

Étude expérimentale et numérique des processus de  
dévolatilisation et d'oxydation du charbon pulvérisé à fort  
gradient de chauffe sous air et sous atmosphères enrichies en  
oxygène

par

Delphine MENAGE

THÈSE PRÉSENTÉE À  
L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE  
COMME EXIGENCE PARTIELLE À L'OBTENTION DU  
DOCTORAT EN GÉNIE  
Ph. D.

MONTRÉAL, LE 23 JANVIER 2019

ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE  
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC



Delphine Menage, 2019



Cette licence Creative Commons signifie qu'il est permis de diffuser, d'imprimer ou de sauvegarder sur un autre support une partie ou la totalité de cette oeuvre à condition de mentionner l'auteur, que ces utilisations soient faites à des fins non commerciales et que le contenu de l'oeuvre n'ait pas été modifié.

**PRÉSENTATION DU JURY**

CETTE THÈSE A ÉTÉ ÉVALUÉE

PAR UN JURY COMPOSÉ DE :

M. Patrice Seers, directeur de thèse  
Département de génie mécanique à l'École de technologie supérieure

M. Romain Lemaire, codirecteur de thèse  
Département de génie mécanique à l'École de technologie supérieure

M. Mathias Glaus, président du jury  
Département de génie de la construction à l'École de technologie supérieure

M. François Garnier, membre du jury  
Département de génie mécanique à l'École de technologie supérieure

M. Ammar Bensakhria, examinateur externe indépendant  
Université de Technologie de Compiègne

M. Sébastien Menanteau, examinateur externe  
Institut Catholique d'Arts et Métiers

ELLE A FAIT L'OBJET D'UNE SOUTENANCE DEVANT JURY ET PUBLIC

LE 20 NOVEMBRE 2018

À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE



# ÉTUDE EXPÉRIMENTALE ET NUMÉRIQUE DES PROCESSUS DE DÉVOLATILISATION ET D'OXYDATION DU CHARBON PULVÉRISÉ À FORT GRADIENT DE CHAUFFE SOUS AIR ET SOUS ATMOSPHÈRES ENRICHIES EN OXYGÈNE

Delphine MENAGE

## RÉSUMÉ

La place du charbon dans le mix énergétique mondial actuel et à venir est importante, notamment dans le domaine de la production d'électricité. Un enjeu énergétique et environnemental crucial à l'heure actuelle est de soutenir le besoin croissant en énergie électrique, tout en limitant les rejets de CO<sub>2</sub>. Le développement de la combustion du charbon pulvérisé sous des atmosphères favorisant la capture du CO<sub>2</sub> à l'échelle industrielle est une façon d'atteindre ce but. L'étude proposée a ainsi pour objectif de contribuer à la compréhension des modifications des processus physico-chimiques de combustion du charbon pulvérisé induites par un changement d'atmosphère d'oxydation. Plus précisément, la dévolatilisation et l'oxydation des composés dévolatilisés ont été étudiées sous air, sous air enrichi en oxygène et sous oxycombustion en ayant recours à une approche de modélisation par réseaux de réacteurs chimiques. Dans la première partie de cette thèse, des modèles cinétiques de dévolatilisation empirique et structurel ont été considérés. Leurs prédictions ont été comparées à des mesures expérimentales effectuées sous atmosphère inerte, sous air et sous atmosphères enrichies en oxygène en ayant recours à un dispositif de laboratoire reproduisant des gradients de chauffe industriels. Cette étude a mis en évidence que l'atmosphère de combustion n'influencait qu'indirectement la dévolatilisation dans les conditions étudiées *via* la modification des transferts thermiques en direction des particules. Cette analyse a de plus permis de sélectionner le modèle de dévolatilisation à deux réactions compétitives ainsi que le modèle *Chemical Percolation Devolatilization* (CPD) qui ont ensuite été implémentés dans le réseau de réacteurs. La deuxième partie de cette thèse a consisté à modéliser, avec ANSYS FLUENT, la dynamique des écoulements dans la chambre de combustion du banc d'essais. Ces résultats numériques ont permis, dans la troisième partie de la thèse, de déterminer les propriétés des réacteurs du réseau telles que leur taille et les transferts de masse et d'énergie se produisant entre eux. L'approche de modélisation par réseau de réacteurs a en outre permis de considérer une cinétique chimique détaillée comprenant 190 espèces impliquées dans 869 réactions. Les simulations opérées ont permis d'étudier finement les processus d'oxydation des composés dévolatilisés incluant des espèces azotées et soufrées ainsi que des goudrons et notamment d'expliquer les modifications observées au niveau des concentrations en CO, NO, SO<sub>2</sub> et en précurseurs de suies lors du changement d'atmosphère de combustion. Cette analyse des chemins réactionnels a notamment mis en évidence que, sous oxycombustion, l'augmentation de la concentration de CO observée est due à une oxydation accrue des goudrons et à une production accrue de HCO tandis que la formation de NO par des chemins alternatifs comme  $\text{HCN} \rightarrow \text{NCO} \rightarrow \text{HNCO} \rightarrow \text{HNO} \rightarrow \text{NO}$  s'est avérée favorisée.

**Mots clés :** charbon pulvérisé, combustion sous air enrichi en oxygène, oxycombustion, modélisation des cinétiques chimiques, réseau de réacteurs



# EXPERIMENTAL AND NUMERICAL STUDY OF PULVERIZED COAL DEVOLATILIZATION AND OXIDATION AT HIGH HEATING RATE AND UNDER AIR AND OXYGEN-ENRICHED ATMOSPHERES

Delphine MENAGE

## ABSTRACT

Coal is expected to remain largely used to meet the global primary energy needs, and particularly in the electricity generation field. A current political and economic challenge is to supply the growing energy needs without exceeding the carbon dioxide emission limitations. To do so, pulverized coal can be burnt under unconventional atmospheres to ease the capture of carbon dioxide. In this context, this thesis aims at better understanding the impact of switching from conventional air to oxy-fuel combustion conditions on the physical-chemical processes involved in pulverized coal combustion. This thesis particularly focuses on the modeling of pulverized coal devolatilization and volatile oxidation under air, oxygen-enriched air and oxy-fuel combustion conditions by means of a Chemical Reactor Network (CRN) modeling approach. The first part of this thesis focuses on devolatilization kinetics. Empirical and network models have been analyzed. This study underlines that the atmosphere influences devolatilization kinetics mainly indirectly, by modifying heat transfer to particles, under the moderate temperature conditions investigated herein. Two kinetic models have then been selected to be used together in the CRN, namely the two-competing rate and the Chemical Percolation Devolatilization (CPD) models. The second part of this thesis has been dedicated to the fluid dynamics modeling of the experimental combustion chamber. Computational Fluid Dynamics (CFD) simulations have been conducted using the ANSYS FLUENT software. Obtained results have then been used into the CFD to CRN approach presented in the third part of this thesis. CFD results led to estimate the reactors' properties (such as their volume) together with the heat and mass transfers between each reactor. The use of a CRN approach allowed implanting a detailed reaction mechanism including 190 species involved in 869 reactions so as to study the oxidation of devolatilized matters including nitrogen- and sulfur-containing species likewise tar. The CRN predictions allowed explaining the changes observed in terms of CO, NO, SO<sub>2</sub> and soot precursor concentrations when changing the combustion atmosphere. The analysis of the reaction pathways especially showed that the increased CO concentrations measured under oxy-fuel combustion conditions was due to both a heightened HCO production and an increased tar oxidation. Under such a type of atmosphere, an increased NO production has also been noted and related to alternative NO formation pathways such as the HCN → NCO → HNCO → HNO → NO route.

**Keywords :** pulverized coal, oxygen-enriched combustion, oxy-fuel combustion, chemical kinetics modeling, reactor network





## TABLE DES MATIÈRES

	Page
INTRODUCTION .....	1
CHAPITRE 1 REVUE DE LITTÉRATURE .....	5
1.1 Présentation du charbon .....	5
1.1.1 Le processus de houillification .....	5
1.1.2 Caractérisation du charbon .....	7
1.1.3 Utilisation du charbon en guise de combustible .....	9
1.2 Processus physico-chimiques impliqués dans la combustion du charbon pulvérisé .....	11
1.2.1 Dévolatilisation .....	12
1.2.2 Oxydation des composés dévolatilisés et du semi-coke .....	14
1.2.2.1 Inflammation des particules .....	15
1.2.2.2 Formation des produits de combustion .....	16
1.3 Enjeux de la combustion du charbon pulvérisé à l'échelle industrielle .....	19
1.3.1 Capture et séquestration du dioxyde de carbone pour les centrales à charbon pulvérisé .....	19
1.3.2 Influence de l'atmosphère de combustion sur les processus physico-chimiques d'oxydation du charbon pulvérisé .....	23
1.3.2.1 Dans le domaine de l'OEC .....	23
1.3.2.2 Dans le domaine de l'oxycombustion .....	24
1.4 Modélisation de la combustion du charbon pulvérisé .....	26
1.4.1 Modélisation de la dévolatilisation .....	27
1.4.1.1 Le modèle à une réaction .....	28
1.4.1.2 Le modèle à deux réactions compétitives .....	29
1.4.1.3 Le modèle à énergie d'activation distribuée (DAEM ou DAE) .....	29
1.4.1.4 Le modèle FG-DVC .....	30
1.4.1.5 Le modèle CPD .....	31
1.4.1.6 Le modèle FLASHCHAIN .....	33
1.4.1.7 Le modèle de Sommariva <i>et al.</i> .....	34
1.4.2 Modélisation de l'oxydation des composés dévolatilisés .....	34
1.4.3 Modélisation globale de la combustion du charbon .....	38
1.5 Problématique .....	43
1.6 Organisation de l'étude .....	44
CHAPITRE 2 ÉTUDE EXPÉRIMENTALE ET NUMÉRIQUE DES CINÉTIQUES DE DÉVOLATILISATION .....	47
2.1 Présentation du banc expérimental utilisé .....	47
2.2 Présentation des conditions opératoires étudiées .....	50
2.3 Détermination expérimentale des cinétiques de dévolatilisation .....	53

2.3.1	Caractérisation de l'histoire thermique des particules de combustible .....	53
2.3.2	Détermination des taux de dévolatilisation des particules de charbon .....	56
2.3.3	Profils cinétiques de dévolatilisation expérimentaux .....	57
2.4	Comparaison des prédictions des modèles cinétiques de dévolatilisation sous atmosphère inerte .....	59
2.4.1	Modèle empirique à une réaction .....	60
2.4.2	Modèle empirique à deux réactions .....	65
2.4.3	Modèle empirique de distribution de l'énergie d'activation .....	69
2.4.4	Modèle structurel .....	73
2.4.5	Comparaison des aptitudes des modèles à reproduire les résultats expérimentaux .....	75
2.5	Influence de l'atmosphère de combustion sur la dévolatilisation .....	77
2.6	Conclusion partielle .....	83
<b>CHAPITRE 3 MODÉLISATION DE LA DYNAMIQUE DES ÉCOULEMENTS DANS LA CHAMBRE DE COMBUSTION .....</b>		<b>87</b>
3.1	Propriétés des écoulements .....	87
3.2	Résolution des équations de conservation appliquées aux écoulements étudiés .....	88
3.3	Domaine de résolution des équations de conservation .....	90
3.4	Validation des résultats .....	92
3.4.1	Sensibilité des résultats au maillage .....	92
3.4.2	Convergence des simulations .....	99
3.4.3	Comparaison entre les prédictions de la simulation et les résultats expérimentaux .....	100
3.5	Analyse des résultats .....	102
3.5.1	Étude générale des écoulements .....	102
3.5.2	Étude de la dynamique du jet central .....	105
3.6	Conclusion partielle .....	109
<b>CHAPITRE 4 MODÉLISATION DES FLAMMES ÉTUDIÉES .....</b>		<b>111</b>
4.1	Conception du réseau de réacteurs .....	111
4.1.1	Propriétés d'un réacteur parfaitement agité .....	112
4.1.2	Définition de la structure du réseau de réacteurs .....	113
4.2	Modélisation de la combustion du charbon pulvérisé .....	118
4.2.1	Modélisation de la dévolatilisation dans le réseau .....	118
4.2.2	Assemblage du mécanisme réactionnel d'oxydation des composés dévolatilisés .....	120
4.2.2.1	Présentation des cinétiques d'oxydation des espèces gazeuses carbonées et des goudrons .....	121
4.2.2.2	Sélection de la cinétique d'oxydation des espèces azotées et de celle des espèces soufrées .....	122

4.2.2.3	Sélection de la cinétique d'oxydation du semi-coke .....	125
4.2.2.4	Sélection du mécanisme réactionnel .....	127
4.2.3	Comparaison des prédictions du mécanisme retenu à des résultats expérimentaux issus de la littérature .....	133
4.3	Comparaison des prédictions du réseau aux résultats expérimentaux obtenus sous air et sous atmosphères enrichies en oxygène .....	136
4.3.1	Évaluation de la prédiction des cinétiques de dévolatilisation .....	137
4.3.2	Évaluation de la prédiction des fractions molaires de CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , CO, NO et SO <sub>2</sub> en fonction du temps de séjour .....	138
4.4	Influence de l'atmosphère de combustion sur les chemins réactionnels de formation du CO, du NO, du SO <sub>2</sub> et des précurseurs de suies .....	141
4.4.1	Étude des chemins réactionnels de formation du CO .....	141
4.4.2	Étude des chemins réactionnels de formation du NO .....	145
4.4.3	Étude des chemins réactionnels de formation du SO <sub>2</sub> .....	147
4.4.4	Étude des chemins réactionnels d'oxydation des goudrons .....	149
4.5	Conclusion partielle .....	150
CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS .....		153
ANNEXE I	COMPLÉMENTS SUR LA COMPARAISON DES PRÉDICTIONS DES MODÈLES CINÉTIQUES DE DÉVOLATILISATION SOUS ATMOSPHÈRE INERTE .....	157
ANNEXE II	COMPLÉMENTS SUR LA MODÉLISATION DE LA DYNAMIQUE DES ÉCOULEMENTS DANS LA CHAMBRE DE COMBUSTION .....	167
ANNEXE III	COMPLÉMENTS SUR LA CONCEPTION ET SUR LA VALIDATION DU MÉCANISME RÉACTIONNEL UTILISÉ DANS LE RÉSEAU DE RÉACTEURS .....	171
ANNEXE IV	COMPLÉMENTS SUR LES COMPARAISONS DES PRÉDICTIONS DU RÉSEAU DE RÉACTEURS AUX RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX OBTENUS SOUS AIR ET SOUS ATMOSPHÈRES ENRICHIES EN OXYGÈNE .....	181
BIBLIOGRAPHIE .....		184



## LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau 1.1	Formation et composition des charbons (fractions massiques exprimées sur base pure), adapté de Heikkinen (2005); Prudhon <i>et al.</i> (2007) et Cortes <i>et al.</i> (2009) ..... 6
Tableau 1.2	Utilisation et pouvoir calorifique du charbon en fonction de son rang, adapté de WCI (2006) et Cortes <i>et al.</i> (2009) ..... 10
Tableau 2.1	Caractéristiques des études expérimentales sous atmosphère inerte ..... 51
Tableau 2.2	Caractéristiques des atmosphères oxydantes étudiées expérimentalement ..... 51
Tableau 2.3	Caractéristiques des flammes plates utilisées expérimentalement ..... 52
Tableau 2.4	Propriétés des charbons utilisés sous atmosphère inerte ..... 52
Tableau 2.5	Propriétés des charbons utilisés lors de combustions sous air, sous air enrichi en oxygène et sous oxycombustion ..... 52
Tableau 2.6	Valeurs des paramètres cinétiques utilisés dans le modèle à une réaction..... 62
Tableau 2.7	Valeurs des paramètres cinétiques utilisés dans le modèle à deux réactions compétitives ..... 66
Tableau 2.8	Valeurs des paramètres cinétiques utilisés dans le modèle de distribution de l'énergie d'activation ..... 70
Tableau 3.1	Conditions aux frontières du domaine de calcul ..... 91
Tableau 3.2	Propriétés des maillages utilisés dans l'étude de sensibilité..... 93
Tableau 3.3	Valeurs des paramètres utilisés dans l'étude GCI..... 97
Tableau 3.4	Résultats obtenus à l'issue de l'étude GCI ..... 98
Tableau 4.1	Principales caractéristiques de la modélisation des processus de combustion du charbon pulvérisé.....132
Tableau 4.2	Comparaison des prédictions du mécanisme réactionnel retenu à des résultats expérimentaux .....134



## LISTE DES FIGURES

	Page
Figure 1.1	Diagramme de van Krevelen, tiré de de Soete (1982a) ..... 7
Figure 1.2	Représentation de la structure de la macromolécule de charbon, tirée de Fletcher <i>et al.</i> (1992)..... 9
Figure 1.3	Représentation schématique du déroulement de la combustion du charbon pulvérisé soumis à un fort gradient de chauffe, adapté de de Soete (1982a) ..... 11
Figure 1.4	Diagramme d'inflammation d'une particule de charbon bitumineux de Walsum, tiré de de Soete (1982b)..... 16
Figure 1.5	Schéma de principe des trois principales voies de captage du dioxyde de carbone, tiré de Amann (2007) ..... 20
Figure 1.6	Représentation de la structure du charbon dans le modèle FG-DVC, tirée de Solomon <i>et al.</i> (1988)..... 30
Figure 1.7	Représentation des structures de Bethe dont l'indice de coordination vaut 2,2 (a) ou 4,0 (b), tirée de Solomon <i>et al.</i> (1990) ..... 32
Figure 1.8	Réseau de réacteurs découpé selon la division géométrique, tiré de Pedersen <i>et al.</i> (1997)..... 40
Figure 1.9	Réseau de réacteurs découpé selon la division empirique, tiré de Niksa & Liu (2002) ..... 41
Figure 1.10	Construction de la simulation qui vise à prédire la dévolatilisation des particules de charbon et la formation des produits de combustion ..... 45
Figure 2.1	Représentation du banc d'essais utilisé, tiré de Lemaire & Menanteau (2016)..... 48
Figure 2.2	Correspondance expérimentale entre temps de séjour des particules et hauteur au-dessus du brûleur dans les flammes 3 et 4 ..... 55
Figure 2.3	Profil de température des particules et des gaz dans la flamme 3..... 56
Figure 2.4	Profil de dévolatilisation dans la flamme 3 ..... 58

Figure 2.5	Comparaison des températures des particules mesurées avec les flammes plates $C_3H_8$ /air stœchiométriques FP1 à FP3 ..... 59
Figure 2.6	Corrélations empiriques utilisées pour déterminer les facteurs $k_0$ (a) et $Q$ (b) dans les travaux de Badzioch & Hawksley (1970) ..... 61
Figure 2.7	Comparaison des profils de dévolatilisation mesurés expérimentalement et prédits par le modèle à une réaction pour le charbon bitumineux de Fola (a) et subbitumineux de Highvale (b) ..... 62
Figure 2.8	Comparaison des profils de dévolatilisation mesurés expérimentalement et prédits à l'aide du modèle à une réaction pour le charbon bitumineux de Fola avec les trois flammes plates $C_3H_8$ /air stœchiométriques FP1 (a), FP2 (b) et FP3 (c) ..... 64
Figure 2.9	Comparaison des profils de dévolatilisation mesurés expérimentalement et prédits à l'aide du modèle à deux réactions compétitives pour le charbon bitumineux de Middleburg (a) et subbitumineux de Highvale (b) ..... 67
Figure 2.10	Variation de la cinétique globale de dévolatilisation des modèles à une et deux réactions en fonction de la température pour le charbon bitumineux de La Loma ..... 67
Figure 2.11	Comparaison des profils de dévolatilisation mesurés expérimentalement et prédits à l'aide du modèle à deux réactions compétitives pour le charbon bitumineux de Fola avec les deux flammes plates $C_3H_8$ /air stœchiométriques FP2 (a) et FP3 (b) ..... 69
Figure 2.12	Comparaison des profils de dévolatilisation mesurés expérimentalement et prédits à l'aide du modèle de distribution de l'énergie d'activation pour le charbon bitumineux de Fola (a) et subbitumineux de Highvale (b) ..... 71
Figure 2.13	Comparaison des profils de dévolatilisation mesurés expérimentalement et prédits à l'aide du modèle de distribution de l'énergie d'activation pour le charbon bitumineux de Fola avec les deux flammes plates $C_3H_8$ /air stœchiométriques FP2 (a) et FP3 (b) ..... 72
Figure 2.14	Comparaison des profils de dévolatilisation mesurés expérimentalement et prédits à l'aide du modèle CPD pour le charbon bitumineux de Fola (a) et subbitumineux de Highvale (b) ..... 75
Figure 2.15	Comparaison des profils de dévolatilisation mesurés expérimentalement et prédits à l'aide du modèle CPD pour le



	charbon bitumineux de Fola avec les deux flammes plates $C_3H_8$ /air stœchiométriques FP2 (a) et FP3 (b).....	76
Figure 2.16	Comparaison des profils de température (a) et de dévolatilisation (b) mesurés expérimentalement pour la combustion sous air et sous air enrichi en oxygène du charbon de Freyming, flammes 3 et 4.....	79
Figure 2.17	Comparaison des profils de température (a) et de dévolatilisation (b) mesurés expérimentalement avec des particules du charbon de La Loma sous air et lors de l'enrichissement en oxygène du gaz vecteur sous oxycombustion, flammes 5 à 8.....	80
Figure 2.18	Comparaison des prédictions des modèles cinétiques de dévolatilisation lors du passage de combustion à OEC, flammes 3 et 4 (a) et lors de l'enrichissement en oxygène du gaz vecteur sous oxycombustion, flammes 6 à 8 (b) .....	82
Figure 2.19	Évolution de la fraction dévolatilisée en fonction de la température maximale des particules lors de combustions sous air et sous air enrichi en oxygène, flammes 1 à 4 (a), ainsi que lors d'oxycombustions, flammes 6 à 8 (b).....	83
Figure 3.1	Représentation du domaine de calcul .....	91
Figure 3.2	Aperçu de la répartition de la taille des mailles au voisinage des entrées .....	93
Figure 3.3	Étude de la sensibilité de la température et de la vitesse axiale $v_x$ au maillage. Ces grandeurs sont adimensionalisées par la valeur maximale pour un rayon de 0,38 mm (a) et (b) et pour une HAB de 200 mm (c) et (d) .....	95
Figure 3.4	Évolution de la température (a) et de la vitesse (b) au centre et à la sortie de la cheminée en fonction du nombre d'itérations .....	99
Figure 3.5	Profils de température prédits avec le maillage intermédiaire (symboles) et erreur relative calculée par la méthode GCI à partir des trois maillages testés (barres d'erreur).....	100
Figure 3.6	Comparaison des profils de températures prédits et mesurés expérimentalement le long de l'axe central (a), pour un rayon de 5 mm (b) et de 10 mm (c) et profil de température prédit pour un rayon de 20 mm (d) .....	101

Figure 3.7	Représentation des lignes de courant des écoulements (a) et des valeurs négatives du champ de vitesse axiale $v_x$ (b).....	103
Figure 3.8	Évolution adimensionnelle de la vitesse axiale dans le sens radial des écoulements.....	104
Figure 3.9	Évolution adimensionnelle de la vitesse axiale dans l'axe central de l'injecteur .....	106
Figure 3.10	Détermination du demi-angle d'expansion du jet .....	107
Figure 3.11	Corrélation entre le rayon de demi-fraction massique de $O_2$ et la distance axiale adimensionnée (a) et évolution adimensionnelle de la vitesse axiale dans le sens axial des écoulements (b) .....	108
Figure 3.12	Évolution adimensionnelle de la fraction massique de $O_2$ dans le sens radial des écoulements (a) et de la vitesse axiale dans le sens axial des écoulements (b).....	109
Figure 4.1	Schéma d'un PSR, adapté de (Turns, 2012, p.194) .....	113
Figure 4.2	Schématisation de la méthodologie utilisée pour modéliser les flammes étudiées au moyen d'un réseau de réacteurs : subdivision des écoulements en 21 zones d'après le champ partiel de température prédit par CFD (a), représentation simplifiée des transferts de masse dans les trois premières zones du réseau (b), schéma du réseau obtenu (c) .....	114
Figure 4.3	Représentation des espèces chimiques constitutives des goudrons, tirée de Chemspider (a,b,c,d) .....	120
Figure 4.4	Évaluation de l'aptitude des cinétiques d'oxydation des espèces azotées à reproduire les cinétiques d'oxydation du HCN (a) et de formation du NO (b) dans un mélange HCN/ $O_2$ /CO/NO/ $H_2O$ / $N_2$ : $\Phi = 0,07$ , $p = 1$ atm, $t_s = 54$ ms (Glarborg & Miller, 1994).....	123
Figure 4.5	Évaluation de l'aptitude des cinétiques d'oxydation des espèces soufrées à reproduire les cinétiques d'oxydation du $H_2S$ (a) et de formation du $SO_2$ (b) dans un mélange $H_2S/O_2/N_2$ : $\Phi = 3,33$ , $p = 1$ atm, $t_s = 17$ s (Loura & Olga, 1998) .....	125
Figure 4.6	Comparaison des cinétiques d'oxydation du semi-coke (a) et des proportions molaires de CO (b) prédites avec les différentes cinétiques d'oxydation du semi-coke .....	126

Figure 4.7	Comparaison des profils de O <sub>2</sub> (a), CO <sub>2</sub> (b), CO (c), NO (d) et SO <sub>2</sub> (e) prédits avec les mécanismes réactionnels basés sur les cinétiques du LLNL, du Caltech et du MIT aux résultats expérimentaux obtenus pour la flamme 2.....	129
Figure 4.8	Corrélation entre les fractions dévolatilisées prédites par le réseau et celles obtenues expérimentalement sous air, OEC et oxycombustion avec les charbons de Freyning et de La Loma .....	137
Figure 4.9	Comparaison des profils de fraction molaire de CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , CO, NO et SO <sub>2</sub> prédits et mesurés expérimentalement (symboles) en fonction du temps de séjour des particules dans les flammes 3 (a), 4 (b), 5 (c), 7 (d) et 8 (e) .....	139
Figure 4.10	Chemins réactionnels de formation du CO et d'oxydation des goudrons dans les flammes 5 (a), 7 (b) et 8 (c) .....	143
Figure 4.11	Chemins réactionnels de formation du NO dans les flammes 5 (a), 7 (b) et 8 (c) .....	145
Figure 4.12	Chemins réactionnels de formation du SO <sub>2</sub> dans les flammes 5 (a), 7 (b) et 8 (c) .....	148



## LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

0D	sans dimensions
2D	deux dimensions
3D	trois dimensions
AFR	<i>Advanced Fuel Research Inc.</i>
CBK	<i>Carbon Burnout Kinetics</i>
CCD	<i>Charge Coupled Device</i>
CCS	capture et séquestration du dioxyde de carbone ( <i>Carbon Capture and Storage</i> )
CFD	mécanique des fluides numériques ( <i>Computational Fluid Dynamics</i> )
CPD	<i>Chemical Percolation Devolatilization</i>
CPU	processeur ( <i>Central Processing Unit</i> )
CRN	réseau de réacteurs chimiques ( <i>Chemical Reactor Network</i> )
CV	Composés Volatils
DAE ou DAEM	modèle où l'énergie d'activation des réactions est distribuée ( <i>Distributed Activation Energy Model</i> )
DSZ	zone de dispersion d'un jet ( <i>DisperSion Zone</i> )
ERZ	zone de recirculation externe d'un jet ( <i>External Recirculation Zone</i> )
FG-DVC	<i>Functional Group-Depolymerization, Vaporization, Cross-linking</i>
FP	Flamme Plate
GCI	<i>Grid Convergence Index</i>
GV	Gaz Vecteur
HAB	hauteur au-dessus du brûleur ( <i>Height Above the Burner</i> )
HACA	mécanisme <i>Hydrogen Abstraction / Acetylene Addition</i>
HAP	Hydrocarbure Aromatique Polycyclique

IEA	agence internationale de l'énergie ( <i>International Energy Agency</i> )
IRZ	zone de recirculation interne dans un jet ( <i>Internal Recirculation Zone</i> )
JEZ	zone d'expansion d'un jet ( <i>Jet Expansion Zone</i> )
LLNL	<i>Lawrence Livermore National Laboratory</i>
MIT	<i>Massachusetts Institute of Technology</i>
NBZ	zone d'un jet la plus proche du brûleur ( <i>Near Burner Zone</i> )
OCDE	Organisation de Coopération et de Développement Économique
OEC	combustion sous air enrichi en oxygène ( <i>Oxygen Enriched Combustion</i> )
PFCRL	<i>Princeton Fuels and Combustion Research Laboratory</i>
PISO	<i>Pressure Implicit with Splitting of Operators</i>
PIV	vélocimétrie par imagerie de particules ( <i>Particle Image Velocimetry</i> )
PSR	réacteur parfaitement agité ( <i>Perfectly Stirred Reactor</i> )
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
ROP	taux de production d'une espèce chimique ( <i>Rate Of Production</i> )
UC	Université de Californie
WCA	association mondiale du charbon ( <i>World Coal Association</i> )
WCI	institut mondial du charbon ( <i>World Coal Institute</i> )
WEC	conseil mondial de l'énergie ( <i>World Energy Council</i> )

## LISTE DES SYMBOLES ET UNITÉS DE MESURE

### *Espèces chimiques*

$\text{Al}_2\text{O}_3$	alumine
Ar	argon
C	carbone monoatomique
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	pyridine
$\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$	pyrrole
CH	méthylidyne
$\text{CH}_2$	méthylène
$\text{CH}_2\text{O}$	méthanal
$\text{CH}_3$	méthyle
$\text{CH}_3\text{O}$	méthoxy
$\text{CH}_4$	méthane
$\text{C}_2\text{H}_2$	acétylène
$\text{C}_3\text{H}_8$	propane
c- $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}$	cyclopentadiènone
c- $\text{C}_5\text{H}_4\text{OH}$	cyclopentadiénolyle
c- $\text{C}_5\text{H}_5$	cyclopentadiènyle
c- $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}$	pyrylium
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	toluène
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	alcool benzylique
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$	éthylbenzène
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$	oxo(phenyl)methylum
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$	phénoxy
$\text{C}_6\text{H}_6$	benzène
$\text{C}_9\text{H}_7$	indenide
$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}$	naphtholate
$\text{C}_{10}\text{H}_8$	naphthalène
$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	phénanthrène
Cl	chlore
CN	cyanure
CO	monoxyde de carbone

CO <sub>2</sub>	dioxyde de carbone
COS	sulfure de carbonyle ou oxysulfure de carbone
CX	radical carboné
FeS <sub>2</sub>	pyrite
H	hydrogène monoatomique
H <sub>2</sub>	dihydrogène
H <sub>2</sub> O	eau
H <sub>2</sub> S	sulfure d'hydrogène
HCN	cyanure d'hydrogène
HCCO	ketenyle
HCO	formyle
HNCO	acide isocyanique
HNO	nitroxyle
HO <sub>2</sub>	hydropéroxyde
MEA	monoéthanolamine
N	azote monoatomique
N <sub>2</sub>	diazote
NCO	cyanate
NH	monohydrure d'azote
NH <sub>3</sub>	ammoniac
NH <sub>i</sub>	amine
NO	monoxyde d'azote
NO <sub>2</sub>	dioxyde d'azote
NO <sub>x</sub>	oxydes d'azote
O	oxygène monoatomique
O <sub>2</sub>	dioxygène
OH	hydroxyle
S	soufre monoatomique
SH	sulfanyle
SO	monoxyde de soufre
SO <sub>2</sub>	dioxyde de soufre
SO <sub>3</sub>	trioxyde de soufre



***Unités de mesure du système international***

B	byte (unité de mémoire informatique)
$\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$	gramme par seconde (unité de débit massique)
Hz	hertz (unité de fréquence)
$\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	joule par gramme (unité d'énergie massique)
$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	joule par mole (unité d'énergie molaire)
K	Kelvin (unité de température)
$\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$	Kelvin par seconde (unité de gradient thermique)
m	mètre (unité de longueur)
$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	mètre par seconde (unité de vitesse)
$\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$	mètre cube par seconde (unité de débit volumique)
Pa	Pascal (unité de pression)
rad	radian (unité de mesure angulaire)
s	seconde (unité de temps)
USD	dollars américains (unité monétaire)

***Lettres grecques [unité utilisée]***

$\alpha$	angle d'expansion du jet central [°]
$\alpha_i$	coefficient stœchiométrique massique dans une réaction $i$ [/]
$\delta$	chaîne latérale stable dans les modèles CPD et Flashchain [/]
$\lambda$	conductivité thermique [ $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ]
$\mu$	viscosité dynamique [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ]
$\rho$	masse volumique d'un gaz [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]
$\sigma$	écart-type de la distribution des énergies d'activation dans le modèle d'Anthony <i>et al.</i> (1976) [ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]
$\sigma + 1$	nombre d'attaches par groupe aromatique ou indice de la matrice de Bethe dans le modèle CPD [/]
$\bar{\tau}$	tenseur des contraintes visqueuses dans les équations de Navier-Stokes [/]
$\Phi$	richesse d'un mélange réactionnel [/]
$\chi$	paramètre d'étude dans la méthode GCI [/]
$\omega_j$	taux de production de l'espèce chimique $j$ [/]

**Lettres latines [unité utilisée]**

<i>A</i>	surface du domaine de calcul dans la méthode GCI [cm <sup>2</sup> ]
<i>A<sub>i</sub></i>	objectifs de la thèse [/]
<i>A<sub>i</sub></i>	fraction massique de cendres mesurée sur une base sèche dans <i>i</i> [/]
<i>B</i>	ratio de l'énergie d'activation sur la constante des gaz parfaits [K]
<i>Bi</i>	nombre adimensionnel de Biot [/]
<i>c</i>	liaison stable avec le semi-coke dans le modèle CPD [/]
<i>c<sub>0</sub></i>	nombre de liaison stable avec le semi-coke à l'état initial dans le modèle CPD [/]
<i>C</i>	particule de charbon dans un schéma réactionnel [/]
<i>CC</i>	réacteur qui modélise l'écoulement cocourant dans le réseau [/]
<i>C<sub>p</sub></i>	chaleur spécifique (ou capacité thermique massique ou chaleur massique) à pression constante [kJ·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]
<i>COAL<sub>i</sub></i>	charbon <i>i</i> considéré dans le modèle de Sommariva <i>et al.</i> (2010) [/]
<i>CV<sub>0</sub></i>	quantité de composés volatils contenus dans le charbon [/]
<i>CV<sub>i</sub></i>	composés volatils <i>i</i> dans un schéma réactionnel [/]
<i>d<sub>injecteur</sub></i>	diamètre interne de l'injecteur central du banc d'essais [mm]
<i>dt</i>	intervalle de temps infinitésimal [s]
<i>D</i>	facteur empirique, du modèle de Badzioch & Hawksley (1970), qui dépend du pouvoir dilatoire du charbon [/]
<i>E</i>	énergie d'un mélange de gaz [kJ]
<i>E<sub>0</sub></i>	moyenne de la distribution des énergies d'activation dans le modèle d'Anthony <i>et al.</i> (1976) [J·mol <sup>-1</sup> ]
<i>E<sub>a</sub></i>	énergie d'activation de la réaction dans un modèle à une réaction [J·mol <sup>-1</sup> ]
<i>E<sub>a,i</sub></i>	énergie d'activation de la réaction <i>i</i> [J·mol <sup>-1</sup> ]
<i>f</i>	fonction de distribution de l'énergie d'activation dans les modèles DAE [/]
<i>F<sub>d</sub></i>	fraction dévolatilisée par l'échantillon de semi-coke analysé [/]
<i>F<sub>i</sub></i>	chaîne intermédiaire dans le modèle Flashchain [/]
<i>F<sub>m</sub></i>	phase métaplastique dans le modèle Flashchain [/]
<i>F<sub>r</sub></i>	chaîne réactive dans le modèle Flashchain [/]
<i>FP</i>	réacteur qui modélise la flamme plate dans le réseau [/]
<i>g<sub>i</sub></i>	composés volatils relargués dans le modèle CPD [/]
<i>Ge</i>	débit massique de gaz entraînés par le jet central dans le réseau [kg·s <sup>-1</sup> ]
<i>Gr</i>	nombre adimensionnel de Grashof [/]
<i>h</i>	coefficient de convection [W·m <sup>-2</sup> ·K <sup>-1</sup> ]

$h_j$	enthalpie de l'espèce chimique $j$ [ $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]
$I$	matrice identité [/]
$J_j$	flux de diffusion de l'espèce chimique $j$ [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ]
JC	réacteur qui modélise le cœur du jet central dans le réseau [/]
JE	réacteur qui modélise le jet central résiduel et les gaz brûlés entraînés par le jet central dans le réseau [/]
$\bar{k}$	constante de vitesse moyenne de la réaction de dévolatilisation dans le modèle de Badzioch & Hawksley (1970) [ $\text{s}^{-1}$ ]
$k_{0,i}$	constante préexponentielle de la réaction $i$ [ $\text{s}^{-1}$ ]
$k_d$	constante de vitesse de la réaction globale de dévolatilisation [ $\text{s}^{-1}$ ]
$k_i$	constante de vitesse de la réaction $i$ [ $\text{s}^{-1}$ ]
$\dot{m}_{in}$	débit massique des espèces qui entrent dans un réacteur [ $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$ ]
M	masse de l'échantillon de semi-coke analysé [g]
$M_0$	masse du charbon analysé [g]
$M_\delta$	masse molaire moyenne des chaînes latérales dans le modèle CPD [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]
$M_{clust}$	masse molaire moyenne des groupes aromatiques dans le modèle CPD [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]
$M_j$	masse molaire de l'espèce chimique $j$ [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]
N	nombre de mailles dans un maillage [/]
$p$	pression [Pa ou atm]
$p_0$	proportion de ponts intacts à l'état initial dans le modèle CPD [/]
$p_{GCI}$	ordre apparent dans la méthode GCI [/]
Q	facteur empirique qui dépend de la composition du charbon dans le modèle de Badzioch & Hawksley (1970) [/]
$\dot{Q}$	chaleur libérée par l'ensemble des réactions chimiques qui ont lieu dans un réacteur [ $\text{kJ}\cdot\text{s}^{-1}$ ]
$\dot{Q}_R$	chaleur échangée par un réacteur avec le milieu extérieur [ $\text{kJ}\cdot\text{s}^{-1}$ ]
$r$	rayon de la chambre de combustion [mm]
$r_{GCI}$	facteur représentatif de la taille des mailles dans la méthode GCI [/]
$r_p$	rayon d'une particule de charbon [m]
$r_{vc/2}$	rayon de la chambre de combustion pour lequel la vitesse axiale de l'écoulement prédite dans l'axe central est divisée par deux [mm]
$r_{yr,c/2}$	rayon de la chambre de combustion pour lequel la fraction massique de dioxygène prédite dans l'axe central est divisée par deux [mm]
R	constante des gaz parfaits [ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ]
$R_{GCI}$	facteur de convergence dans la méthode GCI [/]

$Re$	nombre adimensionnel de Reynolds [/]
$Re_{jet}$	nombre adimensionnel de Reynolds du jet central [/]
$S_r$	semi-coke résiduel dans un schéma réactionnel [/]
$ts$	temps de séjour [ms]
$T$	température des gaz [K]
$T_p$	température des particules [K]
$T_{in}$	température initiale des gaz dans un réacteur [K]
$T_{inf}$	température des particules à la sortie du réacteur [K]
$T_{inj}$	température des particules à l'injection [K]
$\vec{v}$	vecteur vitesse de l'écoulement [/]
$v_0$	vitesse de l'écoulement à la sortie de l'injecteur central [ $m \cdot s^{-1}$ ]
$v_c$	vitesse axiale de l'écoulement prédite dans l'axe central de la chambre de combustion [ $m \cdot s^{-1}$ ]
$v_r$	composante radiale du vecteur vitesse de l'écoulement [ $m \cdot s^{-1}$ ]
$v_x$	composante axiale du vecteur vitesse de l'écoulement [ $m \cdot s^{-1}$ ]
$V$	quantité de composés volatils relargués à un instant $t$ [/]
$V$	entrée de composés volatils dans le réseau [ $kg \cdot s^{-1}$ ]
$V_{inf}$	quantité de composés volatils relargués pour un temps infini [/]
$V_R$	volume d'un réacteur [ $m^3$ ]
$W_j$	masse de l'espèce chimique $j$ [kg]
$x_j$	fraction molaire de l'espèce chimique $j$ [/]
$y_r$	fraction massique de dioxygène dans la chambre de combustion [/]
$y_{r,c}$	fraction massique de dioxygène prédite dans l'axe central de la chambre de combustion [/]
$Y_j$	fraction massique de l'espèce chimique $j$ [/]

### ***Autres symboles***

$\nabla$	opérateur mathématique utilisé pour exprimer une divergence ou un rotationnel
$\mathcal{L}$	ponts labiles stables dans un schéma réactionnel
$\mathcal{L}^*$	ponts labiles instables dans un schéma réactionnel

## INTRODUCTION

La demande mondiale actuelle en énergie est satisfaite majoritairement par le pétrole (32 %), le charbon (28 %) et le gaz naturel (22 %) (IEA, 2017d). Elle a augmenté de 1,1 % entre 2013 et 2014 (IEA, 2016c) puis de 0,4 % entre 2014 et 2015 (IEA, 2017d). Elle pourrait augmenter de 30 % entre 2015 et 2040 d'après le scénario central de l'Agence Internationale de l'Énergie (IEA) (IEA, 2016a). La hausse proviendra principalement des pays non membres de l'Organisation de Coopération et de Développement Économique (OCDE), notamment l'Inde et la Chine (Kalaydjian & Cornot-Gandolphe, 2008; IEA, 2016a). Ce besoin accru en énergie sera en partie couvert par l'emploi de charbon. La place importante de ce combustible dans le mix énergétique mondial présent et à venir peut s'expliquer par un approvisionnement qui n'est pas source de tension géopolitique majeure grâce à des réserves importantes et à un prix peu élevé (Kalaydjian & Cornot-Gandolphe, 2008). Les réserves de charbon encore en place et techniquement accessibles se répartissent de manière quasi homogène à la surface de la Terre. 27 à 30 % sont présentes en Amérique du Nord, autant en Asie-Pacifique et enfin autant en Eurasie (WEC, 2013). Elles permettraient aussi de soutenir plus de 100 ans de production au rythme actuel de consommation (WCA, 2015b). Les plus grands consommateurs de charbons sont également les plus grands producteurs, c'est-à-dire la Chine, les États-Unis et l'Inde (IEA, 2017b). Ce combustible reste également le moins cher par rapport au gaz naturel et au pétrole, et ce, malgré la récente chute du prix du pétrole. En effet, en 2015, une tonne de charbon se négociait entre 50 et 60 USD. Il fallait alors déboursier entre 70 et 85 USD pour avoir un pouvoir calorifique équivalent à une tonne de pétrole. Le prix du gallon de pétrole brut était cependant de  $\approx 50$  USD, soit  $\approx 380$  USD la tonne (IEA, 2016a).

La combustion du charbon est cependant responsable de 44 % de la hausse des émissions de gaz à effet de serre enregistrée à l'échelle mondiale entre 2011 et 2012 (IEA, 2015b). Or, dans le contexte actuel, ces émissions sont réglementées. Dans le cadre des accords de Paris

entrés en vigueur en novembre 2016, 195 pays, dont la Chine, ont reconnu l'urgence de réduire ces émissions. Les signataires ont pour objectif de limiter la hausse de température en dessous de 2 K par rapport au niveau préindustriel. Ils se sont engagés à augmenter leurs objectifs de réduction tous les cinq ans dès 2020 (Nations Unies, 2015). Le dioxyde de carbone est le principal gaz à effet de serre anthropogénique. Il représente à lui seul  $\approx 60\%$  des émissions de gaz à effet de serre, dont 45 % proviennent de la combustion du charbon contre 34 % pour le pétrole et 20 % pour le gaz naturel (IEA, 2017a). Bien que moins utilisé que le pétrole, le charbon génère donc plus de dioxyde de carbone. Ceci est dû au pouvoir calorifique massique plus faible de ce combustible et à sa plus forte teneur en carbone. De manière corrélée, les trois plus grands consommateurs de charbon sont également les trois plus grands émetteurs de dioxyde de carbone (IEA, 2017a) : la Chine, les États-Unis et l'Inde. Un enjeu politique, économique et environnemental mondial majeur consiste donc à soutenir la hausse du besoin en énergie, tout en respectant les limites d'émission de gaz à effet de serre. Le charbon est doublement au cœur de cet enjeu en raison de son rôle dans le mix énergétique mondial et en raison de sa responsabilité dans les émissions de gaz à effet de serre, et plus particulièrement de dioxyde de carbone.

Il ressort de l'analyse précédente qu'il est nécessaire de trouver des solutions pour réduire les émissions de dioxyde de carbone issues de la combustion du charbon lors de la production d'énergie. Ce problème est d'autant plus important que le charbon devrait encore être utilisé pour produire de l'énergie en 2040, à hauteur de ce qu'il l'est en 2015 (IEA, 2016a). Ce problème est également d'autant plus important qu'il existe des quotas d'émission de dioxyde de carbone qui tendent à devenir de plus en plus drastiques. Pour faire face à ce problème, l'Association Mondiale du Charbon (WCA) (WCA, 2015c) propose une augmentation de l'efficacité des centrales, la généralisation de la mise en place de systèmes de capture et de séquestration du dioxyde de carbone (CCS) et la réutilisation du dioxyde de carbone capturé.

L'IEA (2015a) et le WCA (2015a) ont récemment souligné le réel intérêt des systèmes de CCS et ont également recommandé de considérer la mise en place de dispositifs de CCS dans les politiques énergétiques à venir.

La mise en place d'un dispositif de capture du dioxyde de carbone peut ainsi être considérée dans les installations industrielles, dont celles qui fonctionnent au charbon. Les installations à charbon pulvérisé sont d'autant plus concernées que ce type de brûleur devrait rester la technologie dominante pour produire de l'énergie jusqu'en 2034, voire 2044 (Kim *et al.*, 2014). L'une des technologies de capture du CO<sub>2</sub> utilisable dans ces centrales est l'oxycombustion. Elle consiste à brûler le charbon sous une atmosphère qui contient de l'oxygène et du dioxyde de carbone au lieu de l'air. Ce changement d'atmosphère permet d'augmenter la concentration de CO<sub>2</sub> mesurée dans les fumées, ce qui favorise sa capture. Il pourrait cependant affecter le déroulement de la combustion (Scheffknecht *et al.*, 2011). Ces modifications doivent donc être connues avant de pouvoir mettre en place des atmosphères de combustion qui favorisent la capture du dioxyde de carbone à l'échelle industrielle. Des études, tant expérimentales que numériques, doivent donc être conduites dans le but de mieux appréhender l'influence du recours à des atmosphères d'oxydation non usuelles sur les processus physico-chimiques impliqués dans la dévolatilisation et la combustion du charbon.

C'est dans ce contexte que des résultats expérimentaux ont été obtenus à l'aide d'un réacteur à flamme plate hybride, qui permet de stabiliser des flammes jets de charbon avec un gradient de chauffe supérieur à  $10^6 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ . L'étude présentée dans cette thèse vise à modéliser ces résultats expérimentaux, obtenus sous air et sous des atmosphères de combustion qui favorisent la capture du dioxyde de carbone. Pour ce faire, cette thèse commence par une revue bibliographique sur la dévolatilisation et la combustion des particules de charbon soumises à un fort gradient de chauffe. La dévolatilisation de ces particules est par la suite étudiée de manière expérimen-

tale et numérique dans le deuxième chapitre. Cette étude permet de choisir le couplage des modèles cinétiques qui est utilisé lors des simulations réalisées dans cette thèse. Ces dernières simulations nécessitent aussi des données sur la dynamique des écoulements dans le réacteur utilisé pour obtenir les résultats expérimentaux. L'étude de mécanique des fluides numérique présentée dans le troisième chapitre permet de déterminer le champ de température et les transferts de masse. La fin de la construction et l'exploitation des simulations de la combustion des particules de charbon font l'objet du quatrième chapitre. La cinétique d'oxydation des composés dévolatilisés requise par ces simulations y est notamment validée. Une étude des chemins réactionnels permet d'expliquer les modifications observées au niveau des concentrations en CO, en NO, en SO<sub>2</sub> et en précurseurs de suies lors du passage d'une combustion sous air à une combustion sous une atmosphère qui favorise la capture du dioxyde de carbone, dans les conditions expérimentales étudiées. Pour finir, une conclusion générale des travaux est accompagnée de pistes de travail pour des études ultérieures.



# CHAPITRE 1

## REVUE DE LITTÉRATURE

Sur la base d'une revue de littérature scientifique, les principales caractéristiques du charbon et de son utilisation contemporaine seront tout d'abord introduites. Une synthèse des processus physico-chimiques impliqués dans la combustion du charbon pulvérisé sera ensuite réalisée avant d'aborder leur modélisation. Les principales caractéristiques de la combustion à l'échelle industrielle seront par la suite présentées afin d'étudier comment les méthodes de capture du dioxyde de carbone peuvent l'affecter. Cette revue de littérature permettra finalement de mettre en évidence certains verrous qui limitent la mise en place des méthodes de capture du dioxyde de carbone avant de présenter l'organisation du travail mise en place dans le but de contribuer à lever certains de ces verrous.

### 1.1 Présentation du charbon

Seul le charbon de terre est considéré dans cette thèse sous la dénomination de charbon. Il n'existe pas un unique charbon de terre, mais plusieurs types de charbon. Ces différents types de charbon sont obtenus au cours du processus de maturation présenté dans la section 1.1.1. Plusieurs analyses présentées dans la section 1.1.2 permettent de classifier le type de charbon. Chaque type de charbon a en effet des propriétés différentes, et par conséquent un usage préférentiel tel que présenté dans la section 1.1.3.

#### 1.1.1 Le processus de houillification

Le charbon est une roche sédimentaire qui provient de la biomasse. Au début de sa formation, appelée houillification, de la biomasse diverse a été enfouie sous une faible épaisseur d'eau, majoritairement au cours du Carbonifère c'est-à-dire il y a 299 à 359 millions d'années (Blicek). Cette biomasse est attaquée biologiquement et oxydée. Elle forme alors de la vase putrescente. Celle-ci évolue ensuite en tourbe en l'absence d'oxygène. En raison des variations de température et de pression dues à son enfouissement de plus en plus profond, cette tourbe

sédiments pour former un lignite qui continue à évoluer pour former un charbon subbitumineux, puis un charbon bitumineux et enfin un anthracite (Prudhon *et al.*, 2007). Cette évolution est le fruit de réactions de décarboxylation et de déméthanisation. Au cours du processus de décarboxylation, le charbon relargue du CO<sub>2</sub>, ce qui induit une baisse du ratio O/C. Au cours du processus de déméthanisation, le charbon relargue du CH<sub>4</sub>, ce qui induit une baisse du ratio H/C. Les composés gazeux relargués pendant la maturation du charbon sont présentés dans le tableau 1.1 avec l'évolution de la composition des charbons qui en résultent.

Tableau 1.1 Formation et composition des charbons (fractions massiques exprimées sur base pure), adapté de Heikkinen (2005); Prudhon *et al.* (2007) et Cortes *et al.* (2009)

Nature	Composés relargués	Composition
Dépôts organiques	CO <sub>2</sub> dissous	Bois : C 50 %, H 6 %, O 43 %
Vase putrescente	CH <sub>4</sub> , NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> S	—
Tourbe	CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O	C 55-65 %, H 5,5 %, O 32 %
Lignite	CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub>	C 65-73 %, H 4,5 %, O 21 % CV > 47 %
Charbon sub-bitumineux	CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub>	C 73-78 %, H 6 %, O 16-19 % CV 25-50 %
Charbon bitumineux	CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub>	C 77-91 %, H 5 %, O 2,5-13,5 % CV 14-50 %
Anthracite	—	C > 91 %, H 2,5 %, O < 3 % CV < 14 %

Le degré de houillification atteint par le charbon est plus communément appelé rang. Le lieu de houillification influence la composition du charbon. Ce dernier contient une partie minérale sous forme de trace, par exemple oxydes d'aluminium, de fer ou de calcium, qui a été intégré la structure carbonée du charbon lors de sa maturation. Les autres composantes du charbon, majoritaires, sont contenues dans la phase organique ou sont des composés volatils. La phase organique est composée de carbone, d'hydrogène, d'oxygène, d'azote et de soufre. La proportion de ces espèces dépend du rang du charbon (voir tableau 1.1). Plus celui-ci est élevé, plus les ratios O/C et H/C du charbon sont faibles et moins le charbon contient de composés volatils (CV). Ces derniers comprennent l'eau, le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone, des

hydrocarbures légers, des composés soufrés et des goudrons (de Soete, 1982a; Saxena, 1990; Vassilev *et al.*, 1996).

