min^{-1}$ (séparément) pour modéliser correctement la décomposition thermique à d'autres vitesses de chauffage, en utilisant les différents schémas proposés.
Les figures ci-dessous présentent les résultats de modélisation de la perte de masse à 5, 10, 20, 30 et 40°C.$min^{-1}$. Pour tous les mécanismes, les résultats montrent une difficulté à représenter les courbes expérimentales à toutes les vitesses de chauffage avec le même jeu de paramètres. Les paramètres issus de l'optimisation à 30°C.$min^{-1}$ représentent bien les MLR à 20, 30 et 40°C.$min^{-1}$ mais moins bien à 5 et 10°C.$min^{-1}$. La même difficulté a été remarqué sous $N_2$, néanmoins cette dernière est plus remarquée sous air du fait de la différence remarquable au niveau du comportement de décomposition thermique qui existe entre les faibles et grandes vitesses.

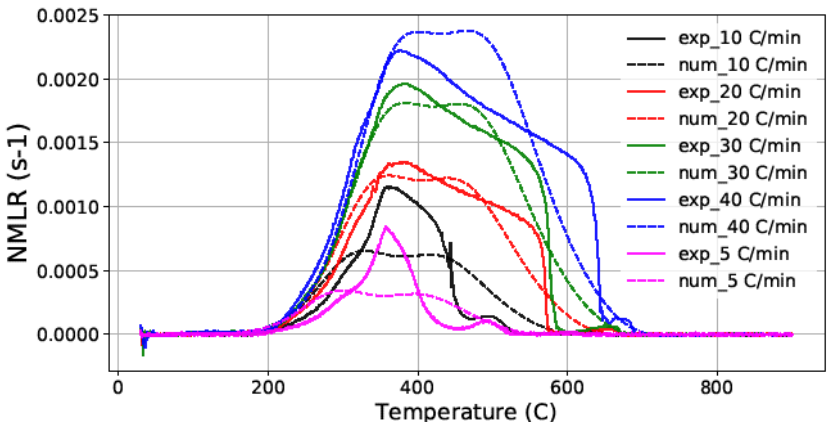



*Figure 2. 45.* NMLR par le mécanisme LigniteOxCompétitif et les paramètres obtenus à 30°C.$min^{-1}$.

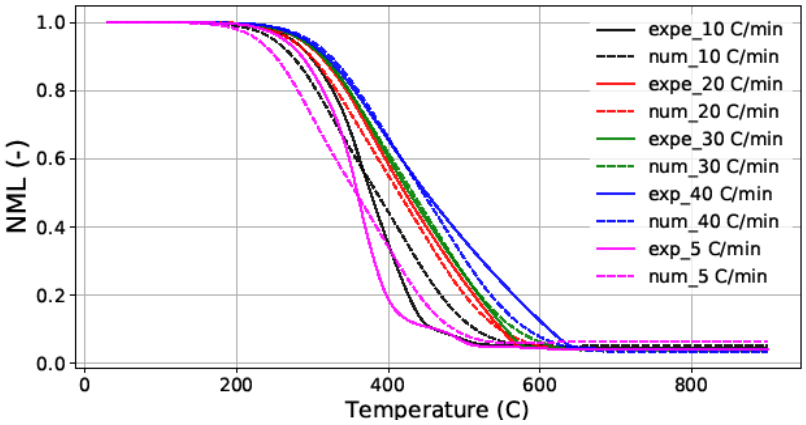



*Figure 2. 46.* NML par le mécanisme LigniteOxCompétitif et les paramètres obtenus à 30°C.$min^{-1}$.

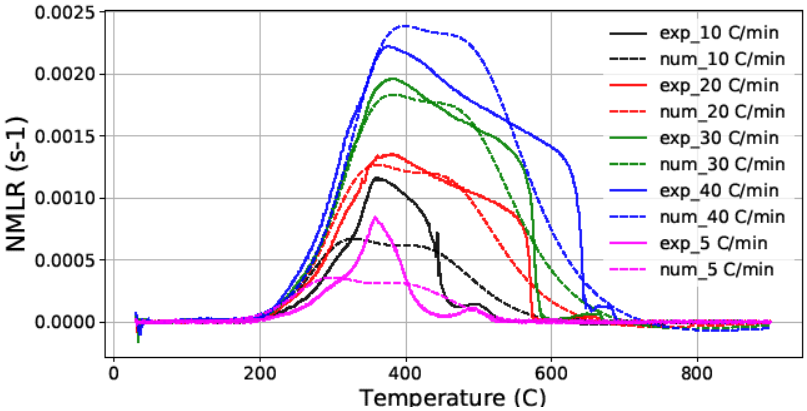



*Figure 2. 47.* NMLR par le mécanisme LigniteOxParallèle et les paramètres obtenus à 30°C.$min^{-1}$.

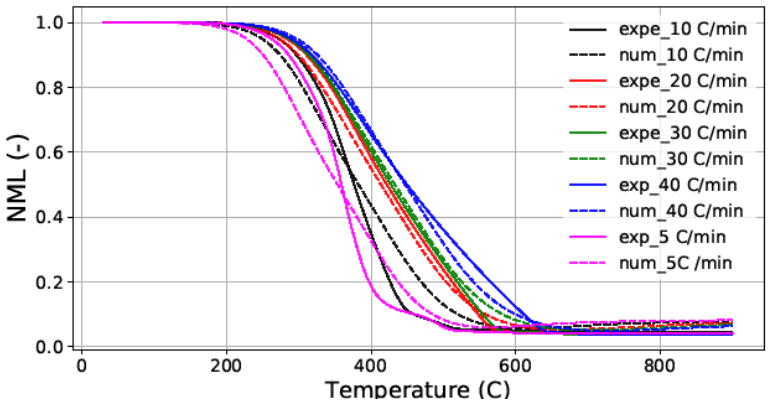



*Figure 2. 48.* NML par le mécanisme LigniteOxParallèle et les paramètres obtenus à 30°C.$min^{-1}$.

## 2.4. Conclusion du chapitre

Les courbes expérimentales de vitesse de perte de masse obtenues sous $N_2$ lors des mesures ATG comprennent deux principaux pics, indiquant l'existence de deux réactions de pyrolyse. La première concerne la décomposition des composants aliphatiques du lignite qui craquent plus facilement que les aromatiques, qui eux se décomposent à des températures plus élevées, pendant la deuxième réaction de pyrolyse. Pour avoir des informations plus détaillées sur les réactions de pyrolyse qui ont lieu, des tests DSC ont été réalisés sous $N_2$. Les mesures ont alors montré quatre pics et donc quatre réactions de pyrolyse. Les températures correspondant à chaque pic détecté sont similaires à celles identifiées par (He, Wan, Hoadley, Yeasmin, et Miao, 2015; Shi, Liu, Guo, Wu, et Liu, 2013; Qi, Fan, Wu, et Li, 2022), soit : 356°C, 430°C, 520°C et 670°C. Les pics 1 et 2 sont associés à la décomposition thermique des liaisons Cal–O et Cal–Cal, respectivement. Le pic 3 correspond à celle des Car-O et Car-Cal et le pic 4 est dû à la condensation des cycles aromatiques.

À partir de l'analyse des courbes expérimentales de la NML, de la NMLR, des mesures DSC et de la littérature, quatre mécanismes de pyrolyse sont proposés. Le premier modèle est détaillé, il décrit les interactions entre les différents composants et réactions en tenant compte de la structure organique du lignite et du comportement thermique de ses différentes liaisons. Ce mécanisme complexe est ensuite simplifié à l'aide de trois approches différentes, en trois modèles simplifiés.

Les quatre modèles proposés sont évalués par la modélisation de la pyrolyse à 10°C.$min^{-1}$, qui est la vitesse de chauffage à laquelle les mesures DSC ont été effectuées. Les résultats de la modélisation ont alors montré un bon ajustement aux données expérimentales (NML et NMLR). De plus, les résultats sont cohérents avec les données disponibles dans la littérature sur le comportement thermique des constituants du lignite et les températures correspondantes aux pics des réactions. La comparaison entre les quatre schémas proposés et les données expérimentales démontre que contrairement au schéma détaillé et au modèle parallèle détaillé, le schéma parallèle simplifié et le compétitif/consécutif ne capturent pas bien le deuxième pic de MLR. Pourtant cette description est importante car elle donne une idée sur la réactivité de la réaction de condensation des cycles aromatiques dans le char, ce qui fournit, à son tour, une indication sur la réactivité du char, en particulier dans le cas où celui-ci rencontre l'oxygène. Pour le modèle détaillé et le modèle parallèle détaillé, aucune différence considérable n'a été constatée. De plus, la comparaison avec les mesures DSC a montré que les deux sont capables de bien prédire les températures des pics des réactions. Ainsi, pour simplifier le mécanisme détaillé, il est possible de supprimer les interactions entre les différents composants et réactions mais il est important de considérer la structure organique du lignite et le comportement thermique de ses différentes liaisons.

Après cette évaluation des quatre modèles à 10°C.$min^{-1}$, la convenance des jeux de paramètres cinétiques résultant est évaluée à d'autres vitesses de chauffage. Pour tous les modèles, il a été constaté que le jeu de paramètres cinétiques optimisé à 30°C.$min^{-1}$ donne les meilleurs résultats. Il

permet de modéliser correctement la MLR à 20, 30 et 40 °C.$min^{-1}$mais pas à 10°C.$min^{-1}$. Pour cette raison, il semble nécessaire de réaliser des optimisations sous différentes vitesses de chauffage simultanément afin de trouver un ensemble unique de paramètres cinétiques qui pourraient convenir à une gamme large de conditions de chauffage.
Après l'étude expérimentale et numérique de la pyrolyse du lignite sous atmosphère inerte, les réactions d'oxydation sont considérées. Les réactions d'oxydation qui ont lieu à des températures supérieures à 250°C (température critique de la décomposition thermique du lignite) sont très peu étudiées au sein de la littérature. Ainsi, afin de pouvoir proposer des mécanismes réactionnels décrivant la décomposition thermique du lignite sous atmosphère oxydante, la NMLR obtenue sous 21%d'$O_2$ est analysée en comparaison avec celle obtenue sous $N_2$.
Suite à cette analyse, trois mécanismes réactionnels sont proposés. Tout d'abord, le modèle LigniteOxCompétitif qui intègre le modèle compétitif/consécutif de pyrolyse proposé sous $N_2$ (Figure 2. 14) et tient compte de la compétitivité existante entre la formation du goudron primaire et du char ainsi que de la seconde réaction de condensation du char. Dans ce modèle, les chars issus des réactions de pyrolyse sont différenciés de ceux issus des réactions d'oxydation du lignite. Cette différenciation est justifiée par le fait que la concentration d'oxygène influence la structure et la réactivité du char (Xie K. , 2002). De plus, sous air, il n'y a rien qui empêche que ces chars soient attaqués par l'oxygène. Ce modèle est ensuite simplifié en choisissant d'intégrer le mécanisme de pyrolyse parallèle simplifié (Figure 2. 16) au lieu d'intégrer le modèle compétitif/consécutif dans le mécanisme de décomposition sous 21% d'$O_2$. Le modèle résultant est nommé LigniteOxParallèle. L'analyse de la NMLR obtenue en comparaison avec celle obtenue sous $N_2$ a montré que la réaction de pyrolyse de condensation du char (réaction k4 dans le modèle LigniteOxcompétitif) est négligeable sous 21% d'$O_2$ et de fait, elle n'est donc pas inclue dans le modèle LigniteOxParallèle.
Finalement, le modèle LigniteOxParallèle est simplifié pour générer le modèle LigniteOx. Dans ce dernier, la décomposition thermique est supposée avoir lieu par des réactions de pyrolyse et d'oxydation à 1 seule étape. En comparaison avec les autres modèles, le modèle LigniteOx ne considère pas la réaction d'oxydation du char issu de la pyrolyse et ne tient pas compte des étapes intermédiaires d'oxydation du char issu des réactions primaires d'oxydation.

La qualification des trois modèles est réalisée à 10 et 30°C.$min^{-1}$ et la comparaison entre ces derniers et les données expérimentales a permis de montrer que parmi les trois modèles, le plus simple qui permet de bien modéliser la décomposition thermique est le modèle LigniteOxParallèle. Toutefois, quel que soit le modèle, la NMLR est sous-estimée entre 477 et 577°C. L'évaluation de la convenance du jeu de paramètres cinétiques trouvé suite à l'optimisation à 10°C.$min^{-1}$ et à 30°C.$min^{-1}$ (séparément) pour modéliser correctement la décomposition thermique à 5, 10, 20, 30 et 40°C.$min^{-1}$ montre la non capacité de bien décrire les évolutions de perte de masse et de vitesse de perte de masse pour toutes les vitesses de chauffage. La même difficulté a été remarqué sous $N_2$, néanmoins cette dernière est plus importante sous air étant donnée la différence remarquable au niveau du comportement de décomposition thermique qui existe entre les faibles et grandes vitesses sous air.
Le présent chapitre concerne l'échelle de la matière pour laquelle les phénomènes de transfert de chaleur et de masse sont négligés (0 D). A petite échelle (échelle du calorimètre à cône), ces phénomènes s'ajoutent et doivent être pris en compte. Pour cela, une campagne expérimentale a été réalisée en cône calorimètre à atmosphère contrôlée sous atmosphères inerte et oxydante. Les modèles précédemment définis et étudiés ont été ensuite caractérisés à cette échelle. Toutefois, du fait des améliorations nécessaires à la description des réactions sous atmosphère oxydante, l'étude numérique conduite aborde uniquement la modélisation de la pyrolyse sous atmosphère inerte.

# Chapitre 3

# 3. Étude expérimentale et numérique de la décomposition thermique d'un milieu poreux de lignite à l'échelle du cône calorimètre


3.1. Étude expérimentale ..... 70

3.1.1. Conditions d'essais et instrumentation ..... 70

3.1.2. Résultats expérimentaux et analyse ..... 74

3.2. Modélisation numérique de la pyrolyse (échelle du cône calorimètre,1D) ..... 84

3.2.1. Description du code PATO ..... 84

3.2.2. Validation des modèles de pyrolyse (comparaison avec le modèle déjà existant dans PATO LinearArrhenius) ..... 87

3.2.3. Détermination des paramètres d'entrée du modèle ..... 91

3.2.4. Analyse comparative et validation des 4 modèles de pyrolyse en 1 D ..... 96

3.2.5. Modélisation de la décomposition thermique pour différentes porosités apparentes ..... 98

3.3. Conclusion du chapitre ..... 101


Le présent chapitre aborde l'étude expérimentale et numérique de la décomposition thermique du lignite à l'échelle du cône calorimètre. Au sein des conduits de cheminée, les conditions de températures et de concentration d'oxygène sont variables. De plus, les travaux de Cremona (Cremona, 2017) ont montré que les dépôts pouvaient avoir différentes formes et compacités.

De ce fait, l'étude de la décomposition thermique du lignite a été réalisée pour deux atmosphères (inerte et oxydante) et deux flux de chaleur d'exposition (faible et grande). Nous avons également étudié différentes porosités (faible, moyenne et grande) d'échantillons. L'influence de chacun de ces paramètres est caractérisée via les évolutions de températures au sein du lit poreux et de la perte de masse.

Suite à ce travail, la modélisation du processus de pyrolyse sous $N_2$ est réalisée. Durant cette étape, les quatre modèles de pyrolyse proposés en 0D dans le chapitre 2 sont considérés ainsi que la modélisation des phénomènes de transfert de chaleur et de masse. Les résultats des différents modèles sont comparés. Les simulations sous atmosphère oxydante n'ont pas été conduites du fait des écarts précédemment obtenus à plus petite échelle entre les résultats numériques et expérimentaux.

## 3.1. Étude expérimentale

### 3.1.1. Conditions d'essais et instrumentation

3.1.1.a. Dispositif expérimental :

Pour cette étude, nous avons utilisé le cône calorimètre à atmosphère contrôlée (CCAC) tel que décrit par (Qin, 2021; Hermouet, 2015). La Figure 3. 1 en présente les différents composants et le Tableau 3. 1 résume les principales caractéristiques du dispositif et les conditions d'essais.

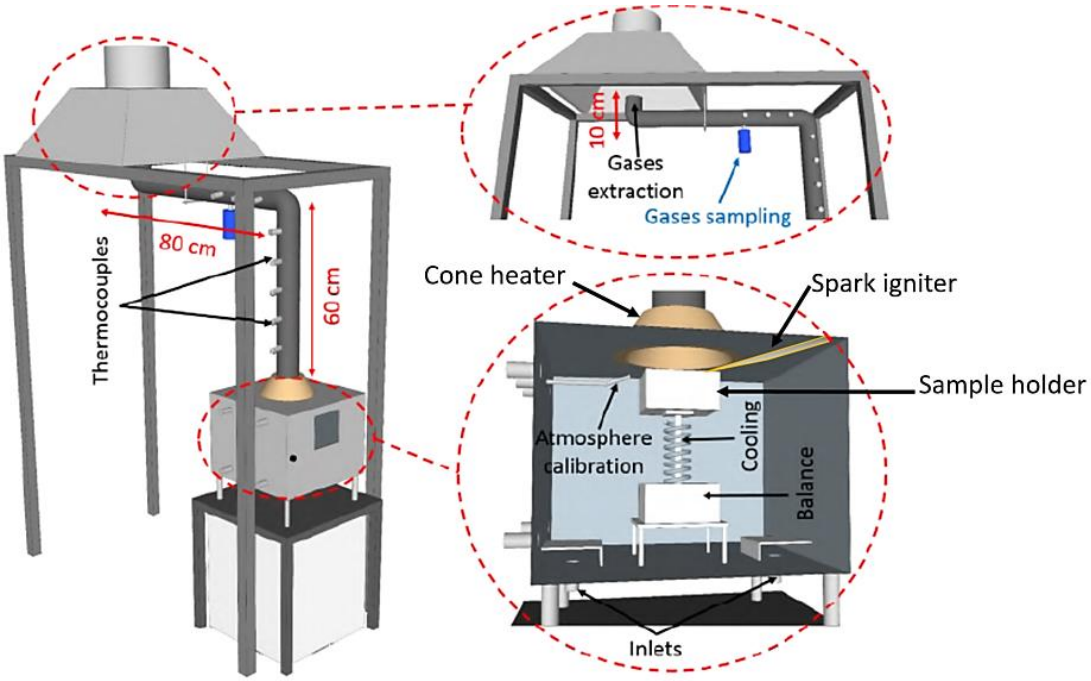



*Figure 3. 1.* Dispositif du cône calorimètre à atmosphère contrôle utilisé *(Qin, 2021)*.

*Tableau 3. 1.* Principales caractéristiques du CCAC et conditions d'essais.

| **Caractéristiques du CCAC et conditions d'essais** | |
|---|---|
| **Enceinte du Cône Calorimètre (L x l x h)** | $(380\ x\ 325\ x\ 350)\ mm^3$ |
| **Intervalle d'enregistrement** | $1\ s$ |
| **Atmosphères étudiées** | $0\ et\ 21\%\ O_2\ \ vol$ |
| **Flux étudiés** | 20 et 40 kW.m$^{-2}$ |
| **Calibration du flux** | $\pm$ 1% de la valeur cible |
| **Type d'inflammation** | Auto-inflammation |
| **Porte échantillon (PE)** | En acier inoxydable et isolé (voir la Figure 3. 3) |
| **Distance Porte échantillon (PE)** - Spirales | $(25 \pm 2)\ mm$ |
| **Surface exposée du lignite** | $50{,}24\ cm^2$ |
| **Porosité du lignite** | Bloc, poudre, particules tamisées, vrac (voir la Figure 3. 2). |
| **Mesure de la masse :** type de balance | Jauge de contrainte |
| **Précision** | $\pm$ 0,01 $g$ |
| **Débit d'extraction des gaz** | $(0{,}0027 \pm 0{,}0001)\ m^3.s^{-1}$ |
| **Mesure de gaz :** appareil utilisé | HORIBA et IRTF<br>HORIBA pour le contrôle de l'atmosphère (% d'$O_2$).<br>IRTF calibré pour quantifier 14 gaz : $CO_2$, $CO$, $CH_4$, $C_2H_2$, $C_2H_4$, $C_2H_6$, $C_3H_6$, $C_3H_8$, $H_2O$, $HCN$, $NO$, $NO_2$, $N_2O$, $NH_3$. |
| **Mesure de température** | Thermocouples gainés type K – ∅1 mm |

3.1.1.b. Échantillons :

Les échantillons testés sont préparés comme décrit sur la Figure 3. 2 tandis que le Tableau 3. 2 présente les caractéristiques de chaque échantillon.

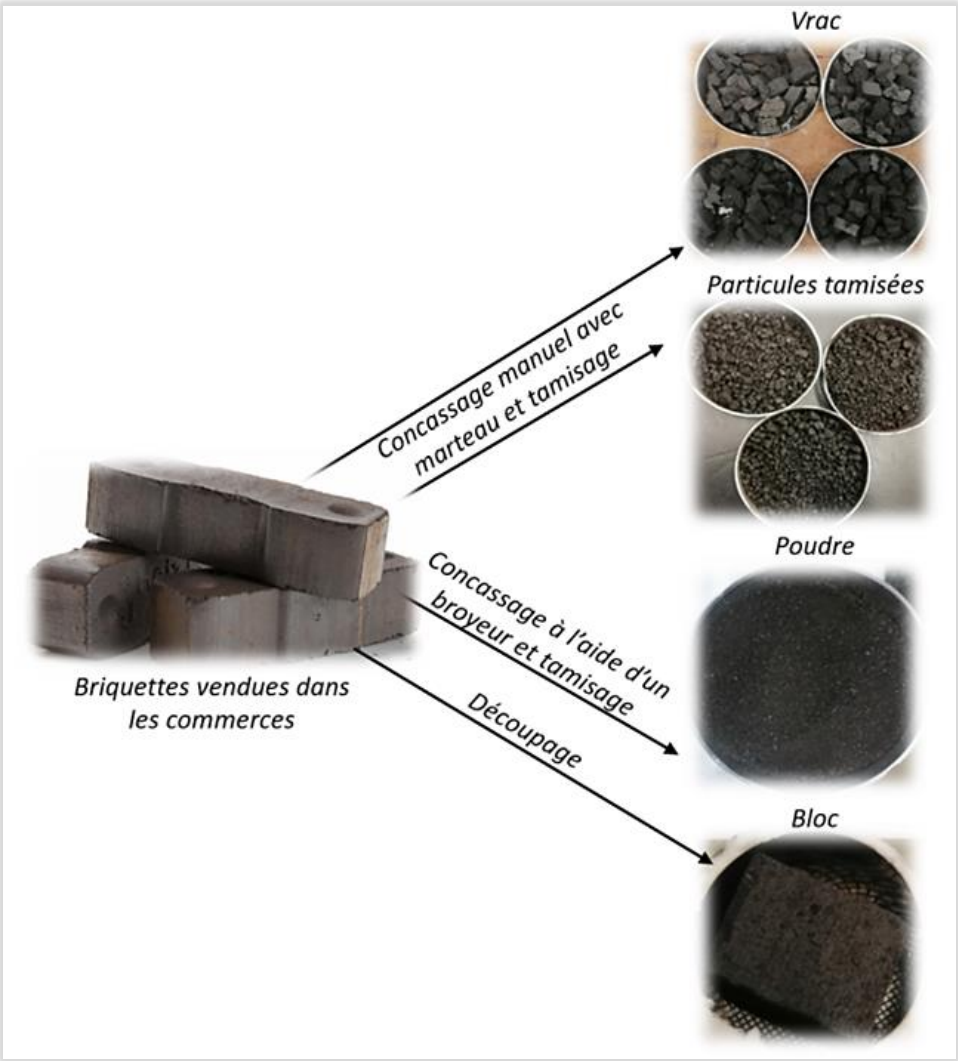
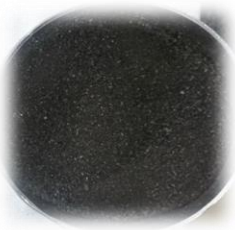
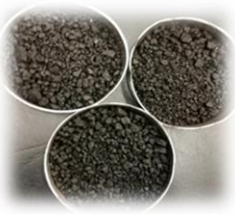
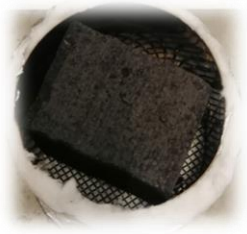



*Figure 3. 2.* Préparation des différents échantillons pour les essais en CCAC.

*Tableau 3. 2.* Caractéristiques des différents échantillons pour les essais en CCAC.

| Échantillons | Diamètre des particules | Masse volumique apparente (kg.$m^{-3}$) | Photographies |
|---|---|---|---|
| **Poudre** | 0.5 mm ≤ D ≤ 1 mm<br>$D_{moy}$ = 0.5 mm | 663,51 |  |
| **Particules tamisées** | 4 mm ≤ D < 8 mm<br>$D_{moy}$ = 5 mm | 652,02 |  |

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Vrac** | 10 mm ≤ D < 20 mm<br>$D_{moy}$= 15 mm | 619,13 | |
| **Bloc** | Épaisseur=39 mm<br>Longueur =58 mm<br>Largeur=43 mm | 1311,00 |  |

Au cours de cette étude, la masse volumique apparente des différents échantillons est déterminée tenant compte de la présence d'air entre les particules qui constituent les milieux poreux des échantillons et dans les pores des particules.
Cette masse volumique, utilisée pour les modélisations avec les différents échantillons, est déterminée en remplissant un volume connu par une masse connue de lignite.

3.1.1.c. Porte-échantillon :

Le porte-échantillon (PE) est en acier inoxydable sous forme cylindrique, d'une hauteur de 40 mm, d'une épaisseur de 4/10$^{e}$ mm et permettant une surface exposée au flux de chaleur de 50,24 $cm^2$.

Pour que la chaleur reçue par l'échantillon ne soit pas perdue à cause des pertes thermiques par conduction (en face arrière du PE) et par convection (au niveau des côtés du PE), le porte échantillon est isolé thermiquement avec de la nappe ISOFRAX 1260° (épaisseur de 10 mm) :

- En face arrière ainsi qu'avec un disque de silicate (épaisseur totale de 23 mm).
- Au niveau des côtés.

Au cours de chaque essai, la hauteur de lignite disposée correspond à celle du porte-échantillon, soit 40 mm.

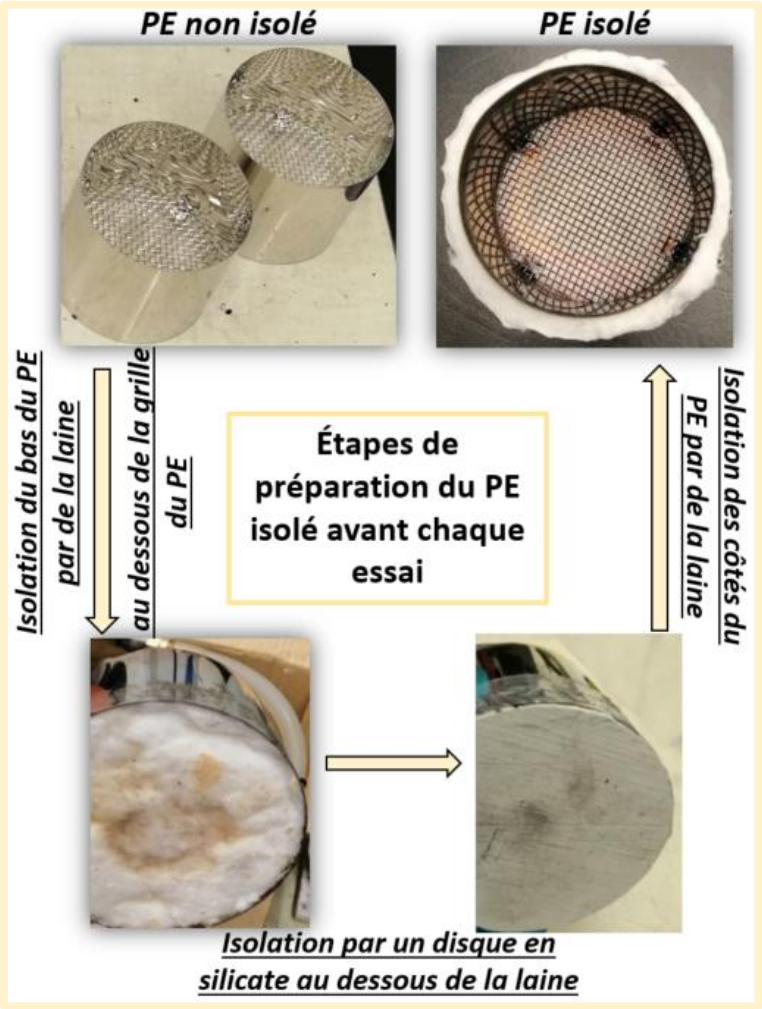



*Figure 3. 3.* Etapes de préparation du PE avant chaque essai.

3.1.1.d. Instrumentation :

Pour les essais avec les mesures de température, trois thermocouples sont positionnés dans le lit de lignite (cf. Figure 3. 4), respectivement à 7, 20 et 35 mm du sommet du lit de lignite exposé au flux de chaleur.

Un quatrième thermocouple est placé sous le lit de lignite (*cf.* Figure 3. 4), dans la nappe ISOFRAX 1260° (l'isolant) afin de contrôler l'isolation. Toutefois les valeurs de température qui en sont issues ne sont pas tracées dans le présent rapport.

*Figure 3. 4.* Présentation et schéma du PE isolé et des thermocouples lors des tests en CCAC.

En partie basse de l'enceinte du CCAC, deux orifices permettent l'injection au débit voulu (140 L.$min^{-1}$) du mélange gazeux d'$O_2$ et de $N_2$ préalablement constitué. Pour un contrôle efficace de l'atmosphère dans l'enceinte du cône, la concentration en oxygène est mesurée en continu à l'aide d'un analyseur HORIBA PG-250.
Les thermocouples perturbant les mesures de perte de masse, les tests de mesure de perte de masse et ceux de températures sont réalisés séparément. Les analyses de gaz sont réalisées elles simultanément à celles de perte de masse.

### 3.1.2. Résultats expérimentaux et analyse

3.1.2.a. Effet de la taille des particules sur la décomposition thermique sous $N_2$

*3.1.2. a.1. Résultats de perte de masse et de vitesse de perte de masse*

Dans un premier temps, nous avons mesuré l'influence de la géométrie et de la masse volumique des échantillons sur le processus de décomposition du lignite. La Figure 3. 5 et la Figure 3. 6 présentent les résultats de perte de masse et de vitesse de perte de masse à 40 kW.$m^{-2}$ pour les différents échantillons : poudre, particules tamisées, vrac et bloc. Chacun des essais est répété au moins 2 fois, les résultats montrent une bonne répétabilité avec une erreur maximale de 2,5%.

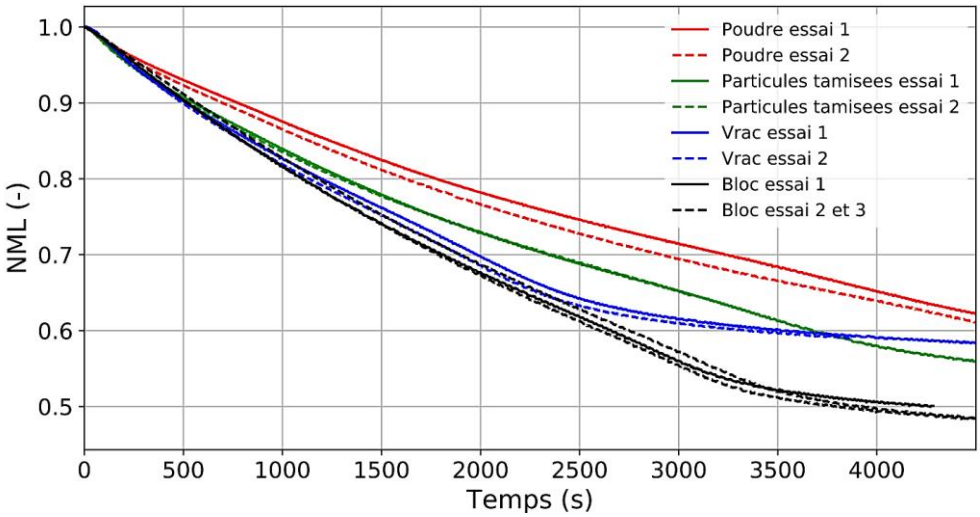



*Figure 3. 5.* Influence de la forme des échantillons sur la perte de masse sous $N_2$ à 40 kW.m$^{-2}$.

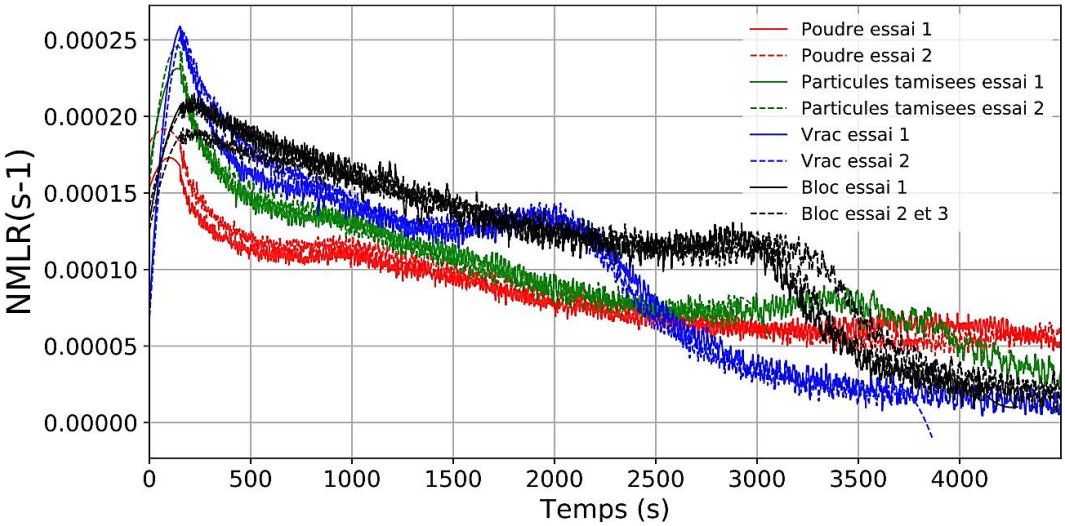



*Figure 3. 6.* Influence de la forme des échantillons sur la vitesse de perte de masse sous $N_2$ à 40 kW.m$^{-2}$.

La Figure 3. 6 montre que la courbe de MLR comporte deux pics : un pic principal autour de 250s et un deuxième pic moins important qui apparait plus tôt pour l'échantillon en vrac, autour de 2000s, pour les particules tamisées autour de 3500s, et enfin pour la poudre fine vers 4000s.

Nous observons que les échantillons en vrac et sous forme de bloc ont un comportement proche, sauf en fin de processus de décomposition thermique, la cinétique pour le vrac devenant plus lente et la masse résiduelle en fin d'essai plus importante. Cette tendance est renforcée pour les autres géométries testées. En effet, les résultats montrent que plus les particules initiales ont une petite taille et plus leur cinétique de perte de masse est lente. La taille des particules du lit poreux influence ainsi de manière importante la vitesse de perte de masse et la perte de masse finale.

Le bloc est le plus condensé, il prend plus de temps pour s'échauffer (diffusivité) mais permet de mieux emmagasiner et conserver la chaleur en son sein ensuite, favorisant sa décomposition thermique. Inversement, les échantillons de plus petites tailles conduisent à des pertes thermiques inter-particules. Au final, une différence de près de 10% est observée entre la perte de masse des échantillons en bloc et ceux en vrac, en particules tamisées ou en poudre. Ainsi, la taille et la forme des particules du lit poreux influencent de manière importante la vitesse de perte de masse et la perte de masse finale.

Cette tendance est contraire aux conclusions de (Shuang, Wu, Yan et Cheng, 2010), pour qui le caractère lent de la dévolatilisation pour les plus grosses particules est expliqué par la diminution du coefficient de transfert thermique entre les particules et les gaz.

Elle peut toutefois s'expliquer d'une part, du fait qu'un milieu poreux en vrac est caractérisé par une porosité apparente importante. Selon (Rahman, Al-Zakwani et Guizani, 2005) , la porosité apparente est définie par l'équation suivante (***) : $\mathcal{E}_a$ = 1 - $\frac{\rho_a}{\rho_m}$ avec $\mathcal{E}_a$ la porosité apparente du lit poreux (sans unité), $\rho_a$ la masse volumique apparente du lit poreux de lignite et $\rho_m$ la masse volumique intrinsèque du lignite en $kg.m^{-3}$.

Dans l'équation (***), nous constatons que plus la masse volumique apparente du lit est faible (cas de l'échantillon en vrac ayant la masse volumique apparente la plus faible en comparaison avec l'échantillon en particules tamisées et celui sous forme de poudre), plus la porosité apparente est importante. Si $\rho_a$ est très faible par rapport à $\rho_m$, cela implique que le lit poreux est moins dense que le solide et donc un volume important de poches de gaz (vides) dans le lit poreux.

Pour résumer, une faible masse volumique apparente $\rho_a$ pour l'échantillon en vrac, implique une porosité apparente importante avec un volume plus important de poches de gaz qui permettent une pénétration plus facile du rayonnement du cône à travers les vides, conduisant à un transfert thermique plus important et limitant les pertes thermiques inter-particules et par conséquent une décomposition thermique plus rapide avec une perte de masse finale plus importante.

D'autre part, Di Blasi et al. (Di Blasi, Branca, Galgano et Gallo, 2015) ont étudié la décomposition de particules de biomasse avec différentes tailles et structures microscopiques à l'aide d'un pyrolyseur à

lit fixe sous inerte. Les mesures de températures montrent un effet exothermique plus remarqué pour les échantillons constitués de grosses particules. Il a été déduit que plus la taille et l'épaisseur des particules est petite, plus l'effet exothermique des réactions de pyrolyse est réduit. En effet, lorsque la microstructure du matériau est peu poreuse (cas des échantillons avec de grosses particules), les goudrons primaires formés suite à la pyrolyse primaire traversent le lit poreux difficilement, leur temps de résidence dans le lit poreux est important, ce qui donne lieu à leur conversion par une décomposition secondaire qui est responsable de la montée des températures, comme montré lors de l'étude (Di Blasi, Branca et Galgano, 2017).
Enfin, les travaux de (Mathews, Hatcher et Scaroni, 1997) montrent qu'avec la diminution de la taille des particules, les chemins de diffusion dans les pores sont réduits, ce qui peut engendrer une réduction des interactions secondaires des volatils, et par conséquent, cela diminue l'effet exothermique des réactions secondaires.

Une deuxième manière d'expliquer nos résultats expérimentaux est contradictoire avec l'explication précédente. En effet, (Tian, Qiao, Tian et Liu, 2016) ont réalisé des tests ATG sous azote avec des échantillons de charbon bitumineux constitués de particules avec différents diamètres : entre 840–1400 µm, entre 250–840 µm, entre 150–250 µm, entre 74–150 µm et un diamètre inférieur à 74 µm.
(Tian, Qiao, Tian et Liu, 2016) expliquent la diminution de la cinétique de décomposition thermique avec la taille des particules par la formation du metaplast et l'interaction entre ce dernier et les matières volatiles pendant le processus de pyrolyse :

- Dans le cas de petites particules, la formation du metaplast diminue la capacité du lit poreux à laisser traverser les gaz, ce qui empêche les gaz volatils de s'échapper vers l'extérieur facilement d'où une dévolatilisation lente.
- Les grosses particules ont plus d'espaces entre elles, leur tendance à se fragmenter est violente lors de la pyrolyse, ce qui se traduit par la diminution de leur taux de gonflement et de coalescence. Le metaplast est donc moins formé, les volatils produits par la rupture des liaisons covalentes du charbon évoluent sous forme de bulles et se diffusent facilement vers l'atmosphère extérieure (Strezov, Lucas et Wall, 2005).

Dans ce qui suit, nous analysons les résultats de vitesse de perte de masse (Figure 3. 6) de manière simultanée avec ceux des températures. Ces dernières n'ayant pas été réalisées pour l'échantillon en bloc, elles ne sont pas présentées. En effet, après le séchage dans l'étuve, le lignite devient fragile, il n'est pas possible d'insérer des thermocouples dans un bloc sans le détériorer.

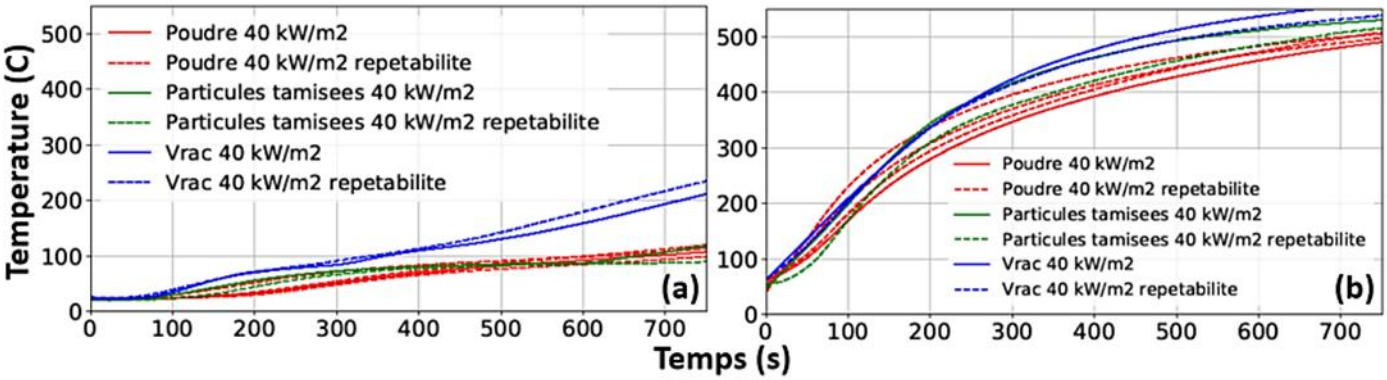



*Figure 3. 7.* Températures pour les différents échantillons sous $N_2$ à 40 kW.m$^{-2}$, à 20mm (a) et à 7mm (b).

Nous choisissons l'échantillon vrac pour cette analyse. Avant 750s les températures ne dépassent pas 550°C (même à 7mm du sommet du lit qui est la position la plus proche de la source de chaleur). Par conséquent, il semble que le premier pic (pic 1) de la MLR (qui a lieu avant 750s) correspond à la décomposition de la matrice carbonée : composés oxygénés et substituants méthyle (principalement sous forme de composés aliphatiques). La perte de masse principale se produit durant cette étape, elle est liée à la teneur en C-H aliphatique qui se décompose facilement par agression thermique et forme des hydrocarbures gazeux (Pitt G. J., 1962). Les travaux de (Solomon, Hamblen et Markham, 1984)

montrent que la perte des C-H aromatiques ne commence qu'au-dessus de 500°C. En effet, suite à la pyrolyse à flux entraîné du lignite de Beulah sous $N_2$ (Solomon, Hamblen et Carangelo, 1981), il a été montré que les espèces aliphatiques et les groupes hydroxyles sont éliminés lors de la pyrolyse primaire, suivie d'une condensation du char avec d'une perte d'hydrogène aromatique lors de la pyrolyse secondaire (Solomon, Hamblen et Markham, 1984).

Le deuxième pic quant à lui est principalement induit par le retour thermique dû à l'utilisation d'un isolant en face arrière du porte-échantillon ainsi qu'à la décomposition thermique des composés aromatiques. En effet, la réalisation de tests sans cet isolant a montré que le pic est moins présent sur les courbes de MLR. Le craquage des composés aromatiques peut débuter à partir de 2000s (moment à partir duquel à 20mm de profondeur dans le lit, les températures dépassent 500°C (voir la Figure 3. 9 (b)), qui est la température seuil de leur décomposition. Cette deuxième contribution comporte également d'autres réactions comme la condensation des anneaux aromatiques dans le char produit au fur et à mesure. Il est à noter que ces réactions ne génèrent pas de perte de masse, par contre elles sont importantes car elles influencent la structure du char, son aromaticité et sa réactivité vis-à-vis de l'oxygène.

Le premier pic de la MLR est plus important que le deuxième. On pourrait donc supposer qu'au cours du test, les composés aliphatiques contenus dans le lignite sont totalement dégradés alors que les composés aromatiques connaissent seulement un début de décomposition thermique.
Pour confirmer ces hypothèses, le résidu obtenu à la fin de l'essai en cône calorimètre sous $N_2$ à 40 kW.$m^{-2}$ pendant 4500s est préparé sous forme de poudre et est soumis à un essai en l'ATG sous $N_2$ à 10, 20 et 40°C.min$^{-1}$ (3 répétabilités pour chaque condition). Tout d'abord, une isotherme de 160°C est appliquée pendant 40 min pour éliminer l'humidité contenue dans l'échantillon, ensuite un refroidissement jusqu'à 40°C est appliqué. Après cela, la mesure est réalisée de 40 à 900°C à la vitesse de chauffage choisie. Finalement, la température de 900°C est maintenue pendant 20 minutes pour éliminer tous les volatils. La Figure 3. 8 présente les résultats obtenus en ATG à 10, 20 et 40°C.min$^{-1}$.

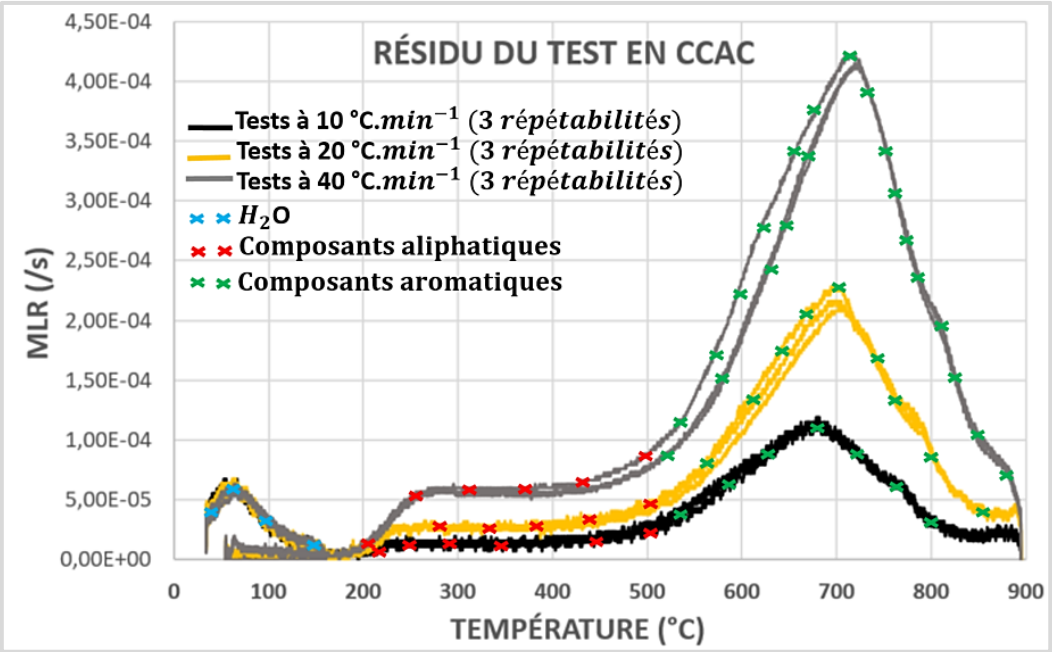



*Figure 3. 8.* Mesures de vitesse de perte de masse en ATG du résidu obtenu lors des essais en cône sous atmosphère inerte.

Le résidu testé est issu de la pyrolyse du lignite (matériau vierge) qui prend place en 3 grandes étapes :

- Tout d'abord une perte d'humidité contenue dans ce dernier avant sa température critique de décomposition thermique qui est de 250°C (Liu, Liu, Han et Yan, 2021; Han, Meng, Li et Zhang, 2016).

- Ensuite, une seconde étape entre 250°C et 500°C qui correspond à la décomposition thermique de la matrice carbonée : composés oxygénés et substituants méthyles (principalement sous forme de composés aliphatiques) (Pitt G. J., 1962).
- Et finalement une dernière étape au-delà de 500°C attribuée à la décomposition des composés aromatiques. Selon les travaux de (Solomon, Hamblen, et Markham, 1984) et (Solomon, Hamblen et Carangelo, 1981), en augmentant la température finale de 350°C à 900°C lors de la pyrolyse du lignite de Beulah, une diminution de la concentration des liaisons CH aliphatiques est observée (suite aux résultats des mesures FTIR) (Solomon, Hamblen, et Markham, 1984). Par contre, la perte des C-H aromatiques ne commence qu'au-dessus de 500°C.

Ces résultats confirment les hypothèses supposées précédemment quant au fait que les composés aliphatiques contenus dans le lignite sont presque totalement dégradés au cours du test en CCAC mais que la décomposition thermique des composés aromatiques est incomplète.

*3.1.2. a.2. Résultats des mesures de température*

La Figure 3. 9 présente les mesures de températures obtenues par les 3 thermocouples insérés à 35mm, 20mm et 7mm du sommet du lit de lignite pour les différents échantillons et flux de chaleur étudiés sous $N_2$. Pour chaque condition, les essais sont réalisés au moins deux fois. Une bonne répétabilité est obtenue avec une erreur maximale observée qui est de 50°C. La divergence peut provenir à la fois de la granulométrie moyenne des échantillons et de la position non parfaitement contrôlée du thermocouple (mesure moyennée sur 5-7 mm au bout du thermocouple).