### 1.1.2 Caractérisation du charbon

La composition de la phase organique d'un charbon peut être déterminée par une analyse élémentaire. Cette analyse permet de connaître les fractions massiques en carbone, oxygène, hydrogène, soufre et azote du combustible. Les résultats de cette analyse peuvent être exprimés de trois manières : sur base brute, sur base sèche ou sur base pure. Sur base brute, la fraction massique est exprimée en tenant compte des teneurs en eau (humidité) et en cendres du combustible. Sur base sèche, la teneur en eau n'est plus considérée et, sur pur, aucune des deux teneurs précitées n'est prise en compte. Grâce aux résultats de cette analyse, il est possible de comparer le degré de maturation atteint par plusieurs charbons d'après leur position dans un diagramme de van Krevelen où le rapport atomique H/C est exprimé en fonction du ratio O/C (voir figure 1.1).

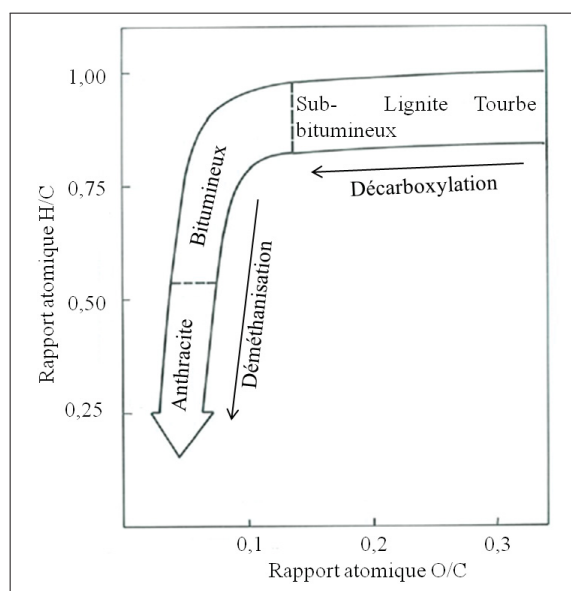


Figure 1.1 Diagramme de van Krevelen, tiré de de Soete (1982a)

Une autre analyse communément effectuée pour caractériser un charbon est l'analyse immédiate (Deloye, 2010). Elle fournit les taux d'humidité et de cendres ainsi que les teneurs en composés volatils et en carbone fixe. Ces taux sont mesurés à partir d'échantillons chauffés à faible vitesse (quelques Kelvins par minute) jusqu'à 1173 ou 1223 K selon la norme utilisée. Le taux d'humidité correspond à la première perte de masse de l'échantillon. La teneur en composés volatils est ensuite déterminée après que l'échantillon ait passé sept minutes à 1173 ou 1223 K. La fraction massique de cendres est calculée à partir de la masse stabilisée du résidu obtenu à la fin de l'analyse. Les taux d'humidité, de composés volatils et de cendres déterminés, le taux de carbone fixe de l'échantillon s'obtient par différence. Pour finir de caractériser le charbon étudié, il est également possible de déterminer son pouvoir calorifique. Il s'agit d'une mesure de l'énergie potentiellement dégagée par la combustion d'une unité de masse du combustible.

Ces trois analyses sont couramment effectuées pour caractériser un charbon, tant au niveau industriel qu'au niveau du laboratoire. La structure d'un échantillon de charbon peut être caractérisée par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). Cette analyse est conduite à l'échelle du laboratoire pour des besoins spécifiques. En effet, la structure réelle d'un charbon est complexe : hautement aromatique et avec des hétéroatomes d'oxygène, d'azote et de soufre, telle qu'illustrée sur la figure 1.2. La matière organique est constituée de noyaux cycliques reliés entre eux par des ponts auxquels peuvent être rattachées des chaînes latérales (de Soete, 1982a). Les noyaux cycliques sont regroupés en fragments dont la structure est stable. Les hétéroatomes ainsi que les composés aliphatiques sont contenus dans les ponts ou les chaînes latérales. Les groupements aliphatiques contiennent les atomes de carbone qui n'appartiennent pas à des cycles. Les ponts sont formés par des groupements fonctionnels ou aliphatiques. Ils se divisent en deux catégories. Un pont est dit labile à l'instant  $t$  s'il est susceptible de se rompre. Dans le cas contraire, il est dit stable. Les chaînes latérales ont la même constitution que les ponts, mais sont moins lourdes, car elles en sont les restes stabilisés après une rupture (Niksa & Kerstein, 1991; Fletcher *et al.*, 1992).

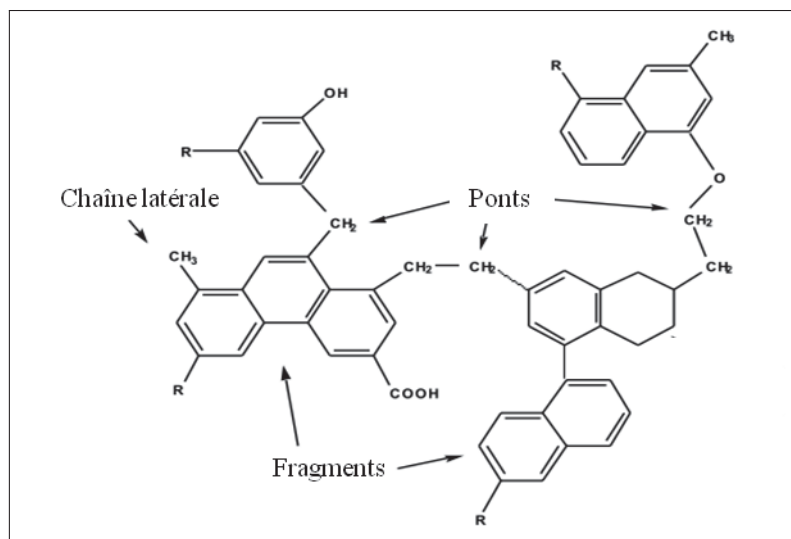


Figure 1.2 Représentation de la structure de la macromolécule de charbon, tirée de Fletcher *et al.* (1992). La notation R représente d'autres fragments reliés entre eux par des ponts auxquels peuvent être rattachées des chaînes latérales

### 1.1.3 Utilisation du charbon en guise de combustible

Les tests évoqués précédemment permettent de déterminer le rang du charbon. Cette donnée est d'autant plus importante que les propriétés combustibles d'un charbon y sont liées. En effet, plus le rang du charbon est élevé, moins le charbon contient de composés volatils (voir section 1.1.1). L'inflammation est rendue plus difficile, mais le pouvoir calorifique du charbon est plus important. Chaque type de charbon a par conséquent une utilisation privilégiée, dont certaines sont présentées dans le tableau 1.2. Les charbons bitumineux thermiques et subbitumineux sont préférés pour la sidérurgie et la production d'électricité. Les lignites peuvent également être utilisés pour générer de l'électricité. Deux utilisations principales du charbon sont ainsi la production d'électricité et la sidérurgie. Plus précisément, l'utilisation préférentielle du charbon est la production d'électricité ou de chaleur industrielle avec 66 % de la consommation du combustible en 2015 (IEA, 2017b). En particulier, le charbon a permis de produire  $\approx 39$  % de l'électricité mondiale en 2015 (IEA, 2017c).

Tableau 1.2 Utilisation et pouvoir calorifique du charbon en fonction de son rang, adapté de WCI (2006) et Cortes *et al.* (2009)

<b>Rang du charbon</b>	<b>Pouvoir calorifique (kJ·kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Exemple d'utilisation</b>
Lignite	< 30 000	Production d'électricité
Subbitumineux	30-31 000	Production d'électricité Usage industriel
Bitumineux	32-37 000	Production d'électricité Fabrication de fer et d'acier Usage industriel
Anthracite	< 34 500	Usage domestique Usage industriel non fumigène

Certains pays en sont cependant bien plus dépendants comme l'Australie, l'Afrique du Sud, la Chine ou la Pologne, où il permet de produire plus de deux tiers de l'électricité (Kalaydjian & Cornot-Gandolphe, 2008). Il devrait enfin rester le combustible majoritairement utilisé pour produire de l'électricité jusqu'en 2035 (IEA, 2013) pendant que le besoin en énergie électrique triplera (WCA, 2013). Une autre utilisation privilégiée du charbon est la production d'acier. En 2014, il a été utilisé pour produire 70 % de l'acier à l'échelle mondiale (WCA, 2015b). Au cours des dix dernières années, la production de fer et d'acier a induit une augmentation constante de la consommation de charbon. Cette tendance pourrait se poursuivre, car la hausse est principalement due à la consommation d'un pays en constant développement : la Chine (IEA, 2016b).

Pour produire de l'électricité ou des métaux à l'échelle industrielle, les charbons peuvent être utilisés seuls ou en mélanges. La forme pulvérisée est privilégiée (Kim *et al.*, 2014). Le diamètre moyen des particules utilisées dans les centrales à charbon pulvérisé est généralement inférieur à 100  $\mu\text{m}$ . Ce conditionnement permet une plus grande surface de contact entre le combustible et l'oxydant, ce qui favorise la combustion rapide et complète du combustible (WCI, 2006). Cette combustion est réalisée sous un fort gradient de chauffe de  $10^5$  à  $10^6$   $\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$  (Alonso *et al.*, 1999; Guo *et al.*, 2003).

La combustion du charbon pulvérisé est un processus physico-chimique qui fait intervenir plusieurs étapes, du fait même de la nature solide du combustible. Ces différentes étapes sont présentées dans la section suivante.

## 1.2 Processus physico-chimiques impliqués dans la combustion du charbon pulvérisé

La combustion des particules de charbon est un processus complexe qui fait interagir des espèces dans les trois phases : solide, liquide et gazeuse. Ce processus est schématisé sur la figure 1.3. Dans une approche simplifiée, les particules de charbon relarguent tout d'abord des composés volatils lors de l'étape de dévolatilisation rapide. Ces composés volatils contiennent notamment des gaz légers, des hydrocarbures ainsi que des goudrons (voir section 1.2.1). Ces composés volatils vont se retrouver tout autour du résidu solide de la particule, nommé coke ou semi-coke en raison du caractère incomplet de la dévolatilisation.

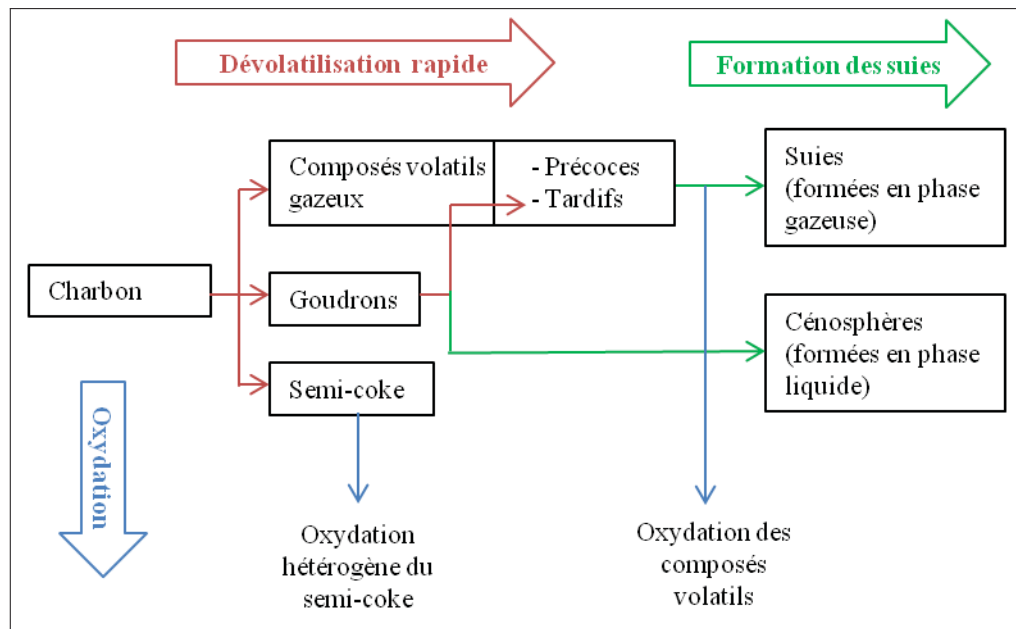


Figure 1.3 Représentation schématique du déroulement de la combustion du charbon pulvérisé soumis à un fort gradient de chauffe, adapté de de Soete (1982a)

Ils s'oxydent alors pour former des produits gazeux et particulaires (suies). L'oxydation du semi-coke a lieu de manière parallèle à l'oxydation des composés volatils. Ces différentes étapes sont présentées en détail dans cette section.

### 1.2.1 Dévolatilisation

Lorsque la température de la particule de charbon s'élève aux alentours de 393 K, des gaz légers (dont le diazote) et l'eau contenus dans le combustible s'échappent (Van Heek & Hodek, 1994). Dès 573 K (Chen *et al.*, 2012), les ponts labiles présents dans la matrice carbonée se rompent de manière progressive au cours de la montée en température de la macromolécule de charbon. Des composés volatils incondensables à température et pression ambiantes sont relargués lors de ces ruptures. Ils sont dits précoces. Ils sont constitués d'oxydes de carbone, d'hydrogène et d'hydrocarbures légers (de Soete, 1982a). Des fragments et des chaînes latérales sont également formés lors des ruptures des ponts. Les fragments constituent les goudrons (condensables à température et pression ambiantes) et la phase métaplastique (Genetti, 1999).

Cette phase de dévolatilisation dure au plus 100 ms (Therssen, 1993). À l'issue de cette étape, le charbon originel a laissé place à un semi-coke, qui contient la matrice carbonée solide, entouré par un nuage de composés volatils gazeux. Ces derniers sont principalement constitués de gaz légers (monoxyde et dioxyde de carbone, vapeur d'eau, dihydrogène), d'hydrocarbures (méthane, acétylène, éthylène, éthane, propane, cyclopropane), d'espèces azotées et soufrées (sulfure d'hydrogène, oxysulfure de carbone, cyanure d'hydrogène et ammoniac) alors que les goudrons sont constitués d'espèces aromatiques (benzène, toluène et xylène) (Solomon *et al.*, 1992).

Cette phase de dévolatilisation peut être influencée par plusieurs facteurs, dont le rang du charbon, la température, la pression, le gradient de chauffe, la granulométrie, la composition de l'atmosphère, la chaleur spécifique du charbon ainsi que la fragmentation des particules (Borah *et al.*, 2011). Ces effets ont été synthétisés dans les revues de de Soete (1982a); Saxena



(1990); Solomon *et al.* (1992); Zhang (2010) ou Borah *et al.* (2011). Brièvement, les effets d'une modification de la température des particules ou du gradient de chauffe sont difficilement séparables. D'une part, à une température de dévolatilisation donnée, une hausse du gradient de chauffe va tendre à augmenter le taux et la vitesse d'éjection des composés dévolatilisés (Saxena, 1990). Une modification du gradient de chauffe modifie également la nature des composés dévolatilisés, une plus grande quantité de goudrons étant relarguée à fort gradient thermique (Zhang, 2010). D'autre part, une augmentation de la température des particules entraîne une augmentation des taux et une diminution du temps de dévolatilisation. Elle modifie également la nature des composés dévolatilisés. En effet, une augmentation de la température active des ruptures de ponts dont l'énergie d'activation est plus élevée. Les tendances précédemment soulignées sont enfin à modérer en fonction des autres paramètres qui influencent la dévolatilisation, dont le rang du charbon utilisé. Ce dernier influe sur la nature des composés volatils émis et le rendement de dévolatilisation. Les lignites relarguent plutôt des gaz légers (monoxyde et dioxyde de carbone ainsi que vapeur d'eau) (Therssen, 1993) tandis que les charbons bitumineux relarguent d'avantage d'hydrocarbures et de goudrons (Solomon & Colket, 1979; McLean *et al.*, 1981). Les particules brûlées à l'échelle industrielle ont une granulométrie moyenne de  $100 \mu\text{m}$  et sont soumises à un gradient de chauffe de  $10^5$  à  $10^6 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$  (voir section 1.1.3). Dans ces conditions, un changement de granulométrie a une influence négligeable sur la dévolatilisation, tant que la taille des particules reste de l'ordre de la centaine de micromètres (Jüntgen & Van Heek, 1979; de Soete, 1982a; Therssen, 1993). Pour finir, la dévolatilisation des particules a souvent été étudiée sous atmosphère inerte. Peu d'études ont été effectuées dans des atmosphères oxygénées (Borah *et al.*, 2011). L'influence d'un enrichissement en oxygène de l'atmosphère est plus spécifiquement abordée dans la section 1.3.2 dans le cadre des procédés de capture du dioxyde de carbone à l'échelle industrielle. En somme, cette revue rapide de l'influence de plusieurs paramètres sur la dévolatilisation illustre la complexité de ce phénomène. Cette complexité rend peu aisée la modélisation précise de la dévolatilisation.

### 1.2.2 Oxydation des composés dévolatilisés et du semi-coke

À l'issue de cette dévolatilisation, le charbon a relargué des composés dévolatilisés et le semi-coke s'est formé. Les oxydations des composés dévolatilisés et du semi-coke sont présentées séparément dans cette section. Les composés dévolatilisés gazeux s'oxydent de manière homogène au fur et à mesure qu'ils sont relargués. Ces réactions d'oxydation sont analogues aux réactions d'oxydation rencontrées dans le cas des combustibles gazeux. Les cinétiques impliquées font intervenir des centaines d'espèces, dans des centaines ou des milliers de réactions élémentaires (de Soete, 1982a).

Le semi-coke résiduel est constitué de carbone, d'hydrogène, d'oxygène, mais aussi d'atomes de soufre, d'azote et de minéraux qui restent liés à la matrice carbonée. Il s'oxyde de manière hétérogène. Il adsorbe des molécules de dioxygène, de dihydrogène, de dioxyde de carbone ou de vapeur d'eau à sa périphérie ou dans ses pores. Trois régimes d'oxydation sont possibles, selon l'importance relative des cinétiques d'oxydation et de diffusion des espèces adsorbées dans le milieu environnant et à l'intérieur des pores (de Soete, 1982b) :

- le régime chimique : à basse température, l'oxydation est contrôlée par la cinétique de la réaction et a lieu à l'intérieur des pores. La concentration en oxygène dans les gaz environnants est égale à la concentration en oxygène dans les pores ;
- le régime mixte : l'oxydation a lieu à l'intérieur des pores, mais l'oxygène ne pénètre plus dans l'intégralité des pores. La concentration en oxygène est plus importante dans le milieu environnant que dans les pores. Elle est même nulle au centre de la particule (Zhang, 2010) ;
- le régime diffusionnel : à haute température, l'oxydation a lieu à la surface du semi-coke. Elle est contrôlée par la diffusion de l'oxygène dans le milieu environnant.

La majorité des particules de charbon s'oxyde sous un régime mixte, contrôlé par la diffusion de l'oxygène et les réactions chimiques (Baum & Street, 1971). Les facteurs qui influencent l'oxydation du semi-coke sont la température, la composition et la structure du semi-coke (nombre, taille et distribution des pores, surface du semi-coke) ainsi que l'évolution de la concentration en oxygène au cours du temps (Edge *et al.*, 2011). De manière simplifiée, la

quantité de semi-coke oxydée augmente avec une disponibilité accrue des atomes d'oxygène, un accroissement du nombre de pores et de surface accessible pour recevoir les atomes d'oxygène. L'oxydation du semi-coke dure généralement plus d'une seconde, à comparer à un maximum de 100 ms pour la dévolatilisation dans des conditions typiques de centrales à charbon pulvérisé (Therssen, 1993). L'oxydation des composés dévolatilisés et du semi-coke conduit à l'inflammation des particules et à la formation des produits de combustion. Ces deux phénomènes sont détaillés dans la suite de cette section.

### 1.2.2.1 Inflammation des particules

La compétition entre l'oxydation des composés dévolatilisés et celle du semi-coke peut s'opérer selon trois régimes d'ignition de la particule de charbon : homogène, hétérogène ou hétérohomogène (de Soete, 1982b). Au cours d'une ignition homogène, les composés volatils s'enflamment. Ils chauffent alors le semi-coke qui s'oxyde par la suite. Au cours d'une ignition hétérogène, le semi-coke s'oxyde en surface avant que la dévolatilisation ne soit terminée ou ait atteint un stade significatif. Au cours d'une ignition hétérohomogène, la dévolatilisation entre en compétition avec l'oxydation du semi-coke.

La nature de l'inflammation d'une particule de charbon dépend de plusieurs facteurs, dont la taille et le gradient de chauffe subi par la particule ou le rang du charbon. Les influences de la taille de la particule et du gradient de chauffe sont illustrées sur la figure 1.4. Il est à noter qu'un recouvrement entre dévolatilisation et oxydation du semi-coke a également été mis en évidence à fort gradient de chauffe pour des petites particules ( $40 \mu\text{m}$ ) et des températures inférieures à 1400 K (Gurgel Veras *et al.*, 1999). Les plus petites particules des distributions industrielles pourraient donc subir une ignition hétérohomogène. Pour la majorité des particules de charbon bitumineux, d'une centaine de micromètres de diamètre, l'ignition est homogène dans les conditions industrielles (Molina & Shaddix, 2007; Biagini & Marcucci, 2010; Biagini, 2010; Kim *et al.*, 2014); c'est-à-dire que les composés dévolatilisés s'enflamment avant l'oxydation du semi-coke.

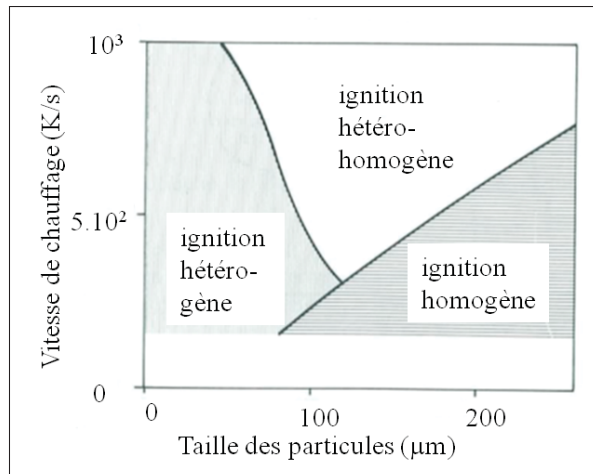


Figure 1.4 Diagramme d'inflammation d'une particule de charbon bitumineux de Walsum, tiré de de Soete (1982b)

Le comportement du charbon dépend également de son rang. Par exemple, dans les essais de Riaza *et al.* (2014), un anthracite pulvérisé qui rencontre un fort gradient de chauffe et une température de 1400 K s'enflamme de manière hétérogène tandis que, dans les mêmes conditions, l'inflammation d'un charbon bitumineux est homogène. Dans les essais de Kim *et al.* (2014), un lignite et un anthracite, d'une granulométrie de 150 à 200  $\mu m$  soumis à un gradient de chauffe supérieur à  $10^5 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ , peuvent se fragmenter au cours du processus d'inflammation. Cette fragmentation n'a pas été observée pour un charbon bitumineux ou subbitumineux étudié dans les mêmes conditions expérimentales.

### 1.2.2.2 Formation des produits de combustion

À l'issue de la combustion, deux types de produits sont distingués : les produits solides tels que les suies ainsi que les produits gazeux, dont les oxydes d'azote et de soufre. Il reste également un résidu : les cendres. Elles contiennent les matières minérales du charbon originel. Plus particulièrement, les mécanismes de formation des suies, des oxydes d'azote et des oxydes de soufre sont présentés dans la suite de cette section.

Le mécanisme de formation des suies dans les flammes est largement documenté dans la littérature (Richter & Howard, 2000; McEnally *et al.*, 2006; Wang, 2011). Brièvement et de manière simplifiée, deux types de suies ont été identifiés sur la figure 1.3. Pour le premier type, des composés volatils carbonés forment des radicaux dans les zones riches en combustible et à température élevée. Ces espèces radicalaires forment ensuite de l'acétylène, qui évolue en hydrocarbures qui contiennent un cycle benzénique. Ces derniers se combinent à leur tour pour former des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs) notamment via le mécanisme *Hydrogen Abstraction / Acetylene Addition* (HACA). Il s'agit d'un des mécanismes principaux impliqués dans la formation des suies. Dans ce schéma réactionnel, un hydrocarbure se fait arracher un atome d'hydrogène par un autre atome d'hydrogène présent en phase gazeuse. Un site radicalaire est alors formé. Une molécule d'acétylène vient s'y fixer, ce qui rend l'hydrocarbure initial instable. Il se stabilise par cyclisation, et par conséquent par l'émission d'un atome d'hydrogène dans la phase gazeuse. Cet atome va à son tour pouvoir arracher un atome d'hydrogène à la surface d'un hydrocarbure. Pour le second type de suies, les goudrons produits lors de la dévolatilisation peuvent se fragmenter lorsque la température dépasse 873 K. Les plus petits fragments constituent des produits volatils gazeux tardifs. Les autres fragments, en majorité des composés aromatiques à un, deux ou trois cycles benzéniques à pression atmosphérique (Solomon *et al.*, 1992), peuvent se réticuler à la surface de la matrice carbonée ou former des cénoosphères. D'autres HAPs et des molécules d'acétylène se fixent à la surface des cénoosphères. Une fois formées, les suies peuvent coaguler entre elles suite à des collisions. Certaines particules de suies peuvent ensuite être oxydées tandis que les autres se retrouvent à la sortie des chambres de combustion.

Les oxydes d'azote sont formés selon trois mécanismes : thermique, précoce ou issu du combustible. Le monoxyde d'azote constitue la majorité des oxydes d'azotes relargués dans les flammes de charbon pulvérisé.

- La formation thermique fait intervenir l'azote contenu dans l'air. L'équilibre entre l'azote (N et N<sub>2</sub>) et le monoxyde d'azote (NO) intervient à haute température : au-delà de 1773 K (Toftegaard *et al.*, 2010). La cinétique de cette réaction peut être diminuée par un excès d'oxy-

gène ou d'azote qui diminue la température de flamme (de Soete, 1989). Au vu des températures atteintes dans les flammes industrielles de charbon pulvérisé, entre 15 et 25 % du monoxyde d'azote relargué durant la combustion sous air l'est sous forme de NO-thermique (Zhang, 2010; Edge *et al.*, 2011) ;

- La formation de NO<sub>x</sub> précoces intervient au niveau du front de flamme, préférentiellement dans des zones riches en combustible (de Soete, 1989). L'azote contenu dans l'air réagit avec des radicaux CX (principalement CH) pour former de l'acide cyanhydrique et de l'azote monoatomique qui réagissent par la suite pour former du monoxyde d'azote. La contribution de ce mécanisme est cependant négligeable devant les deux autres dans les conditions industrielles (moins de 5 % des NO formés) (Toftegaard *et al.*, 2010; Edge *et al.*, 2011) ;
- La formation de NO-combustible fait intervenir l'azote contenu initialement dans le combustible (N-combustible), qui se retrouve dans les composés volatils (*Volatile-N*) ou dans le semi-coke (*Char-N*) (de Soete, 1982b). L'azote gazeux *Volatile-N* est relargué principalement lors de l'oxydation de composés intermédiaires cycliques (pyridines C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N ou pyrroles C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N) sous forme de HCN, de CN et de NH<sub>i</sub>. Seule une petite quantité d'azote est directement présente sous forme de HCN dans les composés volatils précoces. Ces espèces relarguées réagissent ensuite pour former du NO ou du N<sub>2</sub>. Le NO peut également être formé à la surface du semi-coke. Dans ce cas, un site qui contient un atome de *Char-N* adsorbe une molécule oxygénée. Lors de la désorption, l'azote est relargué sous forme de NO ou de N<sub>2</sub>O. Le NO peut cependant être réduit à la surface du semi-coke pour donner des composés tels que N<sub>2</sub>, HCN ou NH<sub>3</sub> (Toftegaard *et al.*, 2010). Le mécanisme de formation du NO-combustible est celui qui prédomine dans les flammes industrielles de charbon pulvérisé (entre 60 et 80 % des NO formés) (Toftegaard *et al.*, 2010; Zhang, 2010; Edge *et al.*, 2011). La quantité de NO formée dépend du taux de dévolatilisation de la particule (et donc indirectement de sa température), de sa teneur en azote et de la richesse locale du mélange, un mélange pauvre favorisant la formation de NO (Hill & Smoot, 2000).

Le soufre présent dans le charbon est soit minéral, soit organique. Le soufre minéral se trouve majoritairement sous forme de pyrite FeS<sub>2</sub> (Attar, 1978). En milieu réducteur, le soufre contenu

dans ces composés se retrouve dans les cendres. En milieu oxydant, à partir de 750 K, ces composés forment du  $\text{SO}_2$  au moyen d'un intermédiaire réactionnel. Le soufre organique est soit relargué en même temps que les composés volatils, sous forme de sulfure d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{S}$ ), soit présent dans des cycles. En milieu oxydant, le  $\text{H}_2\text{S}$  évolue en  $\text{SO}_2$ . La concentration de  $\text{SO}_2$  relargué est fortement tributaire de la concentration en oxygène dans le milieu (de Soete, 1982b) et de la teneur en soufre du combustible.

La combustion des particules de charbon a été abordée dans cette section. L'air est le comburant le plus communément utilisé dans l'industrie à ce jour. Les enjeux industriels actuels en lien avec la combustion du charbon pulvérisé impliquent toutefois d'avoir recours à des atmosphères alternatives pour favoriser la capture du  $\text{CO}_2$ . Celles-ci sont plus particulièrement présentées dans la section suivante.

### **1.3 Enjeux de la combustion du charbon pulvérisé à l'échelle industrielle**

Dans le contexte énergétique actuel, les centrales à charbon pulvérisé doivent réduire leurs émissions de polluants et de gaz à effet de serre. Une des solutions réside en la capture et la séquestration du dioxyde de carbone. Différentes stratégies de capture applicables à ces centrales sont présentées dans la section 1.3.1. Une de ces stratégies consiste à réaliser la combustion des particules sous une atmosphère qui favorise l'obtention de concentrations élevées en  $\text{CO}_2$  dans les fumées. L'influence d'une telle atmosphère sur la combustion des particules est présentée dans la section 1.3.2.

#### **1.3.1 Capture et séquestration du dioxyde de carbone pour les centrales à charbon pulvérisé**

Deux étapes sont à distinguer dans le processus de capture et de séquestration du dioxyde de carbone : la capture d'une part et la séquestration du dioxyde de carbone de l'autre, avec entre les deux une phase de transport. Trois méthodes principales de capture se différencient : le captage postcombustion, le captage précombustion et l'oxycombustion (voir figure 1.5).

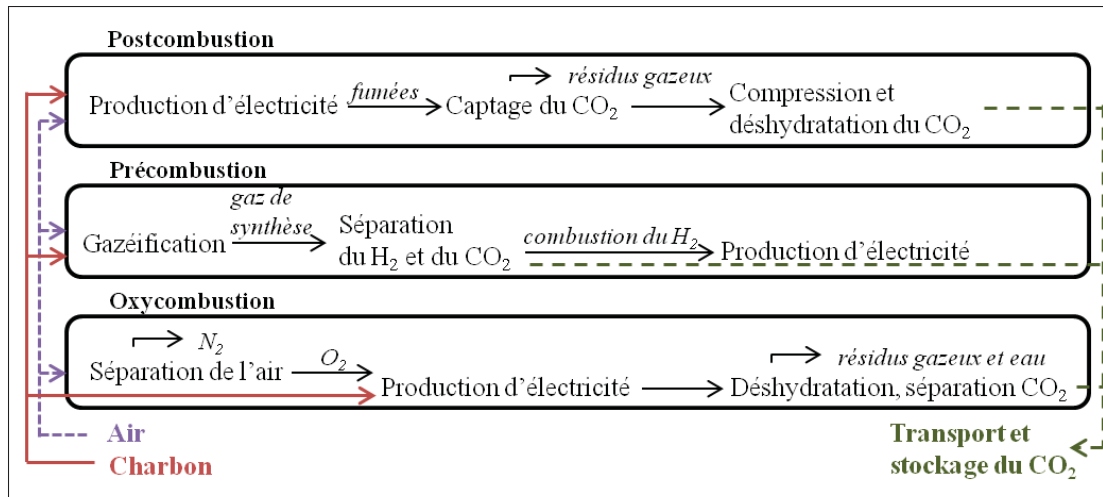


Figure 1.5 Schéma de principe des trois principales voies de captage du dioxyde de carbone, tiré de Amann (2007)

Dans le captage postcombustion, les fumées sont lavées avec un solvant pour séparer le dioxyde de carbone des autres constituants gazeux. Le  $\text{CO}_2$  se dissout dans le solvant (une amine par exemple). L'amine de référence est la monoéthanolamine (MEA). Au cours de sa régénération, cette amine libère le dioxyde de carbone sous forme gazeuse à pression atmosphérique. Ce dernier doit être comprimé pour pouvoir être transporté. Le coût de compression est donc à considérer lors du choix de ce procédé (Figuerola *et al.*, 2008). Il faut également tenir compte de la pénalité énergétique induite par la régénération de cette amine. Cette étape est la plus pénalisante du procédé, et ce d'autant plus qu'elle est liée à la quantité d'amines nécessaire au lavage des fumées dont la fraction volumique de  $\text{CO}_2$  ne dépasse pas 4 à 15 % (Amann, 2007). Ce procédé présente cependant l'avantage d'être directement applicable aux centrales existantes (Amann, 2007).

Au cours du captage précombustion, le charbon est traité dans un gazéifieur pour former des gaz de synthèse (principalement hydrogène et monoxyde de carbone). On parle dans ce cas de Cycle Combiné à Gazéification Intégrée (IGCC). Les gaz de synthèse sont ensuite refroidis, dépoussiérés et désulfurés. Pour finir, ils sont saturés en eau (Descamps, 2004), ce qui permet de générer davantage de produits d'intérêt : dihydrogène et dioxyde de carbone (Figuerola *et al.*,



2008). Le dioxyde de carbone est alors capté. Dilué dans de l'azote, le dihydrogène est envoyé vers le brûleur (Descamps, 2004). La production d'énergie est alors faiblement polluante. Ce système de captage présente également d'autres avantages. Les gaz de synthèse sont riches en dioxyde de carbone et ce dernier est obtenu à haute pression. Ce travail à haute pression permet de possiblement réduire les coûts de compression du dioxyde de carbone avant transport. Cependant, cette technologie nécessite un important dispositif support. Elle est également majoritairement appliquée aux nouvelles unités dans la mesure où le parc d'IGCC en fonctionnement est restreint (Figuerola *et al.*, 2008). Il y a cependant peu de développement industriels concrets à l'heure actuelle.

L'oxycombustion consiste enfin à modifier l'atmosphère de combustion. Au lieu d'être brûlé sous air, le charbon pulvérisé est introduit dans une atmosphère constituée par un mélange d'oxygène et de dioxyde de carbone. L'oxygène est obtenu par séparation cryogénique de l'air. Le dioxyde de carbone provient d'une recirculation partielle des gaz brûlés. Cette recirculation permet de contrôler la température des flammes dans le foyer. En effet, dans l'optique d'adapter des centrales à charbon pulvérisé déjà existantes, il est préférable de maintenir des propriétés de combustion et de transferts thermiques identiques. Ceci implique de reproduire les mêmes niveaux de température pour éviter d'endommager les centrales (Scheffknecht *et al.*, 2011). Une hausse de température dans la chambre de combustion pourrait en effet avoir des conséquences néfastes sur le revêtement des foyers et le brûleur conçu pour une combustion sous air (Baukal Jr, 1998). En pratique, le taux de recirculation des gaz brûlés est de  $\approx 70\%$  (Amann, 2007). L'ensemble des gaz brûlés est très riche en dioxyde de carbone. Ils contiennent jusqu'à plus de 95 % volumique de CO<sub>2</sub> sur gaz sec (Hu *et al.*, 2000; Krzywanski *et al.*, 2010). Ceci constitue le principal avantage de l'oxycombustion (Kanniche *et al.*, 2010) qui limite de fait le coût associé à la capture du dioxyde de carbone (Daood *et al.*, 2012). L'oxycombustion présente cependant plusieurs inconvénients, dont une pénalité énergétique due à la séparation cryogénique de l'air.

Toutes ces méthodes de capture tendent à induire une augmentation du bilan global de dioxyde de carbone produit par les centrales en comparaison avec les centrales non équipées de procédé de captage. Le dioxyde de carbone est cependant capté dans le premier cas. La présence d'un dispositif de capture et de séquestration du dioxyde de carbone baisse le rendement de la centrale, ce qui induit une augmentation de la consommation de combustible qui peut atteindre 35 % pour retrouver une production d'énergie similaire à celle d'une centrale sans dispositif de capture et de séquestration (Scheffknecht *et al.*, 2011). Toutes les méthodes ne présentent cependant pas la même pénalité énergétique. Le captage post combustion reste très énergivore, ce qui limite son déploiement massif (Doukelis *et al.*, 2009; Wang *et al.*, 2011). Le coût de la tonne de dioxyde de carbone évitée avoisine 50 USD (Buhre *et al.*, 2005). Le captage précombustion n'est par nature pas adapté à la modernisation des centrales déjà existantes. Par contre, pour une centrale IGCC neuve avec capture, l'investissement nécessaire et le coût du dioxyde de carbone évité sont plus faibles que ceux relevés avec les autres voies de capture (Kanniche *et al.*, 2010). Pour finir, sous oxycombustion, le coût de la tonne de dioxyde de carbone évitée avoisine 30 USD (Chen *et al.*, 2012). Cette technologie est en outre raisonnablement applicable aux centrales à charbon pulvérisé classique (Kanniche *et al.*, 2010) et dans le cas d'adaptation de centrales déjà existantes (Buhre *et al.*, 2005; Chen *et al.*, 2012). C'est pourquoi elle est considérée dans la suite de ce travail.

La séquestration du CO<sub>2</sub> ne fait pas partie du champ d'études de cette thèse. C'est pourquoi seules quelques brèves informations vont être données à son sujet. La principale utilisation du dioxyde de carbone capturé est le stockage. Il est techniquement possible de stocker le dioxyde de carbone dans des champs de pétrole ou de gaz naturel épuisés. Il est également possible de s'en servir pour extraire du pétrole. De manière moins avancée, d'autres options sont à l'étude : stockage dissous dans les océans, stockage sous forme de nappes déposées dans le fond des océans et emprisonnement dans des silicates naturels. Dans une moindre mesure, il est également possible d'utiliser industriellement le dioxyde de carbone capturé par exemple pour produire de l'urée ou en algoculture. Dans le premier cas, l'urée est par la suite incorporée dans des engrais (Metz *et al.*). Dans le second cas, le milieu de culture est enrichi en dioxyde de

carbone pour faciliter la croissance des algues. Ces algues peuvent ensuite être utilisées pour produire des biocarburants (Brennan & Owende, 2010; Salyh *et al.*, 2011).

### **1.3.2 Influence de l'atmosphère de combustion sur les processus physico-chimiques d'oxydation du charbon pulvérisé**

Le recours à l'oxycombustion implique un changement d'atmosphère de combustion. L'air est remplacé par un mélange d'oxygène et de dioxyde de carbone. Une solution intermédiaire consiste à travailler sous air enrichi en oxygène (Daood *et al.*, 2012). Dans ce cas, la combustion est réalisée dans une atmosphère  $O_2/N_2$ , avec une teneur en oxygène supérieure à 21 %. La combustion sous air enrichi en oxygène (OEC) est utilisée à l'échelle industrielle dans des applications qui nécessitent de la chaleur, comme l'incinération ou la production de métaux, dont l'acier (Baukal Jr, 1998). L'oxycombustion est plutôt évoquée dans le domaine de la production d'électricité et de ciment. Dans les deux cas, le changement d'atmosphère a des conséquences sur le déroulement de la combustion du charbon pulvérisé (Baukal Jr, 1998; Scheffknecht *et al.*, 2011; Chen *et al.*, 2012). Des études sont nécessaires pour quantifier ces changements de comportement (Maffei *et al.*, 2013). Une augmentation des études réalisées dans des pilotes a ainsi été mise en évidence depuis les années 1990 (Chen *et al.*, 2012). Afin d'interpréter les résultats obtenus de manière précise, des études en laboratoire sont toutefois requises en complément (Scheffknecht *et al.*, 2011). Cette section présente les tendances relevées sous OEC et sous oxycombustion tant à l'échelle du laboratoire qu'à l'échelle industrielle.

#### **1.3.2.1 Dans le domaine de l'OEC**

Les rendements de combustion sont améliorés, la température est augmentée et les émissions de certains polluants sont réduites par rapport à la combustion sous air (Baukal Jr, 1998). Un meilleur rendement permet de consommer moins de charbon, ce qui réduit d'autant les émissions de NO-combustible et de dioxyde de carbone liées à la combustion du charbon économisé. Ceci est d'autant plus important que la principale source de NO émis lors d'une combustion industrielle sous air est le NO-combustible. La quantité de dioxyde de carbone, d'oxydes

d'azote et de soufre peut également être concentrée du fait d'une recirculation des gaz brûlés qui vise à limiter la hausse de température dans les foyers (Baukal Jr, 1998). Recourir à une atmosphère enrichie en oxygène permet donc de faciliter la capture du dioxyde de carbone dans des installations déjà existantes, bien que la teneur en CO<sub>2</sub> dans les fumées reste faible.

Ces modifications de la combustion du charbon pulvérisé observées à l'échelle industrielle ont également été étudiées à l'échelle du laboratoire. Des essais ont révélé qu'une augmentation de la teneur en oxygène augmente la température du semi-coke (Murphy & Shaddix, 2006), diminue la durée de la dévolatilisation (Cho *et al.*, 2007) et par conséquent le délai d'ignition de la particule (Shaddix & Molina, 2009). Les particules s'oxydent plus rapidement sous OEC que sous air (Murphy & Shaddix, 2006). Ces changements sont majoritairement expliqués par une flamme, générée par la combustion des composés dévolatilisés, plus proche du semi-coke ainsi que par une température de combustion de ces composés dévolatilisés plus importante sous OEC (Murphy & Shaddix, 2006). Il ressort toutefois de cette revue que peu d'études ont porté sur l'influence de l'enrichissement en oxygène sur les cinétiques de dévolatilisation.

### **1.3.2.2 Dans le domaine de l'oxycombustion**

L'oxycombustion sous une atmosphère constituée de 30 % d'oxygène et de 70 % dioxyde de carbone en volume présente les mêmes propriétés thermiques qu'une combustion sous air dans le cas de charbon bitumineux à forte teneur en composés volatils (respectivement 29,35 % et 34,9 % sur base brute dans les essais de Liu *et al.* (2005) et Molina & Shaddix (2007)). Ce résultat peut être expliqué par des différences de propriétés physico-chimiques entre le dioxyde de carbone et l'azote, notamment la chaleur spécifique  $C_p$  (Liu *et al.*, 2005; Molina & Shaddix, 2007) et le coefficient de diffusion massique de l'oxygène à travers le gaz diluant (Shaddix *et al.*, 2009). La première différence diminue la température des gaz environnants là où la seconde restreint la quantité d'oxygène qui arrive à la surface de la particule, et par suite à l'intérieur des pores (Maffei *et al.*, 2013). Pour une concentration en oxygène fixée, la dévolatilisation sera également plus lente en présence de dioxyde de carbone que d'azote. Ceci

peut être dû à des différences de coefficients de diffusivité thermique (Chen *et al.*, 2012). Le remplacement du diazote par du dioxyde de carbone peut également influencer l'oxydation du semi-coke. Par exemple, les pores d'un semi-coke de charbon bitumineux à forte teneur en composés volatils sont plus grands lorsque le semi-coke est obtenu sous un fort gradient de chauffe et sous une atmosphère qui contient du CO<sub>2</sub> au lieu du N<sub>2</sub>, pour la même concentration en oxygène (Borrego & Alvarez, 2007). Cette différence de taille de pores peut influencer l'oxydation du semi-coke s'il s'oxyde selon le régime diffusionnel (voir section 1.2.2). De plus, le recours à une atmosphère O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> permet de limiter la formation de monoxyde d'azote (Hu *et al.*, 2000; Liu *et al.*, 2005). Plusieurs facteurs peuvent être cités notamment une baisse de la quantité d'azote disponible. La formation de NO-précoce et NO-thermique est alors limitée (Toftegaard *et al.*, 2010). Une diminution de la formation de NO-combustible a été observée lorsque l'atmosphère de combustion contient un mélange à base de 30 % d'oxygène et de 70 % dioxyde de carbone au lieu de l'air (Liu *et al.*, 2005). Pour finir, une forte proportion de N-combustible se transforme en diazote sous oxycombustion (Zheng & Furimsky, 2003).

Au-delà de ces tendances principales identifiées dans la littérature, plusieurs résultats *a priori* contradictoires ont été relevés. Une hausse des émissions de monoxyde de carbone a été notée pour des températures comprises entre 1100 et 1700 K à l'échelle du pilote (Zheng & Furimsky, 2003), alors qu'à l'échelle du laboratoire une plus faible concentration de monoxyde de carbone émis a été observée pour des températures qui avoisinent 1500 à 1600 K (Liu *et al.*, 2005). Quelques années plus tard, Rathnam *et al.* (2009) ont observé des changements de réactivité du semi-coke lorsque la fraction d'oxygène dans du dioxyde de carbone augmente. Ces changements n'ont cependant été observés que pour la moitié des charbons testés. Toftegaard *et al.* (2010) ont aussi fait la revue d'essais qui conduisent à des émissions de dioxyde de soufre soit similaires ou soit inférieures sous oxycombustion. Le taux de composés volatils relargués a parfois été mesuré à la baisse en raison de réactions de réticulation du dioxyde de carbone à la surface du semi-coke, notamment pour des concentrations en oxygène inférieures à 21 % (Borrego & Alvarez, 2007). À l'inverse, des quantités de composés volatils relargués accrues ont été liées à des processus de gazéification du semi-coke par le dioxyde de carbone lorsque

la température dépasse 1030 K. Des travaux ont enfin indiqué des quantités de composés volatils relargués inchangées lorsque la température n'excède pas 1030 K (Rathnam *et al.*, 2009) ou entre 1173 et 1673 K (Brix *et al.*, 2010). Ces tendances ont été interprétées par Brix *et al.* (2010), qui ont mis en avant des conditions opératoires différentes, notamment un temps de séjour et un gradient de chauffe différents entre toutes ces études. En effet, Li *et al.* (2009) ont utilisé un analyseur thermogravimétrique. Le gradient de chauffe  $y$  est faible (quelques Kelvins par minute). Les essais de Borrego & Alvarez (2007); Rathnam *et al.* (2009) et Brix *et al.* (2010) ont pour leur part été réalisés dans des réacteurs de type à flux entraîné. Le gradient de chauffe  $y$  est de  $\approx 10^5 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$  (Zhang, 2010). Indirectement, le travail de Brix *et al.* (2010) insiste sur la nécessité de reproduire les conditions industrielles afin de pouvoir interpréter les résultats obtenus à l'échelle du laboratoire. C'est pourquoi de récentes revues (Scheffknecht *et al.*, 2011; Chen *et al.*, 2012) ont souligné le besoin d'études complémentaires sur les changements induits par l'oxycombustion, d'où l'intérêt de la présente thèse.

L'influence du changement d'atmosphère de combustion doit donc encore être clarifiée pour l'OEC et pour l'oxycombustion. Les études supplémentaires peuvent être entreprises de manière expérimentale ou numérique. La section suivante précise les possibilités actuelles en termes de modélisation de la combustion du charbon pulvérisé.

#### **1.4 Modélisation de la combustion du charbon pulvérisé**

La modélisation de la combustion du charbon pulvérisé permet notamment d'appréhender les émissions de polluants gazeux et particulaires. De telles données peuvent être utilisées pour dimensionner ou optimiser les installations industrielles à charbon pulvérisé dotées ou non d'un système de captage du dioxyde de carbone. La modélisation de la combustion du charbon pulvérisé permet également d'étudier l'influence de l'atmosphère de combustion sur l'oxydation des particules de combustible. Pour être complète, cette modélisation doit tenir compte des processus de dévolatilisation et d'oxydation des composés dévolatilisés. Elle requiert également des cinétiques valides dans les conditions opératoires étudiées. La modélisation des cinétiques

de ces processus est précisée dans les sections 1.4.1 et 1.4.2. La modélisation complète de la combustion est finalement présentée dans la section 1.4.3.

#### 1.4.1 Modélisation de la dévolatilisation

La dévolatilisation est la première étape de combustion de la particule de charbon. La vitesse d'émission des composés dévolatilisés et leur nature influencent l'étape d'oxydation des composés dévolatilisés, et par conséquent l'inflammation des particules de charbon et la formation des produits de combustion. Par conséquent, pour prédire la combustion du charbon de manière quantitative, le processus de dévolatilisation doit être précisément décrit (Arenillas *et al.*, 2001; Biagini, 2010; Jovanovic *et al.*, 2014). C'est pourquoi la dévolatilisation du charbon pulvérisé est étudiée et modélisée depuis plus de trente ans (voir les revues de Saxena (1990); Solomon *et al.* (1992); Yu *et al.* (2007) et les références s'y trouvant).

Brièvement, les modèles empiriques sont les plus anciens. Ils se basent sur des données expérimentales obtenues sous certaines conditions opératoires (par exemple gradient de chauffe et la température finale des particules). Il s'ensuit que ces modèles ne sont valides *a priori* que pour le type de charbon et les conditions expérimentales utilisées pour les calibrer (Vascellari *et al.*, 2013). Il convient donc de vérifier qu'ils sont appropriés aux conditions étudiées, voire de les calibrer. Un point commun entre les différents modèles empiriques réside dans la détermination de la cinétique de dévolatilisation et de la quantité des composés dévolatilisés. Or, les modèles de combustion nécessitent aussi la composition du mélange de composés dévolatilisés (Zhang, 2010) pour modéliser leur oxydation et la formation des polluants. Les modèles structurels, développés plus récemment, permettent de répondre à cette problématique. Ils considèrent que la structure de la macromolécule de charbon évolue au cours de la dévolatilisation. Les modèles de dévolatilisation, tant empiriques que structurels, sont applicables aux atmosphères qui favorisent la capture du dioxyde de carbone, en particulier les atmosphères enrichies en oxygène (Scheffknecht *et al.*, 2011). Les modèles les plus utilisés dans la littérature sont les modèles empiriques à une réaction, à deux réactions compétitives, à énergie d'activation distri-

buée (DAEM ou DAE) ainsi que les modèles structurels FG-DVC, CPD, FLASHCHAIN et de Sommariva *et al.* (2010). Ces modèles sont présentés séparément dans la suite de cette section.

#### 1.4.1.1 Le modèle à une réaction

L'unique réaction de premier ordre considérée par le modèle à une réaction peut s'écrire sous forme de l'équation bilan suivante (Zhang, 2010) où  $C$  représente la particule de charbon,  $CV$  les composés dévolatilisés,  $S_r$  le semi-coke résiduel et  $\alpha$  est un coefficient stoechiométrique massique.



La constante de vitesse  $k$  est représentée par une loi de type Arrhénus (equation 1.2) où  $k_0$  désigne la constante préexponentielle,  $E_a$  est l'énergie d'activation,  $R$  représente la constante des gaz parfaits et  $T_p$  est la température des particules.

$$k = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T_p}\right) \quad (1.2)$$

Les paramètres de la loi d'Arrhénus peuvent être liés aux propriétés du charbon comme la composition et l'indice de gonflement du charbon (Badzioch & Hawksley, 1970) ou à la température finale atteinte par les particules lors de leur traitement thermique (Fu *et al.*, 1989). Au cours de la dévolatilisation, la masse de la particule évolue en raison de la quantité de composés volatils relargués. Cette perte de masse pendant un intervalle de temps  $dt$  s'exprime sous la forme suivante (Fu *et al.*, 1989) où  $V$  représente la quantité de composés volatils relargués à un instant  $t$  et  $V_{inf}$  est la quantité de composés volatils émis pour un temps infini :

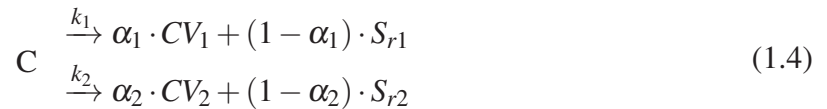
$$\frac{dV}{dt} = k \cdot (V_{inf} - V) \quad (1.3)$$

L'estimation de la quantité  $V_{inf}$  est quant à elle propre à chaque modèle de cette famille.