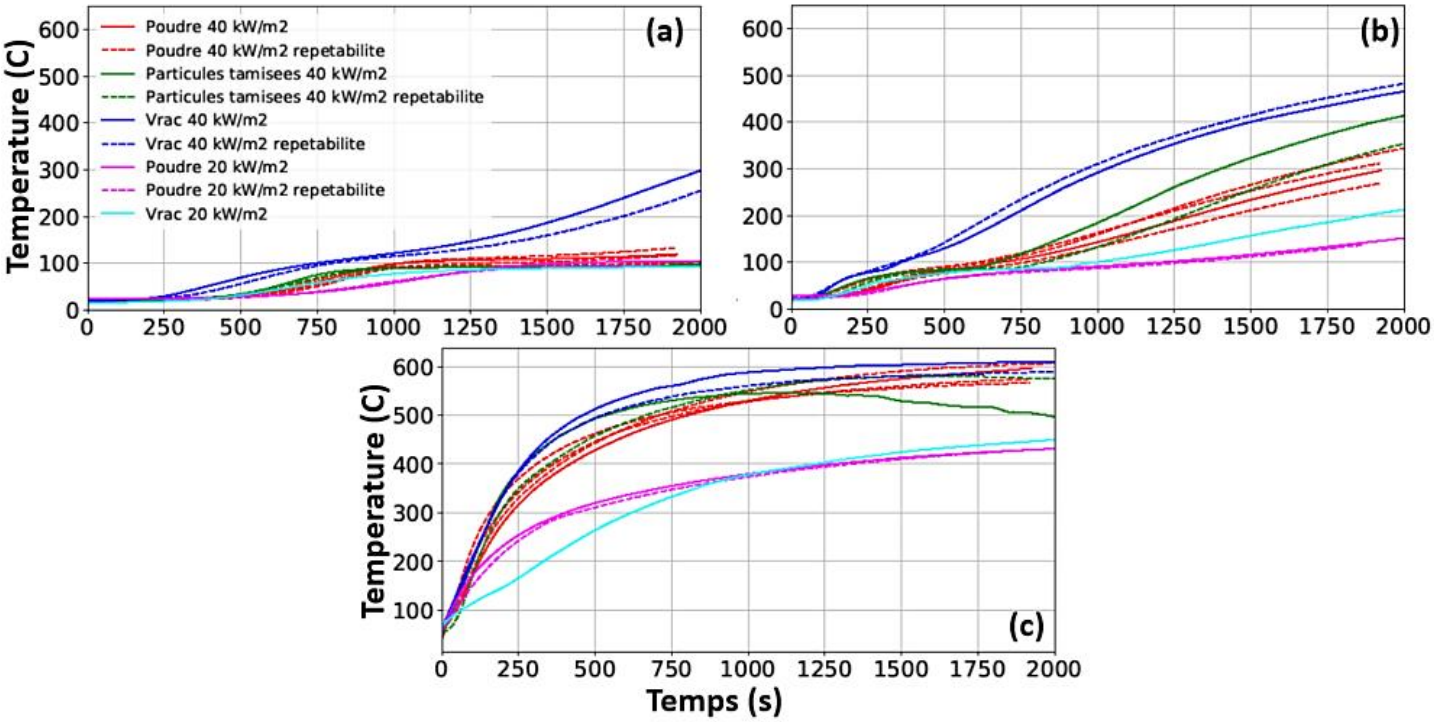



*Figure 3. 9.* Températures à 35 mm (a), à 20 mm (b) et à 7 mm (c) du sommet du lit de lignite sous $N_2$ à 20 et 40 kW.m$^{-2}$.

Les mesures (Figure 3. 9 (a)) montrent que l'échantillon en vrac a un comportement très différent des autres échantillons, surtout sous 40 kW.$m^{-2}$, avec une cinétique continue de montée en température. Les échantillons en poudre et en particules tamisées disposent eux d'une cinétique proche. Un palier est observé autour de 75-100°C. Comme expliqué précédemment, le rayonnement du cône traverse en profondeur l'échantillon en vrac plus facilement que les autres. La température autour de 100°C obtenue est inférieure à la température critique de décomposition thermique du lignite qui est de 250°C. Par conséquent, il peut être déduit que le front de décomposition thermique n'arrive pas à 35

mm du sommet du lit des échantillons en poudre et en particules tamisées. Inversement, pour l'échantillon en vrac, à partir de 1750s, le front de décomposition atteint le niveau de 35 mm du sommet du lit de l'échantillon.

Comme montré en Figure 3. 9 (b), quel que soit le flux de chaleur, à 20 mm du sommet du lit de lignite et tout comme observé avant, l'échantillon en vrac connait une augmentation de température plus rapide. Notons toutefois que les allures sont similaires quels que soient les échantillons avec un pallier plus ou moins marqué vers 75°C puis une nouvelle étape de croissance continue des températures. Il est observé que la température augmente plus rapidement et fortement avec le flux de chaleur ainsi qu'avec la taille des particules. Ce résultat est en accord avec les conclusions concernant la cinétique de perte de masse (Figure 3. 5 et Figure 3. 6) et avec les travaux de (Di Blasi, Branca et Galgano, 2017) qui montrent que l'effet exothermique des réactions de pyrolyse croit avec l'augmentation de la taille des particules.

Du fait de cet effet exothermique, les niveaux de températures atteints sont élevés et n'ont pas atteint leur valeur maximale, même si l'atmosphère est inerte ($N_2$). Ainsi, après 2000s d'essai, le niveau de température est de l'ordre de 200°C à 20 kW.m$^{-2}$ et 500°C à 40 kW.m$^{-2}$ pour le vrac et de l'ordre de 150°C à 20 kW.m$^{-2}$ pour la poudre et de l'ordre de 300°C et 400°C à 40 kW.m$^{-2}$ respectivement pour la poudre et les particules tamisées respectivement.

De manière similaire à ce qui a été observé pour les autres profondeurs, la Figure 3. 9 (c) montre que plus la taille des échantillons est importante et plus la cinétique de montée en température est forte. Notons toutefois qu'elles convergent alors, à cette profondeur, quelle que soit la granulométrie des échantillons vers une valeur limite de l'ordre de 600°C à 40 kW.m$^{-2}$ et de 450°C à 20 kW.m$^{-2}$. En effet, le lignite est rapidement consommé et le thermocouple inséré à 7 mm du sommet du lit de lignite est rapidement exposé à la phase gazeuse (et n'est plus dans le solide).

### 3.1.2.b. Effet de la taille des particules du lit sur la décomposition thermique sous 21% d'$O_2$

#### *3.1.2.b.1. Effet de la taille des particules du lit sur la cinétique de perte de masse*

De la même manière, nous avons étudié l'influence de la taille des particules de lignite en présence d'oxygène. La Figure 3. 10 présente les résultats de perte de masse et de vitesse de perte de masse mesurées sous 21% d'$O_2$ à 20 et 40 kW.m$^{-2}$ pour les différents échantillons : poudre, particules tamisées, vrac et bloc. Chacun des essais est répété au moins 2 fois et les résultats montrent une très bonne répétabilité.

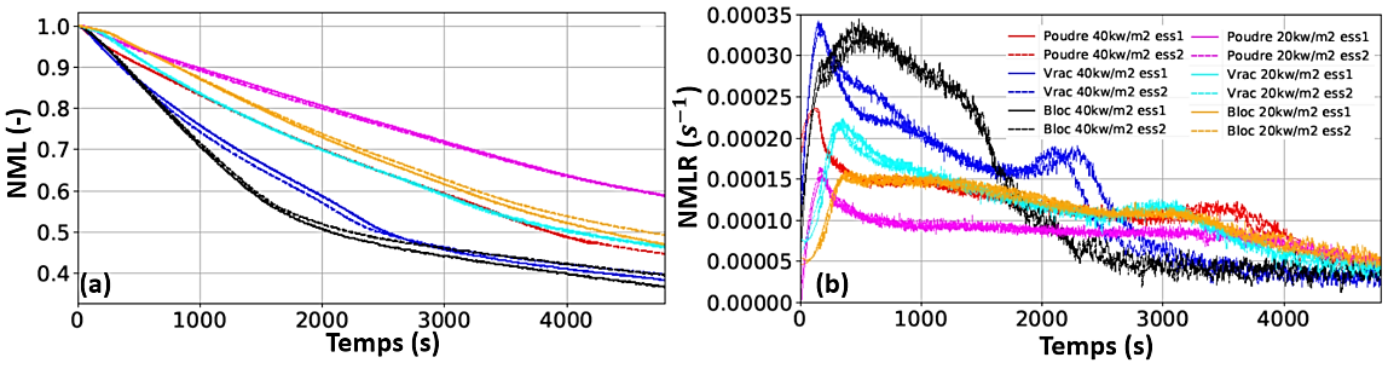



*Figure 3. 10.* Influence de la géométrie des particules sur la perte de masse (a) et la vitesse de perte de masse (b) sous 21% d'$O_2$ à 20 et 40 kW.m$^{-2}$.

Nous observons ici les mêmes tendances que sous azote, c'est-à-dire que plus la taille initiale des particules est grande et plus la cinétique de perte de masse est rapide et la masse résiduelle faible.

*3.1.2.b.2. Effet de la taille des particules du lit sur les températures*

La Figure 3. 11 (a) correspond à l'évolution de la température dans le lignite à 35 mm de profondeur dans le lit sous $21\%$ d'$O_2$ à 20 et 40 kW.m$^{-2}$. L'augmentation de la température est deux fois plus rapide pour les échantillons en vrac que pour ceux en poudre fine. Les explications sont similaires à celles formulées sous $N_2$. De plus, sous $21\%$ d'$O_2$, la réactivité du lignite et l'exothermicité des réactions augmentent du fait des réactions hétérogènes qui prennent place. Il est également observé que tous les échantillons connaissent un même palier de température, vers 100°C quel que soit le flux de chaleur, mais de durée variable. Suite à celui-ci, les échantillons en vrac voient, à 40 kW.m$^{-2}$, leur température fortement augmenter tandis que celle-ci reste assez stable pour les autres conditions (échantillons et flux).

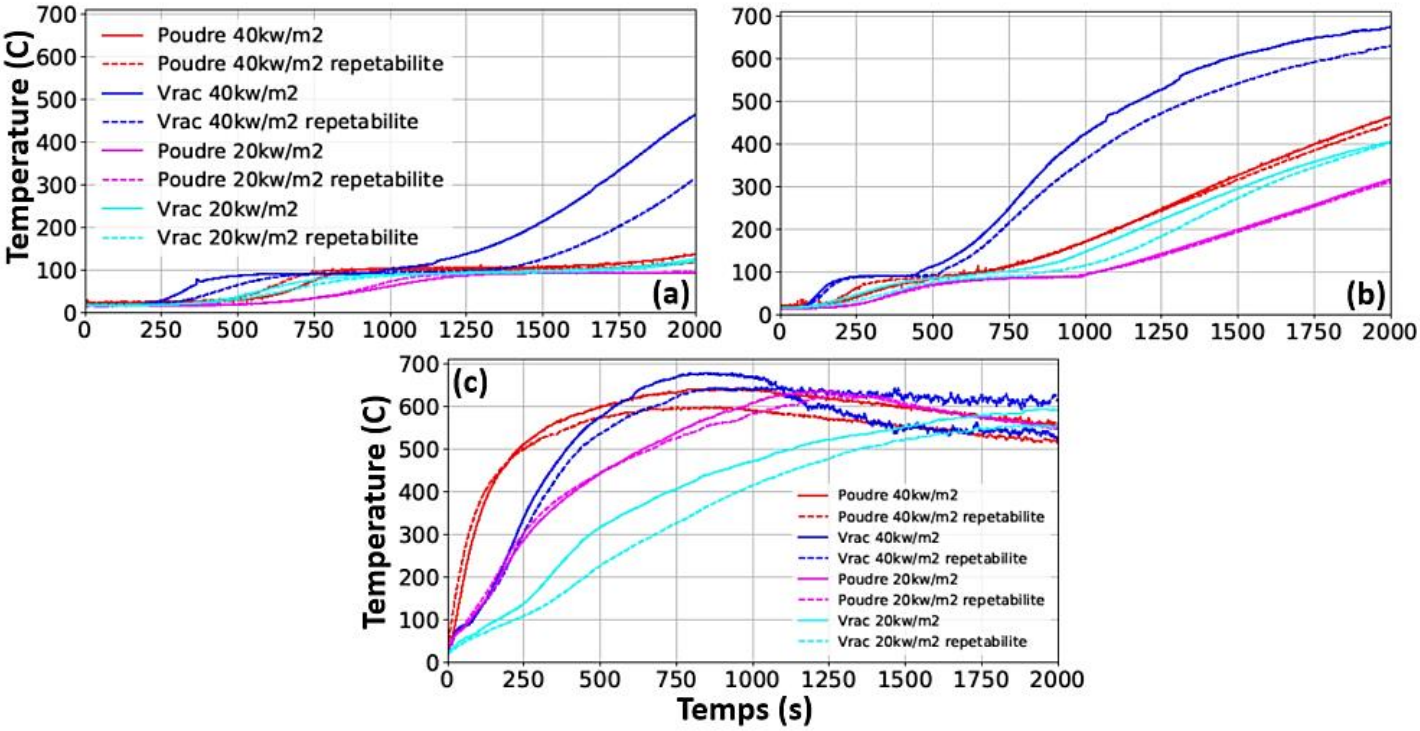



*Figure 3. 11.* Températures à 35mm (a), à 20mm (b) et à 7mm de profondeur dans le lit sous 21% d'$O_2$ à 20 et 40 kW.m$^{-2}$.

La Figure 3. 11 (b) correspond à l'évolution de la température à 20 mm de profondeur au sein du lit de lignite sous $21\%$ d'$O_2$ à 20 et 40 kW.m$^{-2}$. A cette profondeur, les résultats confirment que plus le flux de chaleur est important et plus la température est élevée. De plus, la température augmente plus rapidement et atteint des valeurs plus élevées avec la taille initiale des particules de lignite. Pour le vrac à 40 kW.m$^{-2}$, la température atteint 650 à 700°C, tandis que pour la poudre elle tend vers 450°C. A 20 kW.m$^{-2}$, elle atteint 400°C pour le vrac et 300°C pour la poudre.

La Figure 3. 11 (c) trace l'évolution de la température à 7 mm du sommet du lit de lignite sous $21\%$ d'$O_2$ à 20 et 40 kW.m$^{-2}$. A cette position, les résultats obtenus pour les différents échantillons (poudre et vrac) sont contraires aux résultats précédemment obtenus aux autres profondeurs (20 et 35 mm).
En effet, les températures pour l'échantillon en poudre évoluent plus rapidement que celles de l'échantillon en vrac.
Cette tendance peut être expliquée par la position très proche de la surface de l'échantillon où l'oxygène est disponible en grande quantité. De plus, les travaux de (Liu, Tan, Wang, Wang, Zhang, et Wang, 2021; Cong, Zhang, Han et Li, 2019; KÜÇÜK, KADIOĞLU et GÜLABOĞLU, 2003) à l'échelle de l'ATG ont montré que la réactivité des particules de charbon vis-à-vis de l'oxygène augmente avec la diminution de leurs tailles : les particules de charbon de 58 µm, se décomposent plus rapidement que celles de 84 µm, qui à leur rôle, se décomposent plus rapidement que celles de 130 µm. Ce comportement observé à l'échelle de l'ATG n'est pas remarqué au niveau des résultats de nos essais

en CCAC. A l'échelle du cône calorimètre, en plus de la réactivité des particules vis-à-vis de l'oxygène (aspect chimique), d'autres phénomènes de transfert de chaleur et de masse existent.

3.1.2.c. Effet de l'atmosphère oxydante sur la décomposition thermique

*3.1.2.c.1. Effet de l'atmosphère oxydante sur la cinétique de perte de masse*

Il s'agit au sein de cette partie d'analyser plus finement l'influence de l'atmosphère sur le processus de décomposition thermique du lit de lignite à l'échelle du cône calorimètre.

Du fait de la très bonne répétabilité des mesures de perte de masse sous 21% d'$O_2$ et sous $N_2$ à 40 kW.m$^{-2}$ (cf. la Figure 3. 10 et la Figure 3. 5, respectivement) et afin d'avoir des tracés comparatifs facilement lisibles, une seule courbe est tracée ci-dessous. La Figure 3. 12 (a) montre la comparaison de la perte de masse sous 21% d'$O_2$ et sous $N_2$ à 40 kW.m$^{-2}$ et la Figure 3. 12 (b) présente la vitesse de perte de masse. On remarque que, quels que soient les échantillons initiaux, la présence d'oxygène accélère la cinétique de perte de masse et conduit à une masse résiduelle en fin d'essai moins importante que sous atmosphère inerte. Même s'il n'y a pas de processus d'inflammation en tant que tel à 21% d'$O_2$, cette différence est liée aux réactions hétérogènes induites par la présence d'oxygène, lesquelles sont fortement exothermiques et accélèrent la décomposition thermique.

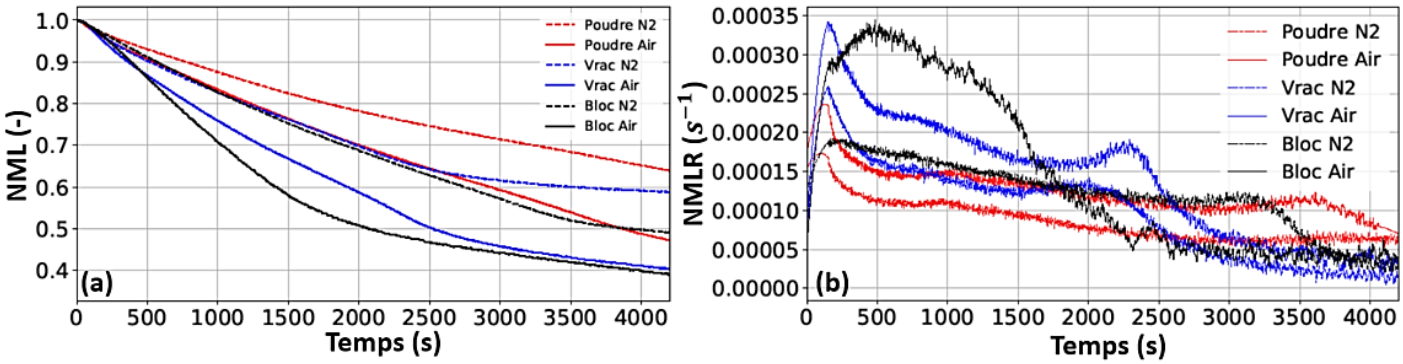



*Figure 3. 12.* Comparaison de la perte de masse (a) et de la vitesse de perte de masse (b) à 40 kW.m$^{-2}$ pour les deux atmosphères.

*3.1.2.c.2. Effet de l'atmosphère oxydante sur les températures*

De la même manière, la Figure 3. 13 (a) et la Figure 3. 13 (a') permettent une comparaison des mesures des températures dans le lignite à 35 mm de profondeur pour deux types d'échantillon, ceux en poudre et ceux en vrac. La Figure 3. 13 (b) et la Figure 3. 13 (b') correspondent aux mêmes mesures de températures mais à 20 mm de profondeur.

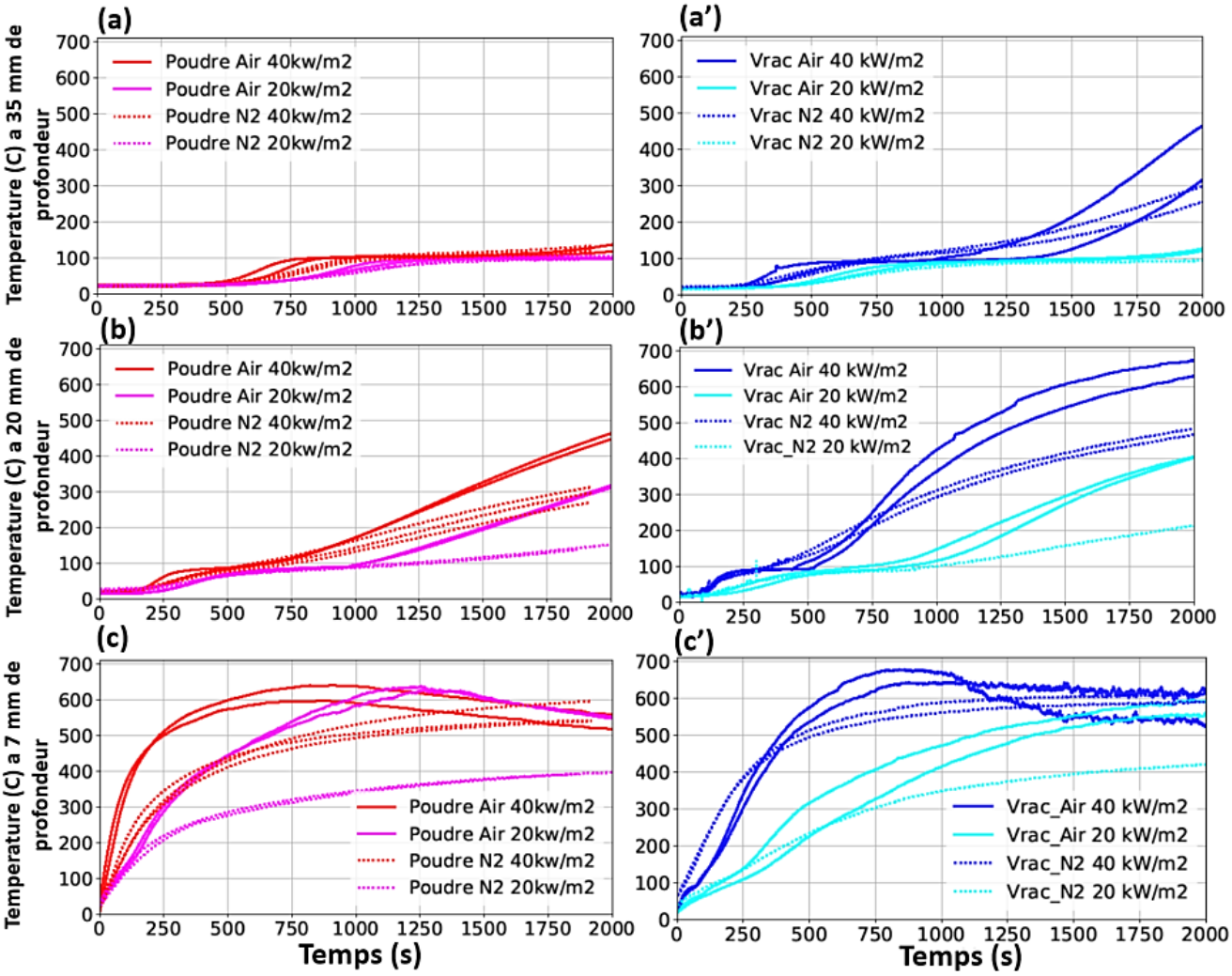



*Figure 3. 13.* Comparaison des températures selon l'atmosphère dans le lignite à 35 mm ((a) et (a')), à 20 mm ((b) et (b')), et à 7 mm de profondeur ((c) et (c')), pour les échantillons en poudre et vrac respectivement.

Les mesures présentées sur la Figure 3. 13 (a) montrent que la cinétique d'évolution est assez similaire à 35 mm de profondeur pour les échantillons en poudre quelle que soit l'atmosphère. La différence majeure réside au moment du début d'augmentation de la température qui est plus rapide sous $O_2$. Pour les échantillons en poudre, les niveaux de températures atteints sont également similaires quelle que soit l'atmosphère (120 ou 140°C sous 21% d'$O_2$ contre 100°C sous $N_2$ à 40 kW.m$^{-2}$). Ainsi, à cette profondeur (35 mm), l'atmosphère ne semble pas avoir une influence importante.
Pour l'échantillon en vrac, à la même position (35 mm du sommet), la Figure 3. 13 (a') montre que l'atmosphère n'influence pas l'évolution de la température et son niveau atteint, et ceci quel que soit le flux de chaleur (20 et 40 kW.m$^{-2}$). En effet, la diffusion de l'oxygène n'atteint pas de manière significative cette profondeur (35 mm du sommet, à savoir 5 mm du fond de l'échantillon) et donc son influence reste limitée.

A 20mm de profondeur (Figure 3. 13 (b) et Figure 3. 13 (b')), l'atmosphère influence les niveaux de températures atteints que ce soit à 20 ou 40 kW.m$^{-2}$. L'écart entre les températures sous 21% d'$O_2$ et sous $N_2$ est de l'ordre de 150°C. L'absence d'inflammation en tant que telle montre alors l'effet des réactions hétérogènes d'oxydation sur le processus de décomposition thermique du lignite (températures et vitesse de perte de masse). L'atmosphère a une influence aussi importante sous 20 kW.m$^{-2}$ que sous 40 kW.m$^{-2}$. En effet, sous air la température dépasse la température critique de décomposition thermique (250°C), le front de décomposition thermique est atteint et l'oxygène a une influence significative de par les réactions hétérogènes de combustion qui prennent place.

La Figure 3. 13 (c) correspond aux mesures de températures dans le lignite à 7mm de la surface du lit pour les échantillons en poudre. Sous air, le flux de chaleur n'a pas d'influence sur la température maximale mais son augmentation accélère la croissance de la température. Sous azote, ce même flux influence la cinétique de montée en température et la valeur maximale atteinte. Concernant l'influence de l'atmosphère, on constate quel que soit le flux de chaleur que la présence d'oxygène entraine une croissance plus rapide de la température, laquelle atteint des valeurs plus élevées. Ces résultats mettent en avant que sous air, les réactions hétérogènes d'oxydation dominent et donc engendrent un niveau de température identique, proche de 600°C (quel que soit le flux de chaleur).

La Figure 3. 13 (c') correspond aux mesures de températures dans le lignite à 7mm de la surface du lit pour les échantillons en vrac.
A 40 kW.m$^{-2}$, les évolutions de températures sont très similaires quelle que soit l'atmosphère (100% d'$N_2$ ou 21% d'$O_2$). Ce résultat s'explique par les températures élevées obtenues sous inerte pour cette granulométrie, comme expliqué précédemment. De fait, l'influence de l'oxygène reste limitée.

A 20 kW.m$^{-2}$, les évolutions de températures sont similaires pour les deux atmosphères (100% d'$N_2$ ou 21% d'$O_2$) jusqu'à 750 secondes, puis elles diffèrent avec des températures qui atteignent des valeurs finales plus élevées sous atmosphère oxydante, et qui rejoignent celles obtenues à 40 kW.m$^{-2}$.

En synthèse, la comparaison de l'évolution des températures selon la profondeur dans le lit poreux montre que :

- A 7 mm du sommet du lit, position la plus proche du rayonnent du cône, que ça soit pour l'échantillon en vrac ou celui en poudre, l'influence de l'atmosphère est plus importante à 20 qu'à 40 kW.m$^{-2}$ (voir la Figure 3. 13 (c) et la Figure 3. 13 (c')). En effet sous atmosphère oxydante, la décomposition thermique et la montée des températures qui en résulte sont dues à la fois aux réactions de pyrolyse (dues à l'effet de la chaleur) et aux réactions d'oxydation (dues à la présence d'oxygène) qui coexistent avec une certaine compétitivité entre les deux. Par contre à plus faible puissance (20 kW.m$^{-2}$), les réactions de pyrolyse (dues à l'effet de chaleur) semblent moins influentes que celles d'oxydation qui dominent à cette position proche de la surface où de fait la concentration en $O_2$ est proche de 21%. Par conséquent, l'effet de l'atmosphère est plus remarqué à faible puissance.
- A 20 mm du sommet du lit, l'influence de l'atmosphère est à peu près similaire sous 20 et 40 kW.m$^{-2}$. En effet, la chaleur et l'oxygène diffusent à travers l'épaisseur du lit et à cette position intermédiaire (milieu du lit qui fait 40mm), la pyrolyse et l'oxydation coexistent. L'effet de l'atmosphère est donc observé à la fois sous faible (20 kW.m$^{-2}$) et grande puissance (40 kW.m$^{-2}$) pour les deux types d'échantillons (poudre et vrac) (voir la Figure 3. 13 (b) et la Figure 3. 13 (b')).
- A 35 mm du sommet du lit, quel que soit l'échantillon, l'influence de l'atmosphère et de la puissance reste limitée (voir la Figure 3. 13 (a) et la Figure 3. 13 (a')), ce qui s'explique par la position de mesure de température qui est la plus profonde dans l'échantillon qui fait 40mm d'épaisseur.

Le Tableau 3. 3 résume l'influence de l'oxygène sur la valeur maximale des températures (après 2000 s) pour les différentes conditions d'essais, par le calcul de l'écart entre les températures finales obtenues sous 21% d'$O_2$ et sous $N_2$.

*Tableau 3. 3.* Influence de l'oxygène sur l'augmentation des températures.

| Position dans le lignite | Puissance ($kW.m^{-2}$) | $\Delta T_{finale}$ (°C) = $T_{O_{2,finale}}$ - $T_{N_{2,finale}}$ | |
|---|---|---|---|
| | | Echantillon en vrac | Echantillon en poudre |
| 35 mm de profondeur | 20 | ≈ 0 | |
| | 40 | | |
| 20 mm de profondeur | 20 | ≈ 200°C | ≈ 175 °C |
| | 40 | | ≈ 125°C |
| 7 mm de profondeur | 20 | ≈ 125 °C | ≈ 125°C |
| | 40 | ≈ 0 °C | ≈ 0 °C |

## 3.2. Modélisation numérique de la pyrolyse (échelle du cône calorimètre,1D)

### 3.2.1. Description du code PATO

Si différents modèles de pyrolyse sont disponibles dans la littérature, tels que ThermaKin et Gpyro ou ceux inclus dans FDS ou FireFOAM, nous avons choisi d'utiliser le code Porous material Analysis Toolbox sous OpenFOAM (PATO). PATO est un solveur numérique open-source (GNU GPL) publié par la NASA (NASA) (Jean Lachaud, Jérémie Meurisse (Principaux développeurs )). La partie suivante décrit le code PATO et les principales équations qui en constituent les modèles de transfert.

#### 3.2.1.1. La théorie du volume averaging

Un lit poreux est un milieu hétérogène constitué de la phase solide et de poches de gaz. PATO se base sur la méthode du volume averaging (Whitaker, 2013; Ratte, Marias, Vaxelaire et Bernada, 2009) pour estimer les différentes propriétés présentes dans les équations de conservation d'énergie et de masse. Le volume élémentaire est choisi de manière à ce qu'il soit représentatif. Il inclut la phase solide et la phase gazeuse.

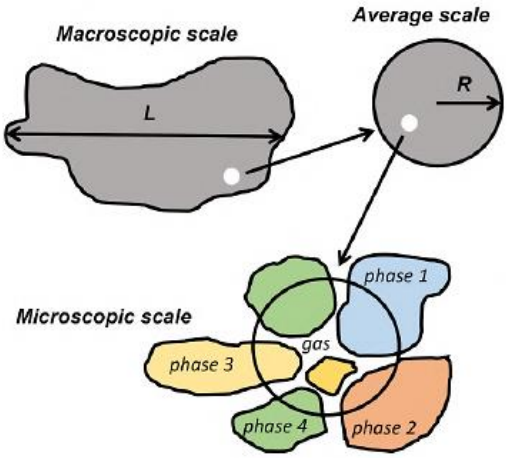



*Figure 3. 14.* Principe de la méthode du volume averaging *(Qin, 2021)*.

#### 3.2.1.2. Les équations de conservation

**a. Phase solide**

En se basant sur la théorie du volume averaging, la conservation de la masse (phase solide) est exprimée avec la variation de la masse volumique du solide décrite dans le modèle de pyrolyse. Les équations qui décrivent le modèle de pyrolyse sont décrites dans la partie 2.3 du chapitre 2.

**b. Phase gazeuse**

Les gaz sont produits par les réactions de pyrolyse du solide. La masse produite (ou la masse volumique) varie en fonction du temps et de l'espace. L'équation suivante décrit la conservation des gaz :

$$\partial_t(\epsilon_g \rho_g) + \partial_X(\epsilon_g \rho_g \vartheta_g) = \prod$$

Avec $\epsilon_g$ la fraction du gaz dans le milieu poreux (la porosité), $\rho_g$ la masse volumique du gaz, $\vartheta_g$ la vitesse du gaz, $\prod$ est le terme correspondant à la pyrolyse.
Le débit de pyrolyse surfacique total s'exprime comme suit :

$$\dot{m}_{pg} = \epsilon_g \rho_g \vartheta_g$$

Avec $\dot{m}_{pg}$ la vitesse de production des gaz de pyrolyse, $\vartheta_g$ est le vecteur vitesse du gaz. $\dot{m}_{pg}$ est la vitesse de conversion du matériau vierge en gaz par seconde et par unité de volume.

### c. Pression et vitesse des gaz (Loi de DARCY)

L'équation ci-dessous est utilisée pour simuler la pression et la vitesse du gaz. Elle prend en compte la porosité et la perméabilité du matériau vierge et du char. Elle se base également sur le volume moyen et est exprimée par la loi de Darcy comme décrit ci-dessous :

$$(*)\ V_g = -\frac{1}{\epsilon_g}\left(\frac{1}{\mu}\underline{\underline{K}} + \frac{1}{p_g}\underline{\underline{\beta}}\right).\partial_{Xpg}$$

Avec $\underline{\underline{K}}$ le tenseur de perméabilité, la perméabilité du lignite et du char étant supposées isotropes. $\underline{\underline{\beta}}$ est la correction de Klinkengerg, $V_g$ est la vitesse du gaz, $\epsilon_g$ est la fraction volumique du gaz, $\mu$ est la viscosité dynamique du gaz, et $p_g$ est la pression du gaz. Cette pression est liée à la masse volumique et à la température du gaz par la loi des gaz parfaits, comme exprimé dans l'équation suivante :

$$p_g = \frac{\rho_g\, R_g\, T_g}{M_g}$$

Et donc :

$$\rho_g = \frac{M_g\, P_g}{R_g\, T_g}$$

Où $R_g$ est la constante des gaz parfait, $T_g$ la température des gaz, et $M_g$ la masse molaire du gaz.
L'équation finale peut ensuite être réécrite en remplaçant chaque terme par son expression, ce qui implique l'équation suivante :

$$\partial_t\left(\frac{\epsilon_g\, M_g\, p_g}{R_g\, T_g}\right) - \partial_X\left(\frac{M_g\, p_g}{R_g T_g}\left(\frac{1}{\mu}\underline{\underline{K}} + \frac{1}{p_g}\underline{\underline{\beta}}\right).\partial_X\, p_g\right) = \prod$$

### d. Conservation de l'énergie

La conservation de l'énergie est formulée en se basant sur l'hypothèse de l'équilibre thermique local, soit :

$$\partial_t(\rho_t\, e_t) + \partial_X(\epsilon_g \rho_g h_g V_g) = \partial_X.(\underline{\underline{k}}\,.\partial_X\, T) + \mu\, \epsilon_g^2\,(\underline{\underline{K}}^{-1}\,.v_g\,).\, v_g$$

Avec $\rho_t$ la masse volumique totale, $e_t$ l'énergie massique totale, $\epsilon_g$ la fraction volumique du gaz, $\rho_g$ la masse volumique du gaz, $h_g$ l'enthalpie du gaz exprimée par $h_g = \int_{T_0}^{T} c_{p,g} dT$ avec $c_{p,g}$ la capacité thermique du gaz, $V_g$ la vitesse du gaz, $\underline{\underline{k}}$ le tenseur de conductivité effective.
Le second terme à droite indique la dissipation visqueuse de l'énergie, qui est faible. Durant ce travail, le lignite est considéré comme un matériau isotrope, par conséquent la conductivité thermique est identique selon les trois directions. $T$ est la température et $\rho_t\, e_t$ est l'énergie totale pour la phase solide et gazeuse avec :

$$\rho_t\, e_t = \epsilon_g \rho_g e_g + \sum_{i\in[1,N_p]} \epsilon_i \rho_i h_i$$

Où $i$ indique la phase solide, $N_p$ le nombre de phases solides, $\epsilon_i$ la fraction volumique de la phase solide, $\rho_i$ la masse volumique de la phase solide, $h_i$ l'enthalpie de la phase solide $i$ et sa variation avec le temps est exprimée comme ci-dessous :

$$\partial_t h_i = c_{p,i}\, \partial_t\, T$$

Le code différencie l'enthalpie sensible $h_s$ de l'enthalpie des réactions de pyrolyse $h_p$ et propose une expression pour l'enthalpie totale comme décrite ci-dessous :

$$h_{detail} = h_s + h_p$$

Où $h_{detail}$ est l'enthalpie totale massique durant le processus de pyrolyse, avec $h_s = \int_{T_0}^{T} c_p dT$.

**e. Conditions aux limites**

La condition limite thermique à la surface de l'échantillon qui est agressée par le flux thermique du cône calorimètre est exprimée par (Yu, 2012; Lautenberger et Fernandez-Pello, 2009) :

$$-k\,\frac{dT}{dt} = \alpha \dot{q}_e'' + \varepsilon_s \sigma\,(T_s^4 - T_\infty^4) + h_c(T_s - T_\infty)$$

Où $\dot{q}_e''$ est le flux radiatif du cône calorimètre, $T_s$ est la température à la surface, $T_\infty$ est la température ambiante, $h_c$ est le coefficient de convection, $\alpha$ l'absorptivité, $\varepsilon_s$ l'émissivité, et $k$ la conductivité thermique.

Les conditions aux limites thermiques des côtés et en face arrière du porte échantillon sont considérées adiabatiques du fait de l'isolation du porte échantillon lors de nos essais.

3.2.1.3. Propriétés calculées en fonction du processus de pyrolyse

***a. Masse volumique du solide***

Initialement, la masse volumique du solide est égale à celle du matériau vierge (lignite). Au fur et à mesure, le lignite subit le processus de pyrolyse et la masse volumique du solide ou du mélange condensé (assumé composé du lignite et du char à un instant intermédiaire donné t) tend vers celle du char (résidu obtenu à la fin des réactions de pyrolyse).

La masse volumique du matériau vierge initiale $\rho_{v,t=0}$ est exprimée par $\rho_{v,t=0}$= $\sum_{i=1}^{n} \chi_{i,t=0}\rho_{v,t=0}$ avec une composition du matériau vierge en $n$ constituants solides ayant chacun une fraction massique initiale $\chi_{i,t=0}$.

Durant ce travail, le char est défini comme la somme des résidus solides finaux produits par les différentes réactions de pyrolyse, sa masse peut s'exprimer par : $m_{char}$= $\sum_{j=1}^{n} maximum\ de$ chaque $m_j(t)$ avec $m_j$ un solide $j$ produit par une, ou plusieurs réactions de pyrolyse et $n$ le nombre de solides produits par les différentes réactions.

Il est à noter que la masse du résidu finale se compose principalement du char, mais elle peut aussi contenir une quantité du matériau vierge non réagi.

***b. Paramètres décrivant le processus de pyrolyse***

Différents paramètres peuvent être pris en compte pour étudier et caractériser la capacité d'un modèle à représenter la pyrolyse d'un matériau solide. La MLR est un paramètre important car en plus d'influencer les masses volumiques du solide et du gaz, elle est utilisée pour tenir compte de la pyrolyse dans les équations de conservation. La vitesse de perte de masse est un paramètre qui décrit la vitesse de décomposition thermique, elle est calculée par le modèle en résolvant l'équation suivante :

$$MLR = \sum_{i=1}^{n} \frac{dm_i}{dt}$$

avec $n$ le nombre de tous les solides définis dans le modèle ayant une masse $m_i$.

Le taux d'avancement global des réactions de pyrolyse permet de décrire l'avancement global de la pyrolyse. Il décrit l'avancement des réactions de pyrolyse dans le calcul des propriétés qui gouvernent les phénomènes de transfert thermique et de masse. Nous avons défini ce paramètre ''tau'' dans les nouveaux modèles de pyrolyse implémentés par l'expression suivante :

$$tau(t) = \frac{\sum_{\gamma=1}^{m} m_\gamma(t)}{m_{lignite,t=0}};$$

où $m_\gamma$ est la masse à un instant t d'un parmi les $m$ composants qui constituent le lignite et $m_{lignite,t=0}$ est la masse initiale du matériau vierge (lignite).

À $t = 0$, $\sum_{\gamma=1}^{m} m_\gamma(t = 0)$ =$m_{lignite,t=0}$ et donc $tau = 1$. À $t = t_\infty$, les constituants du lignite sont consommés suite à la pyrolyse et $\sum_{\gamma=1}^{m} m_\gamma(\ t = t_\infty)$ tend vers 0, et donc $tau$ tend vers 0.

Ensuite, le code PATO calcule les paramètres physiques et thermiques apparents (la porosité, la perméabilité, la capacité thermique, la conductivité, l'absorptivité, et l'émissivité) par interpolation.
À titre d'exemple, l'expression qui permet le calcul de la perméabilité $K$ dans le code PATO est présentée ci-dessous :

$$K = tau\ K_v + (1 - tau)\ K_c$$

Où $K$, $K_v$, $K_c$ sont les perméabilités apparentes du mélange, du matériau vierge (lignite) et du char respectivement, et $tau$ est le taux d'avancement global du processus de pyrolyse.
Initialement à $t = 0$, tau=1 et $K = (1 * K_v)$+(1 - 1) $K_c$ = $K_v$, donc, la perméabilité du mélange vaut celle du matériau vierge. À l'instant final $t = t_\infty$, tau=0 et $K$ =(1 - 0) $K_c$ =$K_c$, donc, la perméabilité du mélange vaut celle du char. À un instant intermédiaire au cours du processus de pyrolyse, la perméabilité du mélange $K$ se calcule par interpolation entre celle du matériau vierge et du char.
Le même raisonnement est appliqué pour les autres propriétés physiques et thermiques.
Cette méthode prend en compte uniquement les propriétés du matériau vierge et du char (données d'entrée du modèle) et elle interpole entre les deux en utilisant l'avancement de la pyrolyse. De fait elle ne prend pas en compte les étapes intermédiaires au cours du processus de décomposition thermique.

### 3.2.2. Validation des modèles de pyrolyse (comparaison avec le modèle déjà existant dans PATO LinearArrhenius)

Le modèle de pyrolyse nommé ''LinearArrhenius'' déjà disponible dans le code PATO permet de modéliser la décomposition thermique en utilisant uniquement des schémas réactionnels avec des réactions indépendantes et parallèles. Il est ainsi nécessaire d'implémenter les modèles que nous avons proposé dans le chapitre 2 car certains incluent des interactions entre réactifs et réactions et comportent des réactions compétitives et consécutives.
De fait, cette partie vise la validation des nouveaux modèles parallèles implémentés dans le code PATO en les comparant avec le modèle LinearArrhenius. Plus précisément, l'objectif est de valider la manière avec laquelle nos modèles sont écrits et incorporés dans PATO. Ainsi, dans un premier temps nous analysons de manière simple l'impact de l'implémentation sur les résultats obtenus, d'abord en 0D. Cette étape validée, de la complexité est ajoutée en passant en 1D.

#### *a. Comparaison en 0 D*

#### *a.1. Perte de masse ML et vitesse de perte de masse MLR*

Afin d'identifier si l'implémentation d'un nouveau modèle dans PATO n'a pas d'impact sur les résultats, nous avons tout d'abord implémenté un modèle avec une seule réaction de manière similaire à l'écriture des modèles de pyrolyse que nous proposons. Les résultats obtenus sont comparés à ceux issus du modèle LinearArrhenius à 1 seule réaction de pyrolyse comme présenté ci-dessous.

$$Lignite \rightarrow Gaz + solide$$

La Figure 3. 15 présente les résultats de modélisation de perte de masse et de vitesse de perte de masse lors d'un cas ATG sous $N_2$ à 20°C.min$^{-1}$. Le calcul est réalisé en utilisant des paramètres d'entrée arbitraires mais strictement identiques pour les 2 modèles.
Les résultats montrent que les courbes de ML et de MLR obtenues avec les 2 modèles sont parfaitement confondues. Ainsi, à l'échelle de la matière, les 2 modèles modélisent les réactions de pyrolyse exactement de la même manière.

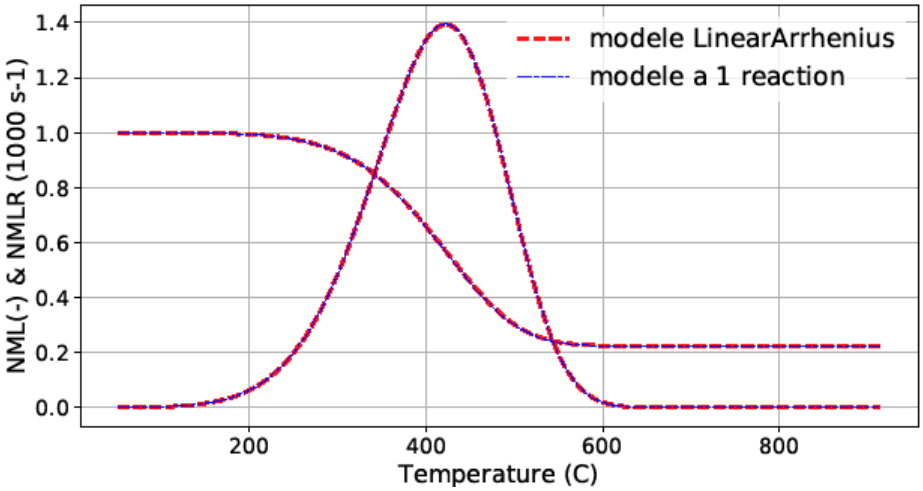



*Figure 3. 15.* Comparaison en 0D de la modélisation de la ML et de la MLR et validation avec le modèle LinearArrhenius (1 réaction).

Afin de montrer la robustesse de notre approche, dans un second temps, les mêmes calculs sont réalisés sous $N_2$ mais à 40°C.$min^{-1}$avec le modèle parallèle simplifié du lignite (voir la Figure 2. 16 dans chapitre2). Les résultats sont comparés sur la Figure 3. 16 à ceux du modèle LinearArrhenius. Les mêmes valeurs de paramètres cinétiques sont utilisées. Les calculs montrent que les courbes de la ML et de la MLR obtenues avec les 2 modèles sont confondues, ainsi ils modélisent les réactions de pyrolyse exactement de la même manière. Ce résultat confirme que l'implémentation de nos modèles au sein du code PATO est valide.

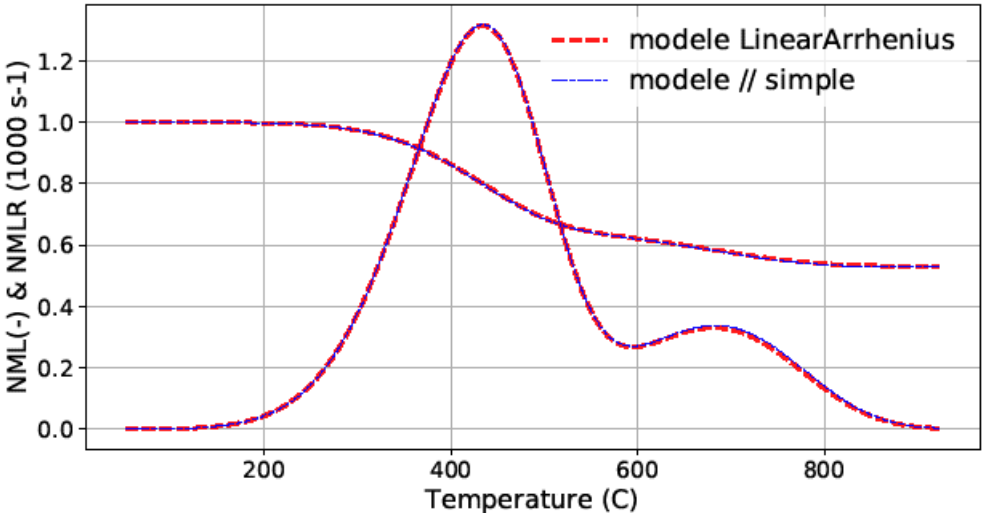



*Figure 3. 16.* ML et MLR modélisées avec le modèle parallèle simplifié et validation avec LinearArrhenius (0 D).

### *a.2. Vitesses des réactions de pyrolyse*

La Figure 3. 17 présente la comparaison des vitesses de la première et de la deuxième réactions de pyrolyse inclues dans le schéma réactionnel parallèle simplifié du lignite (la Figure 2. 16 du chapitre 2) avec le modèle LinearArrhenius déjà existant dans PATO. Les mêmes conditions qu'auparavant sont utilisées, à savoir ATG sous $N_2$ à 40°C.$min^{-1}$. De la même manière que précédemment, les courbes résultantes sont confondues et les 2 modèles modélisent la vitesse de décomposition thermique exactement de la même manière, confirmant que l'implémentation de nos nouveaux modèles dans PATO n'a pas d'impact sur la modélisation de la cinétique de décomposition thermique.