### 1.4.1.2 Le modèle à deux réactions compétitives

Les composés volatils et le semi-coke sont formés par les deux réactions de premier ordre suivantes (Ubhayakar *et al.*, 1977) où  $\alpha_i$  et  $k_i$  désignent respectivement le coefficient stoechiométrique massique et la constante de vitesse de la réaction  $i$  :



Les deux constantes de vitesse suivent des lois de type Arrhénius de la forme de l'équation 1.2. Les contributions de ces deux réactions à la perte de masse de la particule varient en fonction de la température de la particule. La première réaction prédomine à basse température, la seconde à forte température (par exemple dès 1220 K (Ubhayakar *et al.*, 1977)). La perte de masse pendant un intervalle de temps  $dt$  s'exprime sous la forme suivante (Lehto, 2007) :

$$\frac{dV}{dt} = (\alpha_1 \cdot k_1 + \alpha_2 \cdot k_2) \cdot C \quad (1.5)$$

avec

$$\frac{dC}{dt} = -(k_1 + k_2) \cdot C \quad (1.6)$$

### 1.4.1.3 Le modèle à énergie d'activation distribuée (DAEM ou DAE)

Le modèle où l'énergie d'activation des réactions est distribuée comprend une infinité de réactions compétitives de premier ordre. La vitesse de chaque réaction est modélisée par une loi de type Arrhénius (équation 1.2). Les énergies d'activation de l'ensemble des réactions sont distribuées suivant une fonction  $f$  donnée, par exemple une distribution normale (Anthony *et al.*, 1976). La perte de masse jusqu'à l'instant  $t$  s'exprime (Anthony *et al.*, 1976) :

$$\frac{V_{inf} - V}{V_{inf}} = \int_0^\infty \exp\left(-\int_0^t k dt\right) \cdot f(E_a) \cdot dE_a \quad (1.7)$$

#### 1.4.1.4 Le modèle FG-DVC

Le modèle *Functional-Group, Depolymerization, Vaporization, Cross-linking* (FG-DVC) est la combinaison du modèle FG de Solomon & Colket (1979) et du modèle DVC de Solomon & King (1984). Dans ce modèle, la macromolécule de charbon est constituée de monomères de différentes masses molaires qui sont reliés entre eux par des ponts labiles et ductiles (figure 1.6 où les monomères sont représentés par des cercles. Leur masse molaire est indiquée à l'intérieur des cercles, les liaisons simples et doubles symbolisent respectivement les ponts labiles et ductiles). Un pont labile peut être rompu lorsque la température de la particule s'élève, contrairement à un pont ductile.

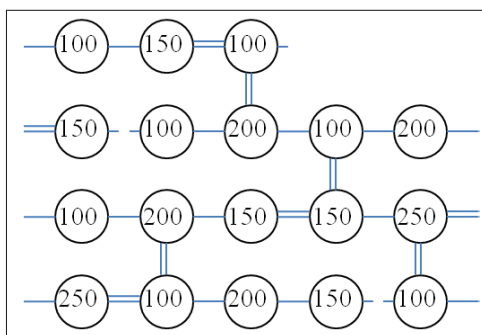


Figure 1.6 Représentation de la structure du charbon dans le modèle FG-DVC, tirée de Solomon *et al.* (1988)

Au cours de la dévolatilisation, la macromolécule subit des réactions de dépolymérisation (rupture de pont qui engendre la formation de fragments), de vaporisation (formation des goudrons) et de réticulation (formation d'un pont ductile entre un fragment et le semi-coke). L'évolution temporelle de la macromolécule est prédite depuis une librairie de dévolatilisation de charbons de référence. Cette librairie renferme des informations notamment sur les cinétiques chimiques de réaction des groupes fonctionnels ainsi que sur la quantité de précurseurs pour chaque type de composé volatil. Le modèle FG-DVC identifie les charbons de la librairie les plus proches du charbon étudié à l'aide de son rang et plus précisément des ratio O/C et H/C (AFR, 2013).

Plus précisément, pour chaque pas de temps, le modèle FG prédit la quantité de précurseurs de chaque composé volatil  $i$  dans les gaz ( $gaz$ ), les goudrons ( $tar$ ) et le semi-coke ( $char$ ) d'après les équations 1.8 tirées de Solomon *et al.* (1988) :

$$\begin{aligned}\frac{dW_i(gaz)}{dt} &= k_i \cdot W_i(char) \\ \frac{dW_i(tar)}{dt} &= k_g \cdot W_i(char) \\ -\frac{dW_i(char)}{dt} &= \frac{dW_i(gaz)}{dt} + \frac{dW_i(tar)}{dt}\end{aligned}\quad (1.8)$$

Les constantes de vitesse  $k_i$  et  $k_g$  sont déterminées à l'aide d'un modèle DAE. Le modèle FG prédit également le nombre de réticulations au niveau du semi-coke. Le nombre de réticulations est utilisé par le modèle DVC. Ce dernier identifie les ponts qui rompent d'après la composition des ponts et la masse des monomères. Seuls les plus petits fragments peuvent se vaporiser, formant ainsi les goudrons. Les autres se stabilisent en prélevant des atomes d'hydrogène à des ponts éthyléniques, qui deviennent alors ductiles ou en se réticulant au semi-coke. Le modèle DVC renseigne enfin le modèle FG au sujet de la quantité de goudrons. La dévolatilisation cesse lorsqu'il n'y a plus de ponts éthyléniques (Solomon *et al.*, 1988).

#### 1.4.1.5 Le modèle CPD

Le modèle *Chemical Percolation Devolatilization* (CPD) de Grant *et al.* (1989) représente la macromolécule de charbon comme un réseau linéaire de ponts qui relie des noyaux aromatiques. De telles structures sont représentées de façon théorique (figure 1.7) à l'aide de l'indice de coordination de Bethe qui correspond au nombre d'attaches par groupe aromatique (pont et chaînes latérales).

Le schéma réactionnel considéré dans ce modèle est de la forme de l'équation 1.9.



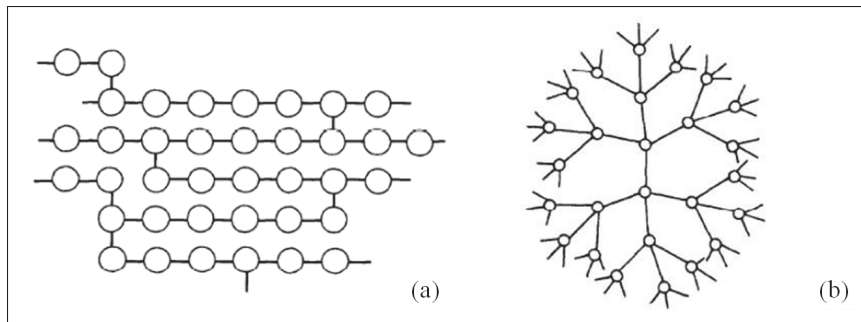


Figure 1.7 Représentation des structures de Bethe dont l'indice de coordination vaut 2,2 (a) ou 4,0 (b), tirée de Solomon *et al.* (1990)

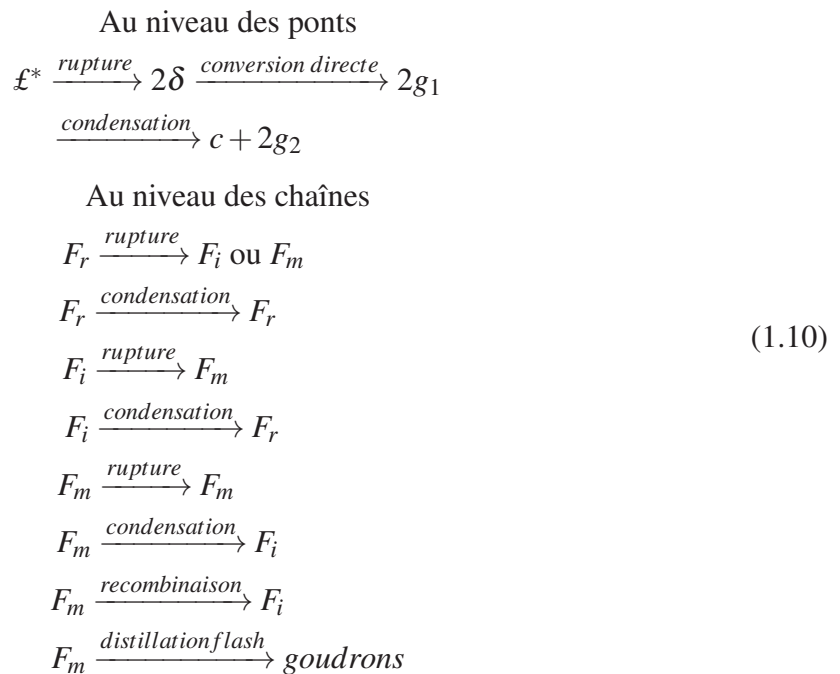
Certains ponts  $\mathcal{L}$  deviennent instables  $\mathcal{L}^*$  et réagissent instantanément soit pour former des pré-curseurs de goudrons et des chaînes latérales stables  $2\delta$  qui par la suite peuvent relarguer des composés volatils  $2g_1$ , soit pour former une liaison stable avec le semi-coke  $c$  et relarguer instantanément des composés volatils  $2g_2$ . Les constantes cinétiques  $k_b$ ,  $k_\delta$  et  $k_g$  sont déduites et validées sur la base de données expérimentales obtenues pour des températures de 500 à 1500 K et pour des gradients de chauffe de 1 à  $10^4$  K·s<sup>-1</sup> (Fletcher *et al.*, 1990). Ces constantes cinétiques sont valides pour tous les charbons.

En effet, cinq autres données d'entrée, qui décrivent la structure de la macromolécule de charbon, reflètent la variabilité chimique présente entre plusieurs charbons d'un même rang (Zhang, 2010) :

- $\sigma + 1$ , le nombre d'attaches par groupe aromatique (pont et chaînes latérales),
- $M_{clust}$ , la masse molaire moyenne des groupes aromatiques,
- $m_\delta$ , la masse molaire moyenne des chaînes latérales,
- $p_0$ , la proportion de ponts intacts à l'état initial,
- $c_0$ , le nombre initial de liaisons stables avec le semi-coke (0 pour les charbons bitumineux).

### 1.4.1.6 Le modèle FLASHCHAIN

Dans le modèle FLASHCHAIN de Niksa & Kerstein (1991), la structure du charbon est représentée par une chaîne d'éléments de quatre types : les noyaux aromatiques, les ponts labiles, les liaisons au semi-coke et les groupes périphériques. Chaque type d'éléments a une réactivité propre. Le mécanisme réactionnel 1.10 est utilisé pour déterminer la nature et la quantité de composés volatils relargués. Les chaînes sont classées en trois types selon leur taille. De manière décroissante, on distingue les chaînes réactives  $F_r$ , les chaînes intermédiaires  $F_i$  et la phase métaplastique  $F_m$ .



Ce modèle s'applique à du charbon typiquement pulvérisé, car il repose sur l'hypothèse d'un gradient de température négligeable à l'intérieur de la particule de charbon. Cette condition peut être vérifiée à l'aide du calcul du nombre de Biot, d'après l'équation 1.11 où  $h$  désigne le coefficient de convection,  $\lambda$  est le coefficient de conductivité thermique et  $r_p$  représente le rayon d'une particule.

$$Bi = \frac{r_p \cdot h}{\lambda} \tag{1.11}$$

Si ce nombre de Biot est inférieur à 0,1, le gradient de température est négligeable à l'intérieur de la particule.

#### 1.4.1.7 Le modèle de Sommariva *et al.*

Dans le modèle de Sommariva *et al.* (2010), tout charbon est considéré comme une combinaison linéaire de trois charbons de référence : COAL<sub>1</sub>, qui est un charbon pauvre en oxygène et riche en hydrogène, COAL<sub>2</sub>, qui est un charbon bitumineux et COAL<sub>3</sub>, qui est un lignite. Chaque charbon de référence a un processus de dévolatilisation connu en six ou sept étapes. Au total, plus de 70 réactions qui impliquent 60 espèces chimiques sont considérées. Le modèle permet de différencier directement les processus de dévolatilisation qui ont lieu à basse et haute températures.

Les modèles présentés dans les sections 1.4.1.1 à 1.4.1.7 conduisent toutefois à des résultats variables (Jovanovic *et al.*, 2012, 2014), qui peuvent être expliqués par :

- une structure moléculaire du charbon pas encore complètement connue à ce jour. Différentes modélisations sont donc utilisées (Vascellari *et al.*, 2013; Van Essendelft *et al.*, 2014). De plus, les propriétés physico-chimiques du charbon peuvent varier entre des charbons d'un même rang (Authier *et al.*, 2014; Van Essendelft *et al.*, 2014);
- l'utilisation de valeurs de paramètres cinétiques des modèles empiriques en dehors de leur domaine de validité. Certains auteurs ont utilisé des valeurs de paramètres directement issues de la littérature sans les calibrer aux conditions qu'ils étudiaient alors que les conditions opératoires influencent directement le domaine de validité de ces paramètres cinétiques (Vascellari *et al.*, 2013).

Les prédictions de ces modèles doivent donc être évaluées pour chaque condition opératoire étudiée.

#### 1.4.2 Modélisation de l'oxydation des composés dévolatilisés

L'étape suivante de la modélisation de la combustion du charbon pulvérisé consiste à modéliser l'oxydation des composés dévolatilisés. Au niveau des composés dévolatilisés gazeux et des goudrons, on considère que la molécule qui contient la plus longue chaîne carbonée linéaire est du propane (voir section 1.2.1). La cinétique d'oxydation du propane contient les

cinétiques d'oxydation des espèces carbonées plus courtes, car la chaîne carbonée de la molécule de propane va se rompre au cours de son oxydation. Toutes les cinétiques d'oxydation du propane ne considèrent pas la formation et l'oxydation des goudrons, à la différence par exemple des cinétiques de Marinov *et al.* (1998), d'Ergut *et al.* (2006) et de Blanquart *et al.* (2009). Ce complément permet de suivre l'évolution d'espèces chimiques impliquées dans la formation des suies, comme le benzène. Les cinétiques mises en jeu dans ce cas peuvent par exemple atteindre 155 espèces impliquées dans 689 réactions élémentaires (Marinov *et al.*, 1998). Chaque cinétique a été élaborée et validée dans des conditions opératoires spécifiques, par exemple à pression atmosphérique et pour des températures comprises entre 550 et 1650 K (Marinov *et al.*, 1998).

Des espèces azotées et soufrées comme le sulfure d'hydrogène, le sulfure de carbone (ou oxysulfure de carbone), le cyanure d'hydrogène et l'ammoniac sont également relarguées au cours de la dévolatilisation. La modélisation des cinétiques d'oxydation des espèces azotées fait intervenir des réactions qui impliquent des espèces carbonées. Plusieurs cinétiques sont disponibles dans la littérature pour la modélisation des espèces carbonées et azotées, dont Smith *et al.* et UC San Diego (2014), ainsi que pour la modélisation des espèces soufrées, dont Mueller *et al.* (2000), Hughes *et al.* (2005) et Giménez-López *et al.* (2011). Elles sont d'autant plus importantes que l'objet de l'étude porte entre autres sur la formation des polluants gazeux dans les flammes de charbon pulvérisé. Comme les cinétiques d'oxydation des espèces carbonées, elles ont été conçues et validées dans des conditions opératoires spécifiques, par exemple pour des pressions inférieures à 0,13 atm (Hughes *et al.*, 2005).

Au niveau du semi-coke, la modélisation de l'oxydation repose classiquement sur les hypothèses suivantes (Edge *et al.*, 2011) :

- les semi-cokes sont sphériques ;
- l'écoulement est quasi-stationnaire : tous les semi-cokes situés au même endroit de l'écoulement ont les mêmes propriétés ;

- les propriétés physiques et chimiques sont homogènes dans tout le semi-coke (dont la température) ;
- la vitesse des gaz à l'intérieur des pores du semi-coke est négligeable ;
- les réactions d'oxydation du semi-coke sont modélisées séparément des réactions d'oxydation des composés relargués en phase gazeuse ;
- l'oxydation du semi-coke commence après la fin de la dévolatilisation dans les modèles globaux de Field *et al.* (1967) et de Baum & Street (1971) ;
- le semi-coke n'est constitué que de carbone au-delà de 1273 K.

L'oxydation du semi-coke peut être modélisée par deux types de modèles : les modèles globaux et les modèles semi-globaux. Tous ces modèles sont détaillés dans les revues de Williams *et al.* (2002); Zhang (2010) et Edge *et al.* (2011).

Les modèles globaux principaux sont :

- le modèle *diffusion limited rate* de (Baum & Street, 1971) : la diffusion de l'oxygène gouverne l'oxydation du semi-coke (Edge *et al.*, 2011) ;
- les modèles *kinetic/diffusion limited rate* de Field *et al.* (1967) et de Baum & Street (1971) : ces modèles ne considèrent que la surface externe de la particule. Le rôle des pores dans l'oxydation n'est pas modélisé, tout comme les réactions d'oxydation avec la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone. Seules celles avec l'oxygène sont considérées. Ces modèles sont empiriques. Ils ont été élaborés à l'aide d'essais réalisés sous air. Ils ne sont pas utilisables sous oxycombustion, à haute température, car le dioxyde de carbone et l'eau influencent le déroulement de l'oxydation du semi-coke (Edge *et al.*, 2011). Ils le sont cependant pour des températures faibles à moyennes, c'est-à-dire en l'absence de gazéification du semi-coke ;
- deux autres modèles globaux ont été mis en œuvre plus récemment pour modéliser l'oxydation du semi-coke. Falcitelli *et al.* (2006) ont considéré la composition élémentaire du semi-coke. Dans leur modèle, le semi-coke ne réagit qu'avec de l'oxygène pour relarguer du monoxyde de carbone, de la vapeur d'eau, du monoxyde d'azote et de l'oxysulfure de carbone. Monaghan & Ghoniem (2012) ont considéré les réactions d'oxydation du semi-coke



par l'oxygène, l'hydrogène, la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone. Dans leur modèle, le semi-coke n'est composé que de carbone.

Les cinétiques des réactions mises en jeu dans les modèles globaux sont de type Arrhénius. Les énergies d'activation associées varient entre 105 et 182 kJ·mol<sup>-1</sup> selon les modèles. Cette variabilité peut être expliquée par la composition du semi-coke, dont la présence de métaux (Zhang, 2010). Les modèles globaux ne modélisent pas finement l'interaction entre tous les éléments qui composent le semi-coke, l'oxygène, l'hydrogène, la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone.

Les modèles semi-globaux sont plus complets et ont été développés par la suite. Les principaux modèles semi-globaux sont :

- le modèle intrinsèque développé par Smith (1982) : celui-ci considère de manière originale les réactions d'oxydation qui ont lieu à l'intérieur des pores. La réactivité intrinsèque du semi-coke dépend de sa surface totale, de la diffusion à l'intérieur des pores et des réactions chimiques entre le semi-coke et l'oxygène. Les valeurs de certains de ces paramètres doivent cependant être spécifiées *a priori* (Williams *et al.*, 2002) ou à partir de données expérimentales (Edge *et al.*, 2011), ce qui limite alors leur domaine de validité. Ces paramètres incluent l'aire de la surface réactive et le facteur d'efficacité, c'est-à-dire le rapport entre le taux d'oxydation mesuré et le taux d'oxydation obtenu de manière théorique lorsque les pores ne perturbent pas la diffusion de l'oxygène. Ces deux paramètres sont considérés comme constants au cours de l'oxydation du semi-coke ;
- le modèle *Carbon Burnout Kinetics* (CBK) développé par Hurt *et al.* (1998) : ce modèle est une adaptation du modèle intrinsèque. Il a été conçu pour prédire la quantité de carbone oxydé initialement présent dans le semi-coke et la quantité de carbone imbrûlé qui reste avec les cendres dans des conditions de température et d'oxygène représentatives des conditions industrielles (Edge *et al.*, 2011). Ce modèle contient trois sous-modèles : un sous-modèle d'oxydation du semi-coke, un sous-modèle d'*annealing* (réorganisation cristallographique de la matrice carbonée lorsque la température augmente) et un sous-modèle pour évaluer

les changements de propriétés du semi-coke au cours de l'oxydation (dont la dilatation et le changement de masse volumique) (Zhang, 2010).

Les modèles les plus utilisés à l'heure actuelle sont le modèle de Baum (Williams *et al.*, 2002) et le CBK (Zhang, 2010) pour les simulations plus fines. L'accord entre les prédictions des modèles précédemment évoqués et les résultats expérimentaux peut également être altéré sous oxycombustion (Edge *et al.*, 2011).

L'élaboration d'un schéma réactionnel d'oxydation des composés dévolatilisés dépend donc :

1. De la prise en compte ou non de l'oxydation des goudrons, des espèces azotées et des espèces soufrées,
2. Du choix d'un modèle d'oxydation du semi-coke plus ou moins complexe,
3. Des conditions opératoires étudiées.

En effet, les cinétiques d'oxydation des composés volatils gazeux et des goudrons ont été conçues et validées pour certaines conditions opératoires qui peuvent être différentes de celles étudiées. Le schéma réactionnel assemblé et validé est ensuite utilisable lors de la modélisation globale de la combustion du charbon présentée dans la section suivante.

### **1.4.3 Modélisation globale de la combustion du charbon**

À ce stade, la modélisation des processus de dévolatilisation et d'oxydation des composés dévolatilisés a été présentée séparément. Elle est associée dans cette section pour modéliser la combustion du charbon pulvérisé. Deux approches peuvent être utilisées pour ce faire. Dans la première approche, l'accent est mis sur la dynamique de l'écoulement de particules à travers la chambre de combustion. Dans ce cas, le recours à la mécanique des fluides numériques (CFD) permet entre autres de suivre les particules de charbon dans la chambre et de déterminer précisément leur histoire thermique. Les cinétiques chimiques utilisées sont souvent globales, en raison du temps de calcul du processeur (CPU) nécessaire (Benedetto *et al.*, 2000). Dans la deuxième approche, les réactions chimiques sont étudiées au moyen de réacteurs idéaux ou de réacteurs non idéaux. Des logiciels comme Cantera (Goodwin *et al.*, 2012) ou Chemkin<sup>®</sup>

(Reaction Design, 2013) sont utilisés. La cinétique chimique détaillée est employée dans le but de retracer les chemins réactionnels prépondérants de formation des produits de combustion, dont les polluants.

Ces deux approches peuvent être combinées dans un réseau de réacteurs. La dynamique de l'écoulement est simplifiée, mais modélisée par la prise en compte de transferts de masse et de chaleur entre les réacteurs du réseau. Ce type de modélisation met l'accent sur les cinétiques chimiques des réactions de combustion. Le temps de calcul CPU d'un réseau, qui est largement inférieur à celui d'un calcul CFD qui contiendrait les mêmes cinétiques chimiques détaillées (Benedetto *et al.*, 2000; Monaghan & Ghoniem, 2012), permet de réaliser des analyses rapides de différents systèmes de combustion à l'échelle industrielle (Colorado & McDonell, 2014). Les réseaux de réacteurs sont principalement utilisés pour prédire l'évolution des champs de polluants particuliers et/ou gazeux, principalement les oxydes d'azote (voir par exemple les études de Pedersen *et al.* (1998); Benedetto *et al.* (2000) et Niksa & Liu (2002)).

Deux étapes sont nécessaires pour mettre en oeuvre un réseau de réacteurs : représenter la dynamique de l'écoulement et modéliser les réactions chimiques. La dynamique de l'écoulement est prise en compte au niveau du découpage du réseau. Le premier réseau de réacteurs est historiquement attribué à Bragg (1953). Pour dimensionner une chambre de combustion, Bragg y distingue deux zones : la zone de flamme, représentée par un réacteur, ainsi qu'une zone post flamme, représentée par un autre réacteur. Ce découpage se nomme maintenant cellule de Bragg. Par la suite, le système à étudier a été séparé en différentes zones à l'intérieur desquelles un ou plusieurs réacteurs peuvent être disposés. Pour la combustion du charbon pulvérisé, les trois types de découpages principaux sont :

– la division géométrique

La division géométrique a par exemple été utilisée par Pedersen *et al.* (1998) qui ont étudié une flamme de charbon pulvérisé turbulente dans un four vertical. Les écoulements d'air secondaires et tertiaires sont tourbillonnaires. L'objet de cette étude était de modéliser les émissions de NO, de CO et la réactivité du semi-coke au moyen d'un réseau de réacteurs.

Pour construire ce réseau, les auteurs ont réalisé une simulation CFD du four et en ont notamment déduit les lignes de courant du jet qui contient les particules et le champ de vitesse axiale. Ils ont ainsi distingué cinq zones dans le four : une zone proche du brûleur (NBZ) qui comprend une zone de recirculation interne (IRZ), une zone d'expansion du jet (JEZ), une zone de recirculation externe (ERZ) et une zone aval (DSZ) illustrées sur la figure 1.8. La frontière entre la JEZ, l'ERZ et la DSZ correspond à la hauteur à laquelle le jet atteint la paroi du four.

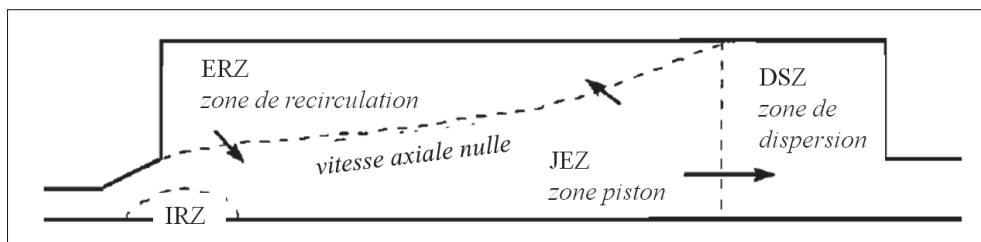


Figure 1.8 Réseau de réacteurs découpé selon la division géométrique, tiré de Pedersen *et al.* (1997)

– la division empirique

Le travail de Niksa & Liu (2002) est un exemple de division empirique. Les auteurs ont étudié la quantité de  $\text{NO}_x$  présente à la sortie d'un réacteur vertical à l'intérieur duquel un jet central, qui contient des particules de charbon, est entouré par un écoulement cocourant. Le gradient de chauffe des particules est supérieur à  $10^4 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ . Pour ce faire, les auteurs ont effectué une simulation CFD du réacteur, puis ils ont analysé le flux de particule pour distinguer le jet central de l'écoulement cocourant. Le jet central s'arrête quand la valeur du flux prédite est égale à la moitié de la valeur du flux à la sortie de l'injecteur. Les auteurs ont ensuite considéré la distribution de temps de séjour des gaz issus de l'écoulement cocourant qui entrent dans l'écoulement central ou qui atteignent la sortie du réacteur ainsi que celle des gaz issus de l'écoulement central. Ils ont enfin construit le réseau de réacteurs présenté sur la figure 1.9. Le nombre de réacteurs choisi doit permettre de reproduire la distribution de temps de séjour de chaque écoulement. La modélisation du jet central comprend deux zones : une de dévolatilisation, puis une de combustion. Ces zones sont déterminées d'après les

résultats de la modélisation de la dévolatilisation effectuée dans la simulation CFD à l'aide d'un modèle cinétique à une réaction. Les paramètres cinétiques et le taux final de composés dévolatilisés utilisés par ce modèle ont été ajustés pour fournir des résultats cohérents avec une modélisation préliminaire effectuée avec FLASHCHAIN.

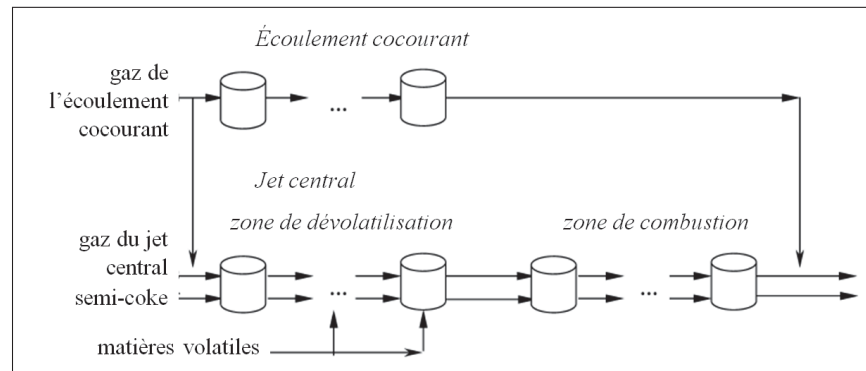


Figure 1.9 Réseau de réacteurs découplé selon la division empirique, tiré de Niksa & Liu (2002)

– la division algorithmique

Pour rendre le découpage indépendant du problème à traiter, un algorithme a été conçu. Il est capable de découper un réseau de réacteurs dans n'importe quelle configuration géométrique à l'échelle industrielle. Dans cet algorithme (Falcitelli *et al.*, 2002) :

1. Des données locales de température, de richesse et de concentrations sont tout d'abord post-traitées d'une simulation CFD antérieure ;
2. Un premier découpage en cellules est ensuite effectué selon la température, la richesse ou une concentration locale au choix de l'utilisateur ; les cellules adjacentes d'un point de vue géométrique et appartenant au même intervalle de valeur sont ensuite regroupées jusqu'à atteindre le nombre de réacteurs spécifié par l'utilisateur ;
3. Chaque réacteur est caractérisé. Le champ de vitesse locale détermine la nature du réacteur. Le volume du réacteur et sa température sont ensuite calculés ;
4. Les transferts de masse entre chaque réacteur et aux extrémités du réseau sont déterminés ;

5. Les calculs sont effectués avec une cinétique de réaction chimique détaillée.

Le réseau créé à l'aide de cet algorithme est ramifié. Une étude de sensibilité permet à l'utilisateur de déterminer le nombre de réacteurs nécessaires. Le découpage algorithmique est adapté dans des logiciels commerciaux qui conçoivent et résolvent le réseau dont Energico<sup>©</sup> (Reaction Design, 2012) et Fluent<sup>®</sup> (version ultérieure à 16.0) (ANSYS Inc., 2015a), tous deux commercialisés par ANSYS<sup>®</sup>. Dans le logiciel Energico, les champs de vitesse, de température et de distribution des particules sont post-traités depuis les résultats de la simulation CFD pour positionner les réacteurs. Le logiciel fait ensuite appel à Chemkin<sup>®</sup> pour prédire la distribution des polluants dans le réseau (Meeks *et al.*, 2013). Depuis la version 16.0, Fluent permet également de créer un réseau de réacteurs depuis les résultats de sa simulation CFD. Les champs de température, de fraction massique de vapeur d'eau et d'azote moléculaire sont alors post-traités (ANSYS Inc., 2015b). Une cinétique formatée pour Chemkin peut ensuite être utilisée pour prédire la distribution des polluants dans le réseau.

Le choix du découpage peut reposer sur la complexité du système à étudier et les moyens matériels disponibles.

La deuxième étape pour élaborer un réseau de réacteurs est de modéliser les réactions d'oxydation des composés dévolatilisés gazeux, des goudrons et du semi-coke à l'aide de cinétiques chimiques détaillées. La dévolatilisation et l'oxydation du semi-coke peuvent être modélisées de plusieurs manières. Certains auteurs appliquent les modèles de dévolatilisation en amont du réseau. Le charbon injecté est alors modélisé comme une somme de composés volatils et de semi-coke (voir par exemple (Niksa & Liu, 2002)). D'autres considèrent également que la dévolatilisation est instantanée et utilisent des hypothèses simplificatrices ou des corrélations empiriques pour connaître la composition du mélange de composés dévolatilisés (voir par exemple Pedersen *et al.* (1998) et Monaghan & Ghoniem (2012)). Il n'y a pas dans ce cas de réel couplage entre dévolatilisation du charbon pulvérisé et étude par réseau de réacteurs. En opposition, Falcitelli *et al.* (2005) ont mis en équation la dévolatilisation au moyen du modèle de percolation chimique (CPD) complété par la différenciation de certains compo-

sés volatils : acétylène, oxysulfure de carbone, sulfure d'hydrogène et cyanure d'hydrogène. Par la suite, Campolo *et al.* (2007) ont également modélisé la dévolatilisation et l'oxydation des semi-cokes. Par contre, les auteurs ont considéré que la dévolatilisation et l'oxydation du semi-coke avaient lieu de manière simultanée au lieu de successive. Cette approche se justifiait par un taux de conversion du carbone attendu inférieur à 1 % dans le dispositif étudié. Plus récemment, un module de cinétiques de dévolatilisation du charbon pulvérisé a été développé dans le logiciel Energico (Meeks *et al.*, 2013). Le modèle CPD y a été adapté sous forme de réactions chimiques qui ont lieu à la surface des particules. Le système d'équations est ensuite résolu par Chemkin, ce qui permet de considérer l'oxydation des composés volatils. La dévolatilisation est cependant surfacique au lieu de volumique. Il apparaît ainsi nécessaire de poursuivre les efforts de modélisation de la dévolatilisation des particules de charbon dans un réseau de réacteurs.

## 1.5 Problématique

Comme vu dans cette revue de littérature, le charbon est le combustible majoritairement utilisé pour produire de l'acier et de l'électricité dans le contexte énergétique actuel. Sa consommation future devrait augmenter de pair avec le besoin en énergie. La combustion du charbon se heurte cependant aux problématiques environnementales de limitation du réchauffement climatique. Des limites d'émissions ont été et vont être mises en place pour réguler les rejets de dioxyde de carbone et d'autres espèces polluantes. Un moyen de limiter les rejets de CO<sub>2</sub> tout en soutenant le besoin en énergie est la capture et la séquestration du dioxyde de carbone. Dans cette optique, les centrales à charbon pulvérisé déjà existantes peuvent recourir à l'oxycombustion. L'oxycombustion, ou dans une forme intermédiaire la combustion sous air enrichi en oxygène, implique cependant de faire appel à des atmosphères de combustion différentes de celle utilisée usuellement à l'échelle industrielle. Le recours à ces atmosphères peut modifier les processus physico-chimiques de combustion. Il convient donc de pouvoir appréhender ces modifications pour faciliter la mise en place de l'oxycombustion dans les centrales à charbon pulvérisé. Ceci impliquerait de dimensionner de nouvelles installations. Des logiciels CFD peuvent être utilisés

à ces fins à condition que les modèles mis en jeu soient valides et représentatifs des conditions rencontrées à l'échelle industrielle. C'est dans ce contexte que s'inscrit cette thèse. Elle a pour objet d'étudier expérimentalement et numériquement les cinétiques de dévolatilisation dans un banc d'essais représentatif de configurations industrielles ainsi que de modéliser la formation subséquente des produits de combustion, sous air et sous des atmosphères qui favorisent la capture du  $\text{CO}_2$ . Cette thèse permettra aussi d'étudier l'influence de l'atmosphère de combustion sur les cinétiques de dévolatilisation et sur les chemins réactionnels de formation de certains produits de combustion.

## 1.6 Organisation de l'étude

Cette thèse a pour objectif principal d'identifier les mécanismes importants qui interviennent lors de la combustion de charbon pulvérisé sous différentes atmosphères enrichies en oxygène, pour les intégrer à terme dans des outils de calcul CFD. De cette finalité A0 découlent cinq objectifs notés A1 à A5 :

- A1 : Appréhender expérimentalement la dévolatilisation des particules de charbon et proposer des constantes cinétiques adaptées ;
- A2 : Modéliser la dynamique des écoulements et les températures mesurées dans la chambre de combustion ;
- A3 : Définir un réseau de réacteurs qui permette l'étude de la combustion de particules de charbon dans les conditions étudiées expérimentalement ;
- A4 : Identifier les cinétiques chimiques à grouper pour modéliser les processus de combustion du charbon ;
- A5 : Identifier les chemins réactionnels de formation du  $\text{CO}$ , du  $\text{NO}$ , du  $\text{SO}_2$  et des précurseurs de suies sous air et sous atmosphères enrichies en oxygène.

La coordination de tous ces objectifs est présentée sur la figure 1.10. Les objectifs sont encadrés. L'identifiant de l'objectif est rappelé dans le coin inférieur droit du cadre. Les flèches situées sous un cadre désignent les logiciels utilisés pour atteindre l'objectif.



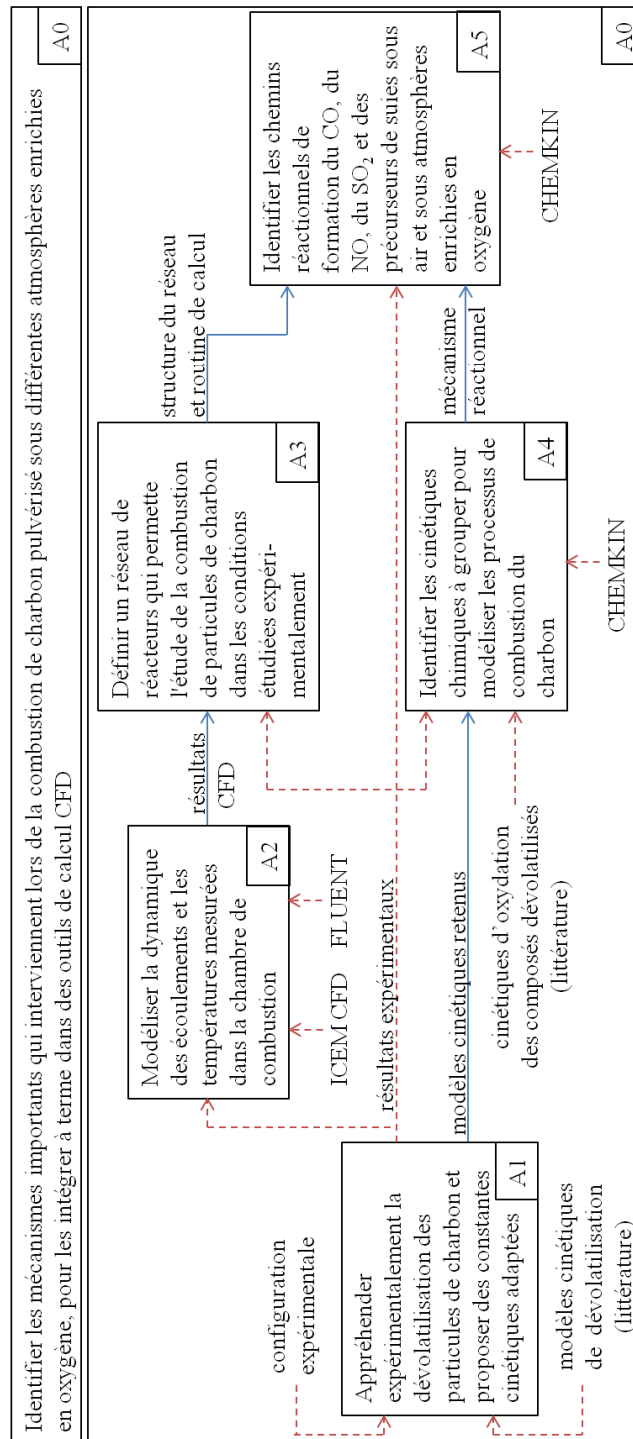


Figure 1.10 Construction de la simulation qui vise à prédire la dévolatilisation des particules de charbon et la formation des produits de combustion

Les flèches latérales qui pointent ou qui quittent un cadre désignent respectivement les données d'entrées nécessaires pour atteindre l'objectif ou les résultats obtenus. Les flèches en pointillés représentent une donnée déjà existante, alors que les flèches pleines représentent un résultat obtenu durant cette thèse.

Le premier chapitre a fourni les préalables de cette étude, dont les modèles de dévolatilisation et les cinétiques d'oxydation des espèces dévolatilisées. Le deuxième chapitre précise les conditions opératoires qui ont été étudiées à l'aide d'un banc d'essais reproduisant des conditions opératoires industrielles. Ce chapitre présente ensuite les résultats expérimentaux et la modélisation de la dévolatilisation dans les conditions opératoires retenues (objectif A1). À l'issue de ce chapitre, l'influence de l'atmosphère de combustion sur la dévolatilisation a été étudiée et deux modèles cinétiques de dévolatilisation ont été identifiés pour un couplage ultérieur dans le réseau de réacteurs. Le troisième chapitre présente comment la dynamique des écoulements dans la chambre de combustion est modélisée (objectif A2). Le quatrième chapitre se concentre sur la création et l'exploitation du réseau de réacteurs. Plus particulièrement, la section 4.1 décrit la construction du réseau de réacteurs (objectif A3). La section 4.2 détaille l'assemblage du mécanisme réactionnel d'oxydation des composés dévolatilisés (objectif A4). Dans la section 4.3, les prédictions du réseau de réacteurs sont comparées aux résultats expérimentaux obtenus sous air, sous air enrichi en oxygène et sous oxycombustion. Elles sont ensuite utilisées dans la section 4.4 pour étudier l'influence de l'atmosphère de combustion sur les chemins réactionnels principaux qui conduisent à la formation d'espèces d'intérêt telles que le CO, le SO<sub>2</sub>, le NO ou les précurseurs de suies (objectif A5). La thèse se clôt par une conclusion générale des travaux et des suggestions pour un travail postérieur.

## CHAPITRE 2

### ÉTUDE EXPÉRIMENTALE ET NUMÉRIQUE DES CINÉTIQUES DE DÉVOLATILISATION

L'étude expérimentale et numérique des cinétiques de dévolatilisation constitue l'objectif A1 de cette thèse. Pour atteindre cet objectif, des modèles de dévolatilisation doivent être retenus et l'influence de l'atmosphère de combustion sur la dévolatilisation doit être étudiée. Ces deux études sont réalisées dans des conditions opératoires proches des conditions rencontrées à l'échelle industrielle. Ces conditions sont fournies par le banc d'essais qui est basé sur un réacteur à flamme plate et qui a été développé par le Professeur Lemaire (Lemaire & Menanteau, 2016). Ce banc est dédié à l'étude de la combustion de combustibles solides pulvérisés. Il permet de travailler sous différentes atmosphères de combustion, dans des conditions de fort gradient de chauffe (supérieur à  $10^6 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ ) et avec des températures maximales de particules allant jusqu'à 1300 K. Des particules issues de broyeurs industriels peuvent également être directement utilisées. Ces quatre dernières caractéristiques en assurent notamment l'originalité. Ce banc d'essais est présenté en détail dans l'article de Lemaire & Menanteau (2016). Seules ses principales caractéristiques seront mentionnées dans la section 2.1. Les conditions opératoires étudiées dans ce travail seront présentées dans la section 2.2. La méthodologie d'obtention des résultats expérimentaux sera présentée dans la section 2.3, accompagnée par un exemple de résultats. Les résultats expérimentaux seront tout d'abord utilisés pour étudier l'aptitude des modèles cinétiques de dévolatilisation à les reproduire sous atmosphère inerte dans la section 2.4. Les résultats expérimentaux et les modèles de dévolatilisation permettront ensuite d'étudier l'influence de l'atmosphère de combustion sur la dévolatilisation des particules de charbon dans la section 2.5. Les résultats présentés dans ce chapitre seront enfin récapitulés dans la section 2.6.

#### 2.1 Présentation du banc expérimental utilisé

Les particules de charbons utilisées dans les essais sont tout d'abord obtenues à partir d'un broyeur industriel. Elles ont alors une granulométrie comprise entre 50 et 500  $\mu\text{m}$  avec un

diamètre moyen d'une centaine de micromètres. Les particules peuvent ensuite être criblées pour atteindre une dimension voulue. Une fois préparées, les particules sont introduites dans le réservoir du banc d'essais schématisé sur la figure 2.1. Cette figure illustre l'ensemble du banc d'essais utilisé avec certains instruments nécessaires à la caractérisation des champs de température et de vitesse présentée dans la section 2.3.1.

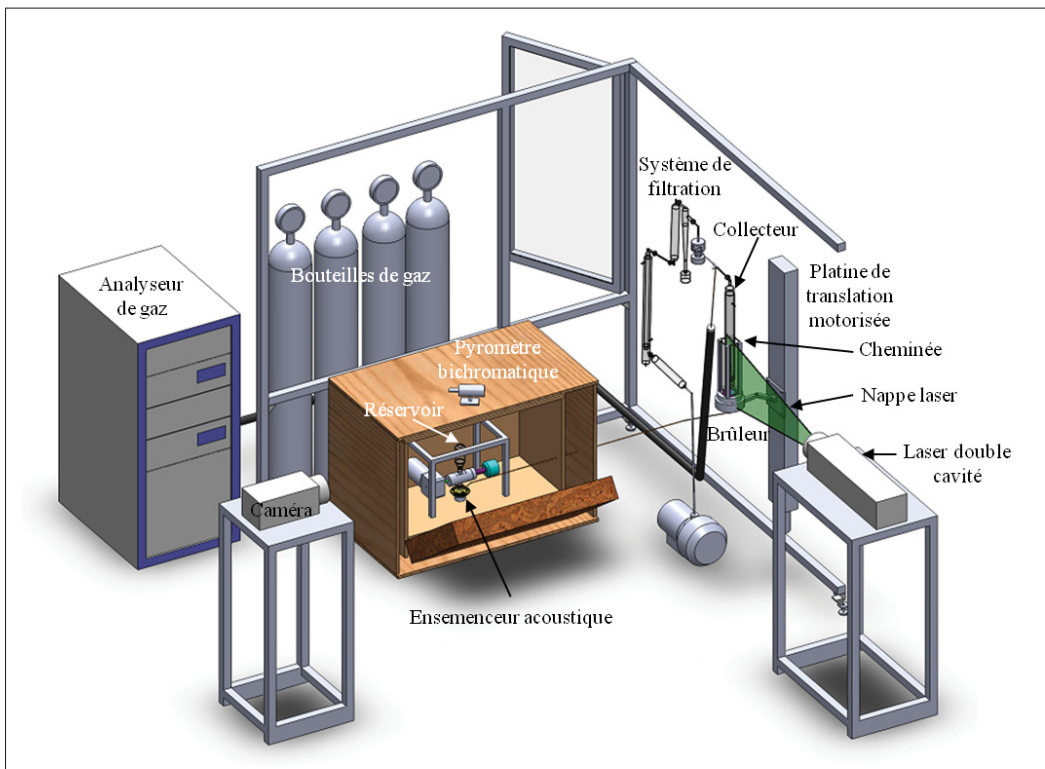


Figure 2.1 Représentation du banc d'essais utilisé, tiré de Lemaire & Menanteau (2016)

Au cours d'un essai, une quantité constante et contrôlée de  $12 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$  de particules de charbon pénètre dans l'ensemencement acoustique (figure 2.1). Après avoir été mises en suspension, les particules y sont fluidisées par  $1 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$  de gaz vecteur (mesuré à  $10^5 \text{ Pa}$  et  $293 \text{ K}$ ), qui peut être de l'azote ( $\text{N}_2$ ), de l'air, de l'oxygène ( $\text{O}_2$ ) ou un mélange d'oxygène et de dioxyde de carbone ( $\text{O}_2/\text{CO}_2$ ). La fraction volumique de particules dans le gaz vecteur est alors de  $\approx 0,02 \%$ . Ce mélange pénètre dans le milieu réactionnel au moyen d'un injecteur en acier inoxydable d'un diamètre intérieur de  $1,5 \text{ mm}$ . Cet injecteur est placé au niveau de l'orifice d'un brûleur

de type McKenna, commercialisé par Holthuis (figure 2.1). Il est constitué d'un milieu poreux en bronze de 60 mm de diamètre qui permet de stabiliser une flamme plate à pression atmosphérique. La flamme plate génère les gaz chauds présents dans le milieu réactionnel délimité par la cheminée. La cheminée est rectangulaire de 10 cm de côté et de 40 cm de hauteur. Elle repose sur le brûleur de type McKenna. Elle est construite en acier inoxydable et est dotée d'accès optiques. La cheminée est recouverte par une couche d'isolant adéquatement découpée pour limiter les pertes thermiques et permettre malgré tout la réalisation de diagnostics optiques. Dans la cheminée, les gaz chauds chauffent le mélange formé par les particules de charbon et le gaz vecteur situé au centre. Le mélange subit un gradient de chauffe de  $\approx 10^6 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ . Les particules de charbon se dévolatilisent puis s'enflamment. La flamme de charbon pulvérisé mesure alors  $\approx 35 \text{ cm}$  de haut pour  $\approx 3 \text{ cm}$  de diamètre.

Les particules et les gaz environnants peuvent être prélevés par le collecteur (figure 2.1). Celui-ci d'une hauteur de 51 cm est constitué de deux tubes concentriques entre lesquels circule de l'azote gazeux. Le tube interne est percé de quatre orifices pour mélanger l'azote aux gaz prélevés et ainsi assurer une trempe réactionnelle. Ce collecteur peut être utilisé à différentes hauteurs dans la cheminée. Ce mouvement est rendu possible grâce à une platine de translation motorisée qui déplace le brûleur et la cheminée tandis que le collecteur et les systèmes d'analyses sont fixes. Le prélèvement, dont la trempe réactionnelle a eu lieu dans le collecteur, peut ensuite être dirigé soit vers un système de filtration, soit vers un analyseur de gaz (figure 2.1). Dans le premier cas, un cyclone de type Dekati SAC-65 collecte les particules de charbon qui sont analysées ultérieurement pour déterminer leur taux de dévolatilisation (voir section 2.3.2). Il est chauffé à  $\approx 453 \text{ K}$  pour éviter la condensation de la vapeur d'eau. Un second cyclone ainsi que d'autres filtres permettent ensuite de collecter les dernières particules. Dans le second cas, l'analyseur de gaz permet d'estimer la composition du milieu réactionnel. Il est composé de trois modules qui mesurent la proportion volumique de monoxyde (CO) et de dioxyde (CO<sub>2</sub>) de carbone, la proportion d'oxydes d'azote (NO et NO<sub>x</sub>) et enfin la proportion d'oxygène.

Le banc d'essais présenté peut ainsi être utilisé pour l'étude des cinétiques de dévolatilisation et d'oxydation de plusieurs combustibles solides pulvérisés, dont le charbon. Le gaz vecteur et les gaz utilisés pour générer la flamme plate peuvent être modifiés pour travailler sous différentes atmosphères de combustion. La section suivante présente les combinaisons de gaz et les charbons retenus dans ce travail.

## 2.2 Présentation des conditions opératoires étudiées

Les gaz vecteurs utilisés dans les essais retenus pour l'étude expérimentale sont de l'air, du  $N_2$ , du  $O_2$  ou un mélange  $O_2/CO_2$ . Selon l'atmosphère de combustion étudiée, la flamme plate est générée par un mélange propane-air ( $C_3H_8/air$ ) ou par un mélange  $C_3H_8/O_2/CO_2$ . Les configurations expérimentales utilisées dans la suite de cette thèse sont synthétisées dans le tableau 2.1 pour les études réalisées sous atmosphère inerte et dans le tableau 2.2 pour celles réalisées sous atmosphères oxydantes. Les caractéristiques des flammes plates utilisées sont présentées dans le tableau 2.3. Les essais expérimentaux ont été réalisés par le Professeur Lemaire pendant le doctorat de Bruhier (2013) ou parallèlement au doctorat de l'auteur. Ce dernier a pu suivre ces mesures, mais il a principalement contribué à la modélisation des cinétiques de dévolatilisation et aux études numériques subséquentes.

Des charbons bitumineux et subbitumineux ont été utilisés pour effectuer ces essais expérimentaux. Les propriétés des charbons testés sont présentées dans le tableau 2.4 pour les études réalisées sous atmosphère inerte et dans le tableau 2.5 pour celles réalisées sous atmosphères oxydantes. Sous atmosphère inerte, les particules ont été criblées pour avoir un diamètre compris entre 40 et 63  $\mu m$ . Dans les autres cas, les particules ont été criblées de façon plus grossière. Le diamètre moyen des particules est ainsi de 107  $\mu m$  pour le charbon de Freyming et de 129  $\mu m$  pour le charbon de La Loma. Les différences de compositions élémentaires par les charbons de Freyming et de La Loma présentées dans les deux tableaux 2.4 et 2.5 peuvent être expliquées par l'échantillonnage.