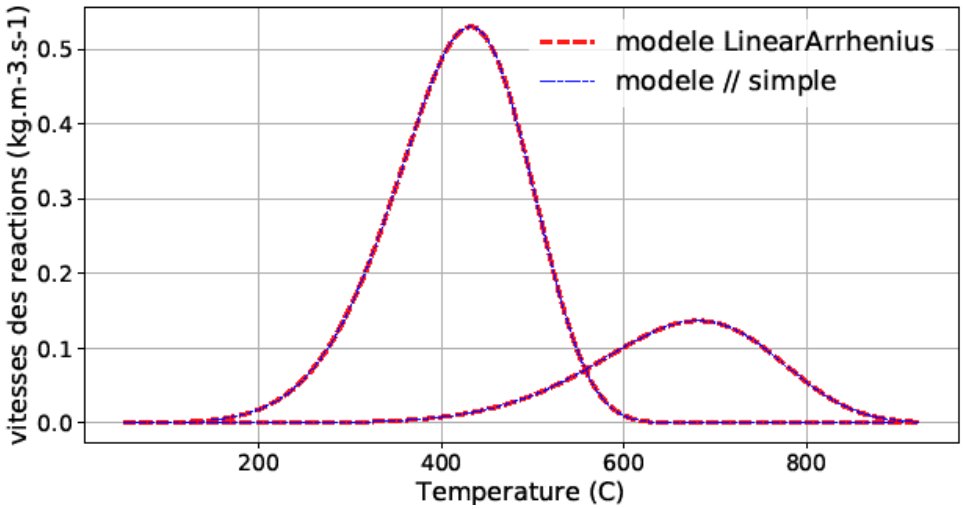



*Figure 3. 17.* Comparaison des vitesses des réactions modélisées avec le modèle parallèle simplifié et validation avec LinearArrhenius (0D).

La comparaison entre les résultats de pertes de masse, de vitesses de perte de masse et des vitesses des réactions obtenus à l'aide de nos modèles de pyrolyse et ceux déjà existant dans PATO montrent que notre implémentation des modèles dans PATO est valide à l'échelle de la matière (ATG) en 0D (en absence des phénomènes de transferts). De plus, ce travail préliminaire montre qu'il est possible d'implémenter et d'utiliser n'importe quel schéma réactionnel, y compris un schéma qui intègre des interactions entre les différents réactifs et réactions.

### *b. Comparaison en 1 D*

Dans un second temps, nous avons implémenté en 1D ces mêmes modèles au sein de PATO pour chercher à reproduire la cinétique de décomposition thermique du lignite à l'échelle du cône calorimètre, tenant compte des phénomènes de diffusion de masse et de chaleur.
En plus des équations d'Arrhenius, le modèle de pyrolyse déjà existant dans PATO ''LinearArrhenius'' inclut le paramètre ''tau'' qui est utilisé dans le calcul des propriétés physiques et thermiques, comme discuté précédemment. Ainsi les nouveaux modèles implémentés nécessitent la définition de ce paramètre, ce qui est réalisée en partie 3.2.1.3.b. Le paramètre tau est défini différemment dans nos modèles de pyrolyse, il est pris en compte dans les équations de transferts (de chaleur et de masse) car il est utilisé dans le calcul des paramètres physiques et thermiques.
De ce fait, nous avons cherché à valider les modèles en comparant les modèles qui incluent ou pas la définition du paramètre ''tau'' afin d'en évaluer l'intérêt, à savoir le modèle parallèle simplifié du lignite défini sans ''tau'', le modèle parallèle simplifié avec la définition du paramètre ''tau'' et le modèle LinearArrhenius déjà existant dans le code PATO.

#### *b.1. Perte de masse, vitesse de perte de masse et températures*

Les résultats des modélisations à l'aide des 3 modèles, effectuées en utilisant exactement les mêmes données d'entrée des modèles, sont présentés concernant la perte de masse (Figure 3. 18), la vitesse de perte de masse (Figure 3. 19) et les températures (Figure 3. 20).
La comparaison entre les différentes modélisations de la ML et de la MLR montre que les résultats obtenus avec le modèle parallèle simplifié intégrant le paramètre tau sont plus proches des résultats de modélisation fournis par le modèle LinearArrhenius que ceux sans tau. Concernant la modélisation de la ML, l'écart maximal entre le modèle parallèle simplifié avec tau et le modèle LinearArrhenius est de 2,5%.
La Figure 3. 20 présente la prédiction des températures avec les 3 modèles aux différentes positions dans l'échantillon (à 35 mm, 20mm et 7 mm du sommet du lit de lignite). Les résultats montrent que

le modèle LinearArrhenius et le modèle parallèle simplifié avec tau prédisent les températures de la même manière avec un écart maximal de 33°C. Les prédictions du modèle parallèle simplifié sans tau sont un peu plus éloignées des autres.

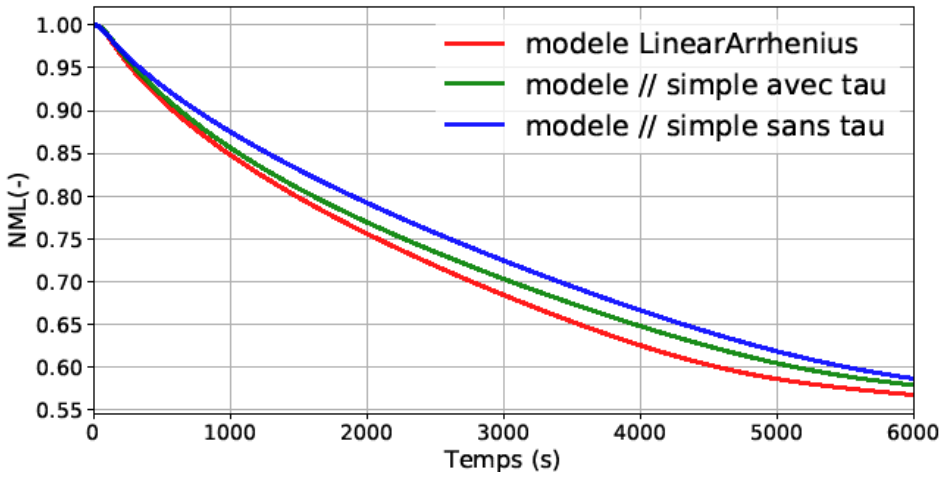



*Figure 3. 18.* Etude de l'impact du paramètre tau sur la modélisation de la ML avec le modèle parallèle simplifié et validation avec le modèle LinearArrhenius (1 D).

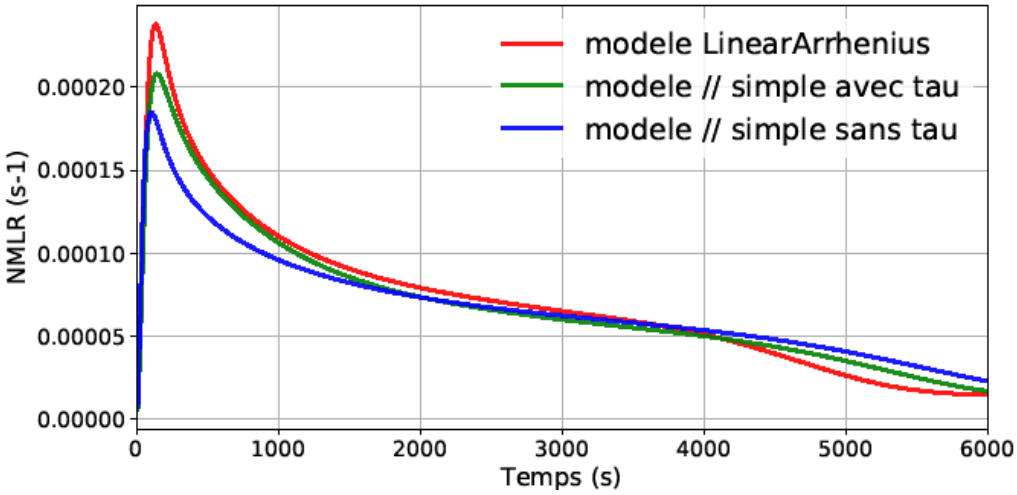



*Figure 3. 19.* Etude de l'impact du paramètre tau sur la modélisation de la MLR avec le modèle parallèle simplifié et validation avec le modèle LinearArrhenius (1 D).

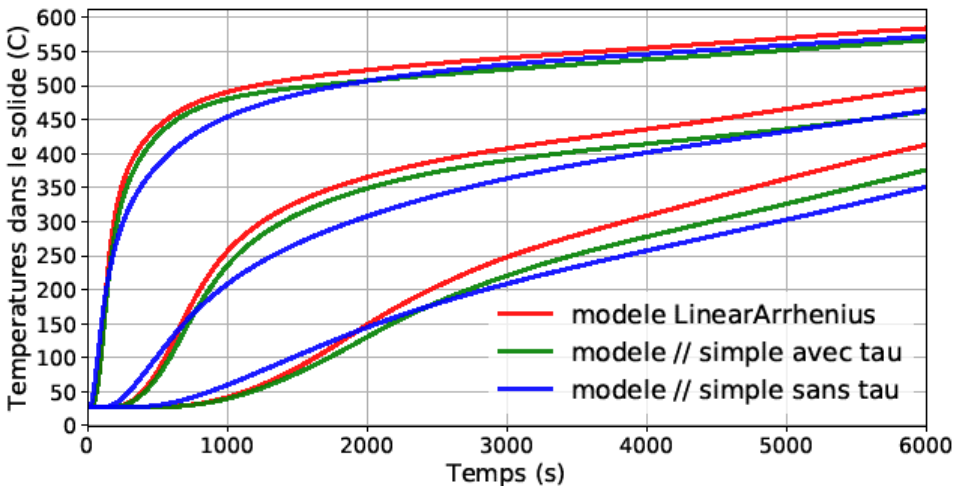



*Figure 3. 20.* Etude de l'impact du paramètre tau sur la modélisation des températures dans le solide avec le modèle parallèle simplifié et validation avec LinearArrhenius (1 D).

La proximité des résultats obtenus, tant sur la perte de masse, la vitesse de perte de masse et les températures en 1D montre que notre implémentation des modèles cinétiques est valide.

Il est à noter que la comparaison a également concerné les paramètres suivants : les MLR locales, les vitesses des réactions globales et locales, les paramètres thermiques en fonction de la température (la capacité thermique et la conductivité), les paramètres physiques (la perméabilité et la porosité), les pressions et vitesses de gaz locales et globales. Les résultats obtenus entre le modèle parallèle simplifié (avec tau) et le modèle LinearArrhenius sont également très proches, confirmant la validation de notre approche.

### 3.2.3. Détermination des paramètres d'entrée du modèle

À l'échelle du cône calorimètre, le modèle de pyrolyse nécessite la connaissance des paramètres physiques et thermiques du matériau vierge (lignite) et du char formé. Les paramètres cinétiques des réactions de pyrolyse sont présentés dans la partie 2.3.1 du chapitre 2, sont présentés ici les autres propriétés déterminées expérimentalement et nécessaires au modèle que sont : la masse volumique, la capacité thermique, l'effusivité et la conductivité thermiques du lignite et du char et la perméabilité du lignite.

#### 3.2.3.a Caractérisation expérimentale des paramètres physiques et thermiques du lignite et son char

Les mesures de capacité thermique du lignite et du char et de chaleur des réactions de pyrolyse ont été réalisées à l'échelle de la matière et sont présentées au sein du chapitre 2. Concernant la masse volumique, le mode opératoire et les résultats sont présentés en début de ce chapitre.
De fait, dans la présente partie nous ne présentons que la méthodologie déployée pour la détermination des effusivités, des conductivités thermiques et de la perméabilité.

##### *3.2.3. a.1. Effusivités et Conductivités thermiques du lignite et son char :*

Un analyseur TCi du fabricant C-Therm est utilisé pour déterminer la conductivité et l'effusivité thermiques des différents échantillons du lignite et du char qui sont constitués de particules avec différentes tailles, comme montré sur la Figure 3. 21.

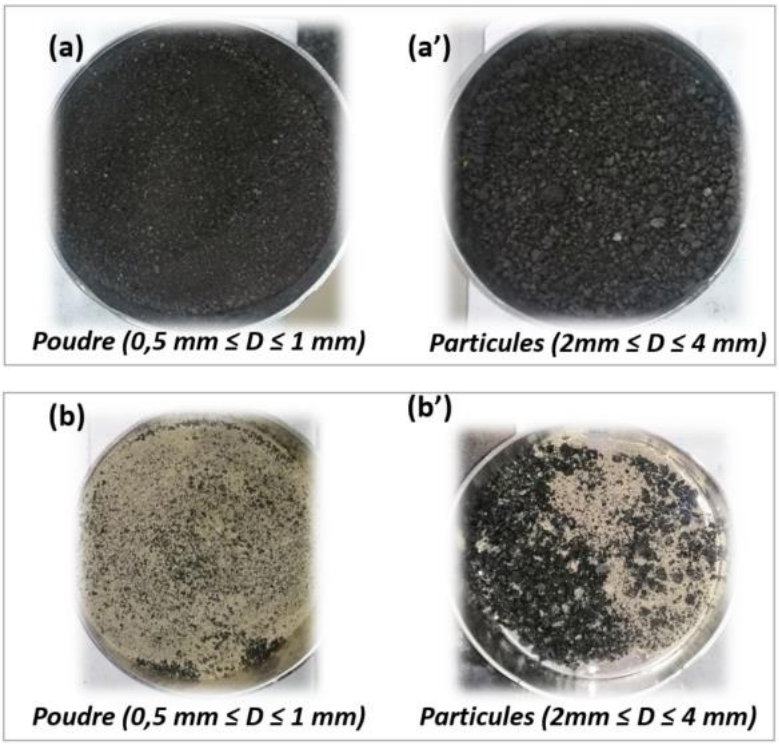



*Figure 3. 21*. Échantillons du lignite ((a) et (a')) et du char ((b) et (b')), pour l'échantillon ''poudre'' et ''particules'' respectivement.

Le test consiste à mettre le lignite ou son char dans un porte échantillon en laiton positionné à l'interface du capteur (disque chaud). Deux configurations sont possibles, la première est sans compression (pour l'échantillon en particules) et permet de déterminer la conductivité thermique à masse volumique apparente. La deuxième est avec compression (pour l'échantillon en poudre) à l'aide de poids et permet de se rapprocher de la masse volumique réelle des échantillons et de déterminer leur conductivité à masse volumique réelle, ou du moins, avec le minimum d'air présent (voir la Figure 3. 22).

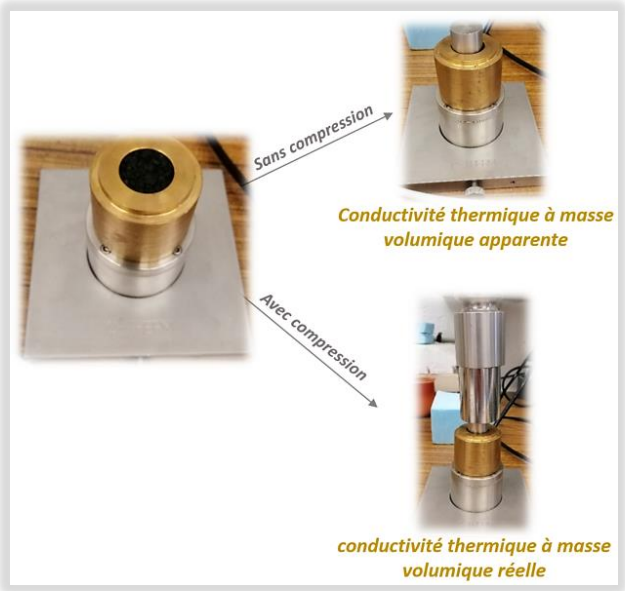



*Figure 3. 22.* Présentation des deux configurations de mesures de la conductivité thermique.

Les mesures sont effectuées pour le lignite et pour le char sec à température ambiante. Chacune des mesures est réalisée 15 fois et une très bonne répétabilité est obtenue, avec une erreur maximale de

l'ordre de 1%. Les moyennes des différentes mesures des paramètres thermiques (l'effusivité et la conductivité thermiques) sont présentées dans le Tableau 3. 4.

*Tableau 3. 4.* Mesures de conductivité et d'effusivités thermiques pour le lignite et son char.

| ***Échantillon*** | ***Effusivité*** $(Ws^{0.5}.m^{-2})$ | ***Conductivité*** $k(W.m^{-1}.°C^{-1})$ |
|---|---|---|
| Lignite en poudre | 260,505 | 0,0924 |
| Lignite en particules | 128,431 | 0,0597 |
| Char poudre | 227,153 | 0,0839 |
| Char en particules | 114,282 | 0,0564 |

La conductivité mesurée pour le lignite sec est égale à 0,0924 soit environ 0,1 $W.m^{-1}.°C^{-1}$. Cette valeur est cohérente avec celles de la littérature (Wan, Chen, Miao, He et Tian, 2017; He, Zhang, Chen, Zhang et Zhang, 2019).
Les résultats montrent également que la conductivité mesurée pour l'échantillon en poudre (lignite ou char) bien tassée est plus importante que celle mesurée pour les particules. En effet, les échantillons en particules non compressés comprennent plus d'air, lequel a une conductivité faible (0,0262 $W.m^{-1}.°C^{-1}$) par rapport à celle du lignite.
Nous observons également que la conductivité du lignite est plus importante que celle de son char.

*3.2.3. a.2. Perméabilité intrinsèque du lignite :*

La perméabilité du lignite est mesurée avec le banc présenté en Figure 3. 23. Ce dernier, développé à l'institut PPRIME par (Najmi, Luche et Rogaume, 2021) permet une mesure de la perméabilité Darcienne de l'échantillon à l'aide de la méthode ISO 4022 (Najmi, 2018). Elle se base sur l'utilisation d'une forme révisée de l'équation de Brinkman (Najmi, Gascoin, Chetehouna, El-Tabach et Akridiss, 2019).

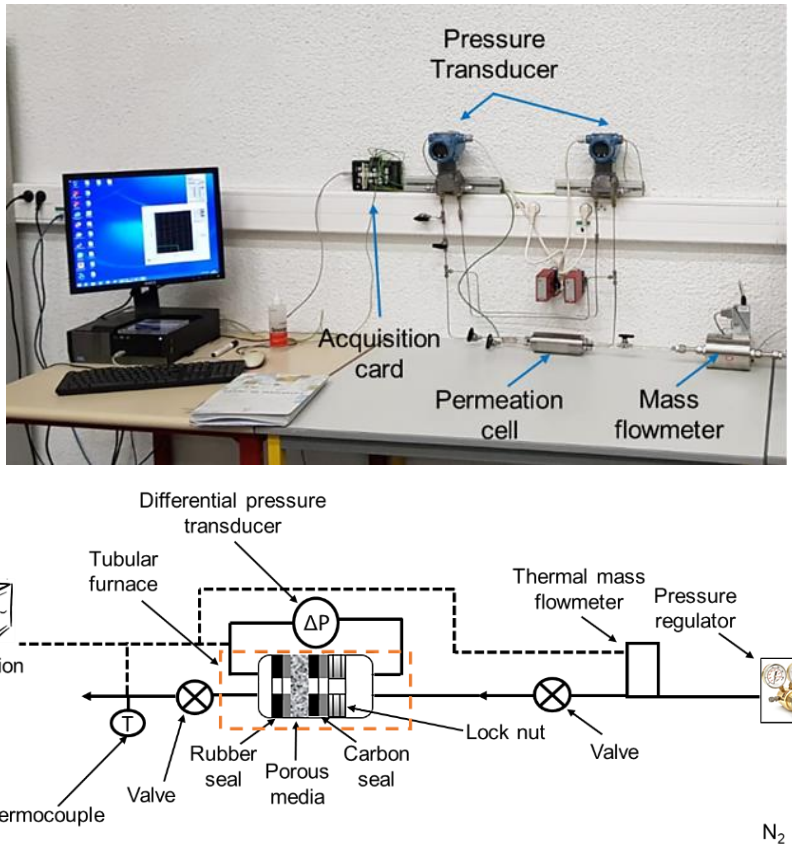



*Figure 3. 23.* Dispositif de mesure de la perméabilité du lignite *(Najmi, Luche et Rogaume, 2021)*.

Pour cette mesure, l'échantillon se trouve sous forme cylindrique avec un diamètre de 30 mm et une épaisseur de 10 mm, comme présenté en Figure 3. 24.

*Figure 3. 24.* Échantillon de lignite utilisé pour la mesure de la perméabilité.

La perméabilité du lignite est de 4,26*$10^{-14}$ $m^2$, ce qui est supérieur aux mesures de (De Girolamo, Tan, Liu et Zhang, 2018) qui ont déterminé une perméabilité de 2,9*$10^{-14}$ $m^2$ pour une briquette de lignite avec un diamètre de 40 mm de diamètre et une épaisseur de 48 mm. En effet, l'échantillon utilisé pour la mesure est séché à l'étuve (à 105°C pendant 24 heures), ce qui le fragilise et cause l'apparition de fissures pouvant expliquer l'écart entre notre mesure de perméabilité et celle issue de la littérature (en plus du fait que les deux mesures sont réalisées avec des bancs expérimentaux et des conditions différents).

3.2.3.b Données d'entrée utilisées pour la modélisation

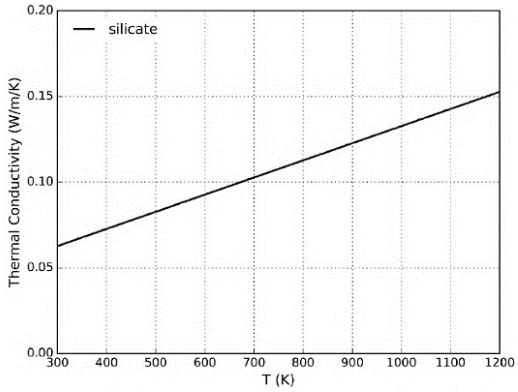
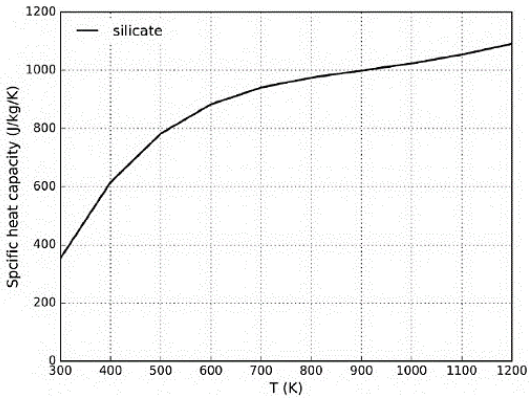
En plus de celles déterminées expérimentalement, d'autres données d'entrée sont nécessaires. Le jeu de paramètres pour le lignite, le char et l'isolant (silicate) permettant l'obtention des meilleurs résultats et que nous avons retenu afin de modéliser la pyrolyse de l'échantillon en poudre sous $N_2$ est présenté dans le Tableau 3. 5 et le Tableau 3.6.
Le choix des échantillons sous forme de poudre a été réalisée du fait d'une littérature plus importante à son sujet, permettant une plus grande exhaustivité des données physiques et thermiques.

*Tableau 3. 5.* Propriétés physiques et thermiques du lignite (en poudre fine sèche) et son char, utilisées comme données d'entrée du modèle de pyrolyse.

| Paramètre | Valeurs | | Source |
|---|---|---|---|
| Masse volumique apparente ($kg.m^{-3}$) | 663,51 | | Calcul du rapport : masse/volume |
| % des composants aliphatiques | 39% | | (Solum, Pugmire et Grant, 1989) |
| | Cal-O | 12% | |
| | Cal-Cal | 27% | |
| % des composants aromatiques | 61% | | (Solum, Pugmire et Grant, 1989) |
| | Car-O & Car-Cal | 7% | |
| | Anneaux aromatiques | 54% | |
| Perméabilité du lignite ($m^2$) | 9.3e-14 | | (De Girolamo, Tan, Liu et Zhang, 2018) *N.B. Perméabilité mesurée pour le lignite en poudre.* |
| Perméabilité du char ($m^2$) | 29.3e-14 | | (De Girolamo, Tan, Liu et Zhang, 2018) *N.B. Perméabilité mesurée pour le char en poudre.* |
| Porosité du lignite | 0.39 | | (De Girolamo, Tan, Liu et Zhang, 2018) *N.B. Porosité mesurée pour le lignite en poudre.* |
| Porosité du char | *0.52* | | (De Girolamo, Tan, Liu et Zhang, 2018) *N.B. Porosité mesurée pour le char en poudre.* |
| Paramètres cinétiques | Issus à l'échelle de l'ATG, voir le chapitre 2. | | |

| | | |
|---|---|---|
| Cp du lignite (J.kg$^{-1}$.°C$^{-1}$) | 1900 | (Wan, Chen, Miao, He et Tian, 2017) |
| k (W.m$^{-1}$.°C$^{-1}$) du lignite en fonction de la température (°C) | 0.0933 – 0.000454×T+ 0.00000212×$T^2$<br><br>T(°C) entre 20-1000 °C. | (De Girolamo, Tan, Liu et Zhang, 2018) |
| Emissivité du lignite et de son char | 0.9 | (Wang, Lian, Zhang, Yang, Hao et Guan, 2017)<br>(Graeser et Schiemann, 2016)<br>(Graeser et Schiemann, 2020) |
| Pouvoir calorifique du lignite (j.kg$^{-1}$) | -1,62E+07 | (Ode et Gibson, 1960)<br>(Flynn, 1949) |
| Pouvoir calorifique (MJ.kg$^{-1}$) du char à différentes températures. | À 520°C : h= 24,96<br>À 650°C : h = 23,85 | (Shi, Li et Hu, 2012)<br>*N.B. Pouvoir calorifique à 520 et 650 °C depuis* (Shi, Li et Hu, 2012)*, les valeurs correspondantes aux autres températures sont calculées par interpolation.* |
| Conductivité k(W.m$^{-1}$.°C$^{-1}$) du char | 0,1 | Nos essais en TCI |
| Cp du char = constante (J.kg$^{-1}$.°C$^{-2}$) | 1000 | Nos essais DSC |

*Tableau 3. 6.* Propriétés physiques et thermiques du silicate *(Stoliarov, Crowley, Walters et Lyon, 2010)*.

| Masse volumique (kg.m$^{-3}$) | 245 |
|---|---|
| Conductivité (W.m$^{-1}$.°C$^{-1}$) |  |
| Capacité thermique (J.kg$^{-1}$.°C$^{-1}$) |  |

3.2.3.c Simplification des conditions réelles et hypothèses

En cône calorimètre, le processus de transfert thermique est considéré 1 D (direction perpendiculaire à la surface de l'échantillon). Il existe un transfert de chaleur par convection entre les côtés du porte échantillon et l'extérieur, néanmoins la comparaison entre deux tests avec et sans isolation des côtés montre que ces pertes par convection sont négligeables. De fait, nous avons pu négliger la présence de l'isolant au niveau des côtés du porte échantillon lors des modélisations numériques.
Notre porte échantillon est cylindrique avec une hauteur de 40 $mm$ et une surface de 50,24 $cm^2$. La forme circulaire de la surface de l'échantillon n'a pas d'impact lors des modélisations, seule la surface

compte. Dans le cadre de notre étude, le porte échantillon est modélisé de manière simple, sous forme rectangulaire.

### 3.2.4. Analyse comparative et validation des 4 modèles de pyrolyse en 1 D

Cette partie concerne l'étude de la capacité des modèles cinétiques précédemment développés et validés en 0D à représenter la décomposition thermique à l'échelle du cône calorimètre. Les simulations sont réalisées sous $N_2$ à 40 kW.$m^{-2}$ pour les échantillons de poudre. Un flux de chaleur de 40 kW.$m^{-2}$ a été choisi car il représente une valeur intermédiaire caractéristique.
La Figure 3. 25 et la Figure 3. 26 présentent une comparaison des NML (pertes de masse normalisées) et de la NMLR (vitesses de perte de masse normalisées) expérimentales et numériques prédites par les 4 différents modèles de décomposition thermique : détaillé, parallèle détaillé, compétitif/consécutif et parallèle simplifié.

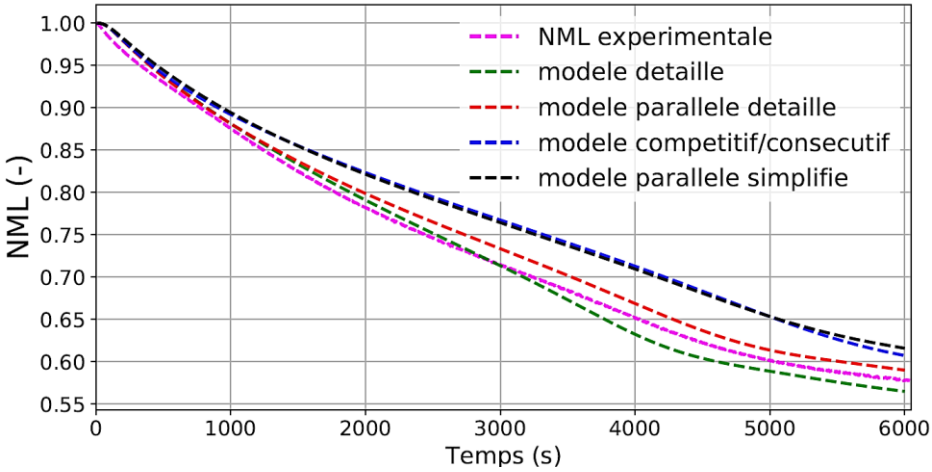



*Figure 3. 25.* Comparaison entre la NML expérimentale et numérique à l'échelle du cône calorimètre.

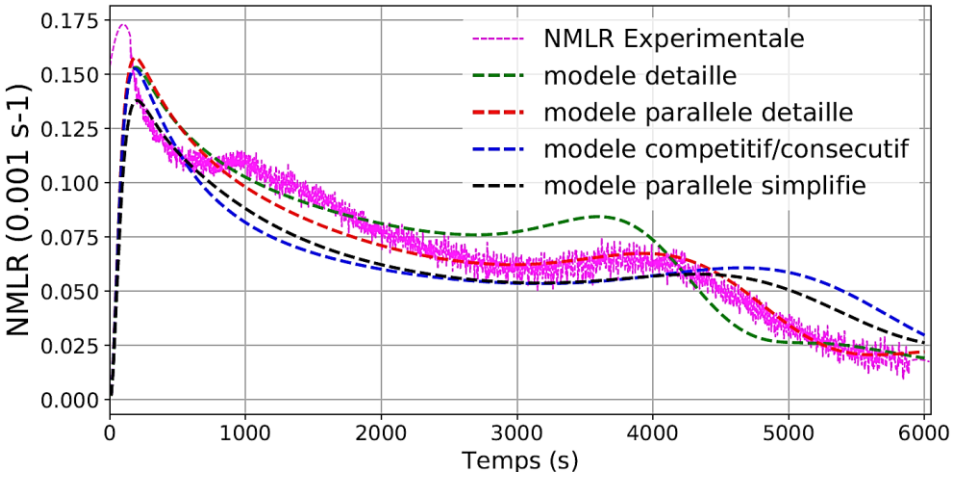



*Figure 3. 26*. Comparaison entre la NMLR expérimentale et numérique à l'échelle du cône calorimètre.

Les prédictions à l'aide du schéma détaillé et du modèle parallèle détaillé sont en bon accord avec les données expérimentales. Le modèle parallèle simplifié et le compétitif/consécutif modélisent correctement la NML et la NMLR (avec une erreur maximale acceptable de 5%). Ainsi, de manière similaire aux simulations à l'échelle de l'ATG, le modèle détaillé et le parallèle détaillé donnent les meilleurs résultats. En effet, ces deux mécanismes considèrent le comportement thermique des constituants des composés aliphatiques et aromatiques, en séparant chaque groupe entre eux en deux sous-groupes différents selon le type de liaisons qu'ils comportent et le comportement thermique de ces dernières. La chimie de pyrolyse contenue dans ces deux modèles est suffisante pour modéliser correctement la décomposition thermique du lignite à la petite échelle (cône calorimètre) avec le même jeu de paramètres cinétiques qu'à l'échelle de l'ATG.

La Figure 3. 27 présente la vitesse de perte de masse normalisée (NMLR) globale et celles correspondantes à chacune des réactions de décomposition thermique et de formation du char, pour le modèle parallèle détaillé et le parallèle simplifié. La décomposition des composants aromatiques constitués de liaisons Car-O et Car-Cal n'est pas considérée par le modèle parallèle simplifié, ce qui explique sa sous-estimation pour la NML et la NMLR.

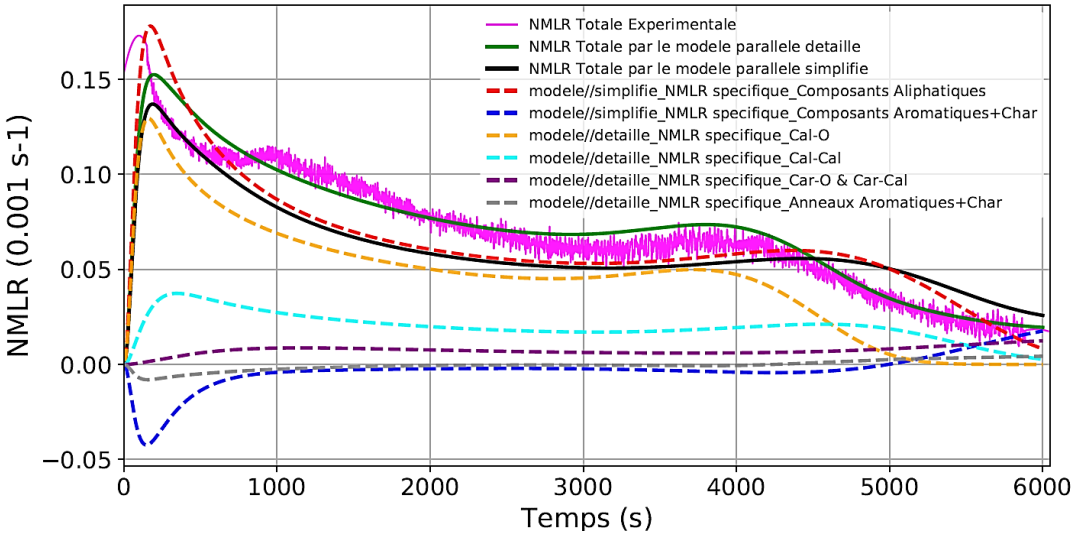



*Figure 3. 27.* NMLR spécifiques pour chaque réaction et NMLR globale (modèle parallèle détaillé VS simplifié).

La Figure 3. 28 présente la prédiction des températures par les différents modèles à 35, 20 et 7 mm du sommet du lit de lignite. Les températures prédites par le modèle parallèle simplifié et le schéma compétitif/consécutif sont un peu sous estimées, ce qui est cohérent avec les résultats de modélisation de la perte de masse. Par contre, les résultats des modèles détaillé et parallèle détaillé sont similaires, avec une prédiction meilleure pour le modèle détaillé pour la température à 7 mm du sommet du lit de lignite.

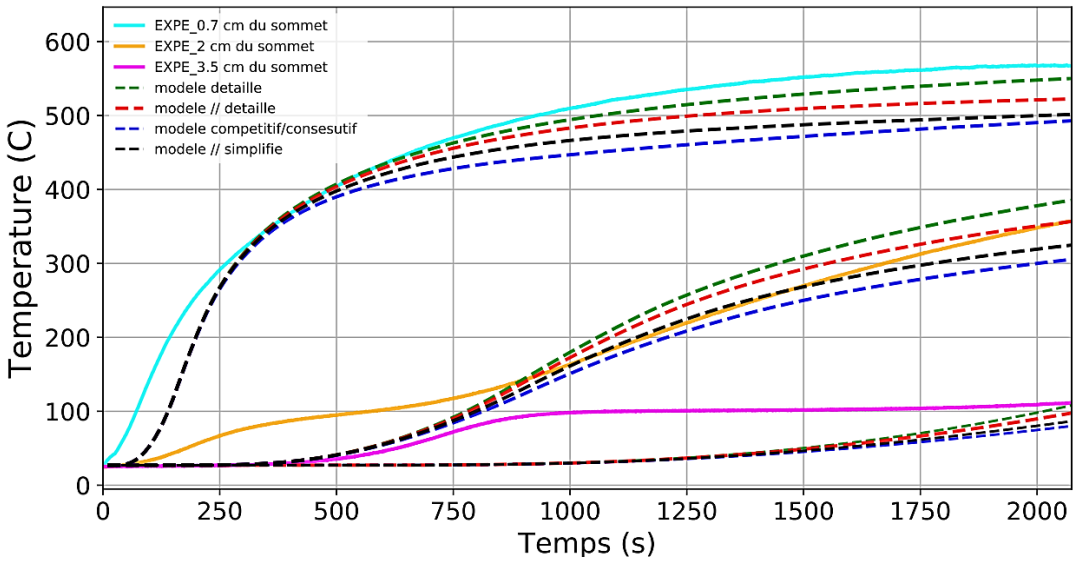



*Figure 3. 28.* Comparaison entre les températures expérimentales et numériques à l'échelle du cône calorimètre.

Les études de sensibilité que nous avons effectuées pour le modèle de pyrolyse à l'échelle du cône calorimètre montrent que les résultats de pertes de masse et de vitesses de perte de masse sont très sensibles aux paramètres cinétiques déterminées à l'échelle de l'ATG pour les différentes réactions de pyrolyse qui constituent les schémas réactionnels.

Les bons résultats de modélisation alors obtenus à l'échelle du cône calorimètre avec les paramètres déterminés (sans modification suite à l'analyse de sensibilité) constituent une deuxième validation de ces paramètres et démontrent, une deuxième fois, leur fiabilité à l'échelle du cône calorimètre (en plus de l'échelle de l'ATG abordé dans le chapitre 2).
Après avoir modélisé la décomposition thermique de l'échantillon en poudre, nous avons travaillé à la modélisation des échantillons constitués de particules tamisées.

### 3.2.5. Modélisation de la décomposition thermique pour différentes porosités apparentes

Cette partie est dédiée à la modélisation de la décomposition thermique de l'échantillon constitué de particules tamisées. Comme discuté précédemment, la taille des particules influence l'augmentation de la perte de masse finale, de la vitesse de perte de masse et des températures. En effet, la taille/géométrie des particules influence les paramètres physiques apparents du lit (par exemple la masse volumique, la porosité, et la perméabilité apparentes), lesquels influencent à leur tour le transfert thermique dans le lit et donc la cinétique de décomposition thermique.
Par conséquent, afin de modéliser la pyrolyse du lit poreux constitué de particules tamisées, la porosité apparente du lit peut être prise en compte à travers la capacité thermique apparente.
Le travail de (Glatzmaier et Ramirez, 1988) propose une modélisation qui prédit les propriétés thermiques effectives (conductivité, diffusivité) des échantillons en poudre en fonction des propriétés thermiques des phases (gaz et solide) qui constituent l'échantillon. Le modèle prédit la conductivité thermique et la diffusivité effectives de l'échantillon en fonction de celles du gaz et de la phase solide.
Suite aux mesures de (Glatzmaier et Ramirez, 1988), la capacité thermique multipliée par la masse volumique ($\rho C_p$) d'une poudre de charbon avec des particules de 50 µm de taille est de $5*10^5$ J.$m^{-3}$.°$\mathrm{C}^{-1}$ (Glatzmaier et Ramirez, 1988). En divisant par la masse volumique de l'échantillon en poudre (652 Kg.$m^{-3}$), on trouve une capacité thermique de 767 J. $\mathrm{kg}^{-1}$.°$\mathrm{C}^{-1}$.
D'autre part, d'après les mesures de capacités thermiques (Deng, Li, Xiao, Shu et Zhang, 2017) réalisées pour des tablettes de charbon de 12,7 mm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur, la capacité thermique des différents échantillons de charbon (tablette ou bloc ne constituant pas un lit poreux) varie entre 900 et 1900 J. $\mathrm{kg}^{-1}$.°$\mathrm{C}^{-1}$ (voir la Figure 3. 29).

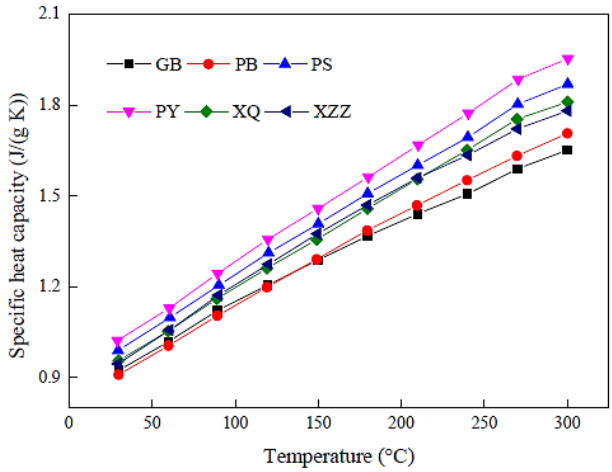



*Figure 3. 29.* Evolution de la capacité thermique spécifique de 6 échantillons de charbon de différentes origines nommés GB (Gubei), PB (Panbéi), PS (Pansan), PY (Panyi), XQ (Xieqiao) et XZZ (Xinzhuangzi) *(Deng, Li, Xiao, Shu et Zhang, 2017)*.

En outre, les travaux de (Wan, Chen, Miao, He et Tian, 2017) réalisés pour des échantillons de lignite en bloc, montrent que la capacité thermique varie entre 1400 et 2200 (J. $\mathrm{kg}^{-1}$.°$\mathrm{C}^{-1}$) (voir la Figure 3. 30).

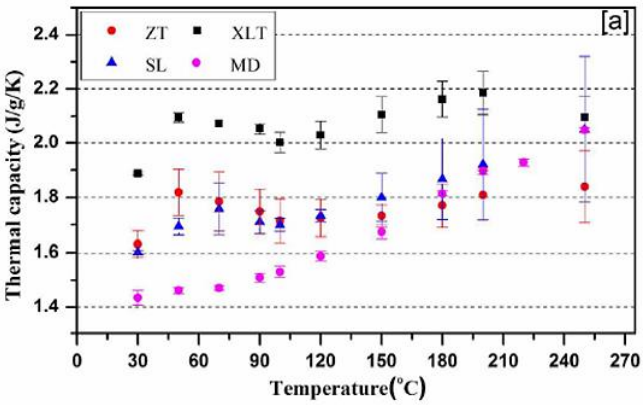



*Figure 3. 30*. Evolution de la capacité thermique spécifique de 4 échantillons de lignite issus de différentes régions de Chine ZT (Zhaotong), XLT (Xiao Longtan), SL (Shengli), et MD (Mengdong) *(Wan, Chen, Miao, He et Tian, 2017)*.

Par conséquent, la comparaison entre les mesures de (Deng, Li, Xiao, Shu et Zhang, 2017; Wan, Chen, Miao, He et Tian, 2017) et (Glatzmaier et Ramirez, 1988) montrent que les échantillons de charbon sous forme de tablettes ont une capacité thermique plus importante que celle des échantillons en poudre. Cela s'explique par la présence d'une quantité de gaz plus importante dans l'échantillon en poudre. Le même raisonnement peut s'appliquer entre les échantillons en poudre et ceux constitués de particules tamisées. Lors d'un test de pyrolyse sous $N_2$, le lit poreux en particules tamisées contient plus de poches d'azote que le lit poreux en poudre. Et comme la capacité thermique de l'azote est moins importante que celle du charbon, la capacité thermique apparente de l'échantillon (lit poreux ou mélange solide/gaz) constitué de particules tamisées diminue en présence de poches d'azote dans le lit poreux.

Les résultats de la littérature justifient notre choix d'utiliser une capacité thermique de 1600 $\mathrm{J.kg^{-1}.°C^{-1}}$pour l'échantillon constitué de particules tamisées, contre 1900 $\mathrm{J.kg^{-1}.°C^{-1}}$pour l'échantillon en poudre qui est plus condensé. Cela permet de tenir compte, de manière très simple, de la porosité apparente du lit à travers la capacité thermique apparente. Cette prise en compte est observée au niveau des résultats de modélisation de perte de masse, de vitesse de perte de masse et des températures, validés par les résultats expérimentaux comme présenté en Figure 3. 31, Figure 3. 32 et en Figure 3. 33, respectivement.

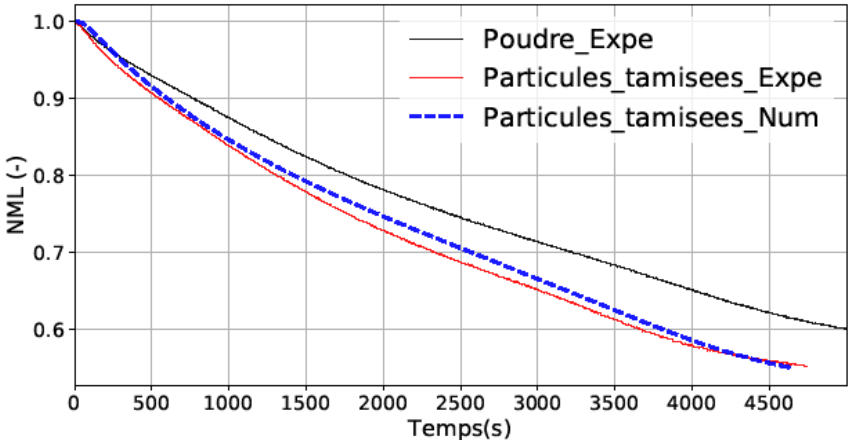



*Figure 3. 31.* Comparaison des NML expérimentale et numérique pour les particules tamisées et la poudre.

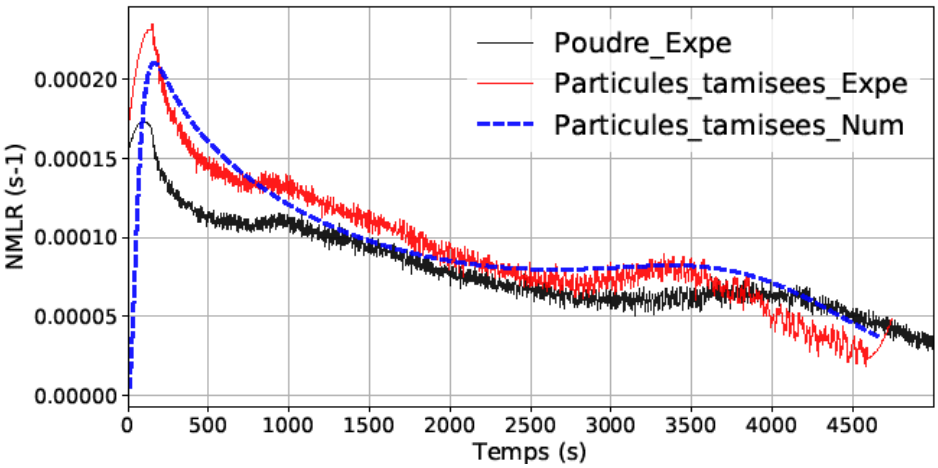



*Figure 3. 32.* Comparaison des NMLR expérimentale et numérique pour les particules tamisées et la poudre.

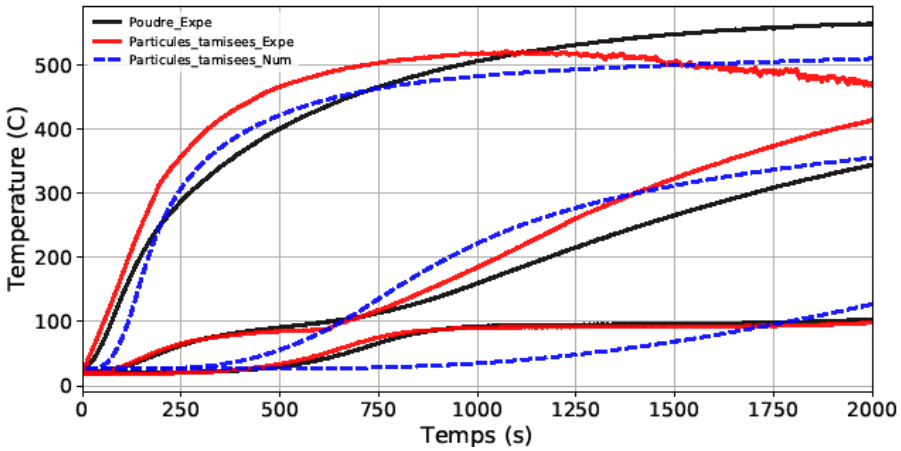



*Figure 3. 33.* Comparaison des températures expérimentales et numériques pour les particules tamisées et la poudre.

Les évolutions comparatives des pertes de masse normalisées, des vitesses de perte de masse normalisées et des températures montrent un bon accord, elles permettent ainsi de valider le modèle cinétique ainsi que les données d'entrée utilisées.

## 3.3. Conclusion du chapitre

Le présent chapitre est dédié à l'étude expérimentale et numérique de la décomposition thermique du lignite à l'échelle du cône calorimètre, tenant compte des transferts de masse et de chaleurs en 1D. Un effort particulier est porté sur la caractérisation expérimentale des paramètres physiques et thermiques du lignite et de son char à partir d'essais expérimentaux et de la littérature. Ces paramètres sont nécessaires en tant que données d'entrée du modèle de pyrolyse (1D).
Le travail expérimental a également consisté à investiguer l'influence de la porosité sur la cinétique de décomposition et sur l'évolution des températures au sein du lit poreux sous différentes conditions (atmosphère inerte et oxydante, faible et grande puissance…).