En effet, de par le processus de formation du charbon, sa composition varie à l'intérieur d'une même veine et les caractérisations ont été conduites pour des échantillons de charbon prélevés à différents endroits. Les écarts observés demeurent toutefois très limités.

Tableau 2.1 Caractéristiques des études expérimentales sous atmosphère inerte

Atmosphère	Charbons	Gaz vecteur	Flammes plates	Référence
inerte	Foxleigh Freyming La Loma Zarechnaya - Lvovugol Fola Middleburg Highvale	N <sub>2</sub>	FP1 FP2 FP3	(Lemaire <i>et al.</i> , 2017)

Tableau 2.2 Caractéristiques des atmosphères oxydantes étudiées expérimentalement

Désignation	Atmosphère	Charbon	Gaz vecteur	Flamme plate	Référence
flamme 1	air	Freyming	air	FP1	(Lemaire <i>et al.</i> , 2015)
flamme 2	air enrichi en oxygène	Freyming	O <sub>2</sub>	FP1	(Lemaire <i>et al.</i> , 2015)
flamme 3	air	Freyming	air	FP4	(Menage <i>et al.</i> , 2013)
flamme 4	air enrichi en oxygène	Freyming	O <sub>2</sub>	FP4	(Lemaire <i>et al.</i> , 2015)
flamme 5	air	La Loma	air	FP1	(Lemaire <i>et al.</i> , 2015)
flamme 6	oxycombustion	La Loma	21 % O <sub>2</sub> / 79 % CO <sub>2</sub>	FP5	(Lemaire <i>et al.</i> , 2014)
flamme 7	oxycombustion	La Loma	30 % O <sub>2</sub> / 70 % CO <sub>2</sub>	FP5	(Lemaire <i>et al.</i> , 2014)
flamme 8	oxycombustion	La Loma	O <sub>2</sub>	FP5	(Lemaire <i>et al.</i> , 2014)

Tableau 2.3 Caractéristiques des flammes plates utilisées expérimentalement

Flamme plate	Richesse	Température maximale des particules sous atmosphère inerte	Composition			
			C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (l/min)	Air (l/min)	O <sub>2</sub> (l/min)	CO <sub>2</sub> (l/min)
FP1	1,00	1010 K	0,65	15,40	/	/
FP2	1,00	1090 K	0,94	22,4	/	/
FP3	1,00	1193 K	1,26	30	/	/
FP4	1,06	/	0,53	11,90	/	/
FP5	1,00	/	0,65	/	3,25	8,50

Tableau 2.4 Propriétés des charbons utilisés sous atmosphère inerte

Charbon étudié	Humidité <sup>a</sup>	Composés volatils <sup>b</sup>	Cendres <sup>b</sup>	C <sup>b</sup>	H <sup>b</sup>	O <sup>b</sup>	N <sup>b</sup>	S <sup>b</sup>	Cl <sup>b</sup>
Foxleigh	9,70	11,80	9,45	82,18	3,88	2,47	1,38	0,55	0,10
Freyming	1,60	34,50	5,23	81,83	4,82	6,40	0,81	0,86	0,05
La Loma	8,00	41,00	4,50	81,00	4,55	8,51	1,17	0,27	0,00
Zarechnaya - Lvovugol	10,10	39,00	9,78	76,05	4,70	6,85	2,01	0,60	0,01
Fola	7,50	34,10	12,86	74,57	4,42	6,25	1,20	0,60	0,10
Middleburg	3,20	22,70	14,50	74,04	3,69	6,15	1,17	0,45	0,00
Highvale	19,00	50,60	10,00	68,81	4,70	14,00	2,10	0,40	0,00

<sup>a</sup> proportion massique exprimée sur base brute (en %)

<sup>b</sup> proportion massique exprimée sur base sèche (en %)

Tableau 2.5 Propriétés des charbons utilisés lors de combustions sous air, sous air enrichi en oxygène et sous oxycombustion

Charbon étudié	Humidité <sup>a</sup>	Composés volatils <sup>b</sup>	Cendres <sup>b</sup>	C <sup>b</sup>	H <sup>b</sup>	O <sup>b</sup>	N <sup>b</sup>	S <sup>b</sup>
Freyming	1,6	34,2	4,8	82,1	4,9	6,56	0,81	0,83
La Loma	5,0	37,9	4,2	80,0	4,4	9,7	1,28	0,41

<sup>a</sup> proportion massique exprimée sur base brute (en %)

<sup>b</sup> proportion massique exprimée sur base sèche (en %)



Dans tous les cas étudiés, les semi-coques prélevés dans le collecteur sont analysés pour connaître leur degré de dévolatilisation afin de déterminer la cinétique de dévolatilisation. La méthodologie correspondante est expliquée dans la section suivante.

### **2.3 Détermination expérimentale des cinétiques de dévolatilisation**

Un profil cinétique de dévolatilisation représente l'évolution de la fraction dévolatilisée en fonction du temps de séjour des particules. Trois paramètres sont nécessaires pour le déterminer : le temps de séjour des particules, leur température et leur taux de dévolatilisation. La détermination de la température et du temps de séjour des particules constitue une difficulté liée à l'utilisation d'un réacteur à flamme plate (Zhang, 2010). Pour évaluer ces paramètres, il est possible de modéliser le banc d'essais ou de le caractériser expérimentalement. Dans le cas de modélisation du banc d'essais, il a récemment été souligné l'importance de valider les résultats issus de la modélisation avant de les exploiter pour, par exemple, déduire l'histoire thermique des particules (Lemaire *et al.*, 2017). Dans cette thèse, le temps de séjour des particules ainsi que leur température seront fournis par la caractérisation expérimentale présentée dans la section 2.3.1. Ces résultats seront complétés par la cartographie de température des gaz dans toute la cheminée. Cette cartographie sera utilisée ultérieurement pour valider la modélisation de la dynamique des écoulements. Le taux de dévolatilisation des particules sera obtenu depuis l'analyse des particules filtrées précisée dans la section 2.3.2. Enfin, un exemple de profil cinétique de dévolatilisation représentatif des résultats expérimentaux obtenus sera présenté dans la section 2.3.3.

#### **2.3.1 Caractérisation de l'histoire thermique des particules de combustible**

Les champs de température et de vitesse sont mesurés expérimentalement pour déterminer l'histoire thermique du combustible. Cette histoire thermique constitue une donnée d'entrée des modèles cinétiques de dévolatilisation. La méthodologie de caractérisation est présentée en détail dans Lemaire *et al.* (2015). Brièvement, trois types de mesure ont permis de caractériser l'atmosphère d'oxydation : la mesure de vitesse du gaz vecteur, celle de température des

gaz entourant les particules de combustible et celle de température des particules. La vitesse du gaz vecteur est mesurée pour un seul gaz vecteur par flamme plate étudiée présentée dans le tableau 2.3. Il a en effet été constaté que le changement de nature du gaz vecteur n'induisait pas des changements significatifs au niveau de la vitesse du jet de gaz vecteur dans les conditions étudiées (voir par exemple (Lemaire *et al.*, 2015)). La mesure de température des gaz est réalisée pour chaque couple de gaz vecteur et de flamme plate présenté dans les tableaux 2.1 et 2.2. Les températures des particules sont systématiquement mesurées. Chaque type de mesure est précisée dans la suite de cette section. Certains instruments utilisés pour caractériser le banc d'essais sont présentés sur la figure 2.1.

Pour caractériser la vitesse des gaz, la flamme plate est générée et  $1 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$  de gaz vecteur permet de fluidiser des billes d'alumine dont le diamètre est ajusté de sorte que leur vitesse de chute libre soit identique à celle des particules de combustible. Les billes d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) sont employées, car elles ont l'avantage de ne pas s'oxyder dans les conditions étudiées. La vitesse des billes est mesurée par vélocimétrie par imagerie de particules (PIV). Pour ce faire, un laser double cavité Nd :YAG *New Wave Research Solo 120 XT* génère une nappe à 532 nm qui traverse la cheminée. Les signaux de diffusion des particules d'ensemencement illuminées sont enregistrés à l'aide d'une caméra CCD qui est placée dans une direction orthogonale au sens de propagation de la nappe du laser. La mesure de la vitesse des billes permet de déterminer expérimentalement la correspondance entre hauteur du prélèvement et temps de séjour des particules de charbon, comme illustré sur la figure 2.2.

Pour mesurer la température des gaz, la flamme plate est générée et  $1 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$  de gaz vecteur est injecté. Aucune bille n'est introduite dans ces essais. Un thermocouple de type S de  $200 \mu\text{m}$  de diamètre est utilisé pour mesurer la température des gaz. Ce thermocouple est recouvert d'une fine couche d'oxydes de Béryllium et d'Yttrium pour limiter les effets catalytiques qui pourraient fausser les mesures de température. Les mesures sont également corrigées des pertes par rayonnement du thermocouple via la méthode de compensation électrique (Lemaire & Menanteau, 2017).

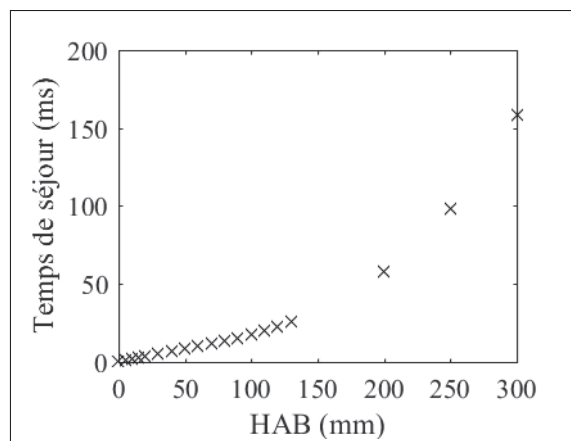


Figure 2.2 Correspondance expérimentale entre temps de séjour des particules et hauteur au-dessus du brûleur dans les flammes 3 et 4

Les mesures peuvent être effectuées suivant les trois directions pour obtenir une cartographie complète des températures des gaz dans l'ensemble de la cheminée. Le profil de température des gaz dans l'axe central du brûleur permet de déterminer un gradient de chauffe initial de  $\approx 10^6 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$  selon la flamme plate et le gaz vecteur considérés.

Pour mesurer la température des particules, la flamme plate est générée et  $1 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$  de gaz vecteur permet de fluidiser les particules de charbon. La température des particules est mesurée à l'aide de deux pyromètres : un pyromètre bichromatique infrarouge Keller MSR-Cella Temp PA40 et un pyromètre monochromatique Keller MSR-Cella Temp PA20. Le pyromètre bichromatique a été utilisé pour mesurer des températures comprises entre 923 et 1973 K. Le pyromètre monochromatique a été utilisé, car sa gamme va de 523 à 2273 K. Pour assurer la cohérence des mesures, son émissivité a été réglée de sorte à reproduire la température mesurée par le pyromètre bichromatique dans des zones où la température mesurée est comprise dans les gammes des deux pyromètres. Ces derniers ont une cible de mesure d'un diamètre de 1,3 mm située au centre du jet de particules. Une bonne résolution spatiale est ainsi obtenue.

Un exemple de profil de température des gaz et des particules de charbon mesuré expérimentalement est présenté sur la figure 2.3. Durant les dix premières millisecondes, la température des particules est en accord avec la température des gaz. Le profil de température des particules, associé au profil de vitesse lui aussi déterminé lors de la caractérisation du banc d'essais, révèle ainsi un gradient de chauffe initial des particules cohérent avec celui mesuré pour les gaz, soit  $1,5 \cdot 10^6 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ . Au-delà de dix millisecondes, la température des particules de charbon est plus basse que la température des gaz d'une centaine de degrés environ. Cette différence de température est attribuée aux pertes par rayonnement des particules, à un effet de puits de chaleur couplé à un potentiel effet endothermique du processus de dévolatilisation (Xie *et al.*, 2012).

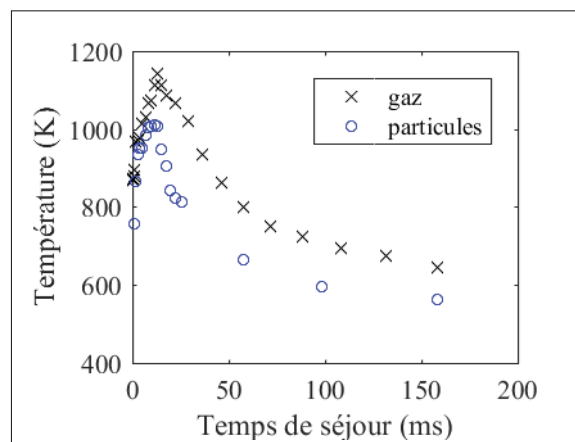


Figure 2.3 Profil de température des particules et des gaz dans la flamme 3

### 2.3.2 Détermination des taux de dévolatilisation des particules de charbon

En plus du profil de vitesse qui vient d'être caractérisé, la mesure des taux de dévolatilisation des particules est nécessaire pour l'établissement d'un profil cinétique de dévolatilisation. Pour déterminer les taux de dévolatilisation, les particules de charbon sont prélevées à différentes hauteurs au-dessus du brûleur (HAB), c'est-à-dire à différents instants de leur dévolatilisation. Trois échantillons sont prélevés et analysés pour chaque hauteur. Le taux de dévolatilisation de

chaque échantillon est ensuite obtenu par comparaison des résultats de l'analyse immédiate de l'échantillon à ceux de l'analyse immédiate du charbon initial présentée dans le tableau 2.4 ou 2.5. À l'instar des travaux de Badzioch & Hawksley (1970); Kobayashi (1976); Therssen *et al.* (1995) et Authier *et al.* (2014), la méthode reposant sur l'utilisation des cendres comme traceur a été utilisée. Dans ce cas, la masse de cendres est considérée comme constante tout au long de la dévolatilisation. Ainsi, l'équation 2.1 est vérifiée, avec  $M_0$  masse du charbon,  $M$  masse du semi-coke prélevé,  $A_{charbon}$  fraction massique de cendres mesurée sur base sèche dans le charbon et  $A_{echantillon}$  fraction massique de cendres mesurée sur base sèche dans le semi-coke échantillonné.

$$M_0 \cdot A_{charbon} = M \cdot A_{echantillon} \quad (2.1)$$

La fraction dévolatilisée par la particule de charbon  $F_d$  correspond à la différence entre  $M$  et  $M_0$ . Elle s'exprime directement à partir des fractions massiques de cendres d'après l'équation 2.2 tirée de Badzioch & Hawksley (1970).

$$F_d = 100 \cdot \left( 1 - \left( \frac{A_{charbon}}{1 - A_{charbon}} \right) \cdot \left( \frac{1 - A_{echantillon}}{A_{echantillon}} \right) \right) \quad (2.2)$$

L'équation 2.2 est utilisée pour calculer la fraction dévolatilisée de chaque échantillon prélevé. La valeur moyenne de la fraction dévolatilisée des trois échantillons prélevés pour chaque HAB est utilisée dans la suite de la thèse. Lorsque présentées, les barres d'erreur sont représentatives de la dispersion des résultats expérimentaux autour de la valeur moyenne.

### 2.3.3 Profils cinétiques de dévolatilisation expérimentaux

À la suite du post-traitement des résultats expérimentaux, les profils cinétiques de dévolatilisation obtenus ont une forme similaire à celle présentée sur la figure 2.4. À partir d'un temps de séjour de 30 ms, les fractions dévolatilisées sont approximativement constantes. Aucune perte de masse significative du semi-coke n'intervient au-delà de ce temps. Ceci peut être expliqué par la chute de température des particules observée au-delà de  $\approx 30$  ms.

Cette forme de profil de dévolatilisation est en accord avec des essais de dévolatilisation de particules de charbon soumises à un fort gradient de chauffe et à des températures de  $\approx 1373$  K réalisés par Therssen *et al.* (1995).

Le rendement de dévolatilisation est défini comme le ratio entre la fraction dévolatilisée par la particule de charbon  $F_d$  et la quantité initiale de composés volatils contenus dans le charbon  $CV_0$ . Il est de 79 % sur la figure 2.4. Des rendements pouvant atteindre jusqu'à 88 % ont été mesurés sous atmosphère inerte pour des particules de charbons bitumineux qui atteignent une température maximale de 1010 K. Des rendements de 86 % et 91 % ont également été atteints par ce type de particules respectivement sous air avec une température maximale de 1050 K ou sous atmosphère  $O_2/CO_2$  avec une température maximale de 1100 K. Ces rendements sont cohérents vis-à-vis des résultats obtenus avec des particules de charbon bitumineux de 75 à 90  $\mu\text{m}$  de diamètre soumises à un gradient de chauffe de  $10^5$   $\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$  dans un four à chute chauffé à 1400 K (Khatami *et al.*, 2012). Des profils cinétiques de dévolatilisation expérimentaux, similaires à celui présenté sur la figure 2.4, sont utilisés pour évaluer les prédictions des modèles cinétiques de dévolatilisation précédemment introduits dans la section 1.4.1. Cette évaluation est présentée dans la section suivante.

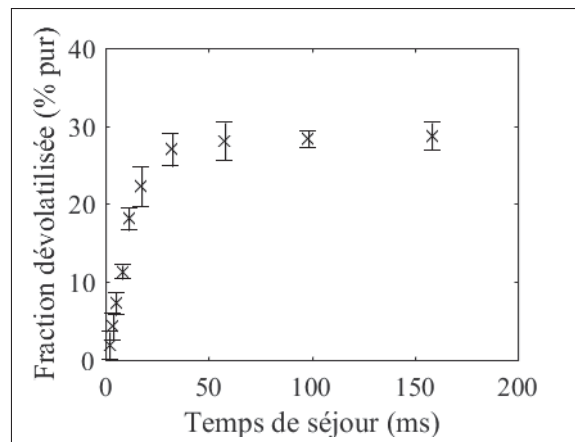


Figure 2.4 Profil de dévolatilisation dans la flamme 3

## 2.4 Comparaison des prédictions des modèles cinétiques de dévolatilisation sous atmosphère inerte

Les conditions opératoires utilisées pour évaluer les modèles cinétiques de dévolatilisation sont référencées dans le tableau 2.1. Les charbons bitumineux de Foxleigh, Freyming, La Loma, Zarechnaya - Lvovugol, Fola et Middleburg ainsi que le charbon subbitumineux de Highvale sont utilisés. Les propriétés de ces charbons sont présentées dans le tableau 2.4. Les profils de température des particules sont utilisés comme donnée d'entrée des modèles de dévolatilisation. Ceux des charbons de Middleburg et de Fola sont présentés sur la figure 2.5. Ceux des autres charbons ne sont pas représentés, car ils sont tous similaires à ceux obtenus avec la flamme plate FP1. En effet, la température maximale des particules atteinte avec cette flamme plate est de 1013 K, avec une dispersion de +/- 5,5 K. La température maximale des particules de charbon de Fola est respectivement de  $\approx 1090$  K et  $\approx 1190$  K pour les deux autres flammes plates, FP2 et FP3. Les caractéristiques de ces flammes plates sont présentées dans le tableau 2.3.

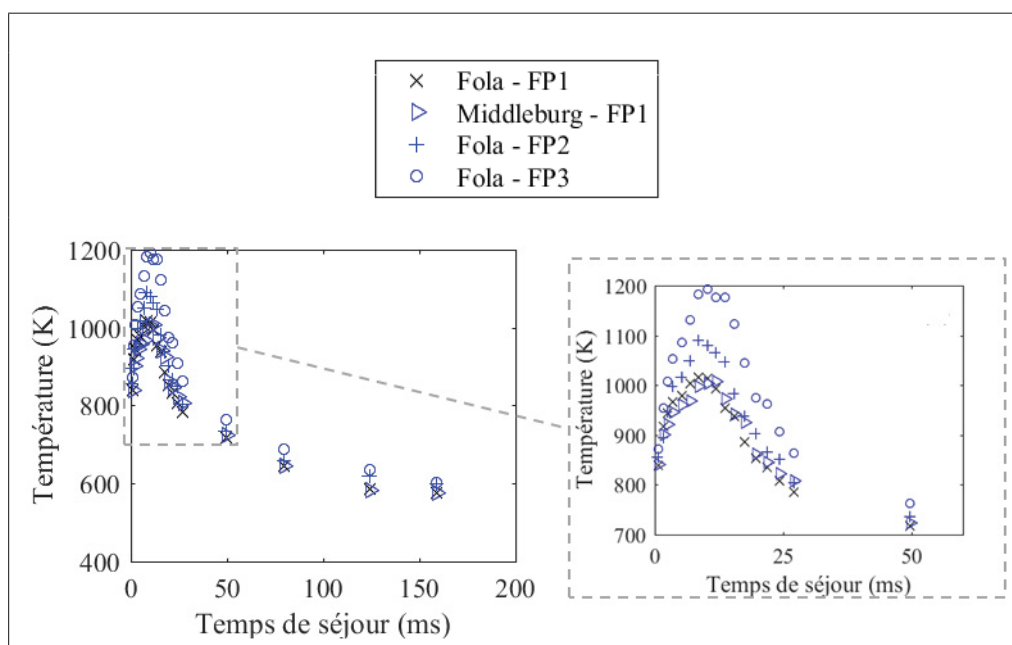


Figure 2.5 Comparaison des températures des particules mesurées avec les flammes plates  $C_3H_8$ /air stœchiométriques FP1 à FP3

Les modèles de dévolatilisation étudiés seront présentés séparément dans les sections 2.4.1 à 2.4.4. Chaque section précisera comment le modèle a été utilisé puis comparera les prédictions aux résultats expérimentaux. Chaque section ne présentera que les résultats obtenus pour le charbon subbitumineux de Highvale et un charbon bitumineux (Fola ou Middleburg), car les prédictions des différents modèles sont similaires pour l'intégralité des charbons bitumineux testés. L'ensemble des résultats est présenté en annexe I. Une comparaison générale de l'aptitude des différents modèles à reproduire les résultats expérimentaux sera enfin effectuée dans la section 2.4.5. Pour finir, il est à noter que le travail présenté dans ces sections est publié dans (Lemaire *et al.*, 2017).

#### 2.4.1 Modèle empirique à une réaction

Deux ensembles de paramètres cinétiques ont été considérés pour le modèle empirique à une réaction : celui de Badzioch & Hawksley (1970) et celui de Fu *et al.* (1989). Pour rappel, dans ce modèle, la perte de masse  $dV$  pendant l'intervalle de temps  $dt$  est liée à  $V$ , la quantité de composés volatils émis à un instant  $t$ , à  $V_{inf}$ , la quantité de composés volatils émis pour un temps infini et à  $k$  la constante de vitesse qui suit une relation de type Arrhénius (voir section 1.4.1).

Pour tous les charbons bitumineux, Badzioch & Hawksley (1970) fixent la valeur du ratio  $B = \frac{E_a}{R}$ , qui intervient dans la relation de type Arrhénius (équation 1.2), à 8900 K. Le facteur  $k_0$  est quant à lui obtenu à partir d'une corrélation empirique basée sur la composition du charbon reproduite sur la figure 2.6 (a). La quantité de composés volatils émis pour un temps infini  $V_{inf}$  est déduite de l'équation 2.3 tirée de Badzioch & Hawksley (1970) où  $Q$  est un facteur empirique qui dépend de la composition du charbon,  $CV_0$  représente la quantité de composés volatils du charbon issue de l'analyse immédiate et  $D$  est un facteur égal à 0,14 pour les charbons à faible pouvoir dilatoire. Les charbons étudiés sont dans ce cas.



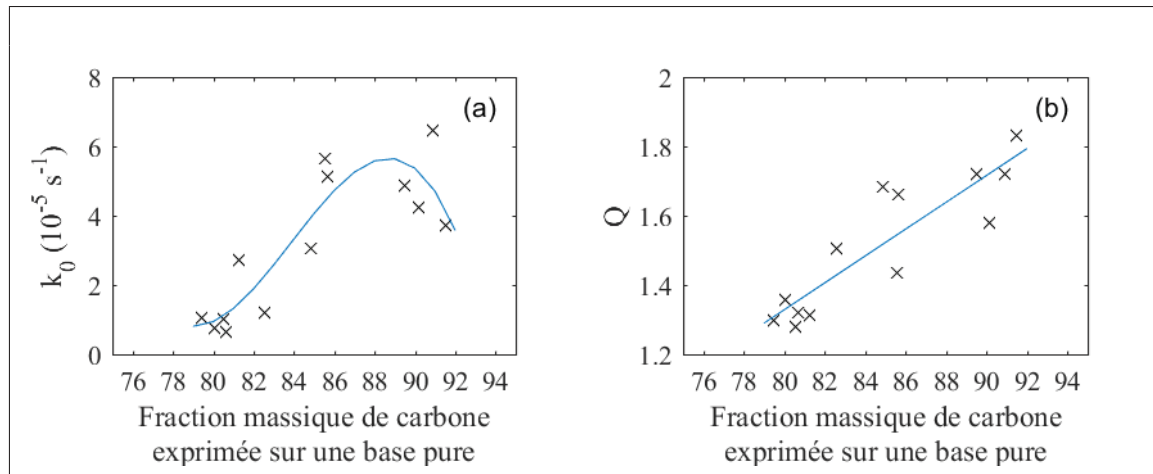


Figure 2.6 Corrélations empiriques utilisées pour déterminer les facteurs  $k_0$  (a) et  $Q$  (b) dans les travaux de Badzioch & Hawksley (1970)

Le facteur  $Q$  est déterminé depuis la composition du charbon d'après une corrélation proposée par Badzioch & Hawksley (1970) et reproduite sur la figure 2.6 (b).

$$V_{inf} = Q \cdot CV_0 \cdot (1 - D) \quad (2.3)$$

Pour commencer, les corrélations proposées par Badzioch & Hawksley sont utilisées pour déterminer les paramètres  $k_0$  et  $Q$  de chaque charbon, ce qui constitue l'ensemble de paramètres 1.1 dont les valeurs sont précisées dans le tableau 2.6. Les prédictions obtenues avec cet ensemble de paramètres sont comparées aux résultats expérimentaux obtenus dans les mêmes conditions opératoires : sous atmosphère inerte avec la flamme plate FP1. Les résultats obtenus pour les charbons de Fola et de Highvale sont présentés sur la figure 2.7. Les écarts-types obtenus entre les résultats numériques et expérimentaux pour les charbons bitumineux varient de 1,7 à 19 %. Ces valeurs sont à comparer à la dispersion des résultats expérimentaux : 12,3 % en moyenne. Les prédictions obtenues avec l'ensemble de paramètres 1.1 sont donc acceptables pour les charbons bitumineux considérés dans cette étude.