Les résultats montrent que la porosité apparente du lit poreux joue un rôle important dans la montée des températures au sein du lit et dans l'accélération de la décomposition thermique avec l'augmentation de la perte de masse finale. Cela se traduit par une génération plus rapide des gaz issus de la décomposition thermique, impliquant une possibilité d'inflammation plus rapide de ces gaz. Lors de l'agglomération des dépôts dans les conduits de cheminée, ces derniers constituent un lit poreux. La porosité apparente de ce lit poreux a une influence importante sur l'accélération de la décomposition thermique et l'occurrence d'une inflammation.
De plus, nos mesures montrent que plus la taille des particules est importante, plus la perte de masse est importante et rapide et les températures dans le solide sont élevées. Cela s'explique par le fait que la traversée du rayonnement dans certains échantillons est plus facile que dans d'autres en raison du volume important des poches de gaz présentes dans ces derniers (cas de l'échantillon en vrac). Enfin, quand un échantillon est broyé grossièrement (cas du vrac), la taille des particules est importante et la microstructure est peu poreuse (Di Blasi, Branca et Galgano, 2017). Par conséquent, les goudrons primaires traversent difficilement le lit poreux, leur temps de résidence est donc important, ce qui donne lieu à leur conversion par une décomposition secondaire (Di Blasi, Branca et Galgano, 2017), fortement exothermique.
Une autre manière d'expliquer l'influence de la porosité consiste à considérer que les petites particules connaissent un taux de gonflement plus élevé en raison de leur enrichissement en vitrinite (Yu, Xu, Yu et Liu, 2005). Les particules de charbon se ramollissent, forment du metaplast, puis le gonflement intergranulaire conduit à la coalescence des particules ensemble. Cela engendre la réduction de l'espace interparticulaire et empêche l'échappement des gaz volatils de la surface des particules vers l'extérieur. De plus, la réduction de l'espace entre les particules et la coalescence augmentent le temps de séjour et améliore l'interaction entre les volatils et les solides (char) produits au fur et à mesure. Ensuite, la réaction de polymérisation se produit entre les radicaux du goudron et le metaplast, ce qui diminue la dévolatilisation (Yu, Xu, Yu et Liu, 2005).

Concernant le volet numérique, les quatre modèles de pyrolyse déjà proposés et validés en 0 D dans le chapitre 2 sont étudiés et validés en 1 D, avec la prise en compte des phénomènes de transfert de chaleur et de masse.
Les prédictions de la perte de masse, de la vitesse de perte de masse et des températures à l'aide des 4 modèles montrent qu'à l'échelle du cône calorimètre, le modèle détaillé et le modèle parallèle détaillé donnent les meilleurs résultats, de manière similaire à ce qui a été montré à l'échelle de l'ATG. Cela est lié au fait qu'ils considèrent la décomposition des composants aliphatiques constitués de liaisons Cal-Cal et celle des composants aromatiques constitués de liaisons Car-O et Car-Cal, contrairement aux autres modèles (parallèle simplifié et le modèle compétitif/consécutif).
Malgré sa simplicité, le modèle parallèle simplifié à 2 réactions uniquement suffit pour des objectifs industriels de prédiction de perte de masse. Sa sous-estimation maximale pour la NML est de 5%. Pour éliminer cette erreur et pour mieux modéliser le deuxième pic de la NMLR, les 2 réactions du modèle parallèle simplifié ne suffisent pas et le modèle parallèle détaillé à 4 réactions doit être utilisé.

Les résultats avec le modèle compétitif/consécutif et le modèle parallèle simplifié sont similaires en termes de précision. Néanmoins, avec le premier (et contrairement au deuxième), la compétitivité entre la formation du tar et celle du char peut être étudiée.
Le modèle détaillé à 7 réactions n'apporte pas de gain de prédiction sensible concernant la NML, la NMLR et les températures (hormis la meilleure prédiction avec ce dernier pour la température à 7 mm du sommet du lit). Néanmoins, il permet de différencier les différents types de liaisons contenues dans le lignite et leurs comportements thermiques. De plus, ce mécanisme tient compte des interactions existantes entre les différentes réactions et réactifs, avec la possibilité d'étudier les solides intermédiaires produits.

Il a été montré que l'effet des réactions d'oxydation est faible sur l'augmentation des températures (avec un écart maximal de 200°C), sur la perte de masse finale (la différence de perte de masse à stabilisation entre les essais sous 21% d'$O_2$ et $N_2$ est de l'ordre de 10%) et sur la cinétique de décomposition thermique (allures de la MLR similaires sous 21% d'$O_2$ et sous $N_2$ avec une faible accélération de la MLR sous 21% d'$O_2$).
Afin de mieux comprendre l'influence des réactions d'oxydation et des processus hétérogènes, le cône calorimètre à atmosphère contrôlée a été modifié. Un front de gaz traversant le lit poreux allant à contre-courant du front de pyrolyse est alors imposé. Le nouveau banc, nommé CGT (cône gaz traversant), permet l'étude de l'influence de la porosité et de caractériser l'effet des réactions hétérogènes d'oxydation. Pour cela, une analyse détaillée de l'inflammation, de la perte de masse, de la vitesse de perte de masse, des températures ainsi que des émissions gazeuses est réalisée pour chacune des conditions. La campagne expérimentale avec le CCAC modifié est menée sous différentes atmosphères ($N_2$, 10% d'$O_2$, 18% d'$O_2$ et 21% d'$O_2$), puissances et pour différentes porosités. Les principaux résultats de cette campagne seront abordés dans le chapitre suivant, avec une analyse comparative des résultats de la campagne évoquée dans le présent chapitre.

Un nouveau banc a également été spécifiquement mis en place à l'échelle du conduit, ce dernier est appelé CONDUIT, afin de caractériser l'inflammation d'un lit de lignite à l'échelle d'un conduit de cheminée. Le lit poreux de lignite est déposé de manière horizontale sur la grille du PE avec une épaisseur suffisante pour que l'instrumentation (en thermocouples par exemple) puisse être la plus complète possible. Les principaux paramètres qui influencent le temps d'inflammation et sa sévérité ont également été investigués. Il a aussi s'agit de comprendre la décomposition thermique et la combustion d'un lit de lignite à travers l'analyse des résultats de pertes de masse et les températures associées sous différentes conditions (température d'air, pourcentage d'oxygène…). Pour atteindre ces objectifs, l'investigation expérimentale réalisée à l'aide de ce banc a été nécessaire même si ce dernier ne permet pas une configuration réelle de l'échantillon.

# Chapitre 4

# 4. Investigation expérimentale des processus hétérogènes mis en jeu lors de la décomposition thermique et la combustion du lignite

4.1. Investigation expérimentale des processus hétérogènes de combustion : Cône calorimètre modifié ..... 103

4.1.1. Conditions d'essais et instrumentation ..... 104

4.1.2. Analyse des résultats expérimentaux ..... 106

4.2. Etude expérimentale de la décomposition thermique et de la combustion d'un milieu poreux de lignite à l'échelle du conduit de cheminée ..... 122

4.2.1. Conditions d'essais et instrumentation ..... 122

4.2.2. Résultats expérimentaux et analyse ..... 125

4.3. Conclusion du chapitre ..... 142

Les études de décomposition thermique à l'échelle de l'ATG et à l'échelle du cône calorimètre sous air abordées dans les chapitres précédents, montrent la forte réactivité du lignite vis-à-vis de l'oxygène. Ce chapitre a alors pour objectif d'étudier plus profondément ce processus de combustion hétérogène. Pour cela, deux nouveaux bancs expérimentaux ont été spécialement développés dans le cadre de cette thèse. Ils permettent d'accentuer le contact et l'interaction entre la matrice solide et l'oxygène, par le passage d'un courant continu de gaz (mélange d'azote et d'oxygène) traversant un lit poreux de lignite et allant dans le même sens que l'écoulement des gaz de pyrolyse (du bas vers le haut).
Ces deux bancs ainsi que les résultats obtenus sont présentés dans les parties suivantes.

## 4.1. Investigation expérimentale des processus hétérogènes de combustion : Cône calorimètre modifié

Pour cette première phase d'expérimentation, le cône calorimètre à atmosphère contrôlée a été modifié spécifiquement pour reproduire des conditions permettant une certaine représentativité des feux au sein des conduits (dynamiques d'écoulement, conditions d'oxygénation, etc.). Ainsi, la décomposition thermique du lignite est étudiée en cône calorimètre où, contrairement au dispositif prévu dans la norme ISO 5660 (Afnor, 2015), le gaz injecté traverse la phase solide. Grâce à ce dispositif, nous pouvons faire varier le mélange gazeux injecté ($N_2$, 10% d'$O_2$, 18% d'$O_2$ et 21% d'$O_2$), le flux de chaleur imposé en surface et, surtout, la porosité du milieu réactif.
L'enjeu de cette campagne expérimentale est d'investiguer l'influence de la porosité et de caractériser l'effet des réactions d'oxydation sur la cinétique de décomposition thermique et de combustion du lignite. Pour cela, une analyse détaillée de l'inflammation, de la perte de masse, de la vitesse de perte de masse, des températures ainsi que des émissions gazeuses est réalisée pour chacune des conditions testées afin d'identifier les éléments clés contrôlant les processus.

Ensuite, une analyse comparative avec la campagne précédente au cône calorimètre normalisé (cf. chapitre 3) a été réalisée afin de caractériser le rôle de la porosité et des réactions d'oxydation sur la décomposition thermique et la combustion hétérogène du lignite.

### 4.1.1. Conditions d'essais et instrumentation

4.1.1.a. Dispositif expérimental

Le premier banc mis en place et utilisé est nommé banc Cône Gaz Traversant (CGT) tel que décrit en Figure 4. 1 et Figure 4. 2 qui en présentent les différents composants.

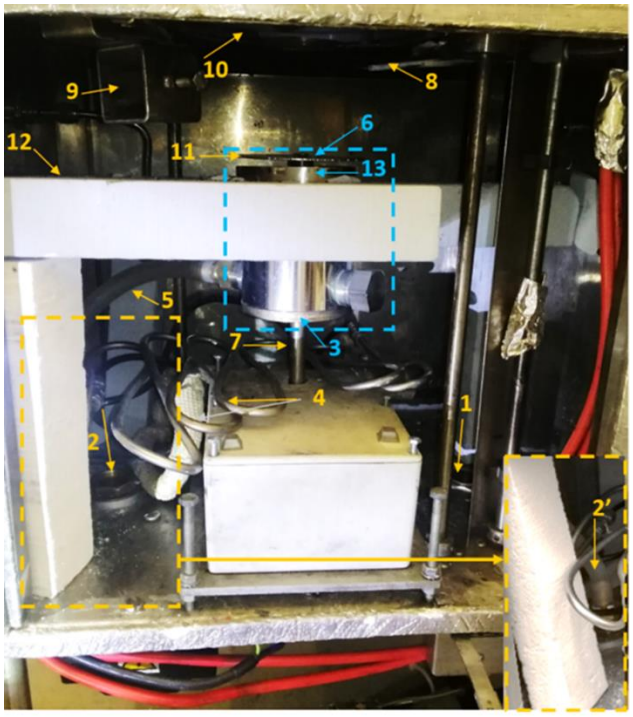



*Figure 4. 1.* Dispositif du banc Cône Gaz Traversant (CGT) mis en place.

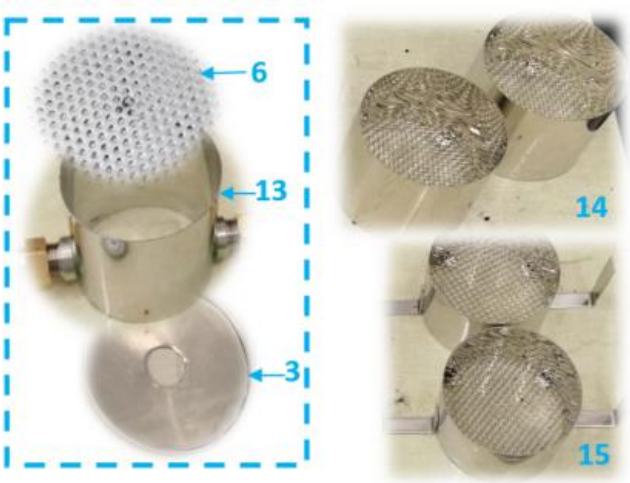



*Figure 4. 2.* Portes échantillons utilisés.

Sur la Figure 4. 1 et la Figure 4. 2, les numéros correspondent à :

1. Entrée du mélange gazeux pour balayage dans l'enceinte du CCAC.
2. Entrée du mélange gazeux traversant l'échantillon.
3. Pièce permettant l'insertion du bras de la balance (voir Figure 4. 2).
4. Circuit de refroidissement de la balance.
5. Tuyau permettant de relier l'entrée du mélange au porte échantillon.

6. Grille à trous pour support du porte-échantillon (PE déposé sur (6)).
7. Bras de la balance.
8. Igniteur (non utilisé durant tous nos essais).
9. Dispositif d'insertion du fluxmètre (pour la calibration du flux).
10. Spirale chauffante du cône.
11. Jeu pour éviter la perturbation de mesure de pesée, fixé à 1/4 cm durant tous les essais (voir Figure 4. 1).
12. Plaque de silicate de calcium pour protection de la balance du rayonnement du cône.
13. Cylindre permettant d'orienter le mélange gazeux à travers l'échantillon.
14. Porte échantillon utilisé pour la mesure perte de masse.
15. Porte échantillon utilisé pour la mesure de température.

En partie basse de l'enceinte du cône, le mélange gazeux ($O_2/N_2$) préalablement constitué est injecté au débit voulu par les orifices 1 et 2. L'orifice 1 permet d'assurer un balayage au sein de l'enceinte du cône calorimètre pour contrôler l'atmosphère autour de l'échantillon et refroidir l'enceinte et la balance. L'orifice 2 permet l'injection du mélange dans le porte échantillon (assure la diffusion d'air dans le lit poreux) à l'aide du tuyau 5 spécifique.
Une plaque de silicate 12, d'une épaisseur de 37 mm, permet de protéger la balance de la chaleur rayonnée par le cône. Le bras de la balance est inséré dans le cylindre 13 par le trou se situant au milieu de la pièce 3. Afin d'éviter tout contact entre le système de pesée (balance, bras, support d'échantillon) et le reste du dispositif (en particulier le cylindre 13), un faible espacement est prévu entre le cylindre 13 et les pièces 3 et 6 du support d'échantillon. Cet espacement est suffisamment grand pour éviter toutes perturbations sur les mesures de masse par contact entre les pièces et suffisamment petit pour éviter les fuites du mélange gazeux injecté à travers le porte échantillon. Enfin, les portes échantillons 14 (pour les mesures de perte de masse) et 15 (pour les mesures de température) sont déposés sur la grille (6) fixée sur la tige de la balance lors des essais.

Durant cette campagne expérimentale, quatre atmosphères sont étudiées : 100 % d'$N_2$, 10% d'$O_2$, 18% d'$O_2$ et 21% d'$O_2$ pour des puissances de 20 et 40 kW.$m^{-2}$.

Le Tableau 4. 1 résume les principales caractéristiques du dispositif utilisé et les conditions d'essais.

*Tableau 4. 1.* Principales caractéristiques du dispositif CGT et conditions d'essais.

| **Caractéristiques du CGT et conditions d'essais** | |
|---|---|
| **Enceinte du Cône Calorimètre (L x l x h)** | $(380\ x\ 325\ x\ 350)\ mm3$ |
| **Intervalle d'enregistrement** | $1\ s$ |
| **Atmosphères étudiées** | 0, 10, 18 et 21% $O_2\ \ vol$ |
| **Flux étudiés** | 20 et 40 kW.m-2 |
| **Calibration du flux** | $\pm$ 1% de la valeur cible |
| **Type d'inflammation** | Auto-inflammation |
| **Porte échantillon (PE)** | En acier inoxydable et non isolé (voir la Figure 4. 2) |
| **Distance Porte échantillon (PE)** - Spirales | $(25 \pm 2)\ mm$ |
| **Surface exposée du lignite** | $50{,}24\ cm^2$ |
| **Porosité du lignite** | Particules tamisées et vrac (voir la Figure 3.2 dans le chapitre3.) |
| **Mesure de la masse :** type de balance | Jauge de contrainte |
| **Précision** | $0{,}01\ g$ |
| **Débit d'extraction des gaz** | $(0{,}0027 \pm 0{,}0001)\ m^3.s^{-1}$ |
| **Mesure de gaz :** appareil utilisé | HORIBA et IRTF<br>HORIBA pour le contrôle de l'atmosphère (% d'$O_2$).<br>IRTF calibré pour quantifier 14 gaz : $CO_2$, $CO$, $CH_4$, $C_2H_2$, $C_2H_4$, $C_2H_6$, $C_3H_6$, $C_3H_8$, $H_2O$, $HCN$, $NO$, $NO_2$, $N_2O$, $NH_3$. |
| **Mesure de gaz :** appareil utilisé | Thermocouples gainés type K – ∅1 mm |

4.1.1.b. Échantillons

Les échantillons testés (''Particules tamisées'' et ''Vrac'') sont préparés comme décrits en la Figure 3.2 et le Tableau 3.2 dans le chapitre 3.

4.1.1.c. Porte échantillon et instrumentation

Le porte-échantillon (PE) est en acier inoxydable de forme cylindrique, d'une hauteur de 4 cm et permettant une surface exposée au flux de chaleur de 50,24 $cm^2$. La grille en face arrière permet l'injection du mélange gazeux dans le milieu poreux.
Au cours de chaque essai, la hauteur de lignite correspond à celle du porte-échantillon, elle est donc de 4 cm. Pour les essais avec les mesures de température, quatre thermocouples sont utilisés (voir la Figure 4. 3), positionnés respectivement à 0,7 cm, 2cm, 3,5cm du sommet du lit de lignite et 0,5 cm au-dessous du lit de lignite.

*Figure 4. 3.* PE non isolé avec thermocouples lors d'un test en banc CGT.

Pour le maintien de l'atmosphère dans l'enceinte du cône, la concentration en oxygène est contrôlée en continu à l'aide d'un analyseur HORIBA PG-250.
Les gaz issus du processus de décomposition thermique et de combustion sont prélevés au niveau du tronçon horizontal du conduit de fumée et transférés par une ligne chauffée à un spectromètre Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF).
Les thermocouples perturbant les mesures de perte de masse, les mesures de températures sont réalisées séparément. Les mesures d'analyse de gaz sont réalisées simultanément avec celles de perte de masse.

### 4.1.2. Analyse des résultats expérimentaux

4.1.2.a. Effet de la taille des particules du lit poreux sur la décomposition thermique sous air

L'objectif de cette partie est de montrer l'influence de la taille des particules du lit poreux sur la décomposition thermique du lignite sous air à l'aide du Cône Gaz Traversant.
La Figure 4. 4 présente les résultats de perte de masse et de vitesse de perte de masse obtenus sous atmosphère oxydante à 21% d'$O_2$ pour des échantillons sous forme de lits constitués de ''Vracs'' et de ''Particules tamisées''.

Les résultats montrent que l'échantillon ''vrac'' se décompose plus rapidement que celui en particules tamisées. Ces observations sont conformes à celles décrites dans le chapitre 3.

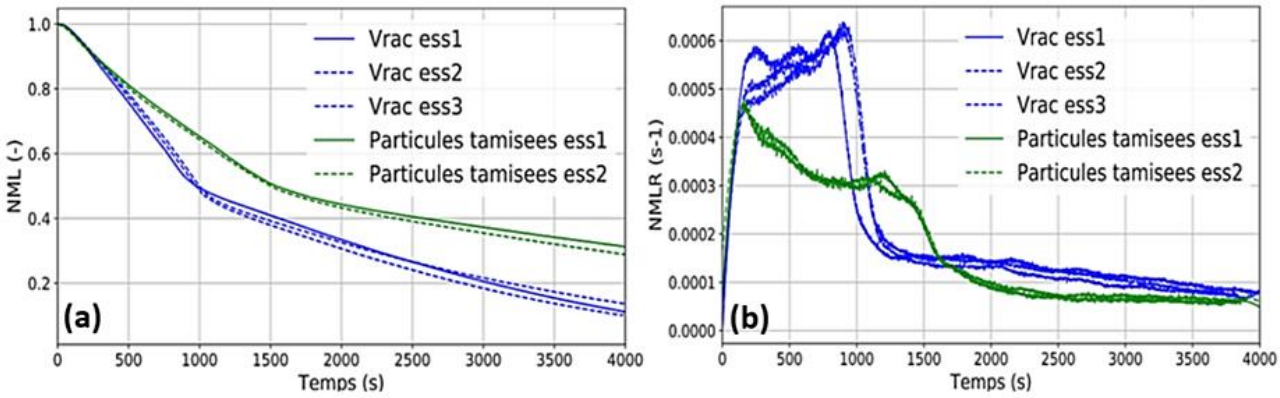



*Figure 4. 4*. Influence de la taille des particules du lit sur la perte de masse (a) et la vitesse de perte de masse (b) sous 40 kW.$m^{-2}$ avec un mélange traversant le lit poreux à 21% d'$O_2$.

Les mesures de température sont présentées en Figure 4. 5. Elles correspondent à des points de mesures réalisées à 0.7 cm, 2 cm, 3.5 cm du sommet du lit de lignite et à 0.5 cm au-dessous de la grille du PE.

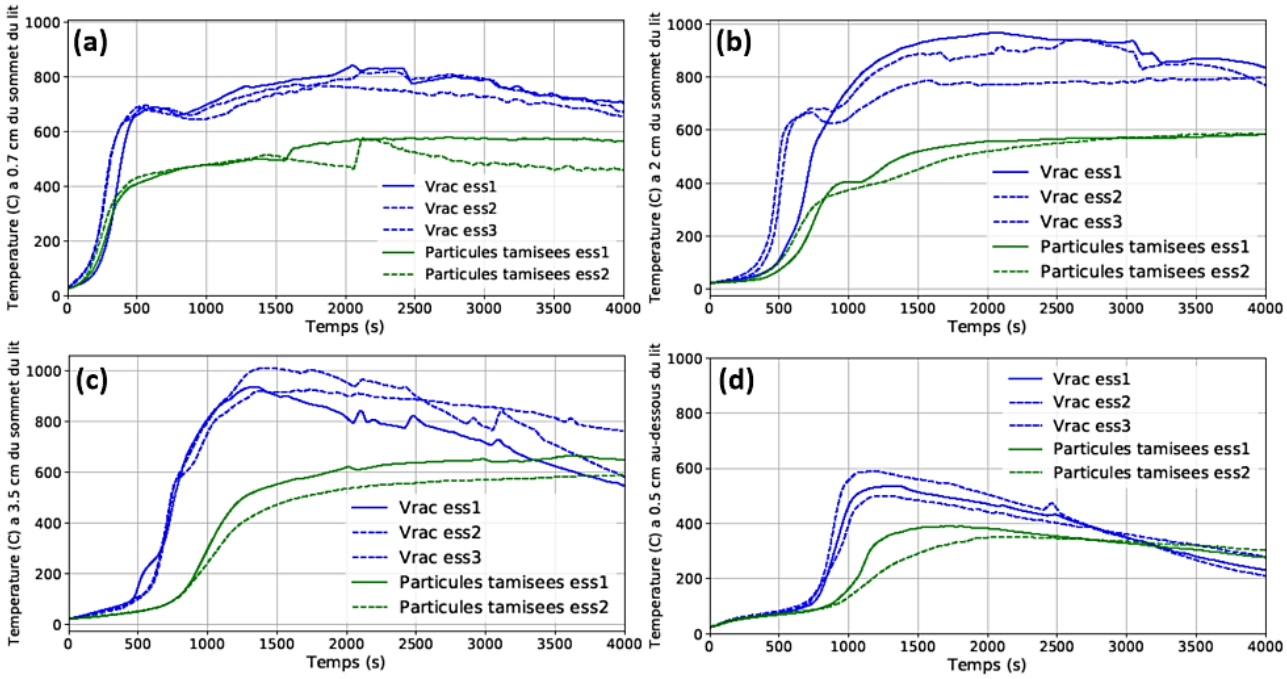



*Figure 4*. 5. Influence de la taille des particules du lit sur la température à 0.7cm (a), 2cm (b), 3.5 cm (c) du sommet du lit poreux et à 0.5cm (d) au-dessous de la grille du PE à 21% d'$O_2$.

Les températures mesurées aux différentes positions pour l'échantillon ''vrac'' ont des variations plus importantes et sont plus intenses que celles associées à l'échantillon ''particules tamisées'' : environ 600°C, 1000°C, 1000°C, 800°C contre environ 400°C, 600°C, 600°C, 600°C aux pics, respectivement à 0.5cm au-dessous de la grille du PE, à 0.7cm, à 2cm, et à 3.5 cm du sommet du lit poreux. Nous observons également que pour les essais effectués avec le banc CGT, quelle que soit la condition (type d'échantillon et point de mesure), le niveau de température atteint dépasse rapidement la température critique de décomposition thermique du lignite, qui est de 250°C. Le front de décomposition thermique est donc atteint sous air quelles que soient la taille et la forme des particules ainsi que la position de mesure, contrairement aux mesures réalisées avec le CCAC sans air traversant (chapitre 3).

Les différences de température entre « vrac » et « tamisées » montrent l'effet des réactions hétérogènes d'oxydation, favorisées par le passage forcé de l'air dans le milieu poreux. Cela permet un apport d'oxygène constant qui favorise les réactions et entraine l'élévation des températures au sein du lit (réaction exothermique). Aux réactions dans le milieu poreux s'ajoutent les réactions en phase gazeuse qui sont favorisées par l'élévation de la température en phase condensée. En effet, l'augmentation de la température du solide favorise la décomposition thermique et la production de gaz combustibles. Ainsi, le mélange combustible/oxygène est plus important, permettant d'améliorer les réactions d'oxydation en phase gazeuse.

Ces résultats mettent en évidence l'importance de la taille des particules du lit de lignite sur la cinétique de décomposition thermique et de combustion. Le processus de décomposition thermique est également conditionné par le flux de chaleur à la surface du matériau. Néanmoins, cette influence diffère selon le type d'atmosphère étudiée (disponibilité en oxygène).

4.1.2.b. Effet de la puissance d'agression rayonnée par le cône sur la décomposition thermique

La Figure 4. 6 présente les résultats de perte de masse et de vitesse de perte de masse pour l'échantillon en vrac, sous 21% d'$O_2$ et 100% d'$N_2$, à 20 et à 40 kW.$m^{-2}$. Nous observons alors que l'influence de la puissance d'agression est plus importante sous inerte que sous air. Sous atmosphère oxydante, que ce soit sous 20 ou 40 kW.$m^{-2}$, la perte de masse finale est la même.
De plus, les mesures de températures montrent que sous air, les températures évoluent de manière similaire avec l'atteinte des mêmes niveaux aux différentes positions dans le lit poreux, quel que soit le flux de chaleur (Figure 4. 7). Par contre sous inerte, l'effet de la puissance est observé avec un écart de températures qui atteint 150 °C (voir de la Figure 4. 7, figures à droite).

Cette influence est liée au fait que sous inerte (100% d'$N_2$), seules les réactions de pyrolyse ont lieu, lesquelles sont dépendantes des conditions locales de températures et ainsi du flux de chaleur. Sous atmosphère oxydante, les réactions d'oxydation s'ajoutent, elles sont exothermiques, et ont ainsi une influence sur le bilan de chaleur. De fait, l'influence de la puissance rayonnée du cône est compensée par cette chaleur.
En conclusion, ces résultats montrent la réactivité importante du lignite vis-à-vis de l'oxygène.

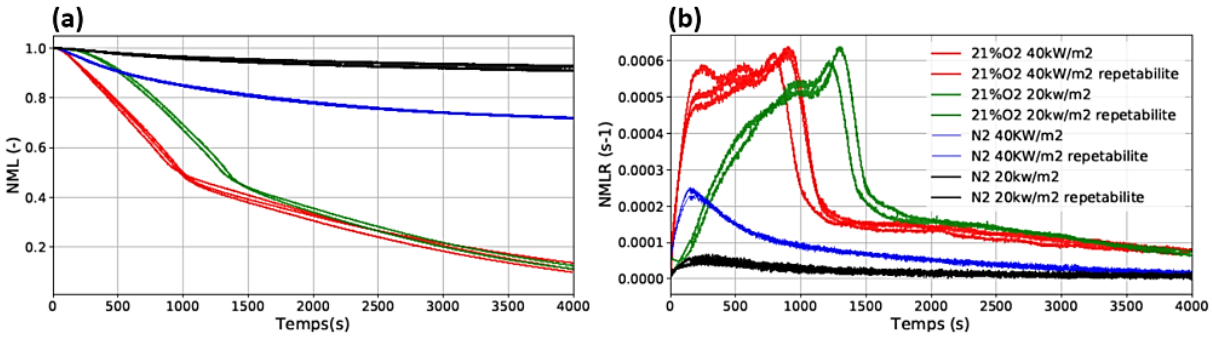



*Figure 4. 6.* Effet de la puissance d'agression sur la perte de masse (a) et la vitesse de perte de masse (b) (sous 21% d'$O_2$ VS sous 100% $N_2$).

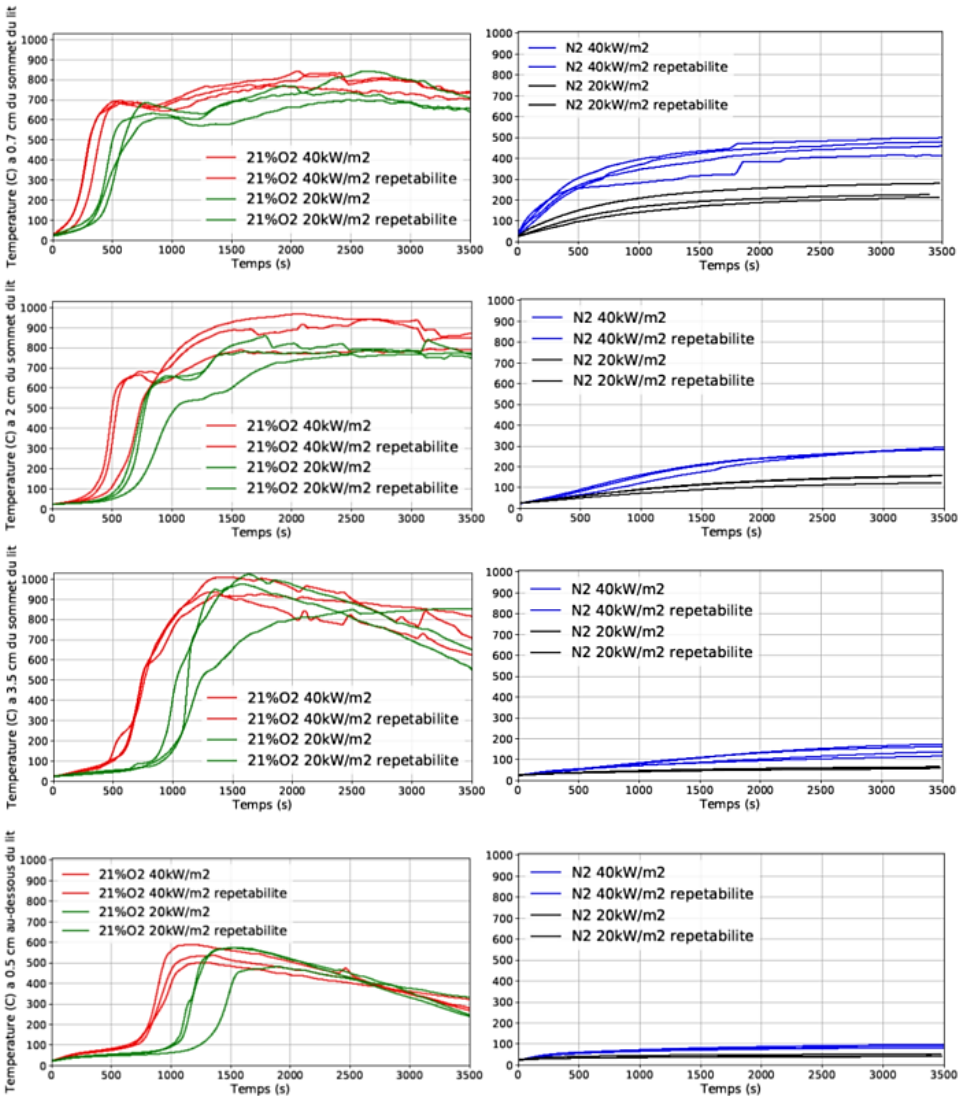



*Figure 4. 7*. Effet de la puissance d'agression sur la température à 0.7cm, 2cm, 3.5 cm du sommet du lit poreux et à 0.5cm au-dessous de la grille du PE sous 21% d'$O_2$ (à gauche) VS sous 100% $N_2$ (à droite).

### 4.1.2.c. Effet de l'atmosphère/nature du gaz traversant selon le type de lit poreux

Afin d'évaluer l'effet de la nature du gaz traversant (sa concentration en $O_2$) selon le type du lit poreux, les mesures de températures présentées sur la Figure 4. 8 correspondent aux essais réalisés avec deux différents types de lits poreux (''Vrac'' et ''Particules tamisées''), sous $N_2$ et sous 21% d'$O_2$ à 40 kW.$m^{-2}$.

Nous observons que l'influence de la nature du gaz traversant est plus marquée pour l'échantillon en vrac. En effet, la structure du lit poreux ''vrac'' favorise les réactions d'oxydation hétérogènes et en phase gazeuse à cause de l'interaction entre l'oxygène et la phase solide (lignite) du lit.

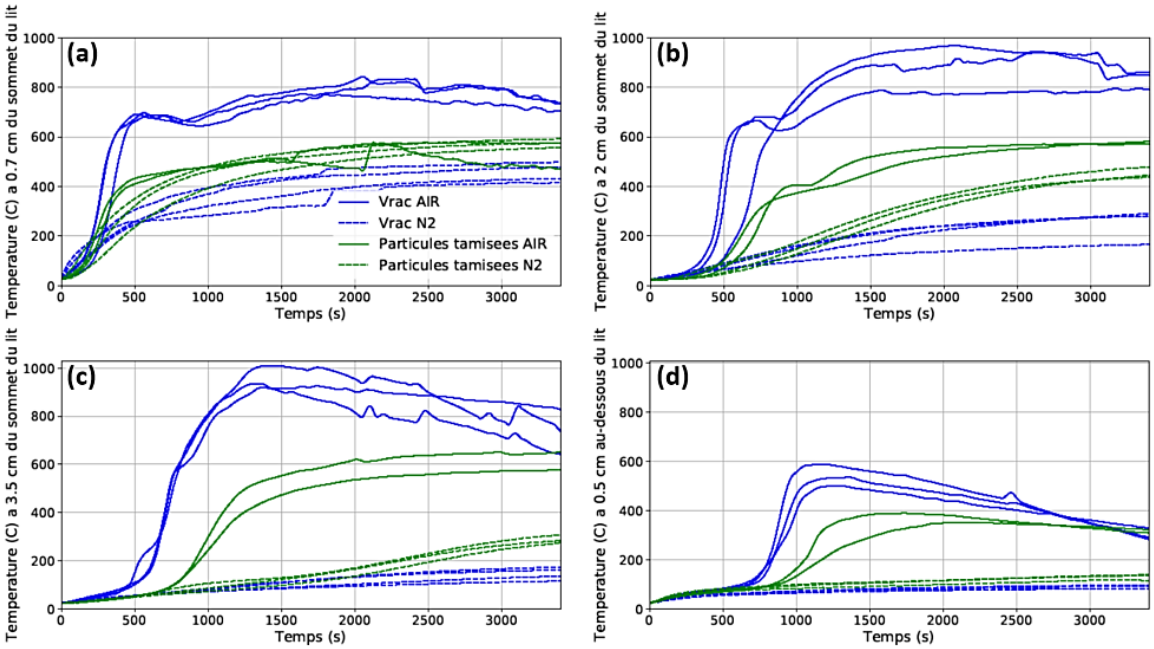



*Figure 4. 8.* Effet de la nature du gaz traversant sur la température à 0.7cm (a), 2cm (b), 3.5 cm (c) du sommet du lit poreux et à 0.5cm (d) au-dessous de la grille du PE sous 40 kW.$m^{-2}$selon le type du lit poreux (vrac VS particules tamisées).

Du fait de la forte influence de la concentration d'oxygène sur l'échantillon en vrac, nous l'avons choisi pour étudier l'effet de la disponibilité en oxygène sur la décomposition thermique.

4.1.2.d. Effet de l'oxygène dans le gaz traversant le lit sur la décomposition thermique et la combustion

La Figure 4. 9 présente des mesures de perte de masse et de vitesse de perte de masse pour l'échantillon ''Vrac'' sous 100% d'$N_2$, 10%, 18% et 21% d'$O_2$ à 40 kW.$m^{-2}$ .

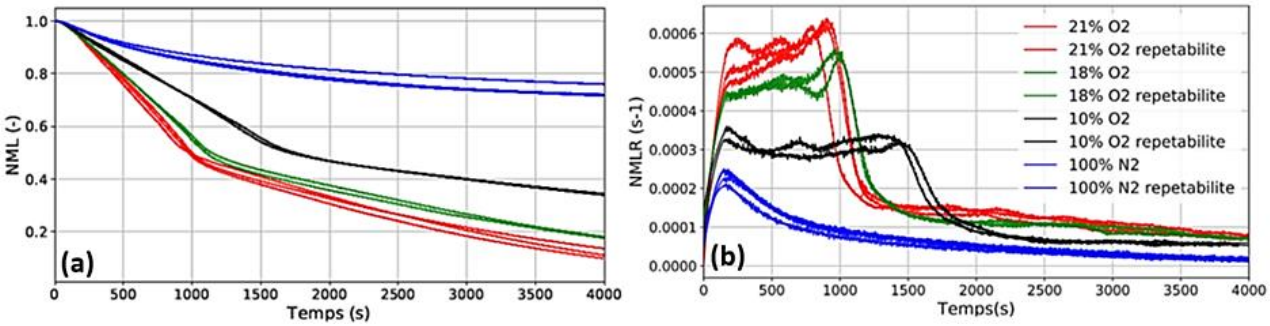



*Figure 4. 9.* Effet de la concentration d'$O_2$ sur la perte de masse(a) et la vitesse de perte de masse (b) sous 40 kW.$m^{-2}$ pour l'échantillon ''Vrac''.

Les résultats présentés en Figure 4. 9 montrent que la perte de masse, la vitesse de perte de masse et la masse finale sous 18 et 21% d'$O_2$ sont assez similaires, même si la cinétique est légèrement plus importante sous 21%.
Sous 10% d'$O_2$, les allures de perte de masse et de vitesse de perte de masse sont similaires. Toutefois, la perte de masse est moins rapide et elle prend place sur un délai plus importante. En fin d'essai, la masse finale est environ 20% plus importante que pour les conditions précédentes.

De fait, en présence d'oxygène, la courbe de vitesse de perte de masse comporte 3 pics principaux. Un premier autour de 250 secondes, un deuxième autour de 750 secondes pour les 3 atmosphères, et un 3ème pic autour de 1000 secondes pour 21 et 18% d'$O_2$ et autour de 1500 secondes sous 10% d'$O_2$.
Afin d'expliquer les origines de chacun des 3 pics de MLR, nous nous sommes basés sur les résultats de mesures des températures présentés en Figure 4. 10.

Les températures aux différentes hauteurs dans le lit poreux de lignite et pour chacune des d'atmosphères testées (100% d'$N_2$, 10, 18, et 21% d'$O_2$) ne dépassent pas 500°C avant 250 secondes au moment de l'occurrence du 1$^{er}$ pic. Par conséquent, il semble que le premier pic (pic 1) de MLR corresponde à la décomposition de la matrice carbonée (composés oxygénés et substituants méthyle principalement sous forme de composés aliphatiques). La perte de masse durant cette première étape est liée à la teneur en C-H aliphatique, qui se décompose facilement par agression thermique et forme des hydrocarbures gazeux (Pitt G. J., 1962) contrairement au C-H aromatique.

Entre 250 et 750 secondes (moment d'occurrence du 2ème pic), les températures au sein du lit dépassent 500°C. Le deuxième pic de MLR (qui a lieu autour de 750s) correspondrait à la décomposition des composants aromatiques, comme cela est montré par les travaux de (Solomon, Hamblen, et Markham, 1984).

Les temps d'inflammation pour les différents tests sous 21, 18 et 10% d'$O_2$ sont 900, 1020 et 1860 s respectivement. Ces temps coïncident avec l'apparition du 3ème pic de MLR. Nous pouvons ainsi supposer que ce pic est dû à l'apparition de la flamme qui génère une quantité de chaleur importante (par rayonnement de flamme envers le solide) et augmente la vitesse de décomposition thermique.

La Figure 4. 9 (b) montre que pour les essais sous $N_2$ uniquement, un seul pic de MLR est présent, il correspond au premier pic (à 250s) sur les autres courbes. Notons que sous 100% d'$N_2$, les températures ne dépassent pas 500°C, ainsi, seul le premier pic lié à la décomposition des composants aliphatiques peut se produire.

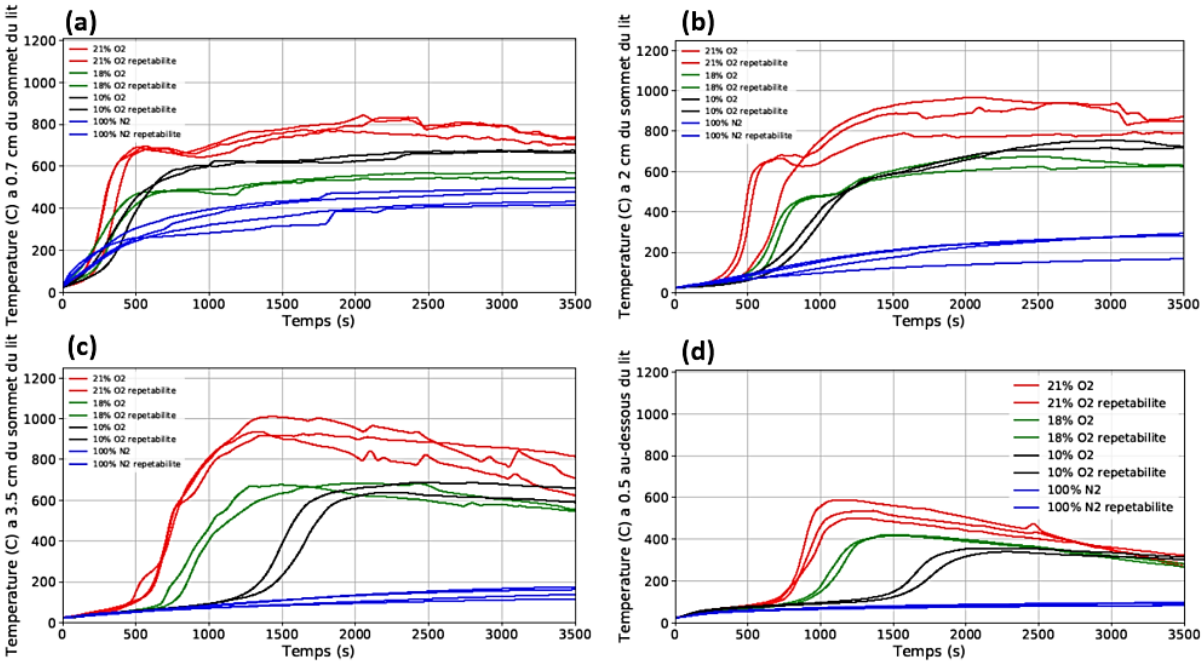



*Figure 4. 10.* Effet de la concentration d'$O_2$ sur la température à 0.7cm (a), 2cm (b), 3.5 cm (c) du sommet du lit poreux et à 0.5cm (d) au-dessous de la grille du PE sous 40 kW.$m^{-2}$ pour l'échantillon ''Vrac''.

La Figure 4. 10 montre que sous $N_2$, les températures sont plus fortes en sommet de lit poreux, exposé au flux incident du cône (température autour de 400°C en régime stable), qu'en profondeur (200°C en régime stable). Sous oxygène, les températures en régime stabilisé sont de 800°C en proche surface (0.7 cm de la surface) et de 800 à 1000°C au centre et en profondeur du matériau poreux (point de mesure à 2 et 3.5cm). Ces résultats montrent l'importance de la diffusion d'oxygène dans la montée en température et les réactions d'oxydation dans l'épaisseur du solide, réactions fortement exothermiques. Nous pouvons déduire de ces résultats que deux phénomènes pilotent les variations de température dans le lit de lignite : la diffusion thermique de l'énergie provenant du cône et l'énergie émise par les réactions hétérogènes d'oxydation du lignite.

4.1.2.e. Analyse du gradient de température au sein du lit poreux

La Figure 4. 11 présente les résultats de mesure des températures et leur évolution à 0.7cm, à 2cm, à 3.5 cm du sommet du lit poreux et à 0.5cm au-dessous de la grille du PE, avec et sans lignite sous 21% d'$O_2$ à 40 kW.$m^{-2}$pour l'échantillon en vrac.

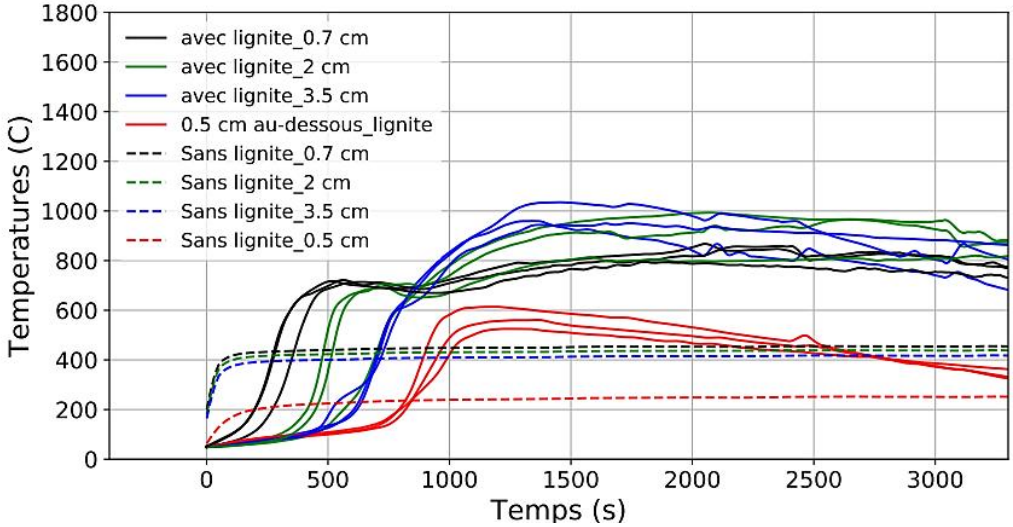



*Figure 4. 11.* Températures mesurées sous 21% d'$O_2$ à 40 kW.$m^{-2}$(échantillon rempli de lignite VS échantillon vide).

La Figure 4. 11 montre que pour tous les points de mesure nous avons trois dynamiques différentes d'évolution des températures. Prenons l'exemple à 0.7cm, nous avons d'abord une forte montée en température entre 0 et 500s puis entre 500s et 900s, une phase de décroissance et enfin à partir de 1000s, une nouvelle croissance suivie d'une stagnation autour de 800°C. La première phase s'explique par l'exposition de l'échantillon aux flux incident et à l'augmentation progressive des réactions d'oxydation dans le solide (voir partie précédente). La seconde phase s'explique par un appauvrissement de la matière combustible et donc une diminution des réactions d'oxydation. La troisième phase s'explique par la régression de surface qui finit par faire en sorte que le thermocouple n'est plus en phase condensée ce qui a un fort impact sur les mesures réalisées. Cette dernière observation n'est visible que sur les courbes à 0.7 et 2cm de la surface. Pour le point de mesure à 3.5cm de la surface, la régression de surface n'a pas atteint ce thermocouple qui reste dans la phase condensée. La partie suivante permet d'estimer le délai de transition entre la phase condensée et la phase gazeuse pour les différentes profondeurs.

En premier, il faut connaître l'évolution de l'épaisseur du lit de lignite en fonction du temps.

On a : $densité = \frac{masse\ (t)}{Surface \times Epaisseur(t)}$ et donc : $Epaisseur(t) = \frac{masse\ (t)}{Surface \times densité}$

La décomposition thermique à l'échelle du cône est un phénomène ''1D''. Par conséquent, la surface exposée de l'échantillon reste constante au cours du temps. De plus, nous considérons que les variations de masse volumique entre le lignite (matériau initial) et le char (matériau final) sont négligeables au regard de l'utilisation que nous ferons de ces informations. En prenant cette hypothèse, l'épaisseur de l'échantillon peut être définie uniquement à partir de la variation de la masse du solide, c'est-à-dire la ML mesurée.

La Figure 4. 12 trace la position des thermocouples par rapport à l'épaisseur du lignite qui est définie par :

$$Epaisseur\ du\ lignite\ (t) - Position\ du\ Thermocouple \quad \text{(équ.4.1)}$$

L'équation (équ.4.1) permet d'obtenir la distance entre le thermocouple et la surface exposée. Pour une valeur positive, le thermocouple est dans le solide, pour une valeur négative, la régression de surface est telle que le thermocouple est sorti de la phase solide et est dans la phase gazeuse.

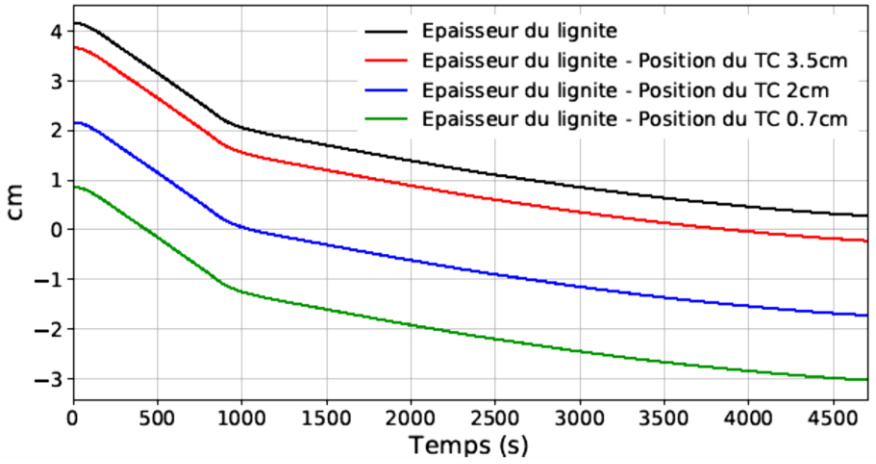



*Figure 4. 12.* Evolution de l'épaisseur du lit en vrac mesurée sous 21% d'$O_2$ à 40 kW.$m^{-2}$ et distance entre les thermocouples et la surface exposée au cours du temps d'essai.

La Figure 4. 12 montre que l'épaisseur de l'échantillon varie de 4cm au début du test à 0.5 cm à la fin du test (4 000s). A partir de 464, 1068 et 3811s, les thermocouples insérés respectivement à 0.7, 2 et 3.5 cm du sommet du lit de lignite sont dans la phase gazeuse. La position des thermocouples et en particulier le délai à partir duquel le thermocouple sera en phase gazeuse consolide l'analyse des températures précédemment abordée.

La comparaison des températures à vide et avec du lignite montre que les chaleurs dégagées par la décomposition thermique du lignite sous air sont importantes. Les écarts maximaux entre les deux températures sont de l'ordre de 700°C à 0.7 cm et à 2 cm du sommet du lit, de l'ordre de 500°C à 3.5 cm du sommet du lit et de l'ordre de 400 °C au-dessous du lit de lignite.

#### 4.1.2.f. Analyse des émissions gazeuses

Cette partie présente les résultats de l'analyse des émissions gazeuses. Afin de présenter des tracés comparatifs clairs, nous avons décidé de présenter les valeurs moyennes de deux tests répétés pour chacune des conditions.

##### *4.1.2.f. 1. Comparaison des émissions gazeuses selon le type de milieux poreux*

Il a été montré en CCAC (chapitre 3) que sous air, l'échantillon en vrac se décompose plus rapidement que l'échantillon en poudre. Une décomposition plus rapide implique un dégagement plus rapide et plus important des gaz. Les mêmes tendances sont obtenues en Cône Gaz Traversant (Figure 4. 13).

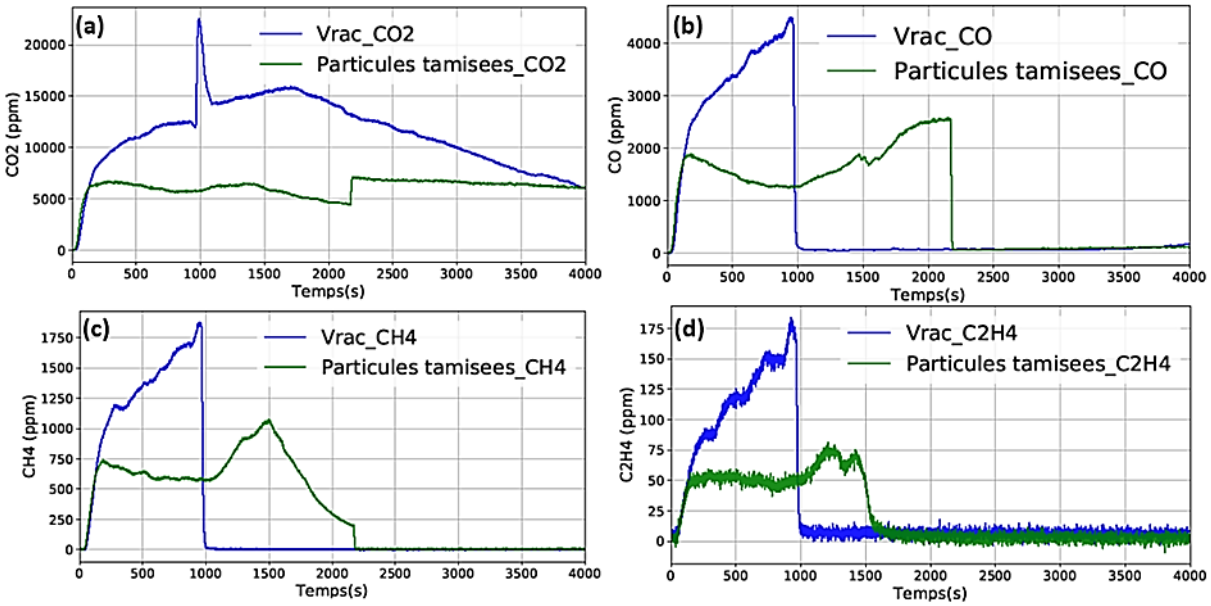



*Figure 4. 13.* Mesures de dioxyde de carbone $CO_2$ (a), de monoxyde de carbone $CO$ (b), de méthane $CH_4$ (c) et d'éthylène $C_2H_4$ (d) sous air à 40 kW.$m^{-2}$ (CGT avec air traversant), particules en vrac et tamisées.

Le processus de décomposition thermique qui produit les gaz est aussi conditionné par le flux de chaleur incident à la surface du matériau. Néanmoins, l'influence du flux sur la production des émissions gazeuses diffère selon le type d'atmosphère étudiée (disponibilité en oxygène). Cela est montré dans la partie suivante.

*4.1.2.f. 2. Analyse des émissions gazeuses pour un lit poreux de type « vrac »*

La Figure 4. 14 présente les évolutions des émissions gazeuses pour un lit de lignite sous forme de vrac. Les flux de chaleur utilisés pour les tests sont respectivement de 20 et 40$kW.m^{-2}$ et l'atmosphère varie entre $N_2$ et air (21% $O_2$). Les gaz présentés sont le dioxyde de carbone ($CO_2$), le monoxyde de carbone ($CO$), le méthane ($CH_4$), et l'éthylène ($C_2H_4$), ce sont les gaz principalement émis. Le principe de conservation de la masse nous permet alors de reconstruire la courbe de NMLR à partir de l'analyse massique des émissions gazeuses (si l'analyse est complète et exhaustive et comporte tous les gaz). Les courbes de NMLR obtenues à partir des émissions gazeuses et celles par mesure directe de la masse et présentées dans la partie 4.1.2.d sont proches, que ce soit sous air (les 3 pics de décomposition sont identifiés) ou sous azote (1 pic unique de perte de masse).

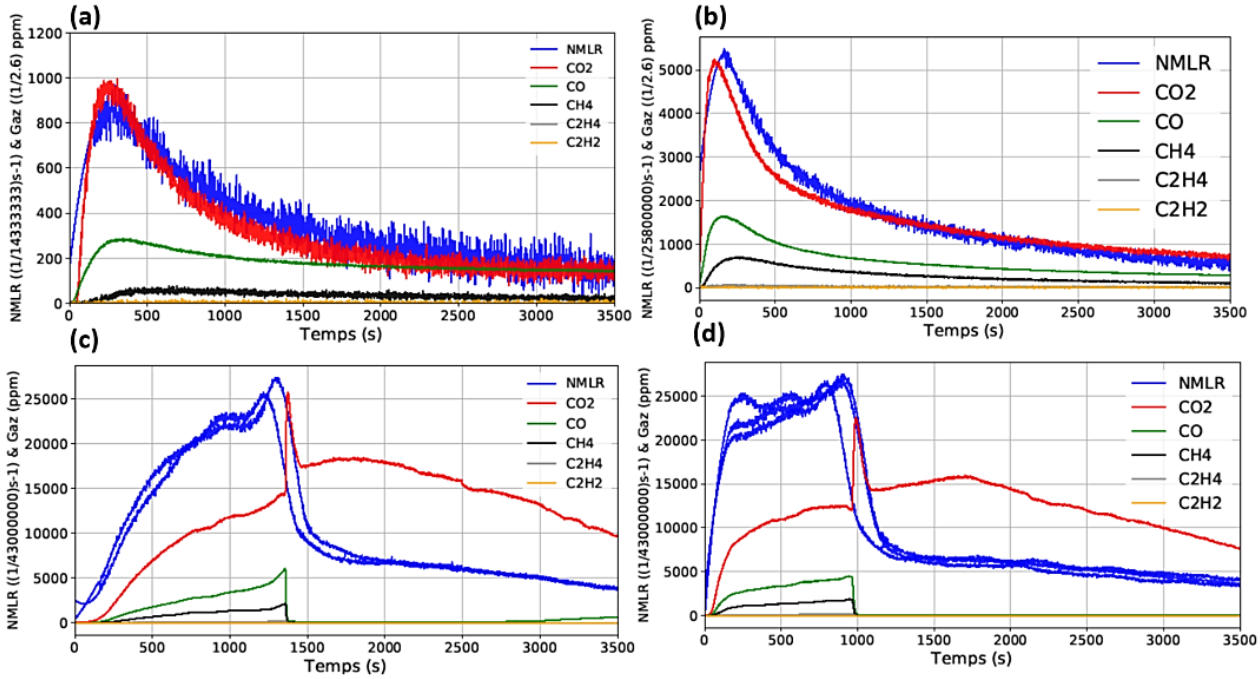



*Figure 4. 14.* NMLR et émissions gazeuses correspondantes sous (100% d'$N_2$ et 21% d'$O_2$ ) à 20 kW.$m^{-2}$((a) et (c)), et sous (100% d'$N_2$ et 21% d'$O_2$ ) à 40 kW.$m^{-2}$((b) et (d)).

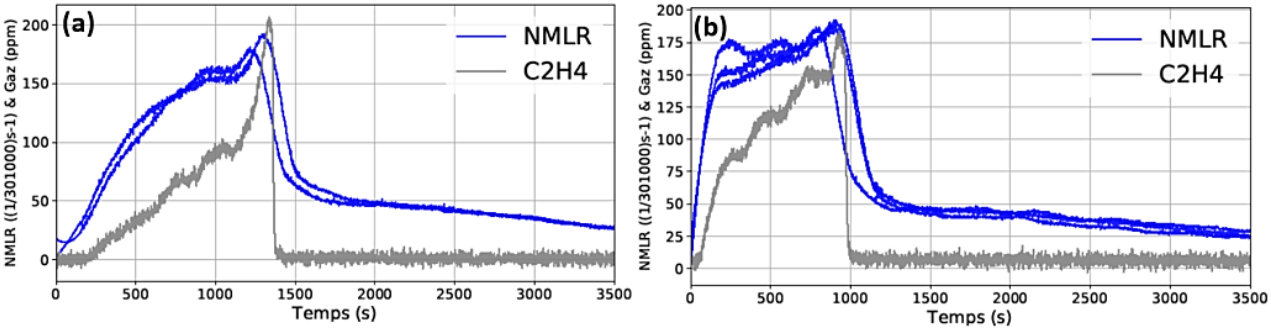



*Figure 4. 15.* NMLR et productions d'éthylène ($C_2H_4$ ) sous 21% d'$O_2$ à 20 kW.$m^{-2}$(a) et à 40 kW.$m^{-2}$(b).

D'après la Figure 4. 14 ((c) et (d)), nous identifions peu d'écart entre les courbes à 20 et à 40kW.m$^{-2}$, avec un décalage temporel d'environ 400s et peu de différence sur l'intensité des courbes. Par conséquent, la puissance influence peu le dégagement des gaz sous air tandis que l'influence de l'atmosphère est importante. Les courbes de NMLR montrent que la décomposition thermique et donc le dégagement des gaz est plus rapide et plus important sous air ce qui explique les écarts observés entre les deux atmosphères. En effet, sous atmosphère oxydante (21% d'$O_2$), les réactions d'oxydation pilotent le processus de décomposition thermique et la production des gaz issus de cette dernière. Ces observations sont conformes à celles décrites dans la partie 4.1.2.b.

Sous azote, nous observons que le pic principal de NMLR pour les deux flux de chaleur prend place au même instant que celui des différentes émissions gazeuses. Les principaux gaz produits sous inerte sont le dioxyde de carbone ($CO_2$), puis le monoxyde de carbone ($CO$), puis le méthane ($CH_4$) et finalement l'éthylène ($C_2H_4$).

Sous air, la NMLR comporte 3 pics clairement identifiés à 40 kW.$m^{-2}$ : un premier autour de 250s, un 2$^{ème}$ autour de 750s et un 3$^{ème}$ pic autour de 1000s. Ces 3 pics distincts sont clairement observés au niveau de la courbe correspondante à la production d'éthylène ($C_2H_4$) (voir la Figure 4. 15). De plus, le moment d'inflammation correspondant au 3$^{ème}$ pic est bien remarqué au niveau de toutes les

émissions gazeuses : le dioxyde de carbone ($CO_2$), le monoxyde de carbone ($CO$), et le méthane ($CH_4$).

En conclusion, la NMLR peut être prédite à partir des résultats d'analyse des émissions gazeuses. De plus, les émissions gazeuses constituent des données supplémentaires pour la validation des modèles.

En conclusion, les principaux résultats expérimentaux (perte de masse, températures et émissions gazeuses) de la campagne expérimentale à l'aide du banc Cône Gaz Traversant montrent que l'air traversant le lit de lignite à contre-courant du front de décomposition thermique, permet d'intensifier le contact entre l'oxygène et la phase solide du lit poreux (lignite), conduisant ainsi à l'accentuation des réactions d'oxydation (hétérogènes et homogènes).

4.1.2.g. Analyse comparative des résultats en cône calorimètre à atmosphère contrôlée et en cône gaz traversant

Cette partie a pour objectif l'identification du rôle que peuvent avoir la porosité et les réactions d'oxydation sur l'accélération de la combustion hétérogène. Pour cela, une analyse comparative est réalisée entre les résultats obtenus en cône calorimètre à atmosphère contrôlée et ceux en cône gaz traversant. Plus précisément, la comparaison porte sur les résultats de pertes de masse, de vitesses de perte de masse, de températures et d'inflammations.

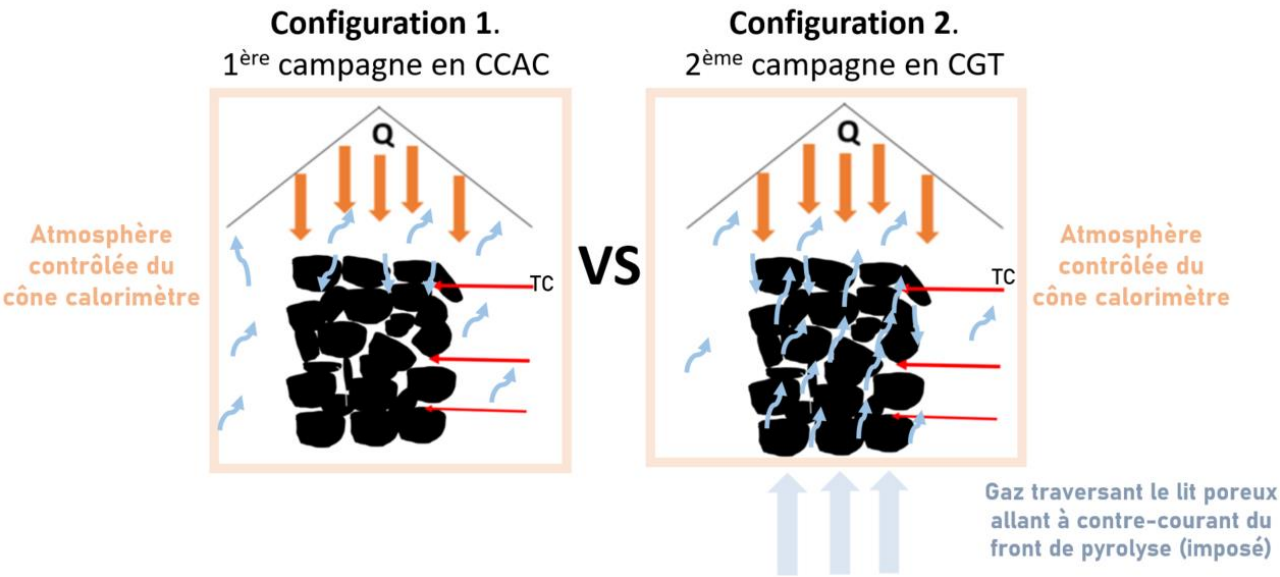



*Figure 4. 16.* Présentation schématique des deux configurations comparées : cône calorimètre à atmosphère contrôlée et cône gaz traversant.

La Figure 4. 16 compare les deux configurations (CCAC et CGT). Comme le montrent les illustrations, en configuration 1, l'air (ou plus généralement le mélange gazeux) entrant dans l'enceinte du cône par les orifices (1) et (2) (cf. Figure 4. 1) se disperse dans l'atmosphère du cône. A la surface de l'échantillon, la concentration d'oxygène peut être assimilée à celle régnante dans l'atmosphère de l'enceinte. Ensuite, l'oxygène diffuse s'il le peut à travers l'épaisseur du lit de lignite.

En configuration 2 (banc CGT), une partie du mélange gazeux est injecté dans l'enceinte du cône, tandis qu'une autre partie traverse en continu le lit poreux allant à contre-courant du front de décomposition thermique. De fait, l'oxygène injecté traverse le lit de lignite.

*4.1.2.g. a. Impact sur la décomposition thermique*

La Figure 4. 17 montre l'effet de l'air traversant en comparant les mesures de perte de masse et de vitesses de perte de masse normalisées sous air, à 20 et 40 kW.$m^{-2}$.

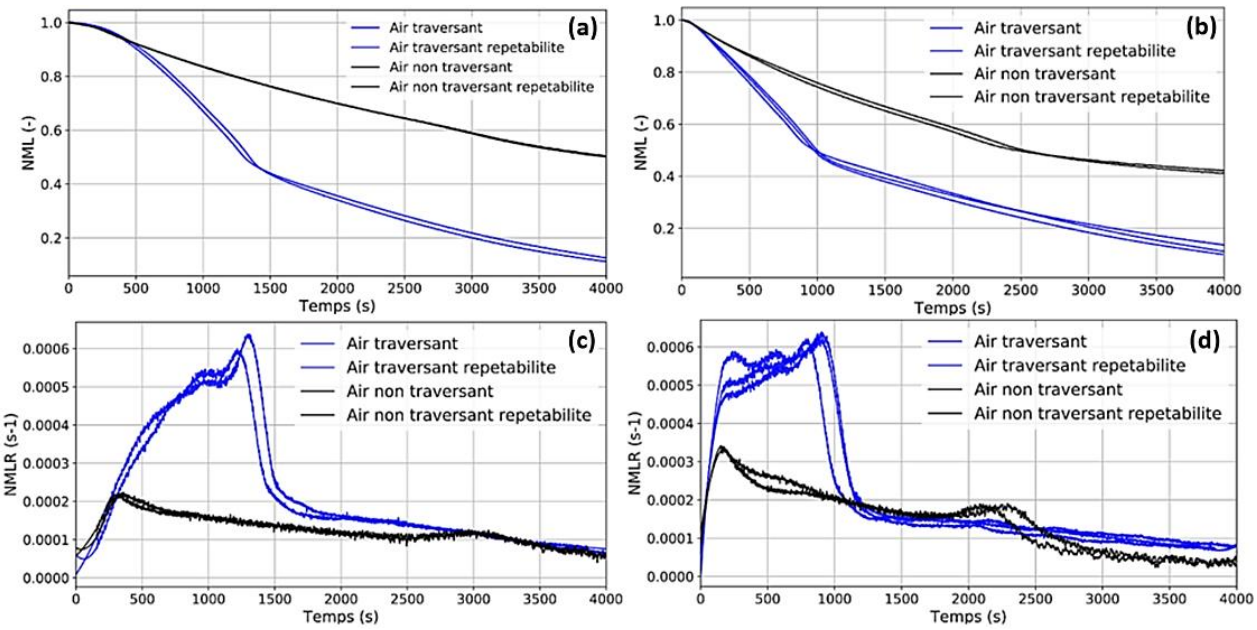



*Figure 4. 17.* Effet de l'air traversant sur la perte de masse et la vitesse de perte de masse normalisées à 20 kW.$m^{-2}$((a) et (c)) et à 40 kW.$m^{-2}$ ((b) et (d)) (configuration 1 VS configuration 2).

L'effet de l'air traversant est observé par une augmentation importante de la perte de masse et de la vitesse de perte de masse normalisées, avec un écart d'environ 40% sur la masse finale. Cela montre que la présence de l'air injecté dans le lit poreux accélère la décomposition thermique.

La Figure 4. 18 présente une comparaison des températures mesurées à différentes distances du sommet du lit de lignite, sous 20 et 40 kW.$m^{-2}$.

L'écart sur les températures entre les essais avec ou sans air traversant est limité proche de la surface (environ 200°C à 0.7cm) et est fort dans l'épaisseur du matériau (de 500 à 800°C à 3.5cm). Nous observons également, qu'en configuration 2 avec un air traversant, sous faible puissance (20 kW.$m^{-2}$), la température de décomposition thermique (250°C) est atteinte rapidement, même à 3.5 cm de la surface (environ 1125s). Sans air traversant, le front de décomposition n'atteint pas cette profondeur. A plus forte puissance (40 kW.$m^{-2}$), le front atteint la même position à partir d'environ 625s avec un air traversant et à partir d'environ 1600s sans air traversant.

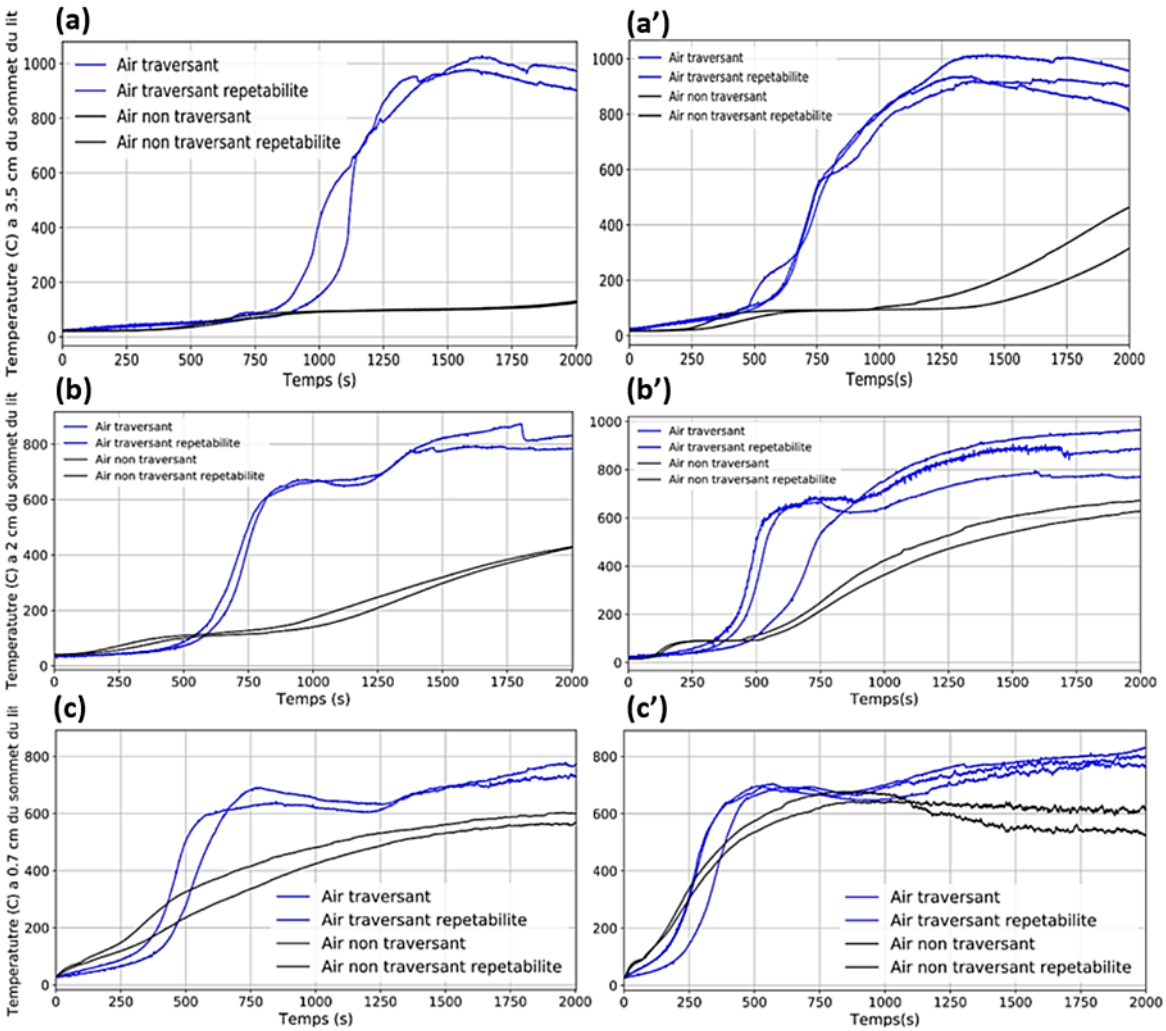



*Figure 4. 18*. Effet de l'air traversant à 20 (courbes de gauche) et 40 (courbes de droite) kW.$m^{-2}$sur les mesures de température à 3.5 cm ((a) et (a')), 2cm ((b) et (b')), et à 0.7cm ((c) et (c')) du sommet du lit poreux de lignite (configuration 1 VS configuration 2).

L'augmentation des écarts de température entre courbes avec et sans air traversant en fonction de la profondeur s'explique par la concurrence entre la diffusion thermique liée au flux de chaleur du cône et la chaleur dégagée par les réactions d'oxydation dans le solide. A 0.7 cm du sommet, très proche de la surface de l'échantillon, la position est la plus proche de la source de chaleur, la décomposition thermique est principalement pilotée par celle-ci et peu d'écarts sont observés. A l'inverse, dans la profondeur du matériau, voir courbe à 3.5cm, nous observons peu d'écarts des températures en fonction de la valeur du flux de chaleur, par contre les écarts sont importants (700 à 800°C) selon que l'air traverse ou pas le lit poreux.

L'ensemble de ces résultats (perte de masse, vitesse de perte de masse, températures) confirme alors le rôle très important que jouent les réactions d'oxydation du lignite, fortement exothermiques et qu'un air traversant favorise. Cela se traduit alors par une accélération de la vitesse de masse et une augmentation des températures.

Les résultats de mesure des émissions gazeuses sont cohérents avec les résultats de perte de masse et de températures, présentés précédemment. Ces derniers montrent que, leur production est beaucoup plus rapide et plus importante dans le cas d'un l'air traversant l'échantillon (Figure 4. 19).

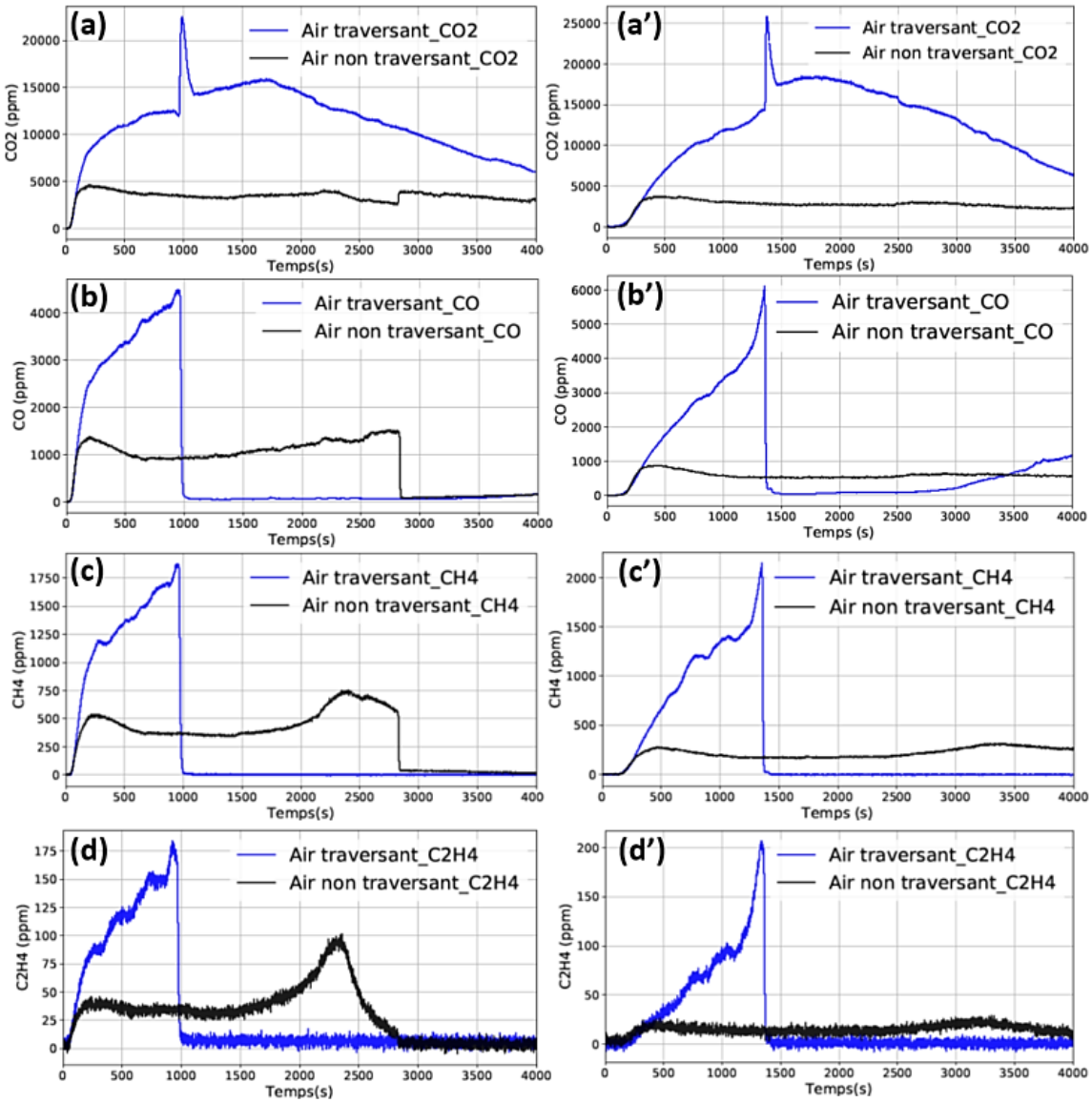



*Figure 4. 19.* Effet de l'air traversant à 20 (courbes de gauche) et 40 (courbes de droite) kW.$m^{-2}$sur la production du dioxyde de carbone $CO_2$ ((a) et (a')), monoxyde de carbone $CO$ ((b) et (b')), méthane $CH_4$ ((c) et (c')) et d'éthylène $C_2H_4$ ((d) et (d')) (configuration 1 VS configuration 2).

### *4.1.2.g. b. Etude des délais d'inflammation*

Les résultats expérimentaux présentés dans la partie précédente montrent que dans les cas des combustibles ayant une forte porosité apparente, s'il existe suffisamment d'oxygène qui traverse le milieu solide, les températures dans le lit seront importantes et la décomposition thermique plus rapide.

L'inflammation des matériaux étant un processus très dépendant des phénomènes en phase condensée, nous proposons dans cette partie d'analyser l'inflammation au regard des observations faites dans les parties précédentes. Comme présenté sur la Figure 4. 20, le temps d'inflammation le plus rapide et l'inflammation la plus sévère ont été observés pour l'échantillon en vrac testé sous air traversant à 40 kW.$m^{-2}$. Pour ce test, l'inflammation a eu lieu après 16 minutes. Après 30 minutes, la hauteur de la flamme commence à diminuer et à 55 minutes après le début du test, seules de petites flammelettes subsistent.

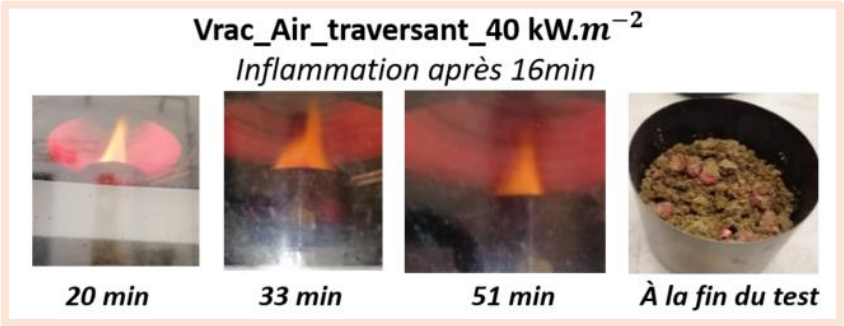



*Figure 4. 20.* Description de l'inflammation pour l'échantillon en vrac à 40 kW.$m^{-2}$avec air traversant (configuration 2).

Afin d'évaluer la répétabilité du délai de l'inflammation, ce même test (vrac à 40 kW.$m^{-2}$ avec air traversant) a été réalisé 4 fois. Nous observons alors une très bonne répétabilité des résultats (Tableau 4. 2).

*Tableau 4. 2.* Résultats des temps d'inflammation pour des tests réalisés avec air traversant sous 40 kW.$m^{-2}$.

| Essais | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|---|
| Délais d'inflammation (min.) | 16 | 13 | 16 | 16 |

Comme montré précédemment, les résultats de perte de masse, de vitesse de perte de masse et de températures sont très proches pour les tests réalisés avec des échantillons en vrac à 40 kW.$m^{-2}$ sous 18 et 21% d'$O_2$. Cela se répercute sur les temps d'inflammation qui sont similaires pour ces deux mêmes conditions : sous 18% d'$O_2$, l'inflammation a lieu après 17 min (voir la Figure 4. 21), contre 16 min sous 21% d'$O_2$.
Par contre, sous 10% d'$O_2$ et en accord avec ce qui avait été observé sur la décomposition thermique, le délai d'inflammation est différent, il est de 31 minutes (voir Figure 4. 22). De plus, sous 10% d'$O_2$, au moment de l'inflammation, la flamme ne dépasse pas la spirale du cône, elle a une couleur blanche transparente et est ainsi très différente de la flamme orangée et intense observée sous 21% d'$O_2$.

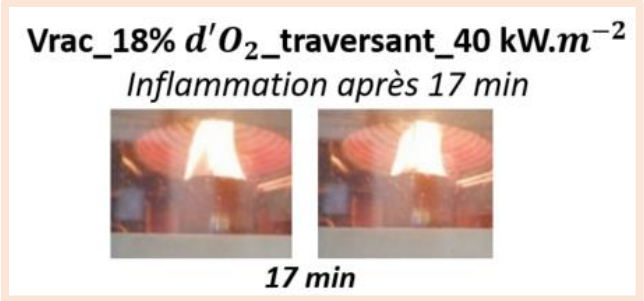



*Figure 4. 21.* Description de l'inflammation pour l'échantillon en vrac à 40 kW.$m^{-2}$avec un mélange gazeux traversant à 18% d'$O_2$ (configuration 2).

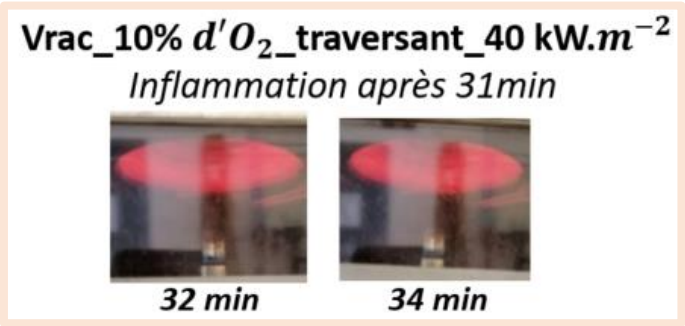



*Figure 4. 22.* Description de l'inflammation pour l'échantillon en vrac à 40 kW.$m^{-2}$avec un mélange gazeux traversant à 10% d'$O_2$ (configuration 2).

En agressant le même type d'échantillon avec une puissance de 20 kW.$m^{-2}$ au lieu de 40 kW.$m^{-2}$, le délai d'inflammation passe à 21 minutes au lieu de 16 minutes. La Figure 4. 23 présente une description de l'inflammation à cette condition.

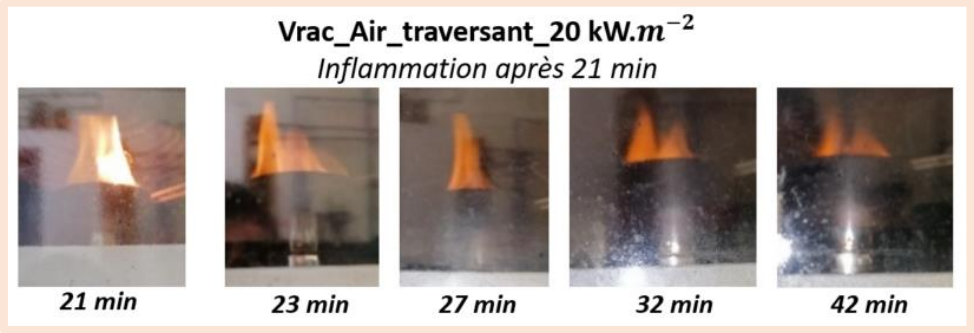



*Figure 4. 23.* Description de l'inflammation pour l'échantillon en vrac à 20 kW.$m^{-2}$avec air traversant (configuration 2).

La réalisation du même test (vrac à 20 kW.$m^{-2}$ avec un air traversant) une deuxième fois a permis d'enregistrer un délai d'inflammation similaire (22 minutes du début de test) avec une flamme qui ne dépasse pas la spirale du cône calorimètre au moment de son apparition.
L'étude de l'inflammation pour des échantillons en vrac soumis à un éclairement de 20 et 40$kW.m^{-2}$ et à un air traversant le lit poreux comprenant entre 10 et 21% $O_2$, a montré l'influence de ces conditions sur les phénomènes. Les parties précédentes ont également montré le rôle que joue le conditionnement et la porosité de l'échantillon sur la décomposition thermique (vrac, particule tamisée ou poudre). Dans les paragraphes suivants, nous regardons si l'influence du conditionnement des échantillons est visible sur les caractéristiques de l'inflammation (délais et intensité).

Lors des tests effectués avec des échantillons tamisés avec un air traversant à 21% $O_2$ et un éclairement de 40$kW.m^{-2}$, nous avons observé un délai d'inflammation de 31min. Ce délai est du même ordre de grandeur que celui observé pour des échantillons en vrac avec un éclairement à 40$kW.m^{-2}$ mais avec un air traversant contenant 10% $O_2$ (35 minutes). Nous pouvons en déduire que la variation de la porosité (vrac et particules tamisées) influence la mise en place des réactions de combustion hétérogène. Nous confirmons ainsi les conclusions des parties précédentes montrant l'influence de la porosité sur la décomposition thermique et la combustion du lignite.

La présente étude a permis d'investiguer les processus hétérogènes mis en jeu lors de la décomposition thermique et la combustion d'un milieu poreux de lignite. Cette étude a été menée à l'aide du nouveau banc CGT (Cône Gaz Traversant) mis en place dont la particularité est d'imposer un gaz traversant le lit poreux de lignite allant à contre-courant du front de décomposition thermique. Cet air traversant, conduisant à un meilleur contact entre l'oxygène et la phase solide du lit poreux (le lignite), a permis de montrer l'effet de la taille des particules du lit et des réactions d'oxydation hétérogènes et homogènes sur l'accélération de la décomposition thermique et la hausse des températures au sein du lit poreux.

En résumé, le banc CGT est un cône calorimètre à atmosphère contrôlée modifié spécifiquement pour reproduire, dans des conditions de laboratoire, des feux de conduits de cheminées (dynamiques d'écoulement, conditions d'oxygénation, etc.). Néanmoins, l'échelle du cône calorimètre ne permet pas de prendre en compte tous les phénomènes se produisant à l'échelle réelle. Citons par exemple :

- Les gaz traversant le conduit provenant de la combustion initiale du bois dans la chambre de combustion sont chauds. En CGT, le gaz traversant est initialement à température ambiante et n'est constitué que d'azote et d'oxygène.

- Le conduit ajoute d'autres phénomènes, en particulier de transfert de chaleur, non existants en CGT (rayonnement de la paroi interne du conduit vers le combustible et l'influence d'un rayonnement plus important de la flamme).

Afin de pouvoir se rapprocher au plus près des conditions réelles d'un feu de cheminée et de pouvoir confirmer les travaux réalisés dans les parties précédentes, un nouveau banc expérimental permettant de réaliser des tests à plus grande échelle a été développé.

## 4.2. Etude expérimentale de la décomposition thermique et de la combustion d'un milieu poreux de lignite à l'échelle du conduit de cheminée

La présente partie aborde l'étude expérimentale de la décomposition thermique et de la combustion d'un milieu poreux de lignite à l'échelle du conduit de cheminée traversé par un air chaud. Une attention particulière est portée sur l'inflammation. Pour cela, un dispositif nommé ''Conduit'' a été spécifiquement développé et instrumenté. Trois types d'échantillons, différents en termes de porosité du lit de lignite, ont été testés sous différentes atmosphères.

### 4.2.1. Conditions d'essais et instrumentation

4.2.1.a. Dispositif expérimental

Le dispositif nommé ''Conduit'' est spécifiquement développé et instrumenté pour la présente étude, il est présenté en figure suivante.

*Figure 4. 24.* Dispositif ''conduit'' spécifiquement développé et instrumenté pour la présente étude.

Le banc expérimental ''Conduit'' comporte un caisson de mélange avec une arrivée d'azote et une arrivé d'air pour créer le mélange de gaz dont la concentration en oxygène peut varier de 7 à 21 % vol. d'$O_2$. Au sein du caisson de mélange un décapeur thermique, modèle Bosch GHG 20-63 (avec température et débit du flux d'air chaud imposés), est utilisé pour chauffer les gaz traversant à la température voulue. Les gaz sont ensuite injectés dans le caisson, ils traversent le porte échantillon qui se situe à mi-hauteur de la maquette d'essai. Le schéma suivant (Figure 4. 25) détaille les caractéristiques du nouveau banc.

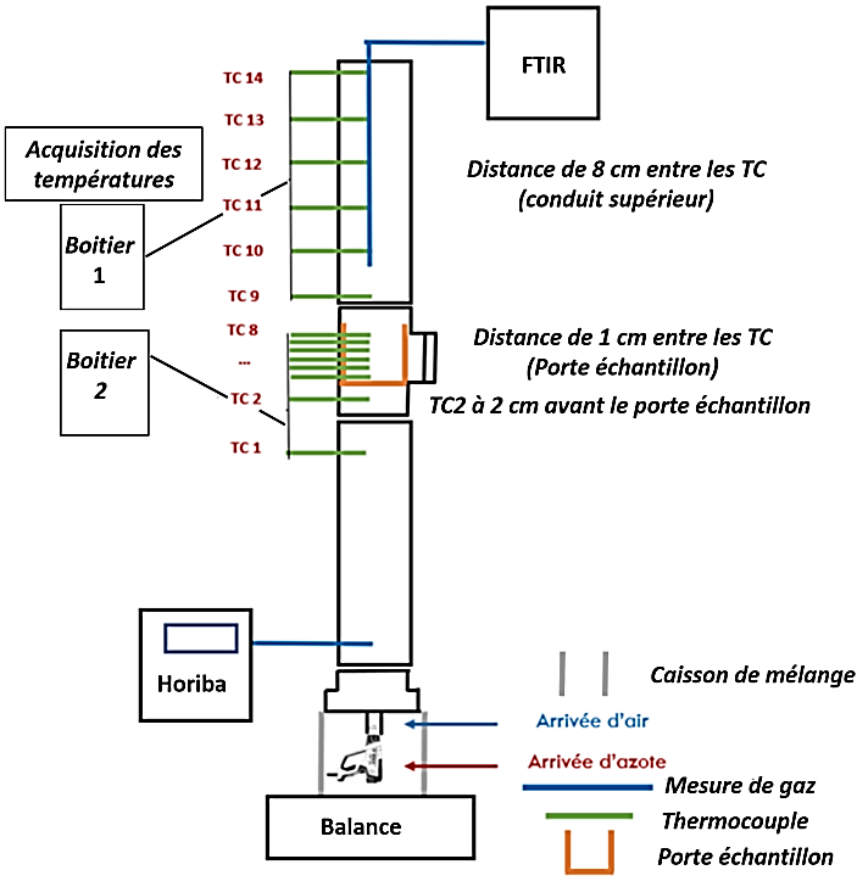



*Figure 4. 25.* Schéma du dispositif ''Conduit'' spécifiquement développé et instrumenté pour la présente étude.

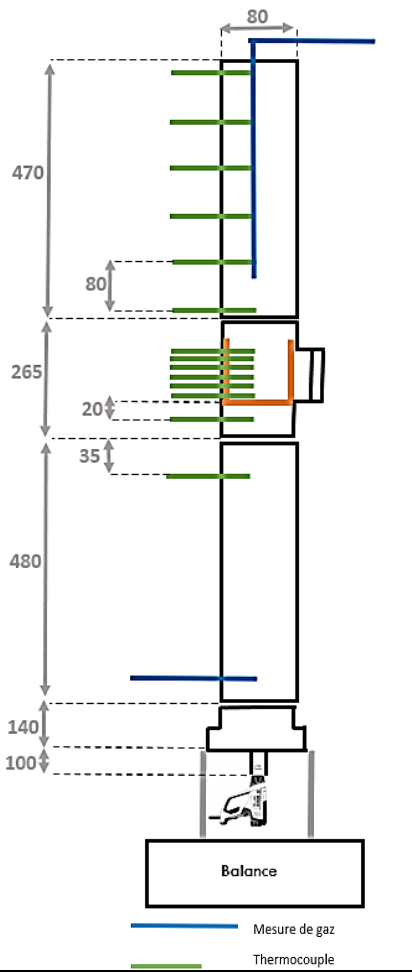
Le banc est instrumenté par 14 thermocouples. Un thermocouple (TC2) est placé deux centimètres avant le porte échantillon afin de connaître la température réelle du gaz traversant le lit de lignite. Un autre thermocouple (TC1) est placé 10 cm plus bas afin de connaitre l'influence du rayonnement du lit sur cette même mesure. 6 thermocouples (TC3 à TC8) sont placés dans le lit poreux de lignite, espacés chacun de 1 cm afin de pouvoir capter correctement le front de décomposition thermique. 6 thermocouples (TC9 à TC14) espacés de 8 cm chacun sont placés dans la partie supérieure du conduit pour suivre l'évolution des températures de la flamme et des fumées.

Les thermocouples sont fixés au conduit et entre eux par une baguette rigide afin de garantir le maintien de leur positionnement précis au cours de l'essai. Les thermocouples sont de type K, de diamètre 1,5 mm et protégés par une gaine en céramique afin de pouvoir résister aux conditions de température lors des essais. L'acquisition des données est réalisée par le logiciel QuickDAQ.

Afin de maitriser le type du mélange gazeux injecté à travers le porte échantillon, un prélèvement est réalisé à la sortie du caisson de mélange pour une analyse en continu de la concentration d'oxygène via l'analyseur Horiba. Le dispositif expérimental est positionné sur une balance (du fabricant Minebea Intec) afin de mesurer en continu la perte de masse. Cette dernière permet d'avoir une précision à ± 0,1 g. Les mesures de perte de masse sont directement enregistrées grâce au logiciel KERN BalanceConnection. Afin de garantir une bonne reproductibilité des essais, la position du banc d'essai au centre de la balance est marquée.

Le Tableau 4. 3 recense les caractéristiques du banc d'essai et des équipements utilisés.

*Tableau 4. 3.* Caractéristiques des équipements du banc d'essai.

| Paramètres | Détails | Schéma du banc |
|---|---|---|
| Générateur de chaleur | Décapeur Bosch GHG 20-63<br>Débit fonction du choix de température |  |
| Plage de température | 50°C à 630°C<br>Ventilation : 3 crans | |
| Gamme de conduit | Thermomix TI | |
| Orientation | Verticale | |
| Diamètre intérieur du conduit | 8 cm | |
| Hauteur du conduit | 145,5 cm | |
| Distance entre le décapeur et le porte-échantillon | 78,5 cm | |
| Mesure – Températures | Diamètre : 1,5 mm<br>Type : K<br>Précision : ± 1°C<br>14 points de mesure | |
| Mesure – Masse | Balance Minebae Intec<br>Résolution : 0,1 g | |
| Mesure – Gaz | Analyseur Horiba – Après la chambre de mélange | |

4.2.1.b. Échantillons

Les dépôts combustibles dans les conduits de cheminée n'ont pas nécessairement tous les mêmes caractéristiques physiques (masse volumique, porosité micro et macroscopique…). Or, d'après nos études expérimentales précédentes, nous avons montré que les paramètres physiques, comme la porosité en particulier, influencent considérablement la pyrolyse et la combustion. De ce fait, dans la présente étude, 3 tailles de particules différentes sont étudiées. La Figure 4. 26 présente l'aspect physique des différents échantillons utilisés au cours de la présente étude.

(a) (b) (c)

*Figure 4. 26.* Trois différentes granulosités d'études (petite (a), moyenne (b), grande (c)).

Les blocs de grande granulosité (c) ont une longueur comprise entre 1,5 et 2,5 cm, la taille moyenne (b) des blocs est comprise entre 1,0 et 1,5 cm et les petits blocs (a) au maximum de 1,0 cm.

Afin d'améliorer la reproductibilité des résultats, l'humidité du lignite est enlevée, par un séchage préalable dans une étuve à 105°C pendant au moins 24 heures. De plus, les essais sont réalisés avec un conduit préchauffé pour correspondre aux conditions de fonctionnement nominal d'une cheminée.

## 4.2.2. Résultats expérimentaux et analyse

### 4.2.2.a. Étude de la décomposition thermique et de la combustion du lignite

#### *4.2.2.a. 1. Effet de la taille des particules du lit*

La présente campagne expérimentale a pour objectif d'étudier l'effet de la taille des particules du lit de lignite à l'échelle du conduit de cheminée. La Figure 4. 27 présente les résultats de perte de masse et de vitesse de perte de masse normalisées (NML) mesurés sous différentes conditions d'atmosphère (10 et 21% vol. d'$O_2$) pour les trois tailles de particules.

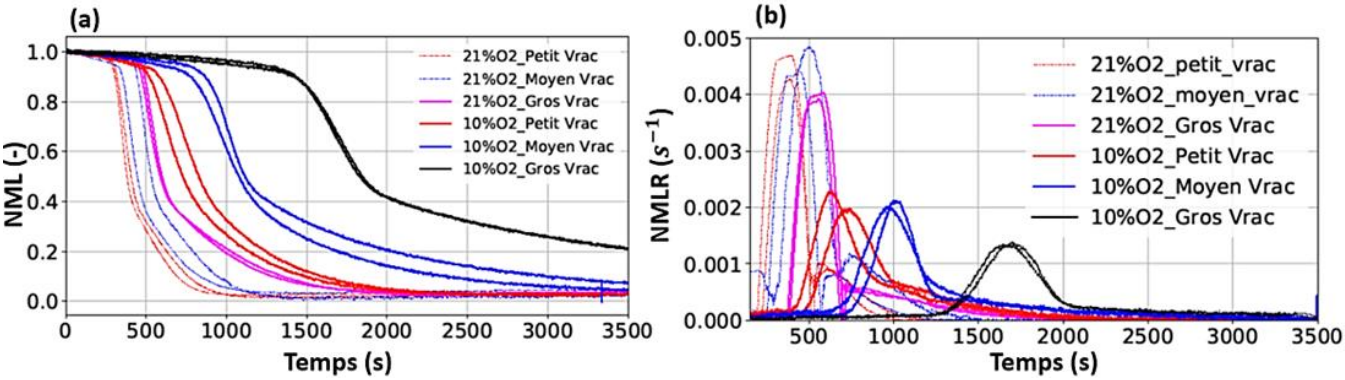



*Figure 4. 27.* Effet de la taille des particules du lit de lignite sur la perte de masse (a) et la vitesse de perte de masse (b) sous 10 et 21% d'$O_2$.

La Figure 4. 27 montre que sous les deux atmosphères testées, plus les échantillons sont de diamètre unitaire petit et plus la cinétique de la décomposition est rapide. En complément des données de perte de masse, la Figure 4. 28 présentent les mesures des températures pour les tests réalisés dans les mêmes conditions. La Figure 4. 28 montre que plus la taille des particules est faible et plus les températures sont importantes et leur évolution est rapide. Les résultats de masse et de température permettent d'arriver aux mêmes observations, plus les échantillons ont une granulométrie faible et plus la cinétique de décomposition est rapide. De plus, nous remarquons que les résultats obtenus par exemple entre 21 % vol. d'$O_2$ en « Gros Vrac » et 10 % vol. d'$O_2$ en « Petit Vrac » sont proches. Par conséquent, la taille des particules a une influence importante sur l'effet de la disponibilité en oxygène dans le lit de lignite.

En conclusion, la forme et la taille des dépôts sont des paramètres très importants à prendre en compte, étant donné qu'ils influencent la cinétique de la décomposition thermique, les évolutions des températures et l'inflammation.

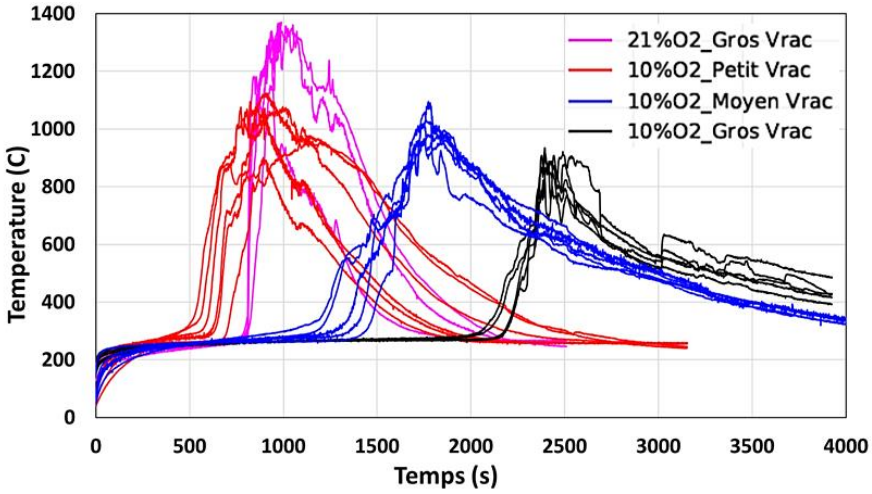



*Figure 4. 28.* Influence de la taille des particules du lit de lignite pour différentes concentrations d'oxygène sur les températures (aux différentes positions dans la phase solide).

Lors de l'étude en cône calorimètre à atmosphère contrôlée (CCAC) et en cône gaz traversant (CGT) nous avons observé que plus la taille des particules est importante et plus la décomposition thermique est rapide. Ce résultat était justifié par l'exothermicité des réactions de décomposition thermique, qui diffère selon le type du lit de lignite. L'exothermicité de l'échantillon « Gros Vrac » est plus importante et l'élévation de températures est plus rapide et importante.

En « Conduit », cet effet purement chimique n'est pas observé du fait que l'effet de chaleur domine cet aspect chimique.

En effet, dans le banc « Conduit » la source de chaleur a une influence très importante. En plus du décapeur thermique qui chauffe les gaz traversant le lit (contrairement au banc CGT où le les gaz traversants injectés étaient initialement froids), la flamme générée est très haute (en comparaison avec celle en CCAC ou CGT). Elle émet donc un rayonnement qui influence considérablement le transfert thermique au sein du solide. De plus, le rayonnement de la paroi interne du conduit est également important.

La phénoménologie au sein du conduit devient donc plus physique que chimique du fait qu'elle est fortement influencée par le transfert thermique.

Les paramètres thermiques apparents différent entre les deux lits de lignite, ''Gros Vrac'' et ''Petit Vrac''. Ces paramètres thermiques apparents dépendent de la quantité d'air contenu dans chacun des lits. La capacité thermique (Cp) et la conductivité (k) de l'air sont moins importantes que celles du lignite. Par conséquent plus le lit poreux contient de l'air, plus ses paramètres thermiques apparents seront moins importants par rapport à ceux du lignite (pure) (cf. partie 3.2.5 du chapitre 3).

Suite aux résultats présentés en Figure 4. 27 et en Figure 4. 28, on pourrait supposer en premier temps que les paramètres thermiques du lit poreux ''Petit Vrac'' sont plus efficaces, ce qui résulte donc d'un transfert thermique plus efficace au sein de cet échantillon. La température croit alors plus rapidement, permettant ainsi une décomposition thermique plus rapide (par conséquent une inflammation plus rapide dans les mêmes conditions).

Afin de justifier cela, et afin de confirmer que la phénoménologie est fortement influencée par le transfert thermique qui diffère entre les deux types de lits. Dans ce qui suit, nous choisissons les tests sous 10% vol. d'$O_2$ avec les échantillons ''Petit Vrac'' et ''Gros Vrac''.

La Figure 4. 29 présente les mesures de températures pour le test « Petit Vrac » et pour le test « Gros Vrac ». Cette figure montre que les températures, pour l'échantillon ''Petit Vrac'', augmentent plus tôt que celles correspondant au ''Gros Vrac'', avec un écart entre les deux d'environ 1500 s. Nous

observons également que le gradient de température dans l'épaisseur est plus important pour l'échantillon ''Petit Vrac''. Un écart d'environ 200°C est constatée. Cette différence confirme les explications précédemment affirmées.

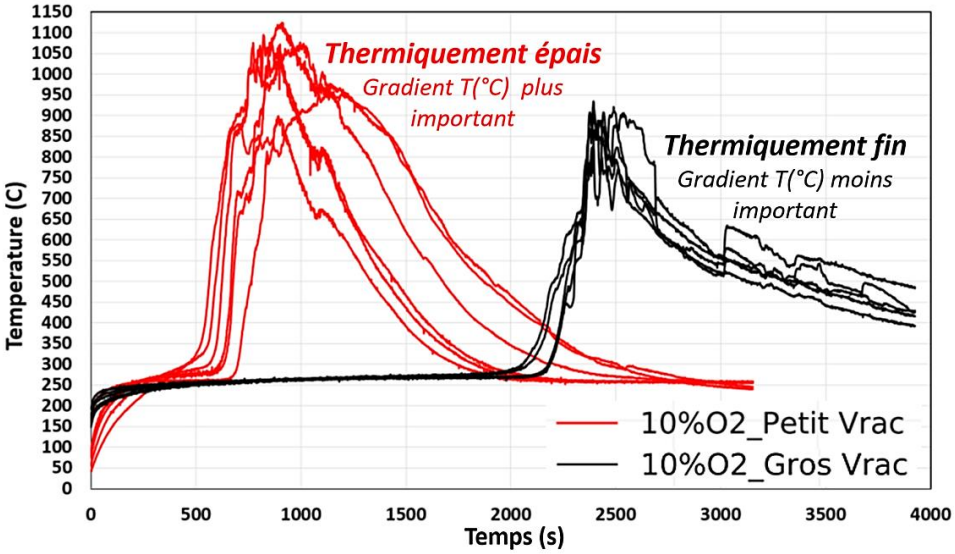



*Figure 4. 29.* Comparatif des températures mesurées (aux différentes positions dans le lignite : phase solide) sous 10 % vol. d'$O_2$ pour les échantillons ''Gros Vrac'' et ''Petit Vrac''.

La Figure 4. 30 présente un zoom de la Figure 4. 29. La différence des propriétés de transfert thermique cause une atteinte plus rapide de la température critique de décomposition thermique (260°C) : de 240 s pour le « Petit Vrac » à 960 s pour le « Gros Vrac ». Cela explique, en partie, l'évolution des températures qui est plus rapide pour le « Petit Vrac ».

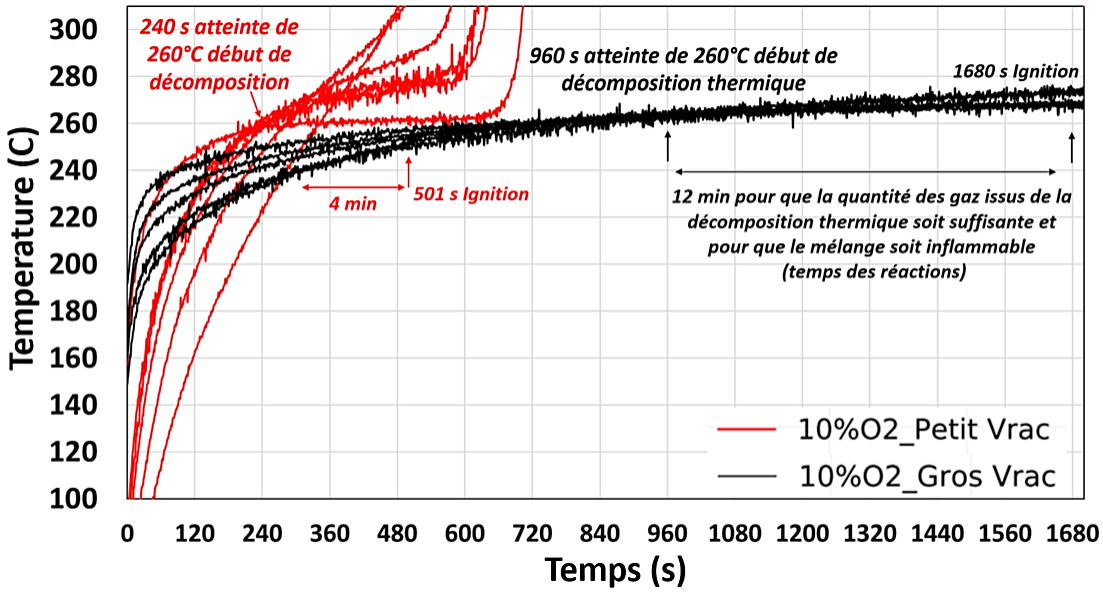



*Figure 4. 30.* Zoom des évolutions des températures mesurées (dans le lignite : phase solide) sous 10%d'$O_2$ pour les échantillons ''gros vrac'' et ''petit vrac''.

Ce décalage sur les temps caractéristiques des phénomènes se retrouve aussi sur les temps d'inflammation. Comme montré en Figure 4. 30, pour l'échantillon ''Petit Vrac'', après le début de la décomposition thermique, l'inflammation a lieu à 501 s. Tandis que pour le ''Gros Vrac'', elle a lieu 1680 s après le début du test.

En résumé, les résultats ci-dessus montrent l'effet de la taille des particules du lit de lignite sur la décomposition thermique et la combustion d'un milieu poreux de lignite à l'échelle du conduit de cheminée. Cet effet est dû aux réactions hétérogènes d'oxydation et celles en phase gazeuse qui

diffèrent selon le type du lit poreux étant donné l'interaction existante entre l'oxygène contenu dans les poches de gaz et la phase solide au sein du lit.

*4.2.2.a. 2. Réactivité du lignite vis-à-vis de l'oxygène*

La Figure 4. 31 présente les résultats de perte de masse (NML) et de vitesse de perte de masse (NMLR) normalisées mesurées en fonction de la température de l'air injecté (240 et 400°C), à l'échelle du conduit et sous 10 et 21 % vol. d'$O_2$.

De manière similaire à ce qui a été montré à l'échelle du cône calorimètre (voir la Figure 4. 6 ), nous remarquons, en Figure 4. 31, que la température des gaz traversant le lit de lignite accélère le processus de décomposition thermique. Nous observons également que sous atmosphère réduite en oxygène (10 % vol. d'$O_2$), l'influence de la température des gaz injectés est plus importante. La décomposition thermique du solide par la température est fonction de l'énergie thermique apportée par les gaz chauds injectés d'une part et des réactions d'oxydation exothermiques d'autre part. Par conséquent, sous atmosphère oxydante, ce sont les réactions d'oxydation qui pilotent la décomposition thermique du lit de lignite alors que sous atmosphère réduite en oxygène, la diffusion d'air chaud pilote.

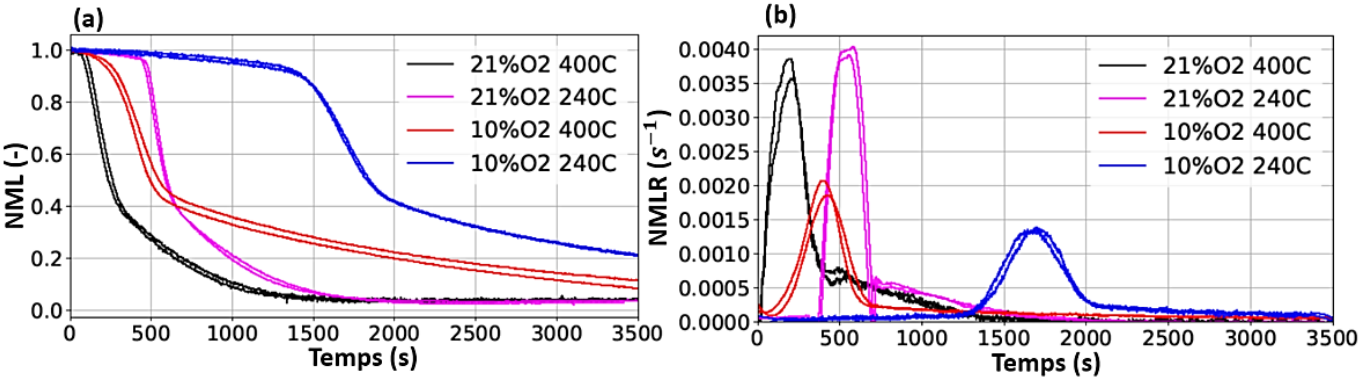



*Figure 4. 31.* Mesures de perte de masse (a) et de vitesse de perte de masse (b) sous 10 et 21% d'$O_2$ pour faible (240 °C) et haute (400°C) températures du gaz traversant le lit de lignite.

Cette partie montre la réactivité du lignite vis-à-vis de l'oxygène et la dominance des réactions d'oxydation (par rapport aux réactions de pyrolyse dues à l'effet de chaleur) sous atmosphère oxydante à 21 % vol. d'$O_2$. Une question se pose alors quant à cette réactivité à d'autres concentrations d'oxygène plus faibles. Pour cela, dans la partie suivante, nous avons étudié la décomposition thermique du lignite sous d'autres concentrations d'oxygène afin d'investiguer l'influence de la disponibilité en oxygène.

*4.2.2. a.3. Influence de la disponibilité en oxygène*

La Figure 4. 32 représente les résultats de perte de masse et de vitesse de perte de masse pour l'échantillon ''Gros Vrac'' avec une température de gaz traversant le lit de lignite de 240°C sous différentes concentrations d'oxygène : 10, 15 et 21% vol. d'$O_2$. La Figure 4. 33 quant à elle, représente les températures mesurées dans les mêmes conditions d'essais dans la phase solide et gazeuse.

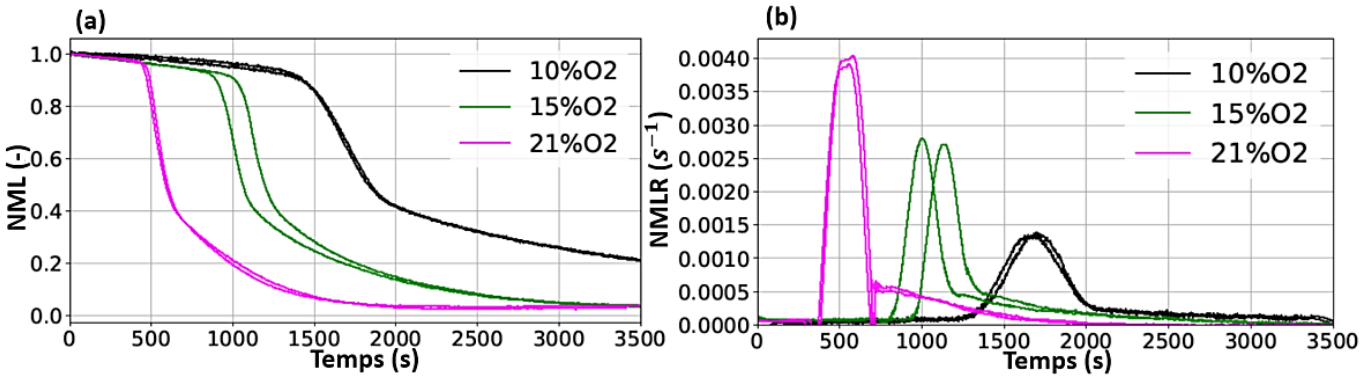



*Figure 4. 32.* Influence de la concentration d'$O_2$ sur la perte de masse (a) et la vitesse de perte de masse (b).

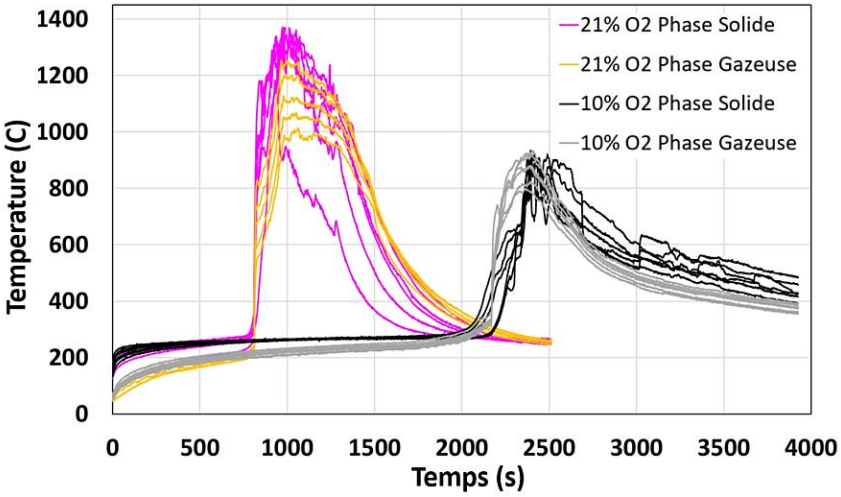



*Figure 4. 33.* Influence de la concentration d'$O_2$ sur les températures aux différentes positions.

Nous observons que plus la concentration en oxygène est importante plus la perte masse prend place rapidement et plus la vitesse de perte de masse est importante. De plus, les températures sont plus élevées avec une évolution plus rapide sous 21% vol. d'$O_2$ que sous 10% vol. d'$O_2$. Conformément à ce qui a été montré jusqu'ici, ce sont les réactions de combustion hétérogène et homogène qui permettent les variations de température entre les deux essais.

Afin de montrer plus clairement l'influence de l'oxygène à échelle semi-finie et de faciliter l'analyse, nous traçons les températures correspondantes aux deux essais présentés dans la Figure 4. 33, séparément en Figure 4. 34.

La Figure 4. 34 présente les températures mesurées au sein du lit de lignite (de T3 à T8) au niveau du porte échantillon (phase solide) et celles mesurées dans la flamme au niveau du conduit supérieur (phase gazeuse, de T9 à T14). Ces mesures correspondent aux essais réalisés avec l'échantillon « Gros Vrac » sous 10 et 21 % vol. d'$O_2$ avec un gaz traversant le lit de lignite d'une température de 240°C.

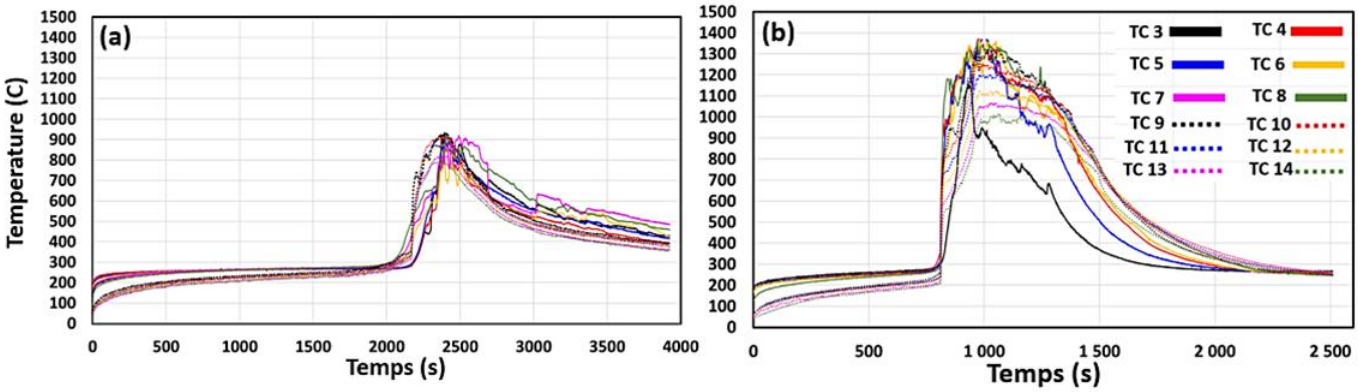



*Figure 4. 34.* Evolution des températures dans la phase solide (de T3 à T8) et gazeuse (de T9 à T14) sous 10 (a) 21 % vol. (b) d'$O_2$ pour le « Gros Vrac ».

La Figure 4. 34 (b) montre qu'entre le début de l'essai et jusqu'à 830 secondes, les températures au sein du lit poreux (phase solide, de T3 à T8) sont supérieures à celles mesurées dans la phase gazeuse (thermocouples insérés dans le conduit supérieur, de T9 à T14) avec un écart d'environ 100°C, cet écart est remarqué dès le début de l'essai du fait que les thermocouples insérés dans la phase solide sont plus proches de la source de chaleur (décapeur thermique).

Notons que pour cet essai, l'inflammation a lieu au bout de 360 secondes. Suite à cette inflammation, le lignite se consomme rapidement (*cf.* perte de masse normalisée Figure 4. 32). Les températures dans la phase solide et gazeuse augmentent jusqu'à environ 1000 secondes. C'est la phase pendant laquelle les flammes sont intenses, ce qui se répercute sur les températures.

La Figure 4. 34 (b) montre également que les mesures de températures dans la phase gazeuse restent globalement inférieures ou égales aux températures mesurées dans la phase solide. Cette observation confirme les conclusions obtenues aux échelles inférieures, la combustion hétérogène à une influence très importante sur la décomposition thermique du lignite.

La Figure 4. 34 (a) correspond aux essais à 10% vol. d'$O_2$. Entre le début du test et jusqu'à 1680 secondes, les températures dans le lit sont légèrement plus importantes que celles dans la phase gazeuse. L'inflammation est observée à 1680 secondes, conduisant à une augmentation très rapide des températures dans la flamme (phase gazeuse) et deviennent plus importantes que celles mesurées dans le lit de lignite. Autour de 2600 secondes, l'extinction a lieu, par conséquent les températures dans la phase gazeuse diminuent. Après la fin de l'inflammation, le processus de décomposition thermique se poursuit. Cette masse résiduelle continue à subir une décomposition thermique jusqu'à la fin du test. Pendant cette période, les températures mesurées au sein du lit sont plus importantes que celles mesurées en phase gazeuse illustrant l'effet exothermique des réactions hétérogènes et leur impact sur les températures en phase solide.

La comparaison des résultats obtenus sous 10% et 21% vol. d'$O_2$, montre que la décomposition thermique est fortement dépendante de la concentration d'oxygène et donc de la disponibilité en oxygène dans le mélange gazeux traversant le lit de lignite. Cette influence s'observe sur les décalages de la perte de masse normalisée et sur les délais d'inflammation (qui sont de 360s à 21% vol. d'$O_2$, 1020s à 15% vol. d'$O_2$ et 1680s à 10% vol. d'$O_2$). Elle s'observe également sur les températures mesurées.

Afin de mieux comprendre le processus d'inflammation, dans la partie suivante, nous étudions l'influence de la concentration d'oxygène sur la température critique de décomposition thermique et sur le temps des réactions.

*4.2.2. a.4. Influence de la concentration en oxygène sur la température critique de décomposition thermique*

La Figure 4. 35 présente les mesures de températures dans le lit de lignite sous 10 et 21% d'$O_2$, les autres conditions (type d'échantillon « Gros Vrac » et température de gaz traversant le lit de 240 °C) sont identiques pour les deux tests.

Les différentes courbes présentées en Figure 4. 35 correspondent aux mesures de températures aux différentes positions dans le lit de lignite, mesurées pour le test réalisé sous 10% et 21% vol. d'$O_2$ (à 1 cm, 2 cm, 3cm, 4 cm, 5 cm, et 6 cm du fond du lit de lignite).

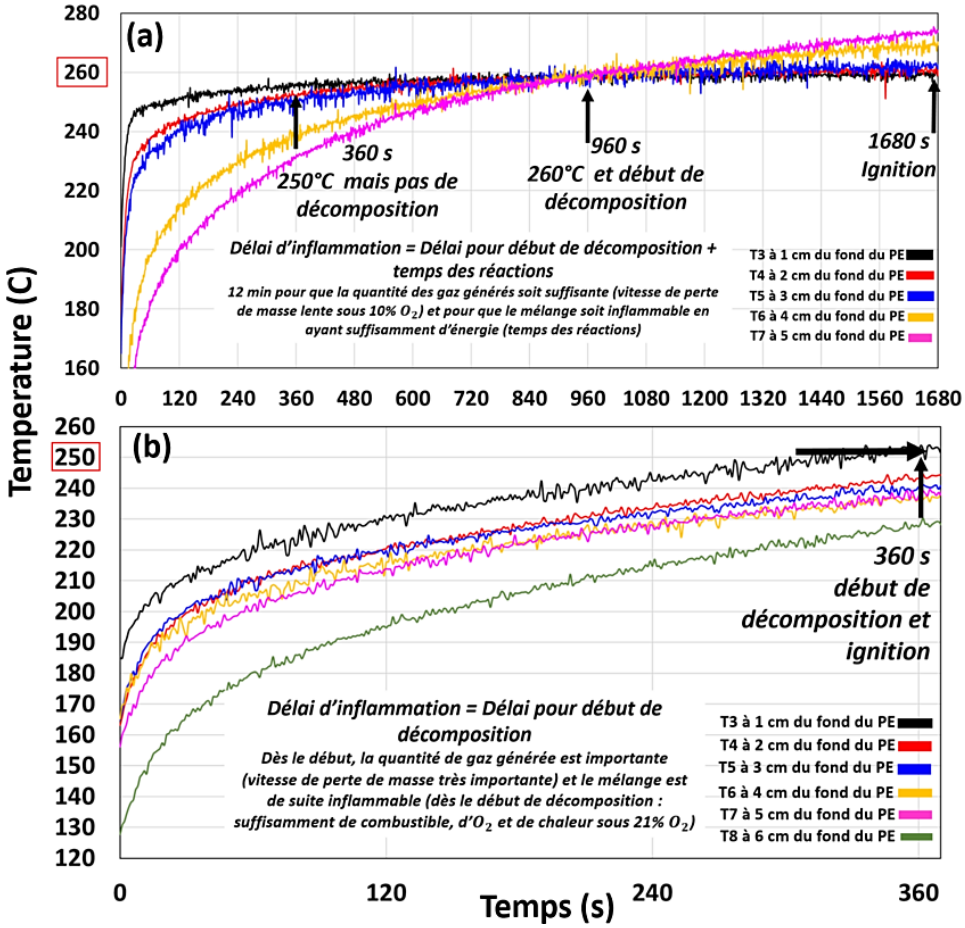



*Figure 4. 35.* Températures dans le lit de lignite (« Gros Vrac ») sous 10% vol. d'$O_2$ (a) et sous 21% vol. d'$O_2$ (b) avec un gaz traversant le lit de lignite à 240°C.

En Figure 4. 35 (b) la courbe noire correspond au thermocouple placé dans le lit de lignite, au plus proche de la source de chaleur (décapeur thermique). La température est la plus importante et évolue le plus rapidement en comparaison avec les autres points de mesure. Nous observons avec cette même courbe que sous 21% vol. d'$O_2$, après 360 secondes, la température du lignite atteint 250°C. La mesure de perte de masse pour ce même essai (cf. Figure 4. 32) montre qu'à ce même instant (360 secondes), la décomposition thermique (perte de masse normalisée) débute.

Sous 10% vol. d'$O_2$, après 360 secondes, la température dans le lit de lignite atteint bien les 250°C, mais il n'y a pas de décomposition thermique (selon la perte de masse mesurée, cf. Figure 4. 32). La décomposition thermique ne débute qu'à partir de 960 secondes (selon la perte de masse mesurée), à cet instant la température atteint 260°C (*cf.* Figure 4. 35 (b)). L'atteinte de cette température critique de 260 °C a lieu après 960 secondes du début de test sous 10% vol. d'$O_2$. Par conséquent, la température critique de décomposition thermique est influencée par la concentration d'oxygène. Ce

résultat est en accord avec les travaux de (Ma, Wang, Xin, Qi et Dou, 2018) qui montrent à l'échelle de l'ATG, que la température critique de décomposition thermique est de 250°C sous 21% vol. d'$O_2$ et de 260°C sous 9% vol. d'$O_2$. Cette influence de l'oxygène sur la température critique est due, selon les auteurs, au fait qu'avant le début de décomposition thermique, prennent place les réactions d'adsorption d'oxygène. Cet oxygène adsorbé influence la température critique (*cf.* la partie 1.2.2.a du chapitre 1).

Dans la partie suivante, nous proposons une étude expérimentale paramétrique de l'inflammation. Elle vise d'une part à montrer l'effet des différents paramètres d'influence et d'autre part à rechercher les conditions minimales d'inflammation du lignite dans le conduit de cheminée.

#### 4.2.2.b. Etude paramétrique expérimentale de l'inflammation et recherche des conditions minimales d'inflammation

Cette partie concerne l'investigation expérimentale des principaux paramètres qui influent sur le temps d'inflammation et sa sévérité. Elle a également pour enjeu la détermination des conditions minimales pouvant conduire à un feu dans un conduit de cheminée en présence de dépôts inflammables (recherche des scénarios de feu les plus défavorables en termes de sécurité), et la détermination des scénarios les plus pénalisants en termes de chaleurs dégagées (niveaux de températures maximales atteints).

Les paramètres étudiés sont : la masse du lignite (par similitude : la masse des dépôts), la concentration volumique d'oxygène dans le mélange gazeux traversant le conduit ou le lit de lignite, et la température de l'air chaud qui traverse le lit de lignite/conduit.

##### *4.2.2. b.1. Influence de la masse et recherche de la masse minimale d'inflammation en conditions réelles*

La détermination de la masse minimale de lignite pouvant causer l'inflammation est réalisée dans les conditions réelles qui règnent dans les conduits de cheminée. Le travail (Cremona, 2017) a permis de mesurer le volume d'oxygène et la température des gaz qui traversent réellement le conduit. Selon (Cremona, 2017), à l'allumage, le pourcentage volumique d'oxygène est en moyenne de 13,3% tandis qu'en régime nominal (flamme pleinement développée) le pourcentage volumique est de 12,2%.

Concernant la température des gaz, selon (Cremona, 2017), elle est comprise entre 290°C et 400°C avec une moyenne de 340°C en régime nominal et légèrement plus haute à l'allumage. Nous avons alors choisi de rechercher la masse minimale du lignite entrainant l'inflammation avec un pourcentage volumique d'oxygène de 12% et une température de gaz traversant le lit de lignite de 355°C.

Pour les mêmes raisons que celles citées précédemment, le lignite utilisé est sec. De plus, comme montré précédemment, la porosité influence considérablement le temps d'inflammation : plus la taille des particules qui constituent le lit est petite, plus l'inflammation est rapide et intense. Pour se mettre dans le cas du scénario le plus défavorable, nous avons choisi les particules de plus petite taille. Il est à noter que durant les essais, il est supposé que le conduit soit déjà chaud.

Les tests réalisés au cours de cette campagne sont les suivants : sous 12% vol. d'oxygène et avec une température d'air traversant de 355°C, pour des masses de lignite de 100g, 50g, 30g, 20g et 15g.

La Figure 4. 36 représente les mesures de perte de masse (NML) et de vitesse de perte de masse (NMLR) normalisée sous 12% vol. d'$O_2$ pour 100, 50, 30, 20 et 15 grammes de lignite. Le Tableau 4. 4 décrit l'inflammation et son délai d'apparition pour les différentes masses testées.

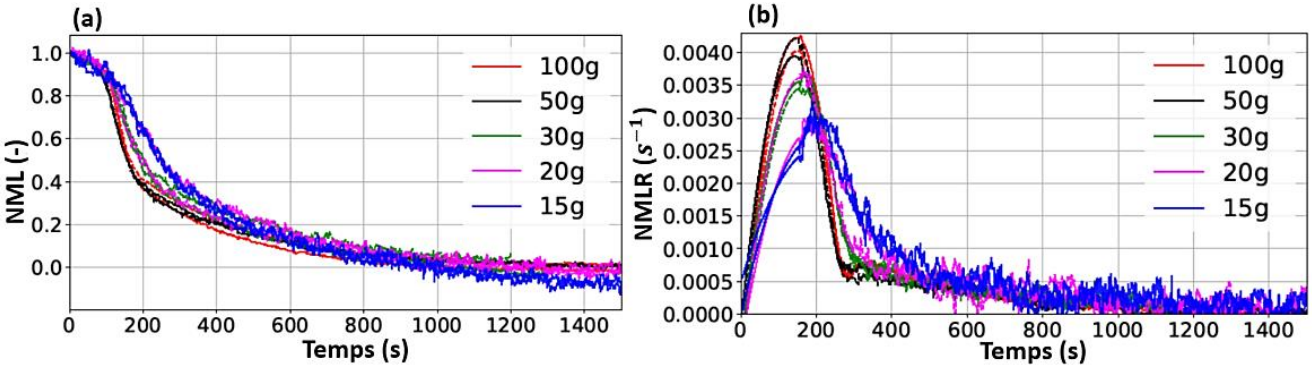



*Figure 4. 36.* Pertes de masse (a) et vitesses de perte de masse (b) sous 12% d'$O_2$ et avec une température d'air de 355°C pour des masses de 100g, 50g, 30g, 20g et 15g.

D'après les figures ci-dessus, il s'avère que la masse n'influence pas le moment correspondant au début de la décomposition thermique. Par contre, comme montré dans le Tableau 4. 4, la masse influence la durée d'inflammation et de combustion. Le tableau suivant montre que plus la masse est importante, plus la durée de l'essai est longue.

*Tableau 4. 4.* Description des inflammations avec les délais enregistrés pendant les différents essais (recherche de la masse minimale).

| ***Conditions d'essais :***<br>12 % vol. d'oxygène ; Température de réglage du décapeur de 550°C ; (Correspondant à une température de gaz réelle mesurée de 355°C) ; « Petit Vrac » | |
|---|---|
| 100 g | Délai d'inflammation : 135 secondes<br>Durée d'inflammation : 420 secondes.<br>Flamme dépasse le conduit rapidement mais perd aussi vite en hauteur. |
| 50 g | Délai d'inflammation : 115 secondes<br>Durée d'inflammation : 240 secondes.<br>Flamme dépasse le conduit rapidement mais perd aussi vite en hauteur, couleurs peuvent être vives. |
| 30 g | Délai d'inflammation : 145 secondes<br>Durée d'inflammation : 60 secondes.<br>Flamme ne dépasse pas le conduit, très peu vive. |
| 20 g | Délai d'inflammation : 137secondes<br>Durée d'inflammation : moins de 60 secondes.<br>Flamme très petite dans la fenêtre. |
| 15 g | Pas d'inflammation. |

Pour les essais réalisés avec 20 g de lignite, l'inflammation existe et est visible. En revanche, pour les essais avec 15 g de lignite, l'inflammation n'est pas visible. Sous un pourcentage volumique de 12% vol. d'$O_2$ et avec une température de gaz traversant de 355°C, nous retiendrons que la masse minimale qui permet l'inflammation est de 20 grammes.

La Figure 4. 37 présente l'évolution des températures dans le lit de lignite pour les différentes masses testées : 20, 50, 100, 150, 250, 300 et 400 g.

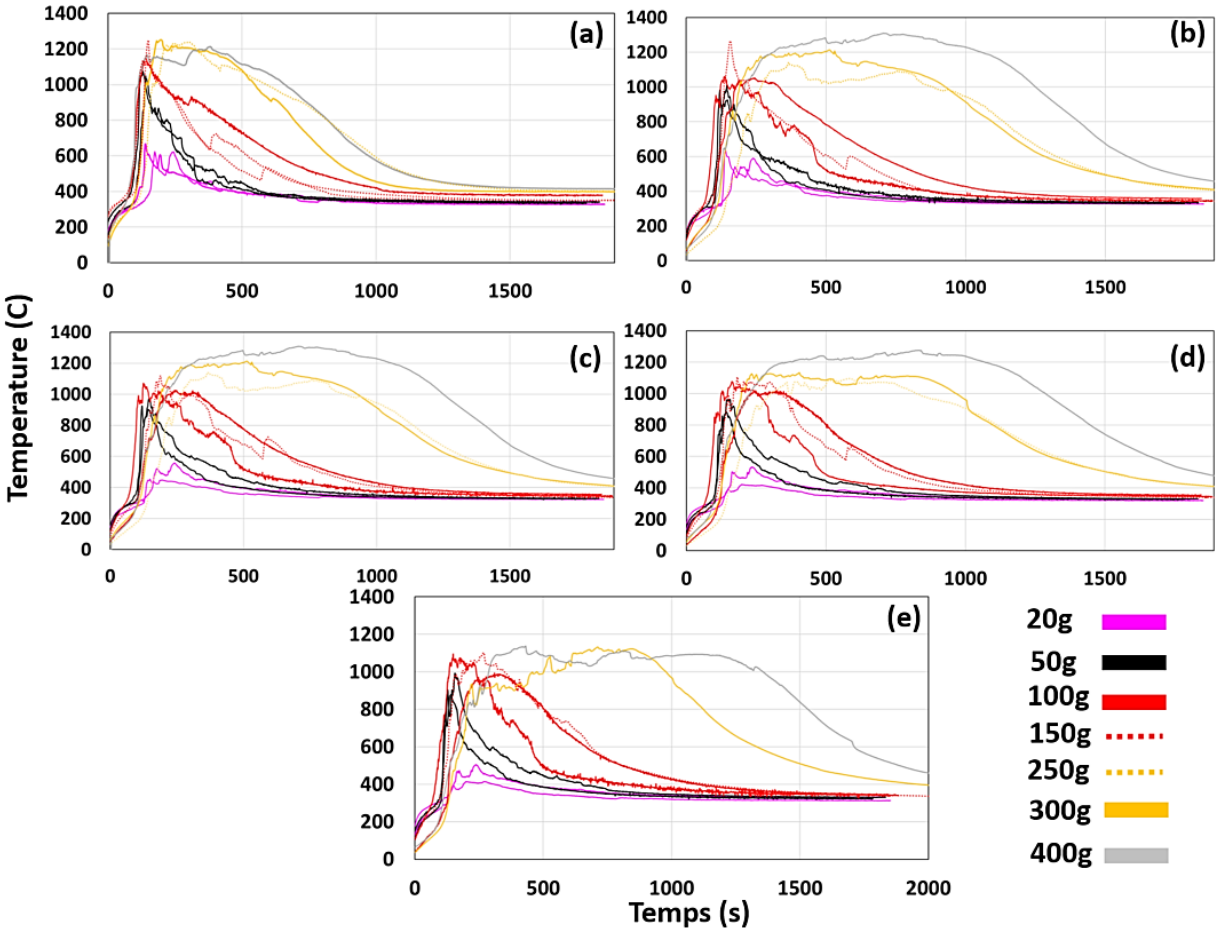



*Figure 4. 37.* Evolution des températures dans le lit de lignite pour les différentes masses testées : 20, 50, 100, 150, 250, 300 et 400 g (Températures T3 à 3 cm(a), T4 à 4 cm (b), T5 à 5 cm (c), T6 à 6 cm (d), et T7 à 7 cm (e) du fond du lit de lignite).

Quelle que soit la masse testée, trois phases sont identifiées au niveau de l'évolution des températures :

- Une première phase où les températures au sein du lit de lignite augmentent jusqu'à l'atteinte de la température critique de décomposition thermique : 250°C sous 21% vol. d'$O_2$ et 260°C sous 10% vol. d'$O_2$. Cette température est atteinte après 30 secondes (au maximum), ensuite pendant les 105 secondes qui suivent, les températures continuent à augmenter lentement pour que le mélange gaz/$O_2$ ait suffisamment de chaleur et soit inflammable à 137s pour 20g, à 115s pour 50g et à 135s pour 100g de matière. D'après la Figure 4. 36, nous observons que la masse initiale du lignite baisse légèrement durant cette première phase.

- Une deuxième phase à partir de l'inflammation, durant laquelle les températures augmentent rapidement. Plus la masse de lignite est importante, plus cette augmentation de température est élevée : de 300°C à 600°C en 40 secondes pour le test à 20g, de 300°C à 1000°C en 40 secondes pour le test à 50g et de 300°C à 1130°C en 15 secondes pour le test à 100g. Néanmoins, les tests réalisés avec des masses supérieures à 150 g, à savoir 250, 300 et 400 g ne permettent pas une augmentation de température plus élevée que celle observée pour 150 g. En effet, sous les mêmes conditions, à savoir une température du gaz traversant de 355°C et une concentration volumique d'$O_2$ de 12%, une masse plus faible constitue un mélange plus proche des conditions stœchiométriques.

En conclusion, le moment où l'augmentation des températures se produit est à peu près le même pour les différentes masses testées (ce moment est équivalent au temps d'inflammation). Par conséquent, la masse influence peu le temps d'inflammation mais influence plutôt la durée d'inflammation et de la combustion. C'est-à-dire, moins de 60s pour 20g, 60s pour 30g, 240s pour 50g et 420s pour 100g.

Concernant la sévérité de l'inflammation, traduite par l'augmentation des températures durant la 2ème phase, plus la masse de lignite est importante, plus cette augmentation de température est élevée. Or, l'augmentation de la masse au-delà de 150g (sous les mêmes conditions : 12% vol. d'$O_2$ et la température de gaz de 355 °C) ne permet pas d'élever d'avantage les températures et donc d'intensifier d'avantage l'inflammation, ce qui est expliqué par la stœchiométrie du mélange. Pour des masses supérieures à 150 g, pour que la sévérité d'inflammation soit plus importante (augmentation des températures), plus d'oxygène ou/et de chaleur doit être fourni au mélange (concentration supérieure à 12% vol. d'$O_2$ ou/et température de gaz supérieure à 355 °C).

D'après la Figure 4. 36, il est observé que la masse initiale du lignite baisse rapidement durant cette phase de croissance ou d'inflammation.

- Une troisième et dernière phase de déclin où le combustible se raréfie. Pendant cette phase, les températures diminuent progressivement et lorsque la masse du lignite est totalement consommée, les températures deviennent égales à celle de l'air injecté dans le conduit (soit 355 °C). Les mesures de température présentées ci-dessus montrent que plus la masse est importante, plus le temps qu'il faut pour que la température devienne égale à celle des gaz injecté (355°C) est important. En effet, comme expliqué précédemment, la masse influence la durée de combustion.

La masse du lignite (par similitude : des dépôts) influence peu le temps d'inflammation mais influence plutôt la durée d'inflammation et sa sévérité. Néanmoins, sous les mêmes conditions réelles (12% vol. d'$O_2$ et une température de gaz de 355 °C), l'augmentation de la masse au-delà de 150g ne permet pas d'élever d'avantage les températures et donc d'intensifier d'avantage l'inflammation, ce qui est expliqué par la stœchiométrie du mélange. La stœchiométrie du mélange dépend de la masse, de la concentration d'oxygène et de la chaleur (température). Dans la partie suivante, l'influence de la température du gaz traversant est étudiée.

*4.2.2. b.2. Influence de la température du gaz traversant et température minimale d'inflammation*

Dans la partie précédente, 20 grammes sont nécessaires comme masse minimale pouvant causer une inflammation sous 12% vol. d'$O_2$ et avec une température de gaz traversant de 355°C. Nous garderons ces conditions dans la suite de cette partie.

Les tests sont réalisés avec des températures de 270°C, 280°C, 320°C, et de 360°C avec du lignite sec, sous 12% d'oxygène et avec une petite taille de particules. Le conduit est chauffé avant de déposer le lignite dans le porte-échantillon.
La Figure 4. 38 représente les résultats de perte de masse (NML) et de vitesse de perte de masse (NMLR) normalisées obtenus pour différentes températures testées : 270°C, 280°C, 320°C et 360°C. Les courbes sont bruitées. Cela s'explique par le fait que la masse utilisée lors de ces tests est très petite (20 g) et que la balance a une grande sensibilité.

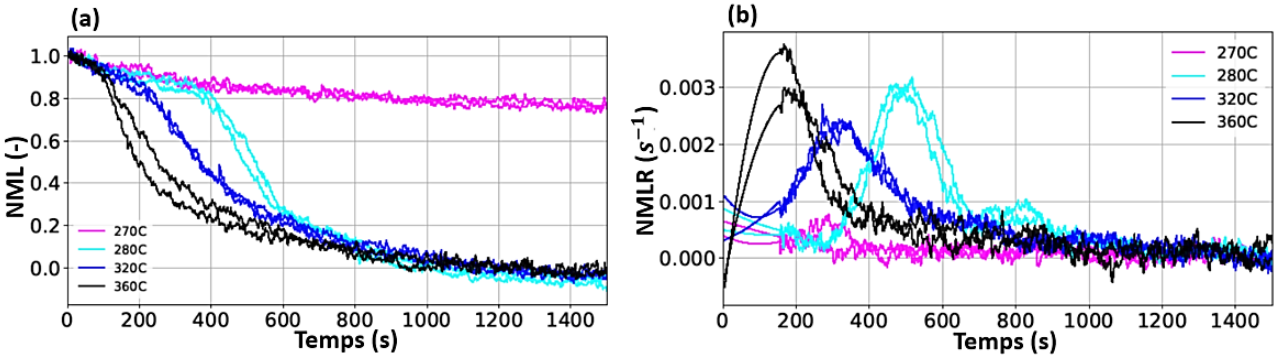



*Figure 4. 38.* Pertes de masse (a) et vitesses de perte de masse (b) mesurées lors des essais réalisés avec les différentes températures de gaz traversant.

Comme montré en Figure 4. 38, avec un gaz traversant de 270°C, la perte de masse normalisée est faible (en comparaison avec celle correspondante aux autres températures). En effet, la masse perdue durant les 30 premières minutes n'a pas dépassé les 20% de la masse initiale de l'échantillon. Le résultat de vitesse de perte de masse montre qu'à cette condition, le pic de vitesse de perte de masse normalisée est négligeable. Les résultats de perte de masse et de vitesse de perte de masse mesurées lors de ce test s'expliquent par les mesures de températures qui lui correspondent et qui sont présentées en Figure 4. 39.

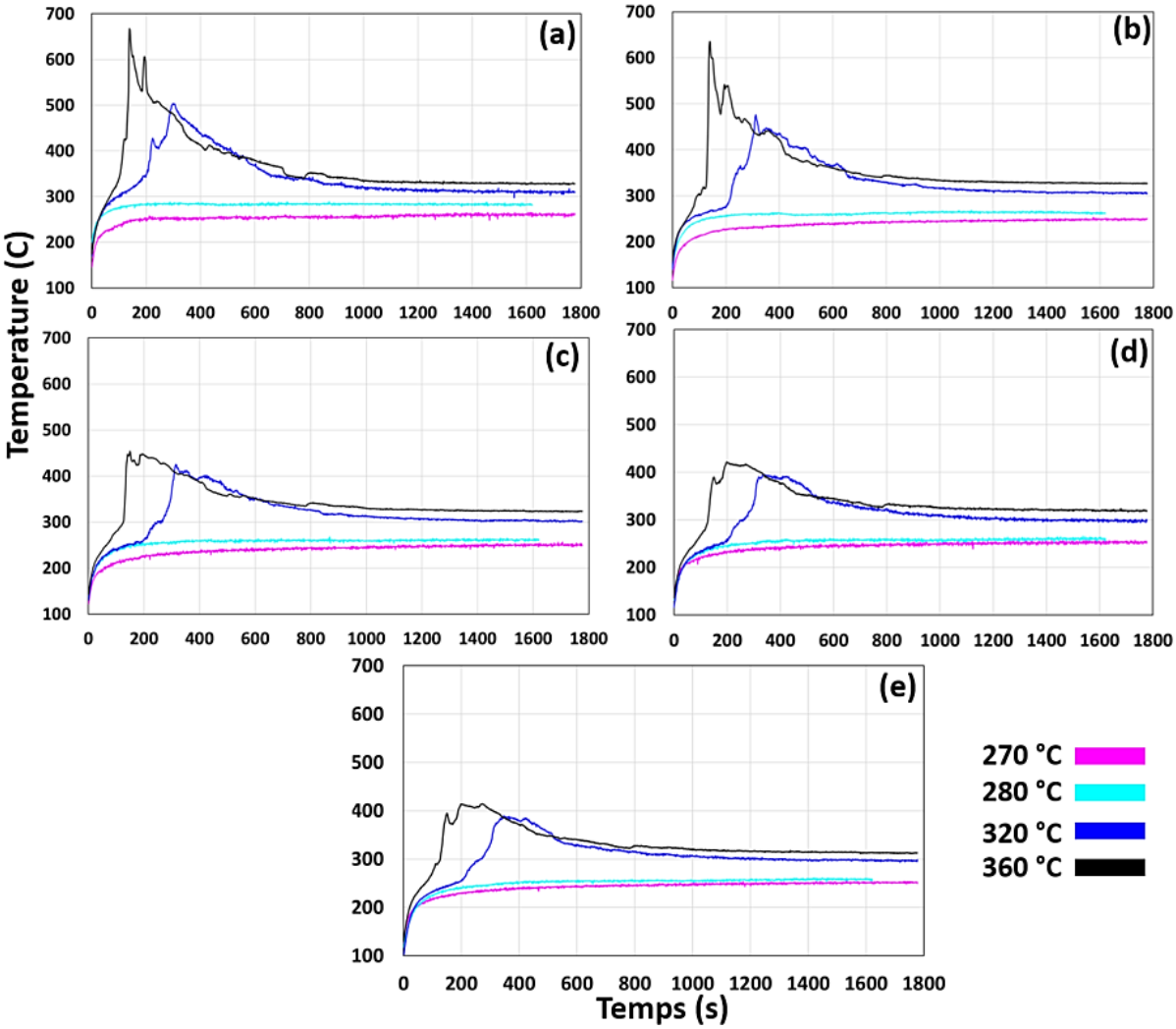



*Figure 4. 39*. Influence de la température du gaz traversant sur les évolutions des températures pour 20 grammes de lignite sous 12 % vol. d'$O_2$ (Températures T3 à 1 cm (a), T4 à 2 cm (b), T5 à 3 cm (c), T6 à 4 cm (d), T7 à 5 cm (e) du fond du lit de lignite).

La Figure 4. 39 montre que dans le lit, pour le test réalisé à 270°C, la position la plus proche (T3) de la source de chaleur (décapeur) présente les températures les plus importantes et proches de 250°C (température critique). Ainsi, la température critique n'étant pas atteinte avant 800s (hormis très proche du décapeur), la décomposition thermique reste très faible.

Pour les essais à 280°C l'inflammation est visible mais peu intense (cf. Figure 4. 40 (a)). De plus, elle ne dure que quelques secondes (37 s tout au plus). Comme montré en Figure 4. 39, les mesures montrent que la température critique de décomposition thermique est atteinte, ce qui permet une décomposition thermique et une inflammation faible mais observable en comparaison des essais précédents.

Pour les tests à 270 et 280°C, la deuxième phase de croissance/inflammation n'est pas observée. Par contre, pour les autres températures de gaz traversant de 320 et 360°C, les températures mesurées permettent la deuxième phase de croissance/inflammation. En effet, les températures au sein du lit dépassent largement 250 °C au cours de cette deuxième phase.

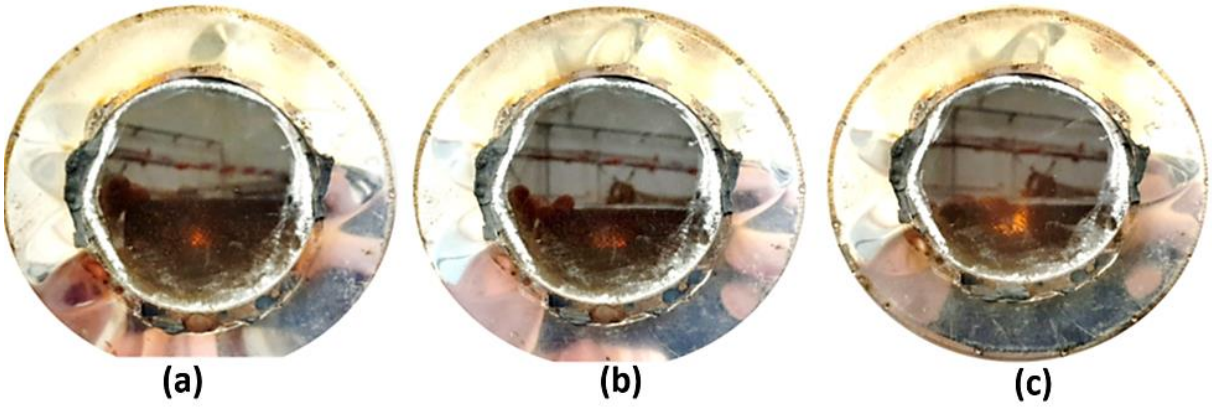



*Figure 4. 40.* Visualisation des inflammations par la fenêtre située au niveau du porte échantillon pour les différentes températures du gaz traversant testées (280 (a), 290 (b) et 300 °C (c)).

En conclusion, avec des conditions critiques en termes de masse de lignite (20g) et en terme d'oxygène (12% vol. d'$O_2$), la température minimale de l'air traversant pour causer une inflammation du lignite est de 280°C. Autrement dit, l'atteinte de la température critique permet de décomposer lentement le lignite, sans concéder un dégagement de chaleur important, mais n'est pas suffisant pour d'une part déclencher une inflammation et d'autre part maintenir une flamme développée.

### *4.2.2. b.3. Influence de la concentration volumique d'oxygène*

L'objectif de cette partie est la détermination de la concentration volumique d'oxygène minimale susceptible de causer l'inflammation de 20 grammes de lignite traversés par un gaz chaud de 355°C. Cette température est choisie, car elle est représentative d'une température réelle dans un conduit de cheminée (Cremona, 2017).

Le lignite sec utilisé est préparé sous forme de lit constitué de petites particules. Le conduit est chauffé à 355°C avant de déposer le lignite dans le porte-échantillon. Les essais ont été réalisés à 7, 8, 10, 12 et 13% vol. d'$O_2$.

La Figure 4. 41 représente les résultats des pertes de masse (NML) et des vitesses de perte de masse (NMLR) normalisées pour les tests réalisés sous les différentes atmosphères : 7%, 8%, 10%, 12% et 13%.

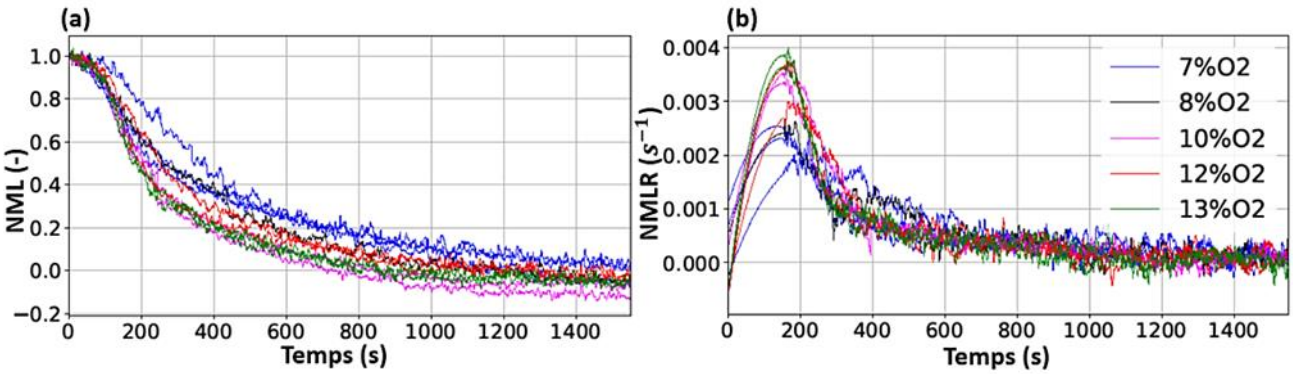



*Figure 4. 41.* Pertes de masse (a) et vitesses de perte de masse (b) pour les tests réalisés avec 20 g de lignite traversés par un gaz de 355 °C ayant une concentration volumique d'$O_2$ de 7%, 8%, 10%, 12% et 13%.

Les tracés de pertes de masse et de vitesses de perte de masse normalisées sont relativement bruités. Cela est dû à la faible masse de lignite utilisée, à savoir 20 g.
Les résultats de NMLR (Figure 4. 41 (b)) montrent que le moment d'apparition du pic de la MLR est identique sous les différentes concentrations d'$O_2$. Par contre, nous observons bien une progression dans l'intensité des courbes obtenues.

Dans le chapitre 1, Tableau 1.5 et Figure 1.16, nous avons montré que la phase d'adsorption de l'oxygène est influencée par la concentration d'oxygène. Il est montré aussi que lorsque la concentration en oxygène diminue, les températures caractéristiques du processus d'adsorption se décalent vers des températures plus élevées. L'étude de (Ma, Wang, Xin, Qi et Dou, 2018) montre aussi qu'entre 21 % et 9 % vol. d'$O_2$ l'influence de la concentration d'oxygène n'est pas importante alors qu'une concentration en oxygène comprise entre 9% à 5% est critique pour une adsorption d'$O_2$ complète avant l'inflammation.

Par conséquent, il s'avère que la concentration d'oxygène influence fortement la phase préliminaire d'adsorption d'oxygène qui se traduit par un gain en masse qui influence fortement l'inflammation du lignite (Ma, Wang, Xin, Qi et Dou, 2018). Cela est justifié, d'une part, du fait que le processus d'adsorption libère de la chaleur de manière continue, laquelle peut jouer le rôle d'une chaleur d'inflammation. D'autre part, la décomposition des solides intermédiaires issus de la phase de gain de masse génère des radicaux libres et des groupes actifs secondaires, qui augmentent la réactivité intrinsèque du charbon (Ma, Wang, Xin, Qi et Dou, 2018).

*Tableau 4. 5.* Description des inflammations avec les délais enregistrés (recherche de la concentration minimale d'$O_2$).

| ***Conditions d'essais :***<br>20 grammes de lignite ; Température des gaz traversant de 355°C ; « Petit Vrac » | |
|---|---|
| 12 % d'$O_2$ | Délai d'inflammation : 2 minutes et 29 secondes.<br>Durée d'inflammation : difficilement visible à la fenêtre.<br>Dépasse très peu le conduit |
| 10 % d'$O_2$ | Délai d'inflammation : 2 minutes et 10 secondes.<br>Durée d'inflammation : de l'ordre de la minute<br>Flamme petite (2-3 cm) |
| 8 % d'$O_2$ | Pas d'inflammation |
| 7 % d'$O_2$ | Pas d'inflammation |

Le Tableau 4. 5 présente les délais d'inflammation enregistrés durant les essais réalisés sous 10 ou 12% vol. d'$O_2$. Ces tests montrent que les délais d'inflammation sont similaires : 149 secondes et 130 secondes pour 12 et 10% vol. d'$O_2$ respectivement. Tandis que pour 8 et 7% vol. d'$O_2$, aucune

inflammation n'a été observée. Ainsi, la concentration volumique d'oxygène minimale causant l'inflammation des 20 g de lignite traversés par un air chaud à 355°C est compris entre 9 et 10% vol. d'$O_2$.

4.2.2.c. Détermination des scénarios de feu de conduit de cheminée les plus critiques donnant lieu à la température maximale dans le conduit

Pour toute prévention et protection contre les incendies provenant des conduits de cheminée, la connaissance des températures maximales correspondantes aux scénarios les plus redoutés est nécessaire. Comme nous l'avons vu dans ce mémoire, les températures au sein du conduit dépendent de plusieurs paramètres : la masse du combustible (masse du lignite ou par similitude la masse des dépôts dans le conduit), la disponibilité en oxygène au sein du conduit, la température des gaz traversant le conduit (issus de la combustion initiale du bois), et la taille des particules du lit de lignite.

Les dépôts dans les conduits sont un élément essentiel, c'est la raison pour laquelle nous allons nous concentrer dans cette partie sur l'influence à l'échelle réelle de la masse de combustible. Les mesures de température présentées ci-dessous correspondent à des masses comprises entre 20 et 400g afin de se mettre dans les conditions les plus critiques. Les essais sont réalisés avec des lits de lignite constitués de petites particules (*cf.* partie 4.2.2.a. 1 montrant que plus la taille des particules est petite, plus les scénarios du feu sont défavorables).

Les mesures de températures sont réalisées pour des masses de lignite de 150g, 250, 300g et 400g, comme présenté en Figure 4. 42.

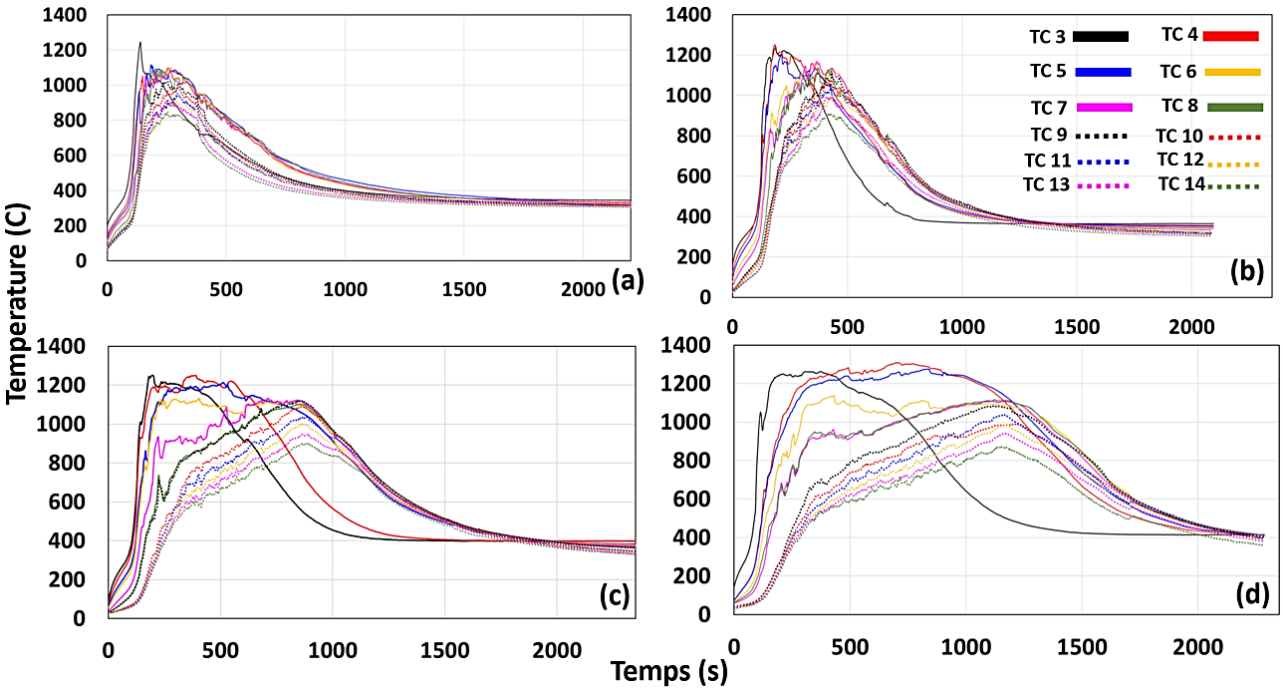



*Figure 4. 42*. Températures mesurées pour le test avec 150g (a), 250g (b), 300g (c) et 400g (d) de lignite.

Sur la Figure 4. 42, nous observons tout d'abord que pour toutes les masses, au début du test, les températures au sein du lit (phase solide) sont plus importantes que celles mesurées en phase gazeuse dans le conduit supérieur. Cela montre l'effet exothermique important des réactions de combustion hétérogène. De plus, plus la masse est importante, plus les températures sont importantes et durent dans le temps. Nous observons également que plus la position de mesure dans le solide est proche de la source de chaleur (le décapeur) et plus les températures sont importantes. Pour les mesures de températures dans le conduit supérieur (phase gazeuse), plus la position de mesure est loin de la surface du lignite et plus les températures diminuent du fait du mélange entre les gaz chauds émis par le solide et l'air ambiant.

Les 3 phases précédemment décrites dans la partie 4.2.2. b.1 (1. Montée en température et inflammation, 2. Maintien de l'inflammation, 3. Extinction) sont observées dans chacune des mesures. Les figures ci-dessus montrent que la première phase (atteinte de la température critique et d'inflammation) n'est pas influencée par la masse, par contre elle est influencée par la concentration en oxygène, comme expliqué dans la partie 4.2.2. a.4.

La Figure 4. 43 trace les températures maximales déterminées pour les différentes masses testées : 20, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400 et 450 grammes.

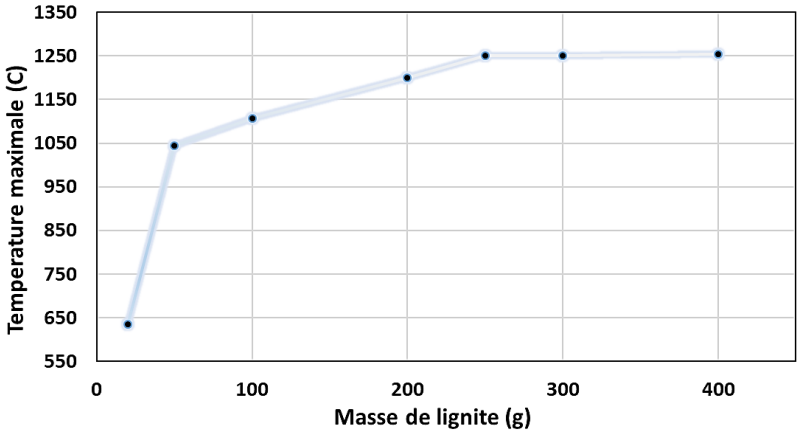



*Figure 4. 43.* Température maximale de combustion dans le conduit en fonction de la masse initiale de lignite.

D'après la Figure 4. 43, la température maximale augmente rapidement à partir de 20 g et atteint une limite à 1250°C. La température augmente très fortement entre 20 et 50 g, moins fortement entre 50 et 250 g, puis elle reste stable quelle que soit la masse de combustible.

En résumé de la Figure 4. 42 et la Figure 4. 43, nous observons qu'entre 0 et 150 g la masse a une influence importante principalement sur l'intensité de la température maximale atteinte alors qu'à partir de 150g, la masse influence principalement la durée pendant laquelle cette température maximale est maintenue.

La partie suivante s'intéresse à l'étude de l'influence de la concentration en oxygène dans le conduit. Nous avons vu précédemment que la concentration volumique d'oxygène est classiquement d'environ 12% d'$O_2$ dans un conduit en fonction de la qualité de la combustion initiale (combustion du bois). Cependant, une perte d'étanchéité accidentelle au niveau des joints du conduit peut causer un apport important d'oxygène et augmenter la concentration d'$O_2$.

Pour cela, nous avons fait varier la concentration volumique d'$O_2$ de 10 à 21% pour une masse moyenne de 250 grammes et une température d'air traversant moyenne de 240°C. Pour la même raison que celle citée précédemment, l'échantillon de lignite constitué de petites particules est utilisé.

Les champs de températures mesurés pour les tests à 10% ,12%, 14% et 21% vol. d'$O_2$ sont présentés en Figure 4. 44.

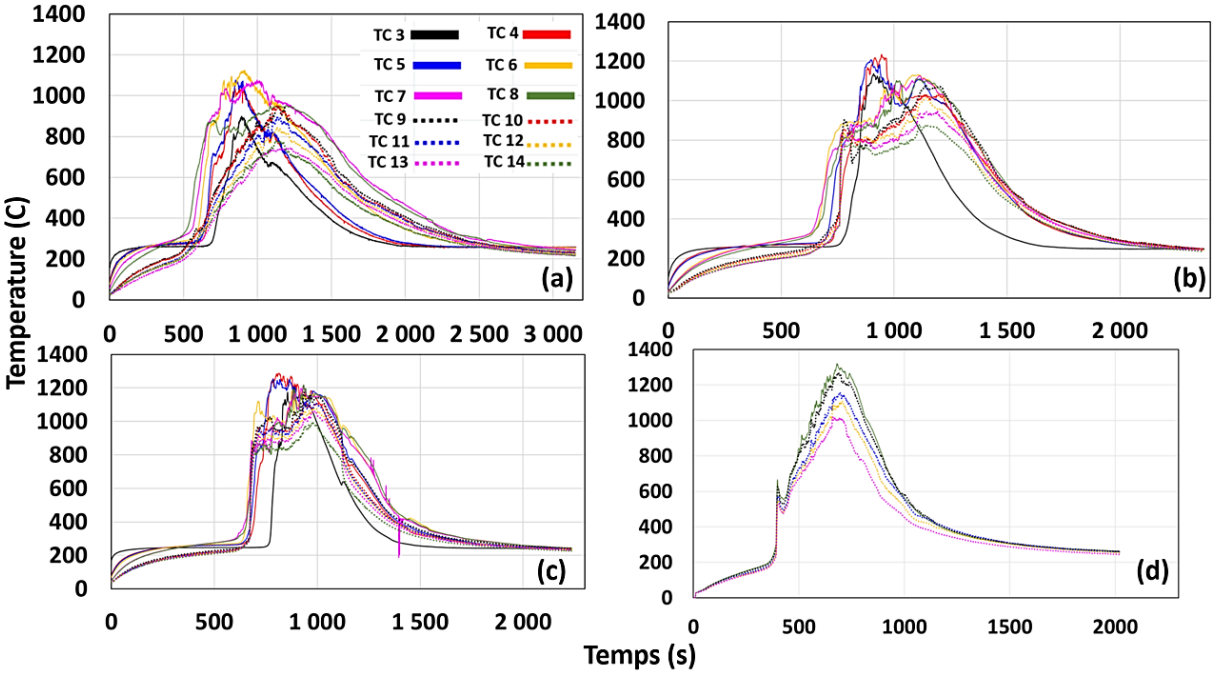



*Figure 4. 44*. Mesures des températures pour 250g de lignite sous 10% (a), 12% (b), 14% (c) et 21% d'$O_2$ (d) à 240°C.

Les figures ci-dessus montrent que la première phase avant d'atteindre la température critique de décomposition thermique (250°C) et avant l'occurrence de l'inflammation est influencée par la concentration en oxygène. Les évolutions des températures avant 750 secondes sont clairement influencées par la concentration d'$O_2$, contrairement à la masse du combustible qui n'a pas d'influence sur cette première phase. Les résultats montrent que sous 21% vol. d'$O_2$, cette première phase est plus rapide.

Du fait de la grande réactivité du lignite vis-à-vis de l'oxygène, les figures ci-dessus montrent que plus la concentration d'oxygène est importante, plus les températures le sont, au point que pour les essais à 21% vol. d'$O_2$, les températures critiques mesurables par le thermocouple de 1400°C sont dépassées. Ces températures maximales devront être prises en compte lors du choix des matériaux, niveau d'isolation thermique pour la conception et le dimensionnement du conduit de cheminée.

## 4.3. Conclusion du chapitre

Ce chapitre est dédié à l'étude expérimentale des processus hétérogènes mis en jeu lors de la décomposition thermique et la combustion d'un lit de lignite en utilisant 2 nouveaux bancs expérimentaux mis en place spécifiquement pour ce travail.

De manière similaire à ce qui a été montré en CCAC (abordée en chapitre3), nous avons observé lors des essais en Cône Gaz Traversant (CGT) avec imposition d'un gaz traversant le lit poreux de lignite à contre-courant du front de pyrolyse que plus la taille des particules constituant le lit poreux est importante, plus la décomposition thermique est rapide avec une évolution de températures plus importante et plus rapide au sein du lit.

En outre, quelle que soit la condition (type d'échantillon et position de mesure dans le lit de lignite (les 3 positions dans le lit de lignite, à 0,7 cm, à 2cm et à 3,5 cm du sommet du lit)), le niveau de température atteint au sein du Cône Gaz Traversant dépasse rapidement la température critique de décomposition thermique qui est de 250 °C. Le front de décomposition thermique est donc atteint sous air quelles que soient la taille et la forme des particules. De par l'air traversant, les réactions hétérogènes d'oxydation sont accentuées et permettent un dégagement plus rapide et plus important des gaz issus de la décomposition thermique, ce qui conduit à son tour à un mélange plus efficace entre ces gaz et l'oxygène et permet d'améliorer les réactions d'oxydation en phase gazeuse.

Le processus de décomposition thermique est également très influencé par le flux de chaleur d'agression. Néanmoins, cette influence diffère selon le type d'atmosphère étudiée (disponibilité en oxygène). L'effet de la puissance d'agression est plus observé sous inerte que sous air, condition pour laquelle les réactions d'oxydation sont dominantes et pilotent la décomposition thermique.

Ces différents résultats montrent alors l'importance des réactions homogènes et hétérogènes liés à la capacité de l'oxygène de diffuser dans le lit poreux, avec une forte influence sur la cinétique de décomposition thermique, les délais d'inflammation et les niveaux de températures atteints.
Il est important de noter que la granulométrie des particules de lignite influence également le processus de décomposition thermique.

Dans un second temps, le banc nommé « Conduit » a été développé afin de caractériser le comportement d'un lit poreux constitué de lignite traversé par un gaz chaud, dans une configuration type représentative des produits de fumisterie.

Tout d'abord, nous avons investigué l'influence de la structure du lit poreux de lignite. Les résultats ont montré que ce soit sous 10% vol. d'$O_2$ ou sous 21% vol. d'$O_2$, l'échantillon sous forme de petits blocs (« Petit Vrac ») se décompose plus rapidement que celui sous forme de blocs moyens (« Moyen Vrac »), qui à son tour se décompose plus rapidement que l'échantillon constitué de blocs de grande taille (« Gros Vrac »). Les mesures de température sont cohérentes avec celles de pertes de masse. Cette tendance est contraire à ce qui a été remarqué à l'échelle du CCAC et du CGT, pour lesquels plus la taille des particules est importante et plus la décomposition thermique est rapide. Cette différence semble liée au rôle joué par les transferts de chaleur au sein du banc « Conduit » dans lequel nous observons une flamme plus haute (en comparaison avec celle en CGT), avec un rayonnement qui influence considérablement le transfert thermique au sein du solide.

En effet, en banc ''Conduit'', les températures pour le ''Petit Vrac'' augmentent plus tôt et de manière plus importante que celles du ''Gros Vrac'', et le gradient de température dans l'épaisseur est plus important.

De manière similaire à ce qui a été montré à l'échelle du cône calorimètre, à l'échelle du conduit, il a été montré que l'effet de la chaleur d'agression du lit de lignite dépend de la disponibilité en oxygène dans l'atmosphère. Sous atmosphère réduite (10 % vol. d'$O_2$), la température de l'air traversant le lit de lignite a une grande influence sur les résultats de perte de masse et de vitesse de perte de masse. Sous atmosphère oxydante, cette influence est moins remarquée car ce sont les réactions d'oxydation

(hétérogènes et homogènes), en particulier les réactions hétérogènes, qui pilotent la décomposition thermique du lit de lignite.

Cette influence de la concentration d'oxygène sur la décomposition thermique se répercute sur la rapidité d'occurrence de l'inflammation (délais d'inflammation enregistrés à 360, à 1020, et à 1680 secondes sous 21, 15 et 10% vol. d'$O_2$ respectivement) et sur la température critique de décomposition thermique.

Cette campagne expérimentale a comporté également une investigation expérimentale des principaux paramètres qui influencent le temps d'inflammation et sa sévérité sous forme d'étude paramétrique avec la détermination des conditions minimales pouvant conduire à un feu dans un conduit de cheminée.

La détermination de la masse minimale de lignite pouvant causer l'inflammation est réalisée dans les conditions réelles qui règnent dans les conduits de cheminée (sous 12% vol. d'$O_2$ et avec une température d'air traversant de 355°C). Pour se positionner dans le cas du scénario le plus défavorable, nous avons choisi les particules de plus petite taille.

Sous un pourcentage volumique de 12% vol. d'$O_2$ et avec une température de gaz traversant de 355°C, la masse minimale qui permet l'inflammation est de 20 grammes.

Pour ces 20 grammes, sous 12% vol. d'$O_2$, la température minimale de l'air traversant causant l'inflammation est de 280°C. La concentration volumique d'oxygène minimale causant l'inflammation des 20 g de lignite traversés par un air chaud à 355°C est entre 9 et 10% vol. d'$O_2$.

Dans cette logique sécuritaire, nous avons également étudié l'évolution des températures maximales atteintes dans le banc « Conduit » selon la masse de lignite présente. Une température maximale de 1250°C est observée.

La concentration volumique d'oxygène est classiquement d'environ 12% d'$O_2$ dans un conduit en fonction de la qualité de la combustion initiale (combustion du bois, réglage de l'appareil et qualité du conduit de fumée). Cependant, une perte d'étanchéité accidentelle au niveau des joints ou des emboitements du conduit peut causer un apport important d'oxygène et augmenter la concentration d'$O_2$. Pour cela, nous avons fait varier la concentration volumique d'$O_2$ de 10 à 21% pour une masse moyenne de 250 grammes et une température d'air traversant moyenne de 240°C. Pour la même raison que celle citée précédemment, l'échantillon de lignite constitué de petites particules est utilisé. Du fait de la grande réactivité du lignite vis-à-vis de l'oxygène, les résultats ont montré que plus la concentration d'oxygène est importante, plus les températures le sont, au point que pour les essais à 21% vol. d'$O_2$, les températures critiques mesurables par le thermocouple, qui sont de 1400°C sont dépassées. Ces températures maximales devront être prises en compte lors du choix des matériaux, niveau d'isolation thermique pour la conception et le dimensionnement du conduit de cheminée.

# 5. Conclusions et perspectives

Le présent doctorat prend place dans le cadre du LabCom OPTIFUM soutenu par l'ANR et la Région Nouvelle Aquitaine et associant l'Institut Pprime au laboratoire CERIC de Poujoulat SA. Il s'agit au cours de cette étude de caractériser les scénarios de feu qui prennent place dans un conduit de cheminée. Plus particulièrement, le présent doctorat s'est concentré sur les processus de décomposition thermique, d'inflammation et de combustion des dépôts au sein des conduits.

Face à l'hétérogénéité des dépôts dans les conduits de cheminée (Cremona, 2017), une étude préliminaire a permis d'identifier le lignite comme matériau de l'étude. La démarche multi-échelle adoptée afin de caractériser la décomposition thermique et la combustion du lignite a consisté à réaliser des études à trois échelles avec l'utilisation de 4 différents bancs expérimentaux :

- L'analyseur thermogravimétrique (ATG) et le calorimètre différentiel à balayage (DSC).
- Le cône calorimètre à atmosphère contrôlée.
- Le banc Cône Gaz Traversant, modifiant le cône calorimètre à atmosphère contrôlée afin d'imposer un gaz traversant le lit de lignite.
- Le banc CONDUIT, développé dans le cadre de cette étude et permettant la réalisation d'essais à l'échelle du conduit de cheminée.

Dans un premier temps, la décomposition thermique du lignite est étudiée sous atmosphères inerte et oxydante à l'échelle de l'ATG (0 D) et du calorimètre différentiel à balayage (DSC). À partir de l'analyse des courbes expérimentales de NML, de NMLR, des mesures DSC et de la littérature, quatre mécanismes de pyrolyse (sous atmosphère inerte) sont proposés. Le premier modèle est détaillé, il décrit les interactions entre les différents composants et réactions en tenant compte de la structure organique du lignite et du comportement thermique de ses différentes liaisons. Ce mécanisme complexe est ensuite simplifié à l'aide de trois approches différentes, en trois modèles simplifiés.
Après l'étude expérimentale et numérique de la pyrolyse du lignite sous atmosphère inerte, les réactions d'oxydation sont considérées. Afin de pouvoir proposer des mécanismes réactionnels décrivant la décomposition thermique du lignite sous atmosphère oxydante, la NMLR obtenue sous 21% d'$O_2$ est analysée en comparaison avec celle obtenue sous $N_2$. Trois mécanismes réactionnels sont alors proposés.

Dans un second temps, l'étude expérimentale et numérique de la décomposition thermique du lignite à l'échelle du cône calorimètre a été réalisée, tenant compte des transferts de masse et de chaleurs en 1D.
La caractérisation expérimentale des paramètres physiques et thermiques du lignite et de son char à partir d'essais expérimentaux et de la littérature est réalisée. Ces paramètres sont nécessaires en tant que données d'entrée du modèle de pyrolyse (1D).
Le travail expérimental en CCAC a consisté à investiguer l'influence de la porosité (différentes granulométries d'échantillons) sur la cinétique de décomposition et sur l'évolution des températures au sein du lit poreux de lignite sous différentes conditions : atmosphère inerte et oxydante, faible et grande puissance…
Les résultats ont montré que la structure du lit poreux (taille des particules le constituant) joue un rôle important dans l'élévation des températures en zone condensée et dans l'accélération de la décomposition thermique, avec l'augmentation de la perte de masse finale. Cela se traduit par une accélération de la génération des gaz impliquant une possibilité d'inflammation plus rapide. Lors de l'agglomération des dépôts dans les conduits de cheminée, ces derniers constituent un lit poreux.
Concernant le volet numérique, les quatre modèles de pyrolyse déjà proposés et validés en 0D dans le chapitre 2 sont étudiés et validés en 1 D dans le chapitre 3, avec la prise en compte des phénomènes de transferts de chaleur et de masse.

Les résultats de prédiction de la perte de masse, de la vitesse de perte de masse et des températures ont montré la validité des modèles et des paramètres cinétiques associés.

Les essais sous air en CCAC montrent le faible effet des réactions d'oxydation sur l'augmentation des températures (avec un écart maximal de 200°C), sur la perte de masse finale (la différence de perte de masse à stabilisation entre les essais sous 21% d'$O_2$ et $N_2$ est de l'ordre de 10%) et sur la cinétique de décomposition thermique (allures de la MLR similaires sous 21% d'$O_2$ et sous $N_2$ avec une faible accélération de la MLR sous 21% d'$O_2$). Afin de mieux comprendre l'influence des réactions d'oxydation et des processus hétérogènes, deux nouveaux bancs expérimentaux ont été spécifiquement utilisés pour ce travail.
Le banc appelé cône gaz traversant repose sur le cône calorimètre à atmosphère contrôlée modifié afin d'imposer un front de gaz traversant le lit poreux allant à contre-courant du front de décomposition thermique. Deux niveaux de flux de chaleur, deux granulométries de particules et différentes concentrations d'oxygène ont été étudiées.
En accord avec les résultats obtenus en CCAC, les résultats de perte de masse, de vitesse de perte de masse et de température montrent que l'échantillon en vrac se décompose plus rapidement que celui en particules tamisées. Lors d'un flux de gaz traversant le lit poreux, les réactions d'oxydation sont accentuées, ce qui se traduit par une hausse des températures, une accélération de la perte de masse et du front de propagation de la combustion.
Les résultats montrent également que l'influence du flux de chaleur d'agression diffère selon le type d'atmosphère (disponibilité en oxygène) : sous inerte, l'effet de la puissance d'agression est plus important que sous air. En effet, nous observons une concurrence entre les phénomènes thermiques liées aux réactions d'oxydation et la chaleur apportée par le cône calorimètre. Sous atmosphère oxydante (21% d'$O_2$), les réactions d'oxydation sont dominantes et pilotent la décomposition thermique, notamment au sein du lit de lignite. Cette réactivité est alors influencée par les diamètres des particules et surfaces spécifiques de contact entre la phase solide (particules de lignite) et la phase gazeuse. Les mesures d'émissions gazeuses montrent que les principaux composés émis sont le dioxyde de carbone ($CO_2$), le monoxyde de carbone ($CO$), le méthane ($CH_4$) et finalement l'éthylène ($C_2H_4$).

Afin de se rapprocher des conditions réelles, à échelle croissante, un nouveau banc a été développé et mis en place, nommé CONDUIT.
Les résultats alors obtenus ont montré que contrairement à ce qui a pu être observé aux échelles plus petites, que ce soit sous 10% d'$O_2$ ou sous 21% d'$O_2$, plus la taille des échantillons est faible et plus la décomposition thermique est rapide. Les mesures de température sont cohérentes avec celles de pertes de masse, à savoir que plus la taille des particules est faible et plus les températures sont importantes et évoluent rapidement. Ces résultats de pertes de masse et de températures se répercutent sur les délais d'inflammation.

En outre, il a été montré que la taille des particules (structure du lit de lignite) ainsi que la concentration d'oxygène ont une influence notoire sur la perte de masse, sur la vitesse de perte de masse, sur les températures et sur l'inflammation. En effet, les résultats obtenus sous 10% d'$O_2$ avec l'échantillon «petit vrac» sont proches de ceux mesurés sous 21% d'$O_2$ avec du « gros vrac ». En conclusion, la structure du lit poreux (la forme et la taille des dépôts) est un paramètre très important.
Les résultats montrent également la forte dépendance du délai d'inflammation à la concentration d'oxygène dans le milieu réactif : plus la concentration est importante et plus les délais sont courts.
Enfin, de manière similaire à ce qui a été montré à l'échelle du cône calorimètre, il est montré que l'effet de la chaleur d'agression du lit de lignite dépend de la disponibilité en oxygène dans l'atmosphère. Sous atmosphère réduite (10 % d'$O_2$), la température de l'air traversant le lit de lignite a une grande influence sur les résultats de perte de masse et de vitesse de perte de masse, tandis que sous atmosphère oxydante, cette influence est moins remarquée car ce sont les réactions d'oxydation (hétérogènes et homogènes), en particulier les réactions hétérogènes, qui pilotent la décomposition thermique du lit de lignite.

La campagne expérimentale à l'échelle du conduit a comporté également une investigation expérimentale des conditions minimales pouvant conduire à un feu dans un conduit de cheminée. Afin de rechercher les scénarios de feu les plus défavorables en termes de sécurité, le lit poreux de lignite choisi pour réaliser les essais est celui constitué de petites particules, du fait de sa grande réactivité comme identifié précédemment. La détermination de la masse minimale de lignite pouvant causer l'inflammation est réalisée dans les conditions réelles qui règnent dans les conduits de cheminée (12%d'$O_2$ et une température de gaz traversant de 355°C). Sous ces conditions, la masse minimale permettant l'inflammation du lignite est de 20 grammes. La concentration volumique d'oxygène minimale causant l'inflammation de ces 20g de lignite traversés par un air chaud à 355°C est entre 9 et 10% d'$O_2$. Pour cette même masse minimale de 20 g, la température d'inflammation minimale requise sous 12%d'$O_2$ est de 280°C.
En plus des conditions critiques d'inflammation, les scénarios les plus pénalisants en termes de chaleurs dégagées (niveaux de températures maximales atteints) ont été également déterminés. Les mesures de température pour des masses évoluant entre 20 et 400 g ont montré que l'augmentation de la masse de lignite au-dessus de 150 g ne permet pas l'augmentation de la température maximale atteinte, qui est d'environ 1250°C, sous 12%d'$O_2$ et une température de gaz traversant de 355°C.
Le banc CONDUIT mis en place à l'échelle du conduit a permis d'étudier un lit poreux de lignite déposé de manière horizontale. En réalité, les dépôts réels sont déposés de manière verticale au niveau de la paroi interne du conduit. Pour cela, un nouveau banc est mis en place spécifiquement. Les essais de propagation du feu de cheminée réalisés, pour une épaisseur de lignite de 10 mm sur une hauteur de 2,4 m environ sur les parois de conduits, ont permis de valider la faisabilité et la pertinence du nouveau banc d'essai développé à grande échelle ainsi que la procédure expérimentale. Les essais ont mis en avant qu'avec une température de gaz traversant le conduit de 450°C et sous 21% d'$O_2$ :

- Les dépôts de lignite s'enflamment entre 12,5 et 15 min.
- La combustion s'étend entre 50 et 140 min.
- Les températures de gaz supérieures à 700°C, au centre du conduit, représentent entre 20 et 50% de la période d'essai. Des températures supérieures à 1000°C sont mesurées.

Suite à ces travaux expérimentaux et numériques, de nombreuses questions et perspectives restent encore à traiter.
D'un point de vue scientifique :

- A l'échelle de l'ATG/DSC : l'étude expérimentale réalisée peut être compléter par des mesures des émissions gazeuses couplées aux mesures ATG afin de consolider les schémas de décomposition thermique proposés. Il serait également intéressant de réaliser des mesures DSC sous air afin d'investiguer les chaleurs des réactions d'oxydation.
  Concernant le travail numérique, un effort supplémentaire doit être porté afin de déterminer un jeu unique de paramètres cinétiques adéquat pour une large gamme de vitesses de chauffage. Pour cela, la solution pourrait être la réalisation des optimisations multi-objectives à double critère (optimisation sur la ML et la MLR) et à faible et grande vitesses de chauffage simultanément.
  Enfin, les modélisations de décomposition thermique sous air doivent être améliorées.
- À l'échelle du cône calorimètre, le travail numérique laisse plusieurs perspectives. Les modélisations durant le présent travail supposent l'équilibre thermique local entre la phase solide et la phase gazeuse, le transfert de chaleur entre les deux différentes phases n'est pas considéré. Elles ne tiennent compte également que des réactions de pyrolyse (donc sous atmosphère inerte), il convient de les compléter avec les réactions d'oxydation.
  En outre, plusieurs autres hypothèses sont réalisées afin de modéliser la pyrolyse à l'échelle du cône calorimètre. Par exemple, les propriétés physiques et thermiques utilisées comme données d'entrée du modèle sont celles du lignite (matériau vierge) et du char final. Il faudrait également considérer les propriétés des composés intermédiaires obtenus.

- A plus long terme, il serait souhaitable de modéliser les essais réalisés avec le dispositif Cône Gaz Traversant afin d'évaluer la capacité du modèle à décrire les phénomènes physico-chimiques qui ont lieu entre la phase solide et gaz des différents lits.

D'un point de vue applicatif/industriel :

- Durant ce travail, les essais sont réalisés avec un gaz chaud traversant à différentes concentrations d'oxygène (mélange $O_2/N_2$ ). Dans le cas réel, les gaz chauds pouvant initier l'inflammation proviennent de la chambre de combustion, ils sont constitués d'imbrûlés et de $CO_2, CO, CH_4$, etc. Il serait intéressant d'étudier cette différence sur le processus d'inflammation des dépôts.
- A terme, l'ensemble des travaux doivent permettre de créer un modèle de prédiction de l'inflammation, de la combustion et de la propagation des feux de cheminée en considérant la multitude des scénarios possibles selon le mode d'inflammation.
- La large campagne expérimentale réalisée avec le banc CONDUIT a montré la performance et la résistance du conduit de cheminée Poujoulat. En effet, le feu est resté circonscrit au sein du conduit pendant tous les scénarios testés, y compris les scénarios les plus pénalisants en termes de chaleurs dégagées (niveaux de températures maximales atteints) qui sont réalisés sous 21% d'$O_2$ avec une masse de lignite et une température de gaz traversant importantes. Néanmoins, d'autres configurations doivent être testées afin d'évaluer la sectorisation du feu par le conduit de cheminée en cas de sinistre, en tenant compte de la présence des éléments adjacents au conduit (son système de fixation, l'embase d'étanchéité, la sortie de toit préfabriquée). De plus, la mesure de la température de contact de la paroi extérieure du conduit de fumée est nécessaire à la validation de la performance du conduit.
- Afin de valider la performance du conduit et sa résistance au feu (scénario 2), le travail (Cremona, 2017) a permis de proposer un modèle qui permet à Poujoulat de prédire à coût réduit la température de contact de la paroi extérieure du conduit de fumée. Ce modèle développé sous Fluent, est validé expérimentalement à l'aide banc de résistance au feu qui a été développé et utilisé au sein du laboratoire CERIC. Néanmoins, de nombreux points restent encore à traiter. Le modèle numérique développé doit être simplifié pour rendre l'outil accessible et utilisable quotidiennement par Poujoulat. La simulation peut être améliorée tout particulièrement dans le cas de conduits de fumée utilisant des matériaux qui se décomposent thermiquement (résine de la laine de roche). De plus, d'autres configurations plus complexes (conduit triple paroi avec lame d'air dynamique) sont à simuler. En perspective, l'étude de l'influence des diamètres nominaux et de la hauteur des conduits d'essai est également envisagée.

En synthèse, ce travail de doctorat a permis d'appréhender le comportement au feu d'un matériau, peu étudié au sein de la littérature, le lignite. Nos recherches ont permis d'appréhender les processus de décomposition thermique et de combustion du lignite sous l'effet de la chaleur et de la concentration d'oxygène, pour différentes tailles de particules.
Lors de leur agglomération, les dépôts constituent des lits poreux au sein des conduits de cheminée. L'étude réalisée à l'échelle du conduit a souligné l'importance de la prise en compte de la structure du lit poreux qui s'est avérée avoir une influence remarquable sur le comportement d'inflammation (délai et sévérité). Elle a aussi permis de déterminer les conditions minimales critiques d'inflammation et les conséquences mesurées suite aux scénarios les plus pénalisants. Ces données serviront à la conception et au dimensionnement de conduits de cheminée par Poujoulat.

# Bibliographie


METTLER TOLEDO. (s.d.). *https://www.mt.com/mt_ext_files/Editorial/Generic/4/crucible_brochure_0x000249470002551200068070_files/51724175.pdf*.

Afnor. (2015). *Norme internationale ISO 5660-1.*

Anca-Couce, A. (2016). Reaction mechanisms and multi-scale modelling of lignocellulosic biomass pyrolysis. *Progress in Energy and Combustion Science, 53, pp.41-79.*

Arenillas, Pevida, Rubiera, Garcıa, et Pis. (2004). Characterisation of model compounds and a synthetic coal by TG/MS/FTIR to represent the pyrolysis behaviour of coal. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 71(2), 747-763.*

Blazsó, M. (1993). Polyaromatization in common synthetic polymers at elevated temperatures. *Journal of analytical and applied pyrolysis, 25, 25-35.*

Chen, Zhou et Zhang. (2014)). Effects of heating rate on slow pyrolysis behavior, kinetic parameters and products properties of moso bamboo. *Bioresource Technology, 169, 313-319.*

Cheng, Shi, Liu, et Liu. (2020). Heat effects of pyrolysis of 15 acid washed coals in a DSC/TGA-MS system. *Fuel, 268, 117325.*

Choudhury, Sarkar, et Ram. (2016). An autopsy of spontaneous combustion of lignite. *International Journal of Coal Preparation and Utilization, 36(2), pp.109-123.*

Colombiano. (2020). *Approche multi-échelle pour la caractérisation de la réaction au feu sur un matériau bois. Développement d'une méthodologie pour l'ingénierie de la sécurité incendie (Dissertation doctorale).* Chasseneuil-du-Poitou.

Comité des EXPERTS. (2011-2012). *CONNAISSANCES DES ENERGIES*. Récupéré sur https://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/lignite.

Cong, Zhang, Han et Li. (2019). Influence of particle sizes on combustion characteristics of coal particles in oxygen-deficient atmosphere. *Energy, 170*(840-848).

Cremona. (2017). Caractérisation expérimentale et numérique des scenarios de feu impliquant un conduit de fumée d'appareils de combustion bois (Doctoral dissertation), Chasseneuil-du-Poitou.

Dahiya, Kumar, Muller-Hagedorn et Bockhorn. (2008). Kinetics of isothermal and non-isothermal degradation of cellulose: model-based and model-free methods. *Polymer International, 57(5), 722-729.*

DAKOTA Sandia. (s.d.). *https://dakota.sandia.gov/*.

De Girolamo, Tan, Liu et Zhang. (2018). Pyrolysis of a lignite briquette–Experimental investigation and 1-dimensional modelling approach. *Fuel, 212, pp.533-545*.

Deming, Zhong, Junjie, et Xuyao. (2010). Changes in active functional groups during low-temperature oxidation of coal. *Mining Science and Technology (China), 20(1), pp.35-40.*

Deng, Li, Xiao, Shu et Zhang. (2017). Predictive models for thermal diffusivity and specific heat capacity of coals in Huainan mining area, China. *Thermochimica Acta, 656, pp.101-111*.

Di Blasi, Branca et Galgano. (2017). On the experimental evidence of exothermicity in wood and biomass pyrolysis. *Energy Technology, 5(1), pp.19-29*.

Di Blasi, Branca, Galgano et Gallo. (2015). Role of pretreatments in the thermal runaway of hazelnut shell pyrolysis. *Energy & Fuels, 29(4), pp.2514-2526*.

Di Blasi, C. (2008). Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. *Progress in energy and combustion science, 34(1), pp.47-90.*

Ditmars, Ishihara, Chang, Bernstein, et West. (1982). Enthalpy and heat-capacity standard reference material: synthetic sapphire (α-Al2O3) from 10 to 2250 K. *Journal of Research of the National Bureau of Standards, 87(2), 159.*

Dorrestijn, Laarhoven, Arends, et Mulder. (2000). The occurrence and reactivity of phenoxyl linkages in lignin and low rank coal. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 54(1-2), pp.153-192.*

Drysdale. (2016). Ignition of liquids. Dans *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering (pp. 554-580).* New York, NY: Springer.

Ebrahimi-Kahrizsangi et Abbasi. (2008). Evaluation of reliability of Coats-Redfern method for kinetic analysis of non-isothermal TGA. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 18(1), 217-221.*

Elder et Harris. (1984). Thermogravimetry and differential scanning calorimetry of Kentucky bituminous coals. *Fuel, 63(2), pp.262-267*.

Fernandez-Pello, A. (1995). The Solid Phase, Chapter 2 of Combustion Fundamentals of Fire, . Dans *Combustion Fundamentals of Fire, .* Ed. G. Cox.

Fernandez-Pello, A. (2011). On fire ignition. *Fire Safety Science, 10, pp.25-42*.

Flynn. (1949). Average Heating Values of American Coals: By Rank and by States (Vol. 7538). *US Department of the Interior, Bureau of Mines*.

Glatzmaier et Ramirez. (1988). Use of volume averaging for the modeling of thermal properties of porous materials. *Chemical engineering science, 43(12), pp.3157-3169*.

Graeser et Schiemann. (2016). Char particle emissivity of two coal chars in oxy-fuel atmospheres. *Fuel, 183, 405-413*.

Graeser et Schiemann. (2020). Investigations on the emissivity of burning coal char particles: Influence of particle temperature and composition of reaction atmosphere. *Fuel, 263, 116714*.

Güldoğan, Durusoy, et Bozdemir. (2002). Effects of heating rate and particle size on pyrolysis kinetics of Gediz lignite. *Energy sources, 24(8), 753-760.*

Guyon, Étienne, Jean-Yves Delenne, et Farhang Radjaï. (2017). *Matière en grains.* (éd. Odile Jacob).

Habitassure. (2022, Septembre 22). Récupéré sur https://www.habitassure.fr/gestion-sinistres/incendie/prevention/chiffres/.

Han, Meng, Li et Zhang. (2016). Thermal decomposition and evolved gas analysis (TG-MS) of lignite coals from Southwest China. *Journal of the Energy Institute*, 89(1), pp.94-100.

He, Wan, Hoadley, Yeasmin, et Miao. (2015). TG–GC–MS study of volatile products from Shengli lignite pyrolysis. *Fuel, 156, 121-128.*

He, Zhang, Chen, Zhang et Zhang. (2019). Experimental study and thermal analysis of the combustion characteristics of powder-activated cokes. *Powder Technology, 356, pp.640-648*.

Hermouet. (2015). Développement d'une approche innovante de modélisation de la cinétique de décomposition thermique des matériaux solides en espaces confinés sous-ventilés. Application aux incendies en tunnel. *Doctoral dissertation*.

Heydari, Rahman et Gupta. (2015). Kinetic study and thermal decomposition behavior of lignite coal. *International Journal of Chemical Engineering, 2015.*

Hodek, Kirschstein, et van Heek. (1991 ). Reactions of oxygen containing structures in coal pyrolysis. *Fuel 70* , 424-428.

Jean Lachaud, Jérémie Meurisse (Principaux développeurs ). (s.d.). Récupéré sur https://software.nasa.gov/software/ARC-16680-1A. https://pato.ac/index.php/about/.

Kashiwagi et Nambu. (1992). Global kinetic constants for thermal oxidative degradation of a cellulosic paper. *Combustion and Flame, 88(3-4), pp.345-368.*

Kersten et Garcia-Perez. (2013). Recent developments in fast pyrolysis of ligno-cellulosic materials. *Current opinion in biotechnology, 24(3), pp.414-420.*

Koyanagi, Shinba, Fukuda, Hirai, Nakazato, Yoshimura, Aoki, et Kogo. (2018). A Numerical simulation of delamination caused by internal gas pressure for mid-density CFRP. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 115, pp.255-263.*

KÜÇÜK, KADIOĞLU et GÜLABOĞLU. (2003). A study of spontaneous combustion characteristics of a Turkish lignite: particle size, moisture of coal, humidity of air. *Combustion and Flame, 133.3*(255-261).

Kung, H. (1972). A mathematical model of wood pyrolysis. *Combustion and flame, 18(2), pp.185-195.*

Lautenberger et Fernandez-Pello. (2009). A model for the oxidative pyrolysis of wood. *Combustion and Flame, 156(8), pp.1503-1513*.

Liu, Liu, Han et Yan. (2021). Drying characteristics and kinetics analyses for Yimin lignite at various temperatures. *Drying Technology*, 39(7), pp.912-92.

Liu, Tan, Wang, Wang, Zhang, et Wang. (2021). Effect of coal rank, oxygen level and particle size on oxidation reactivity of typical Chinese coals. *Thermochimica Acta, 696*(178838).

Liu, Wang, Zheng, Luo et Cen. (2008). Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG–FTIR analysis. *Journal of analytical and applied pyrolysis 82* , 170-177.

LOUVEL, D. (2006). Balances et pesées. Ed. Techniques Ingénieur.

Lu, Guo, Qi, et Yang. (2021). Thermal decomposition model and its reaction kinetic parameters for coal smoldering with the use of TG tests in oxygen-depleted air. *Combustion Science and Technology, 193(7), pp.1154-1172.*

Lu, Kong, Sahajwalla et Harris. ( 2002). Char structural ordering during pyrolysis and combustion and its influence on char reactivity. *Fuel, 81(9), 1215-1225.*

Ma, Wang, Xin, Qi et Dou. (2018). The competitive reaction mechanism between oxidation and pyrolysis consumption during low-rank coal combustion at lean-oxygen conditions: a quantitative calculation based on thermogravimetric analyses. *The Canadian Journal of Chemical Engineering, 96(12), pp.2575-2585.*

Mahajan, Tomita et Walker. (1976). Differential scanning calorimetry studies on coal. 1. Pyrolysis in an inert atmosphere. *Fuel, 55(1), pp.63-69*.

MALLYA, et ZINGARO. (1984). Some structural features of a Wilcox lignite.

Mann, Selim, et Jih. (1982). *Determination of pyrolysis kinetic parameters of San Miguel (Texas) lignite.Final report.[650 to 800/sup 0/C; atmospheric pressure] (No. TENRAC/EDF-098). Texas Tech Univ., Lubbock (USA). Dept. of Chemical Engineerin.*

Mathews et Chaffee. ( 2012). The molecular representations of coal–A review. *Fuel, 96, pp.1-14.*

Mathews, Hatcher et Scaroni. (1997). Particle size dependence of coal volatile matter: is there a non-maceral-related effect. *Fuel, 76(4), pp.359-362*.

McMillen, Malhotra, et Nigenda. ( 1989). The case for induced bond scission during coal pyrolysis. *Fuel 68*, 380-386.

Meng, Yu, Tahmasebi, Han, Zhao, Lucas, et Wall. (2014). Characteristics of chars from low-temperature pyrolysis of lignite. Energy & Fuels, 28(1), 275-284.

Mettler, Vlachos, et Dauenhauer. ( 2012). Top ten fundamental challenges of biomass pyrolysis for biofuels. *Energy & Environmental Science, 5(7), pp.7797-7809.*

Milosavljevic, Oja, et Suuberg. ( 1996). Thermal effects in cellulose pyrolysis: relationship to char formation processes. *Industrial & Engineering Chemistry Research, 35(3), 653-662.*

Najmi. (2018). Selectivity of porous composite materials for multispecies mixtures: application to fuel cells. *(Doctoral dissertation, Bourges, INSA Centre Val de Loire)*.

Najmi, Gascoin, Chetehouna, El-Tabach et Akridiss. (2019). Transient and spatial evolution of clogging of porous material by filtrating particles. *Industrial & Engineering Chemistry Research, 58(27), pp.12261-12271*.

Najmi, Luche et Rogaume. (2021). Thermal decomposition of multilayer honeycomb core laminate sandwich composite panels in cone calorimeter apparatus–Effect of the top decomposed layer. *Journal of Composite Materials, 55(17), pp.2349-2368*.

NASA. (s.d.). Récupéré sur https://software.nasa.gov/software/ARC-16680-1A.

Netherlands Organisation for Applied Scientific Research. (2022). Récupéré sur https://phyllis.nl/Biomass/View/2847.

Niioka, Takahashi, et Izumikawa. (1981, January). Gas-phase ignition of a solid fuel in a hot stagnation-point flow. Dans *In Symposium (International) on Combustion (Vol. 18, No. 1, pp. 741-747).* Elsevier.

Ode et Gibson. (1960). International system for classifying brown coals and lignites and its application to American coals (Vol. 5695). *US Department of the Interior, Bureau of Mines*.

Odeh. ( 2015). Oualitative and quantitative ATR-FTIR analysis and its application to coal char of different ranks. *Journal of Fuel Chemistry and Technology 43*, 129-137.

OPENFOAM. (2004). *https://www.openfoam.com/*.

Park, W. (2008). *A study of pyrolysis of charring materials and its application to fire safety and biomass utilization. University of Michigan.*

Pitt. (1962). The kinetic of the evolution of volatile products from coal. *Fuel, 41, pp.267-274*.

Qi, Fan, Wu, et Li. (2022). Structure evolution of lignite char in step pyrolysis and its combustion reactivity. *Fuel, 315, 123256.*

Qin. (2021). Modeling Study of Pyrolysis of Composite Materials. *Doctorat*.

Rahman, Al-Zakwani et Guizani. (2005). Pore formation in apple during air-drying as a function of temperature: porosity and pore-size distribution. *Journal of the Science of Food and Agriculture, 85(6)*, pp.979-989.

Ratte, Marias, Vaxelaire et Bernada. (2009). Mathematical modelling of slow pyrolysis of a particle of treated wood waste. *Journal of hazardous materials, 170(2-3), pp.1023-1040*.

Rogaume, T. (2019). Thermal decomposition and pyrolysis of solid fuels: Objectives, challenges and modelling. *Fire Safety Journal, 106, pp.177-188.*

Schobert, H. (1995). Chapter 4 : '' Fundamental organic reaction chemistry of lignites''. Dans *Lignites of North America.* Elsevier.

Services d'incendie et de secours. (2022, janvier 10). Récupéré sur https://www.data.gouv.fr/fr/datasets/interventions-realisees-par-les-services-d-incendie-et-de-secours/#resources

Shi, Li et Hu. (2012). Studies on pyrolysis characteristic of lignite and properties of its pyrolysates. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 95, 75-78*.

Shi, Liu, Guo, Wu, et Liu. (2013). Pyrolysis behavior and bonding information of coal—A TGA study. *Fuel Processing Technology, 108, pp.125-132.*

Shuang, Wu, Yan et Cheng. (2010). Heat transfer inside particles and devolatilization for coal pyrolysis to acetylene at ultrahigh temperatures. *Energy & fuels, 24(5), 2991-2998*.

Solomon et Squire. (1985). Experiments and modeling of coal depolymerisation, in: Abstracts of papers of the American Chemical Society.

Solomon, Hamblen et Carangelo. (1981). Pyrolysis/FTIR study of a North Dakota lignite.

Solomon, Hamblen et Markham. (1984). Investigation of vaporization and devolatilization of coal/water mixtures. *Sixth quarterly report, August 1-October 31, 1983 (No. DOE/PC/50254-T6). Advanced Fuel Research, Inc., East Hartford, CT (U*.

Solum, Pugmire, et Grant. (1989). Carbon-13 solid-state NMR of Argonne-premium coals. *Energy & Fuels, 3(2), pp.187-193.*

Stoliarov, Crowley, Walters et Lyon. (2010). Prediction of the burning rates of charring polymers. *Combustion and Flame, 157(11), pp.2024-2034*.

Strezov, Lucas et Wall. (2005). Effect of pressure on the swelling of density separated coal particles. *Fuel, 84(10), pp.1238-1245*(3.1).

TA Instruments. (s.d.). *https://www.tainstruments.com/pdf/literature/TN8.pdf*.

Telmo, Lousada, et Moreira. (2010). Proximate analysis, backwards stepwise regression between gross calorific value, ultimate and chemical analysis of wood. *Bioresource technology 101.11*, 3808-3815.

Tian, Qiao, Tian et Liu. (2016). Investigation on the effect of particle size and heating rate on pyrolysis characteristics of a bituminous coal by TG–FTIR. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 121, pp.376-386*.

Torero, J. ( 2016). Flaming ignition of solid fuels. Dans *In SFPE handbook of fire protection engineering (pp. 633-661).* New York, NY: Springer.

Torres Herrador, Coheur, Blondeau, Meurisse, Panerai, Lachaud et Mansour. (2019). Comparison between traditional and competitive reaction models for the pyrolysis of high temperature aerospace materials. *In AIAA Aviation* .

Van Heek et Hodek. (1994). Structure and pyrolysis behaviour of different coals and relevant model substances. *Fuel 73* , 886-896.

Wan, Chen, Miao, He et Tian. (2017). Experimental investigation of the effects of temperature, moisture, and physical structure variations on the thermal properties of lignite. *Energy & Fuels, 31(7), pp.7052-7059*.

Wang, Li et Huang. (2021). Permeability Evolution of Naturally Fractured Coal Injected with High-Temperature Nitrogen: Experimental Observations. *Processes, 9(2), p.296*.

Wang, Lian, Zhang, Yang, Hao et Guan. (2017). Simulation of pyrolysis in low rank coal particle by using DAEM kinetics model: reaction behavior and heat transfer. *Fuel, 207, 126-135*.

Wang, Tang, Schobert, Guo, et Su. (2013). Petrology and structural studies in liquefaction reactions of Late Permian coals from Southern China. *Fuel, 107, pp.518-524.*

Wender, I. (1976). Catalytic synthesis of chemicals from coal. *Catalysis Reviews—Science and Engineering, 14(1), pp.97-129.*

Whitaker. (2013). The method of volume averaging (Vol. 13). *Springer Science & Business Media*.

Xie, K. (2002). Coal structure and its reactivity. *Beijing: Science Press, 205, p.382.*

Xu, Zhang, Wang, Zhang et Chen. (2013). Thermogravimetric study of the kinetics and characteristics of the pyrolysis of lignite. . *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 110(1), 225-235.*

Xu, Zhang, Zhang, et Guo. (2016). Low temperature pyrolysates distribution and kinetics of Zhaotong lignite. *Energy Conversion and Management, 114, pp.11-19.*

Yu. (2012). Thermal and mechanical responses of fiber reinforced polymer composites under one-sided fire exposure. *(Doctoral dissertation, The University of North Carolina at Charlotte)*.

Yu, Xu, Yu et Liu. (2005). Swelling behavior of a Chinese bituminous coal at different pyrolysis temperatures. *Energy & fuels, 19(6), pp.2488-2494*.

Zhang, Jiang, Wei et Wang. (2007). Research on pyrolysis characteristics and kinetics of super fine and conventional pulverized coal. *Energy Conversion and Management, 48(3), 797-802.*

Zhou, Luo et Huang. (2009). Co-pyrolysis characteristics and kinetics of coal and plastic blends. Energy Conversion and Management, 50(3), 705-710.

# A. Annexe A : Validation du choix du lignite comme matériau de l'étude

L'étude expérimentale de (Cremona, 2017) a permis de caractériser les dépôts dans les conduits de cheminée en provenance de différentes sources : les poêles à granulés et les foyers à bûches. Les campagnes expérimentales menées ont montré une hétérogénéité importante entre les différents types de dépôts. Selon leur source et leurs conditions de génération, ils diffèrent en terme de structure, porosité, composition et paramètres thermo-physiques (tels que la masse volumique, la conductivité thermique, la capacité thermique et le pouvoir calorifique inférieure). Ces éléments impliquent des différences au niveau de la décomposition thermique de ces résidus et de leur inflammation. Face à cette hétérogénéité, un matériau similaire alternatif est choisi pour ce travail de doctorat. Le charbon choisi pour remplacer les vrais dépôts est le lignite, du fait de sa composition élémentaire qui se situe entre celle des résidus réels (récupérés des ramoneurs) et celle des résidus artificiels (générés) issus des poêles à bûches, comme montré dans le diagramme de Van Krevelen qui illustre les résultats obtenus (Cremona, 2017) (cf. Figure A-1).

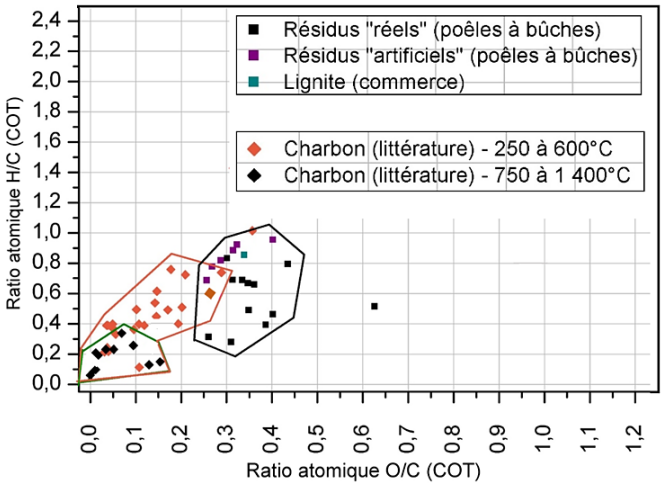



*Figure A-1.* Digramme de Van Krevelen pour le lignite et les résidus, adapté à partir (Cremona, 2017).

Ce choix a été ensuite validé expérimentalement. Dans un premier temps des essais ont été réalisés en ATG avec du lignite et les résultats comparés à ceux des vrais dépôts (Cremona, 2017). Dans un deuxième temps, des essais ont été réalisés en cône calorimètre ouvert et les résultats confrontés à ceux obtenus pour les vrais dépôts.

## 1. Comparaison à l'échelle de la matière (ATG)

### ***1.1. Conditions expérimentales :***

Tous les échantillons sont préparés sous forme de poudre avec des particules de diamètre inférieur ou égal à 1.5 mm. Ils sont ensuite placés dans des creusets en Alumine (70µL). Les tests sont effectués à pression ambiante avec un débit d'azote de 100 ml.min$^{-1}$ à l'aide d'un TGA/DSC 1 de type Mettler-Toledo en utilisant un chauffage contrôlé à 20°C.min$^{-1}$.

### ***1.2. Résultats et analyse :***

La Figure A-2 présente une comparaison entre la vitesse de décomposition thermique du lignite et des vrais dépôts sous azote (a) et sous air (b).

La Figure A-2 montre que ce soit sous inerte ou sous atmosphère oxydante, la décomposition thermique du lignite est similaire à celle des vrais dépôts. Sous inerte (Figure A-2 (a)), trois principaux pics sont identifiables. Le premier pic avant 250°C correspond à l'évaporation de l'humidité, le second

pic entre 250°C et 500°C correspond à la décomposition des composés aliphatiques dans le lignite et le dernier pic qui a lieu à partir de 500°C, est lié à la décomposition thermique des composés aromatiques dans le lignite. Cela est cohérent avec les travaux expérimentaux réalisés sur le lignite de Beulah (Solomon, Hamblen, et Markham, 1984) montrant que les composants aliphatiques sont totalement décomposés avant 500°C et que les composants aromatiques ne commencent à se décomposer qu'au-dessus de 490°C.
Le deuxième pic est plus important pour le lignite, une pyrolyse plus rapide implique une inflammation plus rapide. Le choix du lignite permet donc de réaliser l'étude de l'inflammation avec une approche maximisante d'un point de vue sécuritaire.

Dans la Figure A-2 (b), le premier pic correspond à l'évaporation de l'humidité (même pic mesuré sous inerte). Le deuxième pic, qui est le principal, décrit la pyrolyse du lignite, son oxydation et l'oxydation du char issu de la pyrolyse du lignite. Pour ce pic, nous observons que le lignite réagit plus rapidement et de manière plus importante avec l'oxygène en comparaison avec les autres résidus. De ce fait, le lignite est totalement consommé plus rapidement que les autres résidus. La même Figure A-2 (b) montre un 3ème pic pour les 3 types d'échantillons. Ce dernier est négligeable par rapport aux autres pics. Il correspond à la réaction de condensation du char issu de la pyrolyse du lignite (qui n'a pas pu s'oxyder avant de subir une deuxième réaction de pyrolyse sous forme de condensation). Nous observons que ce dernier pic est très similaire pour les 3 échantillons.

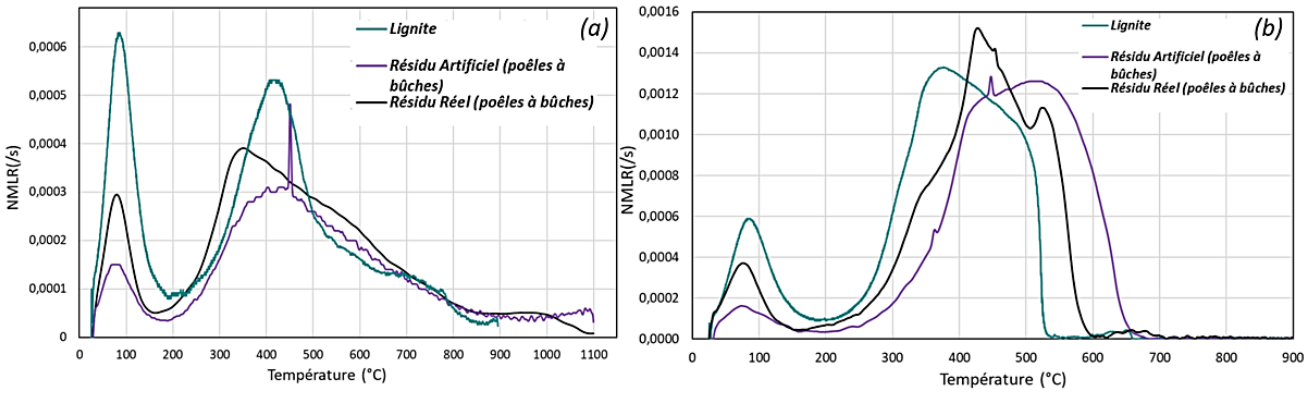



*Figure A-2.* Comparaison entre le lignite et les vrais dépôts à l'échelle de la matière, sous inerte (a) et sous air (b).

En conclusion, malgré les différences précédemment discutées, la décomposition thermique du lignite reste très similaire à celle des vrais dépôts, que ce soit sous inerte ou sous atmosphère oxydante.

## 2. Comparaison à la petite échelle

### ***2.1. Conditions expérimentales :***

Le dispositif utilisé pour cette étude est le Cône Calorimètre ouvert (sous 21%d'$O_2$). Les différents échantillons sont préparés sous forme de poudre avec des particules ayant un diamètre entre 3 et 4 mm et n'ont pas été conditionnés en étuve préalablement aux essais (par conséquent l'humidité diverge d'un échantillon à autre). Le porte échantillon isolé utilisé durant ces essais est constitué d'une pièce en vermiculite dans laquelle le lignite et les résidus sont disposés. La vermiculite est d'une épaisseur de (20 ± 1) $mm$. Cette première pièce s'emboîte dans une seconde composée de deux couches de silicate de calcium superposées d'une épaisseur de 40 $mm$ chacune, comme présenté en Figue A-3.

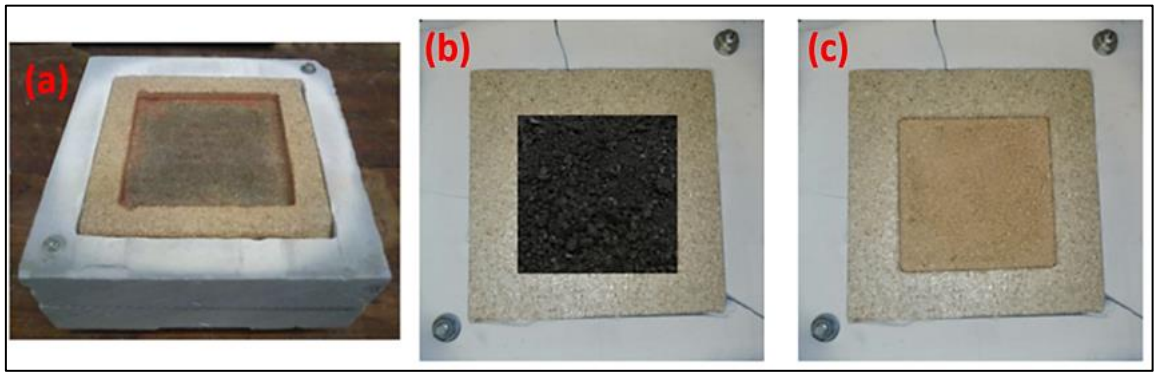



*Figure A-3.* Porte échantillon (PE) isolé utilisé durant tous les essais (a), PE rempli de lignite vierge avant le test (b), PE rempli du résidu de lignite en fin de test.

Ce banc d'essai (cf .Figure A-4) peut être configuré de différentes manières : en inflammation pilotée (ignition avec allumeur) ou en auto-inflammation (sans allumeur). L'objectif des essais réalisés en cône calorimètre est de comparer entre le lignite et les vrais dépôts en terme de paramètres d'inflammation (description d'inflammation, délai d'inflammation) et de combustion (vitesse de perte de masse, chaleur de combustion, durée de flamme, et dégagement d'énergie).

*Figure A-4.* Inflammation du lignite en cône calorimètre ouvert.

## ***2.2. Résultats et analyse :***

### ***2.2.1.*** **Comparaison de la décomposition thermique :**

Cette partie présente la comparaison entre la vitesse de décomposition thermique du lignite et des vrais dépôts. Les essais ont été réalisés avec différents flux incidents, et en deux configurations (avec ou sans allumeur). La Figure A-5 et la Figure A-6 présentent les tracés de perte de masse et de vitesse de perte de masse normalisées en fonction du temps en inflammation pilotée et en auto-inflammation respectivement.

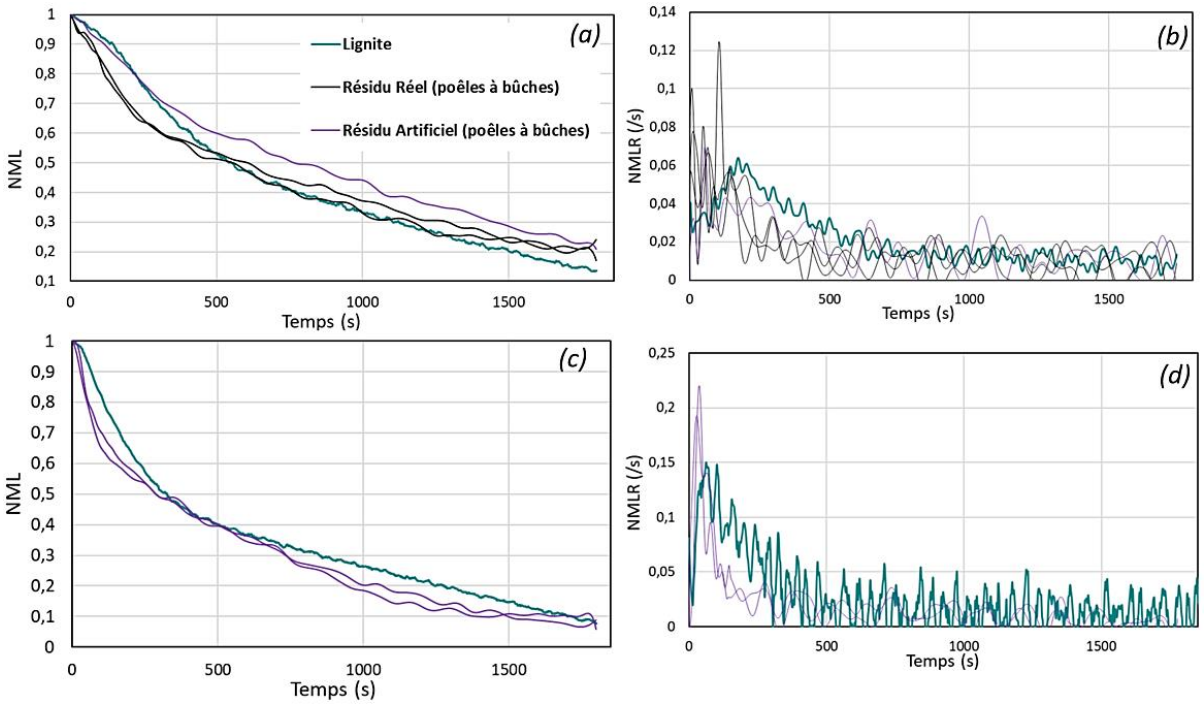



*Figure A-5.* Perte de masse et vitesse de perte de masse en inflammation pilotée ((a) et (b) sous 20 kW.m$^{-2}$, (c) et (d) sous 50 kW.m$^{-2}$) respectivement, pour le lignite et les vrais dépôts.

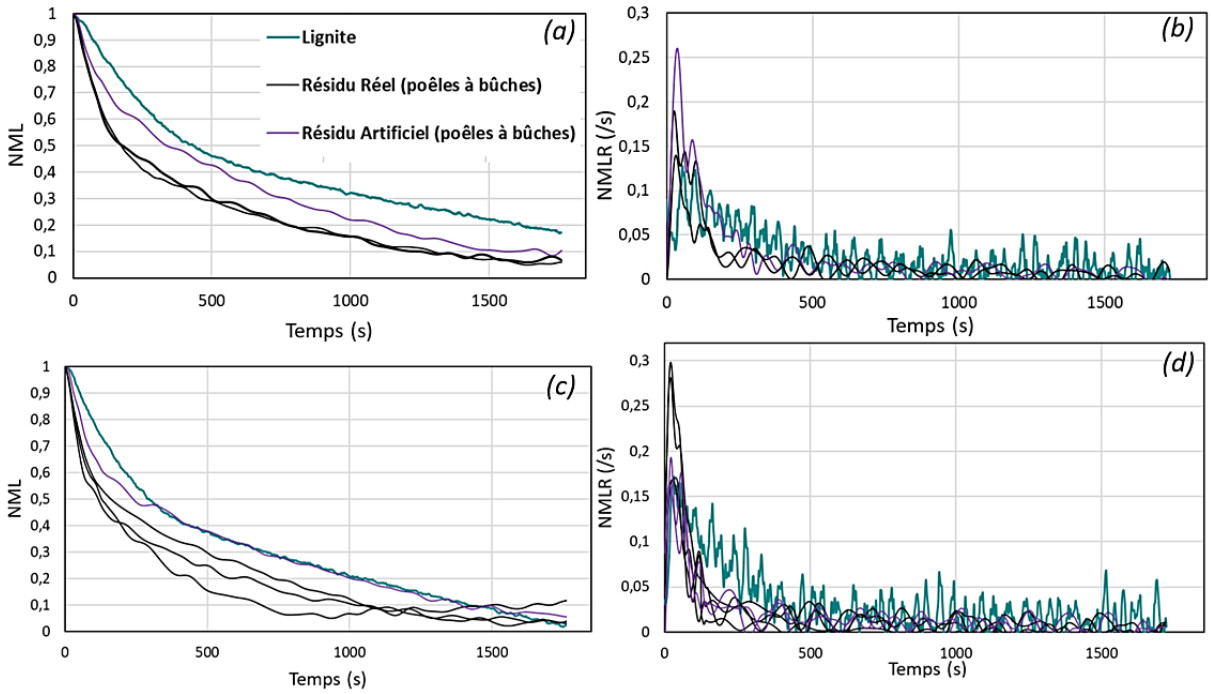



*Figure A-6.* Perte de masse et vitesse de perte de masse en auto-inflammation ((a) et (b) sous 40 kW.m$^{-2}$, (c) et (d) sous 60 kW.m$^{-2}$) respectivement, pour le lignite et les vrais dépôts.

Quel que soit le type d'inflammation (inflammation pilotée ou auto-inflammation) et sous les différents flux incidents, le comportement de décomposition thermique du lignite est semblable à celui des échantillons de vrais dépôts, surtout en inflammation pilotée. En auto-inflammation, les certains résidus réels se décomposent plus rapidement que le lignite.

**2.2.2. Comparaison d'inflammabilité et de combustibilité :**

Après avoir comparé le comportement de décomposition thermique des deux matériaux, nous avons caractérisé le délai d'inflammation et la puissance dégagée par la combustion. Ces deux paramètres

sont importants pour les études de sécurité incendie. Le premier renseigne sur la capacité du matériau à s'enflammer, tandis que le deuxième indique la puissance dégagée par le feu (voir la Figure A-7).

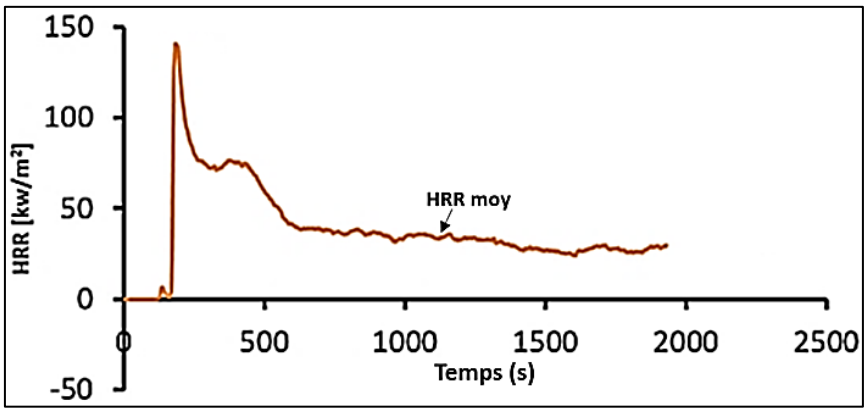



*Figure A-7.* Puissance dégagée par la combustion du lignite sous 50 kW.m$^{-2}$ en inflammation pilotée.

Le Tableau A-1 et le Tableau A-2 présentent des paramètres d'inflammabilité et de combustibilité du lignite et des vrais dépôts.

*Tableau A-1.* Temps d'ignition et puissance dégagée en inflammation pilotée pour le lignite et les vrais dépôts.

| | Puissance | Echantillon | Temps d'ignition (s) | HRR moy (kW.$m^{-2}$) |
|---|---|---|---|---|
| Inflammation pilotée | 20 kW.m$^{-2}$ | Lignite | _ | 30 |
| | | Résidu réel 1 | _ | 19 |
| | | Résidu réel 2 | _ | 13 |
| | | Résidu réel 3 | _ | 12,5 |
| | | Résidu artificiel | _ | 17,2 |
| | 50 kW.m$^{-2}$ | Lignite | 36 | 20 |
| | | Résidu artificiel 1 | 13,78 | 21,2 |
| | | Résidu artificiel 2 | 12,62 | 28 |

*Tableau A-2.* Temps d'ignition et puissance dégagée en auto-inflammation pour le lignite et les vrais dépôts.

| | Puissance | Echantillon | Temps d'ignition (s) | HRR moy (kW.$m^{-2}$) |
|---|---|---|---|---|
| Auto inflammation | 40kw/m² | Lignite | - | 40 |
| | | Résidu réel | - | 16 |
| | | Résidu artificiel | - | 15 |
| | 60kw/m² | Lignite | 23 | 50 |
| | | Résidu réel 1 | 15,35 | 30,7 |
| | | Résidu réel 2 | 618,47 | 13,6 |
| | | Résidu réel 3 | 7,48 | 20,5 |
| | | Résidu réel 4 | 113,9 | 14,5 |
| | | Résidu artificiel 1 | 156,07 | 19,8 |
| | | Résidu artificiel 2 | 120,56 | 22,2 |

Des tableaux ci-dessus, nous pouvons identifier que :

- En inflammation pilotée sous un flux incident de 20kW.m$^{-2}$, le lignite et la créosote n'ont pas pu s'enflammer.

- En inflammation pilotée sous un flux incident de 50 $kW.m^{-2}$, le délai d'inflammation reste assez homogène entre les différents échantillons. Les différences s'expliquent par le fait que le délai d'inflammation dépend de plusieurs paramètres : la nature chimique du combustible, son humidité, sa masse volumique et sa granulométrie. Notons que ces paramètres diffèrent entre les échantillons du lignite et ceux des vrais dépôts.
- En auto-inflammation, les délais d'inflammation sont très hétérogènes. Cela est remarqué même en comparant entre les différents échantillons des dépôts réels.
- En inflammation pilotée et en auto-inflammation, les puissances dégagées par les vrais dépôts et le lignite restent assez similaires.

En conclusion, le choix du lignite pour remplacer les vrais dépôts est valide suite à la similarité entre les comportements de décomposition thermique deux matériaux.

# B. Annexe B : Analyse ultime pour 17 différents échantillons de différentes origines

La composition du lignite en carbone, en oxygène, en hydrogène, en soufre et en azote suite à une analyse ultime réalisée pour 17 différents échantillons de différentes origines est présentée dans le Tableau B-1. En moyenne, la teneur en chacun des éléments est de 57% +/- 9%, 26% +/- 11%, 4% +/- 0,9%, et 1% +/- 0,4% respectivement en carbone, en oxygène, en hydrogène, en soufre et en azote.

*Tableau B-1.* Analyse ultime réalisée pour 17 différents échantillons de différentes origines.

| Lieu d'extraction du lignite | Analyse ultime | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | C(%) | O(%) | H(%) | S(%) | N(%) |
| Montana [1] | 59,3 | 18,2 | 3,8 | 1,1 | 0,9 |
| Indonésie [2] | 61,64 | 30,13 | 5,72 | 0,77 | 1,74 |
| Chine [3] | 40,13 | 22,44 | 3,26 | 0,37 | 0,91 |
| Dongsheng, chine [4] | 59,79 | 19,05 | 5,09 | 1,48 | 1,59 |
| Zhaotong [5] | 59,78 | 33,44 | 4,86 | 0,55 | 1,35 |
| Pologne [6] | 66 | 26,25 | 5,53 | 1,22 | 1 |
| Turów, Bełchatów [7] | 56,82 | 20,22 | 5 | 1,32 | 0,54 |
| Chine [8] | 72,92 | 18,02 | 7,07 | 1,02 | 1,14 |
| Chine [9] | 65,71 | 25,69 | 4,92 | 2,42 | 1,26 |
| Nigéria [10] | 50,38 | 42,45 | 5,62 | 0,96 | 0,59 |
| Nigéria [10] | 46,8 | 45,64 | 5,39 | 1,52 | 0,64 |
| Nigéria [10] | 37,48 | 55,88 | 3,51 | 2,33 | 0,8 |
| Chine [11] | 50,77 | 14,19 | 3,57 | 0,26 | 0,79 |
| Chine [12] | 63,46 | 28,81 | 4,73 | 0,92 | 2,08 |
| Chine [13] | 58,56 | 15,83 | 3,51 | 0,38 | 1,02 |
| Chine [14] | 61,99 | 19,78 | 5,05 | 0,26 | 0,8 |
| Indonésie [14] | 69,3 | 18,65 | 4,79 | 0,24 | 1 |
| Moyenne | 57,69 | 26,74 | 4,789 | 1,00 | 1,067 |
| Ecart type | 9,4 | 11,3 | 0,96 | 0,649 | 0,4 |

**Sources :**

[1] SUUBERG, Eric M., PETERS, William A., et HOWARD, Jack B. Product composition and kinetics of lignite pyrolysis. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 1978, vol. 17, no 1, p. 37-46.

[2] LIU, Zhengang, QUEK, Augustine, HOEKMAN, S. Kent, et al. Thermogravimetric investigation of hydrochar-lignite co-combustion. Bioresource Technology, 2012, vol. 123, p. 646-652.

[3] XU, Ying, ZHANG, Yongfa, WANG, Yong, et al. Thermogravimetric study of the kinetics and characteristics of the pyrolysis of lignite. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2013, vol. 110, no 1, p. 225-235.

[4] SHI, Yanyan, LI, Shuyuan, et HU, Haoquan. Studies on pyrolysis characteristic of lignite and properties of its pyrolysates. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2012, vol. 95, p. 75-78.

[5] XU, Ying, ZHANG, Yongfa, ZHANG, Guojie, et al. Low temperature pyrolysates distribution and kinetics of Zhaotong lignite. Energy Conversion and Management, 2016, vol. 114, p. 11-19.

[6] LEMAŃSKI, MARCIN et KARCZ, MICHAŁ. Performance of lignite-syngas operated tubular Solid Oxide Fuel Cell. Chem. Process Eng, 2008, vol. 29, p. 233-248.

[7] HOWANIEC, Natalia. Development of porous structure of lignite chars at high pressure and temperature. Fuel Processing Technology, 2016, vol. 154, p. 163-167.

[8] FENG, Li, TANG, Jiewu, MA, Zilong, et al. Effect of mechanical thermal expression drying technology on lignite structure. Drying Technology, 2017, vol. 35, no 3, p. 356-362.

[9] TANG, Jiewu, FENG, Li, LI, Yajun, et al. Fractal and pore structure analysis of Shengli lignite during drying process. Powder Technology, 2016, vol. 303, p. 251-259.

[10] NYAKUMA, Bemgba B., OLADOKUN, Olagoke, BELLO, Aliyu A., et al. Empirical data on the physicochemical, mineralogical, and thermal properties of Lignite. Carbon, vol. 100, no 74.38, p. 70.85.

[11] XU, Ying, ZHANG, Guojie, CHEN, Lei, et al. Pyrolysis Products Properties from Lignite. Asian Journal of Chemistry, 2013, vol. 25, no 9.

[12] LIU, Jianwei, ZHANG, Qian, LIANG, Litong, et al. Study on the Catalytic Pyrolysis Mechanism of Lignite by Using Extracts as Model Compounds. Catalysts, 2019, vol. 9, no 11, p. 953.

[13] YI, Qun, FENG, Jie, LU, Bingchuan, et al. Energy evaluation for lignite pyrolysis by solid heat carrier coupled with gasification. Energy & fuels, 2013, vol. 27, no 8, p. 4523-4533.

[14] MENG, Fanrui, YU, Jianglong, TAHMASEBI, Arash, et al. Characteristics of chars from low-temperature pyrolysis of lignite. Energy & Fuels, 2014, vol. 28, no 1, p. 275-284.

**Investigation expérimentale et numérique de la décomposition thermique et de la combustion d'un milieu poreux de lignite. Application à la sécurité des conduits de cheminée**

Le présent travail s'inscrit dans le cadre du labCom ANR Optifum. Il concerne l'étude des phénomènes d'incendie dans les conduits de cheminée. Face à la grande diversité des dépôts qui peuvent être impliqués dans de tels sinistres, une étude expérimentale préliminaire a permis d'identifier le lignite comme matériau représentatif.

Dans un premier temps, la décomposition thermique du lignite est étudiée à petite échelle. À partir de l'analyse des courbes expérimentales de perte de masse obtenues en analyseur thermogravimétrique, des mesures DSC et de la littérature, quatre mécanismes de pyrolyse sont proposés : un détaillé et trois simplifiés afin de déterminer le niveau de complexité nécessaire à inclure dans le modèle cinétique pour décrire correctement la chimie de la décomposition thermique du lignite. Les modèles numériques ont été validés sous différentes conditions de chauffage avec la détermination des paramètres cinétiques associés aux schémas cinétiques. Ensuite, la décomposition thermique du lignite est étudiée sous atmosphère oxydante. Trois mécanismes réactionnels sont proposés.

A l'échelle suivante, des phénomènes supplémentaires tels que les processus de transfert de chaleur et de masse s'ajoutent et doivent être pris en compte. La description de la décomposition thermique nécessite la connaissance de paramètres physiques et thermiques du lignite et du char formé. Ces propriétés sont déterminées expérimentalement et constituent les données d'entrée des modèles. Les quatre modèles de pyrolyse déjà proposés et validés en 0 D sont implémentés en 1 D dans le code PATO. Les résultats numériques de la perte de masse, de la vitesse de perte de masse et des températures à l'aide des 4 modèles sont validés expérimentalement.
A échelle croissante nous avons investigué la décomposition thermique et l'inflammation d'un milieu poreux constitué de lignite. Pour cela, trois campagnes d'essais expérimentaux ont été menées. Dans un premier temps, la décomposition thermique du lignite a été étudiée en cône calorimètre à atmosphère contrôlée sous différentes conditions (atmosphère inerte et oxydante, faible et grande puissance…) et structures de lits poreux (taille des particules les constituant). Dans un deuxième temps, un front de gaz traversant à contre-courant le front de pyrolyse a été imposé pour différentes atmosphères ($N_2$, 10% d'$O_2$, 18% d'$O_2$ et 21% d'$O_2$), puissances et structures de lits poreux. Pour cela, le cône a été modifié spécifiquement pour se positionner dans des configurations et pour des conditions permettant une certaine représentativité des feux au sein des conduits (dynamiques d'écoulement, conditions d'oxygénation, etc.).
L'analyse comparative des résultats de la première et de la deuxième campagne montre le rôle important que peuvent avoir la structure du lit poreux et les réactions d'oxydation dans l'accélération de la combustion hétérogène du lignite.
La 3ème campagne a été menée avec un dispositif spécifiquement développé et instrumenté à l'échelle du conduit de cheminée, pour ce travail. Les principaux paramètres qui influent le temps d'inflammation et sa sévérité ont été investigués avec la détermination des conditions minimales d'inflammation. Il a aussi s'agit de comprendre la décomposition thermique et la combustion d'un lit de lignite à travers l'analyse des résultats de pertes de masse et les températures associées sous différentes conditions : température d'air, pourcentage d'oxygène, structures du lit de lignite…

**Mots clés :** Incendie, Conduit de cheminée, Lignite, Décomposition thermique, Pyrolyse, Oxydation, Inflammation, Combustion hétérogène, Milieu poreux.

**Experimental and numerical investigation of the thermal decomposition and the combustion of a lignite porous medium. Application to the safety of chimney ducts**

The present work is a part of the project LabCom ANR Optifum. It concerns the problematic of chimney fires caused by the ignition of the creosote deposits within the chimney duct. A significant heterogeneity exists among these deposits. Thus, an alternative and representative material has been used. The choice of the lignite material has been experimentally validated.

At first, lignite thermal decomposition is studied at a very small scale. From the analysis of the experimental curves of mass loss obtained using thermogravimetric analysis, DSC measurements and literature, four pyrolysis mechanisms are proposed, one is detailed and three others are simplified in order to determine the level of complexity necessary to include in the kinetic model to correctly capture the chemistry of lignite thermal degradation. The numerical models have been validated under different heating conditions with the determination of the kinetic parameters corresponding to each kinetic scheme. Then, lignite thermal decomposition is studied under air. Three reaction mechanisms are proposed.

With the growth of the scale, additional phenomena such as heat and mass transfer processes are present and must be taken into account. The description of the thermal decomposition process requires knowledge about the physical and thermal parameters of the lignite and the formed char. These properties, which are determined experimentally, constitute the input parameters for the models. The four pyrolysis models that have been already proposed and validated (0D models) are implemented as 1D models in the PATO code. The numerical results of mass loss, mass loss rate and temperatures using the 4 models are experimentally validated.
At a larger scale, we have investigated the thermal decomposition and the ignition of a lignite porous medium. For this, three experimental test campaigns have been carried out. Firstly, lignite thermal decomposition has been studied using the Controlled-Atmosphere Cone Calorimeter (CACC) under different conditions (inert and oxidizing atmospheres, low and high heat fluxes, etc.) and structures of porous media (particles sizes). Secondly, a gas crossing the lignite porous medium has been imposed in counter-current to the pyrolysis front under different atmospheres ($N_2$, 10% d'$O_2$, 18% d'$O_2$ et 21% d'$O_2$), heat fluxes and structures of porous media. For this, the CACC device has been specifically modified to obtain conditions allowing a certain representativeness of chimney ducts fires (flow dynamics, oxygenation conditions, etc.).
The comparative analysis of the results of the first and second campaigns demonstrates the important role of the structure of the porous medium and oxidation reactions in accelerating the lignite heterogeneous combustion.
The third campaign has been carried out using an experimental bench that has been specifically developed and instrumented at the scale of the chimney duct, for this work. The main parameters influencing ignition time and its severity have been investigated with the determination of the critical conditions of ignition. Moreover, the thermal decomposition and the combustion processes of a lignite porous medium have been deeply understood through the analysis of the mass loss and the associated temperatures results obtained under different conditions: crossing gas temperature, oxygen percentage, structures of the porous medium...

**Keywords:** Fire, Chimney duct, Lignite, Thermal decomposition, Pyrolysis, Oxidation, Ignition, Heterogeneous combustion, Porous medium.