Pour le charbon subbitumineux de Highvale (figure 2.7 (b)), les prédictions obtenues avec l'ensemble de paramètres 1.1 ne parviennent pas à reproduire les résultats expérimentaux.

Tableau 2.6 Valeurs des paramètres cinétiques utilisés dans le modèle à une réaction

Paramètres		Charbon	
		Fola	Highvale
1.1	$k_0$ [ $s^{-1}$ ]	$4,55 \cdot 10^5$	$0,84 \cdot 10^5$
	$Q$ [J]	1,54	1,28
1.2	$k_0$ [ $s^{-1}$ ]	$4,72 \cdot 10^5$	$4,47 \cdot 10^5$
	$Q$ [J]	1,54	1,28
1.3	$k_0$ [ $s^{-1}$ ]	$4,55 \cdot 10^5$	$0,84 \cdot 10^5$
	$Q$ [J]	1,56	2,45

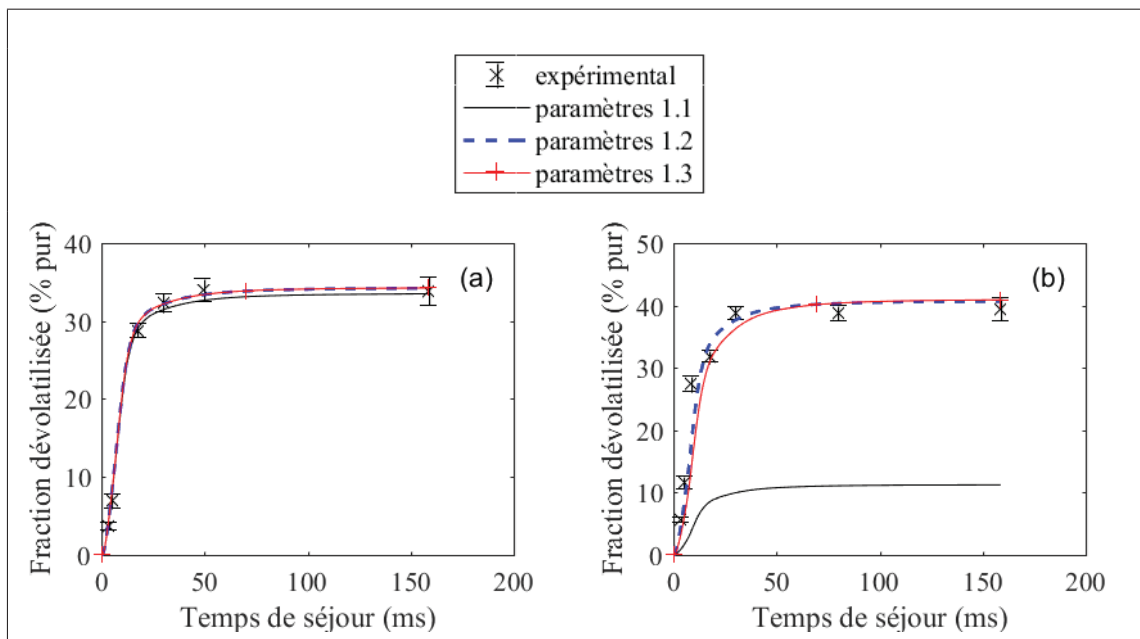


Figure 2.7 Comparaison des profils de dévolatilisation mesurés expérimentalement et prédits par le modèle à une réaction pour le charbon bitumineux de Fola (a) et subbitumineux de Highvale (b)

Ce résultat peut être expliqué par la composition de ce charbon. La fraction massique de carbone exprimée sur base pure est de 76,5 %. Le domaine de validité des corrélations empiriques présentées sur la figure 2.6 couvre les fractions massiques de carbone exprimées sur base pure de 79 à 92 %. Ces corrélations ne peuvent donc pas être directement étendues. Les paramètres

cinétiques doivent être ajustés autrement. La nécessité de cette démarche a récemment été soulignée par Vascellari *et al.* (2013). Ces résultats sont intéressants du point de vue du domaine de validité de l'ensemble de paramètres 1.1. Tout d'abord, les corrélations empiriques déduites par Badzioch & Hawksley pour des gradients de chauffe de l'ordre de  $2,5 \cdot 10^4$  à  $5 \cdot 10^4 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$  sont vérifiées pour un gradient de chauffe plus élevé :  $\approx 10^6 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ . Par contre, elles ne peuvent pas être directement étendues à des charbons dont le taux de carbone sur base pure n'appartient pas à l'intervalle fermé 79 à 92 %.

Par la suite, les ensembles de paramètres 1.2 et 1.3 sont respectivement obtenus lors de l'étude de sensibilité des cinétiques de dévolatilisation à  $k_0$  et à  $Q$ . Les paramètres ont été ajustés séparément pour minimiser l'écart quadratique moyen entre les profils de dévolatilisation expérimentaux et numériques. Aucun intervalle de valeur n'a été spécifié lors des ajustements de  $k_0$  et  $Q$ . Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau 2.6 et les résultats correspondants sont présentés sur la figure 2.7. Les valeurs ajustées de ces paramètres sont confondues avec la dispersion des points illustrée sur la figure 2.6. Les valeurs des paramètres  $k_0$  et  $Q$  obtenues par les corrélations proposées par Badzioch & Hawksley conviennent donc dans les cas étudiés, sauf pour le charbon de Highvale.

Pour leur part, Fu *et al.* (1989) considèrent que la cinétique de dévolatilisation dépend uniquement de la température finale des particules. La valeur de  $k_0$ , qui intervient dans la relation de type Arrhénius (équation 1.2), est tabulée pour des températures de particules comprises entre 1000 et 2100 K. La quantité de composés volatils émis pour un temps infini  $V_{inf}$  est déduite de la formule 2.4 tirée de Therssen (1993) où  $T_{inf}$  désigne la température des particules à la sortie du réacteur et  $T_{inj}$  est la température des particules à l'injection.

$$V_{inf} = VM_0 + 1,2 \cdot VM_0^{0,8} \cdot \exp\left(\frac{-2 \cdot 10^6}{R \cdot (T_{inf} - T_{inj})^2}\right) \quad (2.4)$$

Dans cette étude, l'ensemble de paramètres de Fu a été appliqué à la modélisation de la dévolutisation du charbon bitumineux de Fola sous atmosphère inerte avec les trois flammes plates FP1 à FP3. En effet, la température maximale des particules obtenue avec la flamme plate FP1, 1010 K en moyenne, est proche de la limite des valeurs tabulées de  $k_0$ . Dans les trois cas, ces valeurs tabulées ont été utilisées pour simuler la dévolutisation des particules de charbon. Les résultats obtenus avec les trois flammes plates sont présentés sur la figure 2.8. Il apparaît clairement que l'ensemble de paramètres de Fu ne parvient pas à simuler la dévolutisation des particules de charbon dans les cas étudiés. Il n'est plus mentionné par la suite.

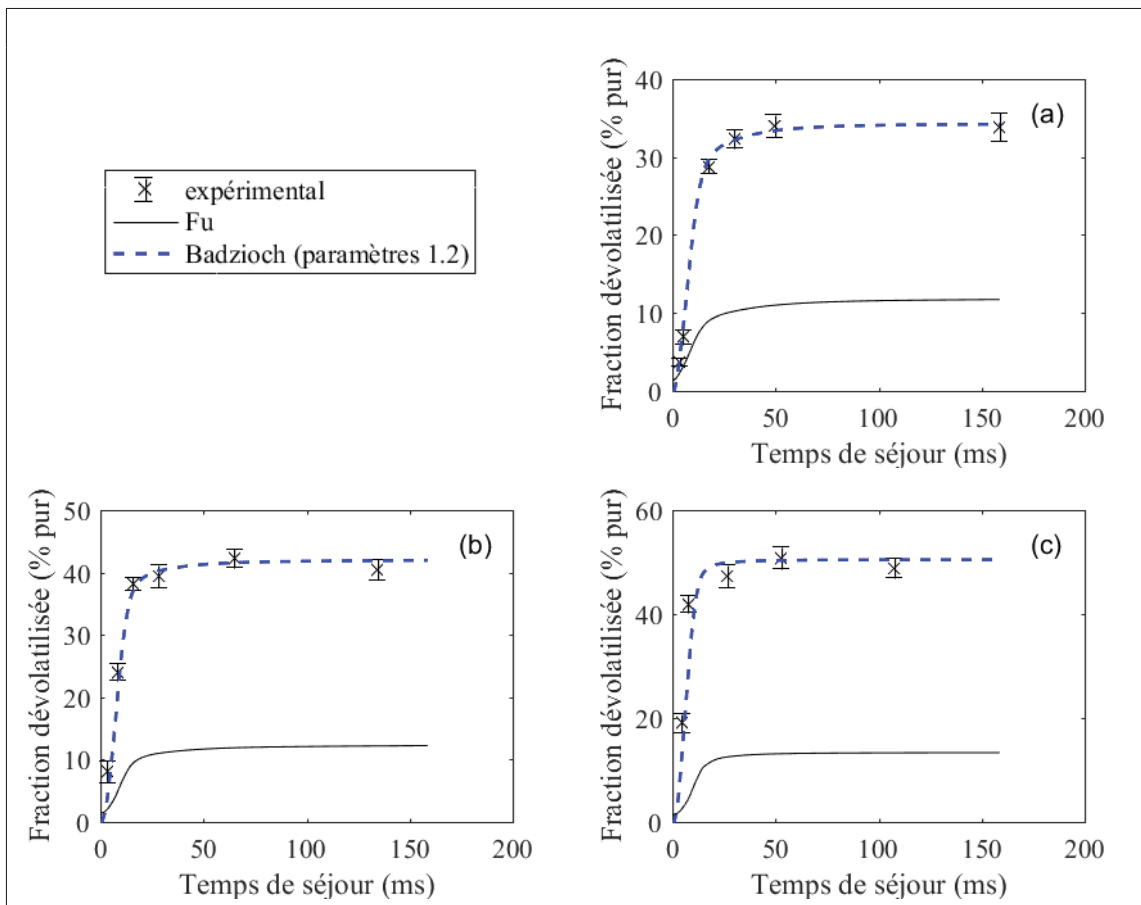


Figure 2.8 Comparaison des profils de dévolutisation mesurés expérimentalement et prédits à l'aide du modèle à une réaction pour le charbon bitumineux de Fola avec les trois flammes plates  $C_3H_8$ /air stœchiométriques FP1 (a), FP2 (b) et FP3 (c)

Par contre, l'aptitude de l'ensemble de paramètres de Badzioch & Hawksley à reproduire les résultats expérimentaux est inchangée lorsque la température maximale des particules est augmentée.

#### 2.4.2 Modèle empirique à deux réactions

Kobayashi *et al.* (1977) et Ubhayakar *et al.* (1977) ont proposé deux ensembles de paramètres pour le modèle empirique à deux réactions et pour des charbons bitumineux. Kobayashi *et al.* (1977) ont étudié la dévolatilisation de particules de charbon bitumineux soumises à un gradient de chauffe de  $10^4$  à  $2 \cdot 10^5$   $\text{K} \cdot \text{s}^{-1}$ . La température du réacteur variait de 1000 à 2100 K. Ubhayakar *et al.* (1977) ont pour leur part considéré la dévolatilisation de particules de charbon bitumineux soumises à un gradient de chauffe de  $10^5$   $\text{K} \cdot \text{s}^{-1}$ . La température des particules variait de 600 à 1600 K.

Les ensembles de paramètres issus des études de Kobayashi *et al.* et d'Ubhayakar *et al.* constituent respectivement les ensembles de paramètres 2.1 et 2.2 (tableau 2.7). Ils permettent de calculer la perte de masse du charbon d'après l'équation 1.5. Ils ont été appliqués pour modéliser la dévolatilisation des particules de charbon sous atmosphère inerte avec la flamme plate FP1. Les résultats sont présentés sur la figure 2.9. La fraction dévolatilisée prédite avec l'ensemble de paramètres 2.1 ne dépasse pas significativement 0 %. Les prédictions obtenues avec l'ensemble de paramètres 2.2 sont plus proches des résultats expérimentaux que les prédictions obtenues avec celui 2.1. En effet, la combinaison des valeurs de  $k_{0,1}$  et de  $E_1$  proposée par Ubhayakar *et al.* favorise des réactions activées à basse température, ce qui est cohérent avec la gamme de température étudiée. Par contre, les prédictions obtenues avec l'ensemble de paramètres 2.2 ne permettent pas de reproduire le profil de dévolatilisation mesuré expérimentalement. L'écart moyen entre le profil expérimental et le profil numérique à  $t = 159$  ms est de 25 à 33 % pour les charbons bitumineux et de 15 % pour le charbon subbitumineux.

Tableau 2.7 Valeurs des paramètres cinétiques utilisés dans le modèle à deux réactions compétitives

Paramètres		Charbon	
		Middleburg	Highvale
2.1	$\alpha_1 ; \alpha_2$ [/]	$CV_0 ; 1$	
	$k_{0,1} ; k_{0,2}$ [ $s^{-1}$ ]	$2 \cdot 10^5 ; 1,3 \cdot 10^7$	
	$E_1 ; E_2$ [ $J \cdot mol^{-1}$ ]	$1,05 \cdot 10^5 ; 1,68 \cdot 10^5$	
2.2	$\alpha_1 ; \alpha_2$ [/]	$CV_0 ; 0,8$	
	$k_{0,1} ; k_{0,2}$ [ $s^{-1}$ ]	$3,7 \cdot 10^5 ; 1,46 \cdot 10^{13}$	
	$E_1 ; E_2$ [ $J \cdot mol^{-1}$ ]	$7,37 \cdot 10^4 ; 2,51 \cdot 10^5$	
2.3	$\alpha_1 ; \alpha_2$ [/]	$CV_0 ; 0,8$	$CV_0 ; 0,8$
	$k_{0,1} ; k_{0,2}$ [ $s^{-1}$ ]	$3,7 \cdot 10^5 ; 1,46 \cdot 10^{13}$	$2 \cdot 10^5 ; 1,46 \cdot 10^{13}$
	$E_1 ; E_2$ [ $J \cdot mol^{-1}$ ]	$6,61 \cdot 10^4 ; 2,51 \cdot 10^5$	$7,15 \cdot 10^4 ; 2,51 \cdot 10^5$
2.4	$\alpha_1 ; \alpha_2$ [/]	$CV_0 ; 0,8$	
	$k_{0,1} ; k_{0,2}$ [ $s^{-1}$ ]	$3,7 \cdot 10^5 ; 1,46 \cdot 10^{13}$	
	$E_1 ; E_2$ [ $J \cdot mol^{-1}$ ]	$6,79 \cdot 10^5 ; 2,51 \cdot 10^5$	
2.5	$\alpha_1 ; \alpha_2$ [/]	0,27 ; 0,46	0,39 ; 0,56
	$k_{0,1} ; k_{0,2}$ [ $s^{-1}$ ]	$9,9 \cdot 10^2 ; 9,9 \cdot 10^4$	$5,8 \cdot 10^3 ; 5,2 \cdot 10^5$
	$E_1 ; E_2$ [ $J \cdot mol^{-1}$ ]	$7 \cdot 10^4 ; 1,2 \cdot 10^5$	$8,3 \cdot 10^4 ; 1,19 \cdot 10^5$

Une méthodologie d'ajustement des paramètres cinétiques utilisable pour le modèle à deux réactions est proposée par Kobayashi (1976). Elle repose sur l'hypothèse que, lorsque la température des particules est basse, le modèle à deux réactions compétitives peut être assimilé à un modèle à une réaction. Cette hypothèse est vérifiée par l'étude de l'évolution de la cinétique globale de la réaction de dévolatilisation en fonction de la température dans une gamme de température cohérente avec celle rencontrée lorsque la flamme plate FP1 est utilisée (figure 2.10). La cinétique globale obtenue avec l'ensemble de paramètres 2.2 est effectivement proche de celle obtenue avec le modèle à une réaction dans la gamme de température étudiée. D'après la méthodologie de Kobayashi, les paramètres cinétiques de la première réaction compétitive peuvent donc être ajustés indépendamment de ceux de la deuxième réaction qui intervient à plus haute température. Dans cette étude, les ajustements réalisés servent juste à illustrer la méthodologie.

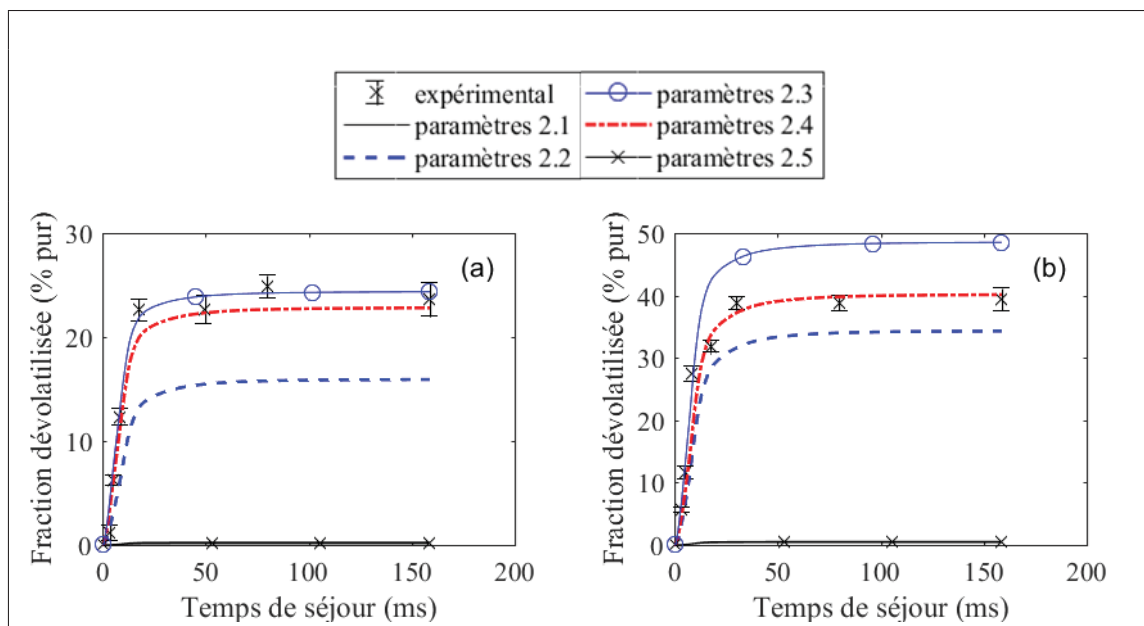


Figure 2.9 Comparaison des profils de dévolatilisation mesurés expérimentalement et prédits à l'aide du modèle à deux réactions compétitives pour le charbon bitumineux de Middleburg (a) et subbitumineux de Highvale (b)

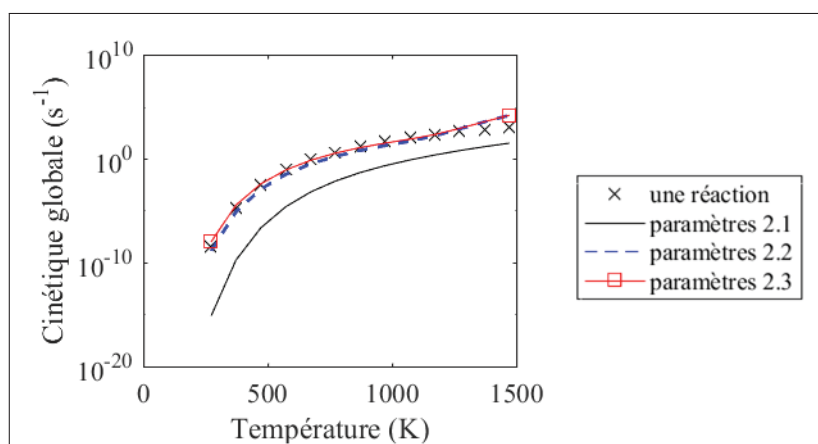


Figure 2.10 Variation de la cinétique globale de dévolatilisation des modèles à une et deux réactions en fonction de la température pour le charbon bitumineux de La Loma

Les conditions opératoires étudiées sont trop restreintes pour définir un ensemble de paramètres cinétiques valide pour une gamme étendue de conditions opératoires. La valeur de  $E_{a,1}$  de l'ensemble de paramètres 2.2 est ajustée pour minimiser l'écart quadratique moyen entre les

profils expérimentaux et numériques de chaque charbon étudié, comme pour les ensembles de paramètres 1.2 et 1.3 du modèle à une réaction. Les ensembles de paramètres 2.3 contiennent ces valeurs ajustées. Ces valeurs varient entre  $6,61 \cdot 10^5$  et  $6,91 \cdot 10^5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ . La moyenne  $\overline{E_{a,1}}$  est de  $6,79 \cdot 10^5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Cette valeur moyenne a ensuite été utilisée pour prédire les profils de dévolatilisation de tous les charbons bitumineux (ensemble de paramètres 2.4 à titre d'illustration). Les prédictions du modèle obtenues avec les ensembles de paramètres 2.3 et 2.4 sont cohérentes avec les résultats expérimentaux, compte tenu de la dispersion des valeurs expérimentales (figure 2.9). La valeur  $\overline{E_{a,1}}$ , qui permet de prédire les profils de dévolatilisation des charbons bitumineux étudiés lorsque la flamme plate FP1 est utilisée, est ainsi inférieure de  $\approx 8 \%$  à la valeur proposée par Ubhayakar *et al.* :  $7,37 \cdot 10^5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Par contre, le profil de dévolatilisation du charbon subbitumineux n'est pas reproduit avec l'ensemble de paramètres 2.4. Une calibration complémentaire est nécessaire pour ce dernier.

L'accord entre les prédictions du modèle à deux réactions et les résultats expérimentaux a ensuite été évaluée à plus haute température, sous atmosphère inerte avec les flammes plates FP2 et FP3. L'ensemble de paramètres 2.4 est utilisé pour la réaction à basse température. La deuxième réaction du modèle à deux réactions est activée avec les deux flammes plates considérées dans ce paragraphe. La valeur proposée par Ubhayakar *et al.* (1977) a tout d'abord été considérée avant d'être diminuée de  $\approx 5 \%$ . La calibration a été effectuée d'après un processus de réduction de l'écart quadratique moyen, qui est décrit en détail dans l'article (Lemaire *et al.*, 2017). Cette diminution permet de reproduire les profils de dévolatilisation mesurés à l'échelle expérimentale (figure 2.11). Les paramètres cinétiques ajustés sont ainsi proches de ceux proposés par Ubhayakar *et al.*, ce qui souligne la validité somme toute sensible de ces derniers.

Un ensemble de paramètres a été proposé ultérieurement par Authier *et al.* (2014). Les auteurs ont étudié la dévolatilisation de deux charbons dont les compositions sont proches de celles des charbons de Middleburg et de Highvale. Les auteurs ont utilisé un four à chute chauffé à différentes températures entre 1073 et 1673 K. Les particules subissent un gradient de chauffe estimé entre  $2 \cdot 10^4$  et  $4 \cdot 10^4 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ .



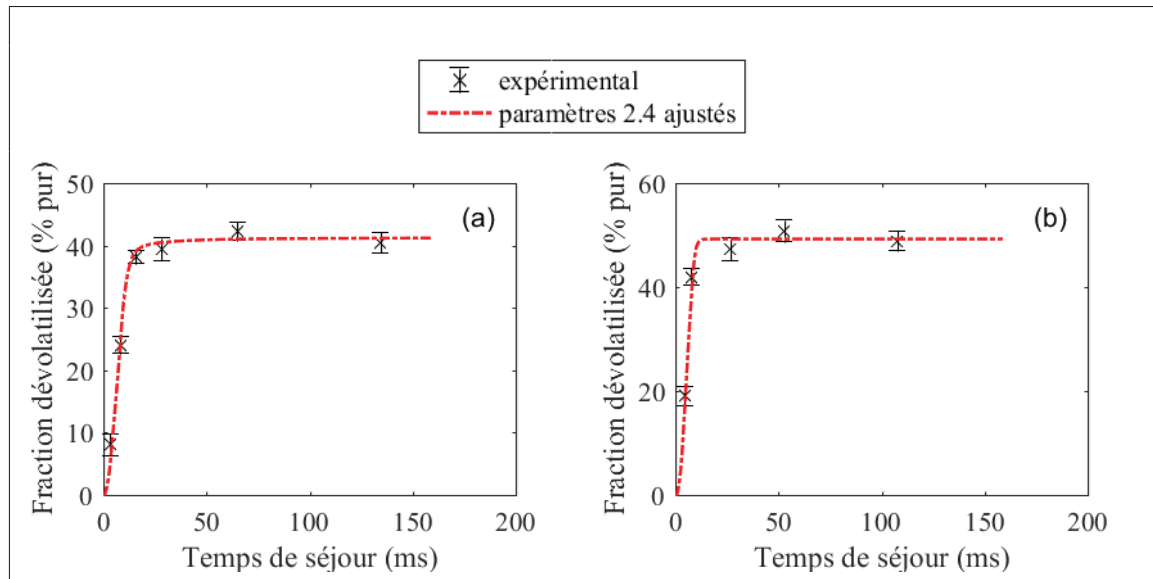


Figure 2.11 Comparaison des profils de dévolatilisation mesurés expérimentalement et prédits à l'aide du modèle à deux réactions compétitives pour le charbon bitumineux de Fola avec les deux flammes plates  $C_3H_8$ /air stœchiométriques FP2 (a) et FP3 (b)

Les paramètres proposés par les auteurs ont été utilisés pour simuler la dévolatilisation des charbons de Middleburg et de Highvale dans les conditions étudiées dans cette thèse avec la flamme plate FP1. Ils constituent l'ensemble de paramètres 2.5 sur la figure 2.9. Pour les deux charbons considérés, le modèle à deux réactions ne prédit pas de perte de masse significative des charbons. Ce résultat est lié à la valeur de  $k_{0,1}$  qui est beaucoup plus faible que celle de l'ensemble de paramètres 2.4 issue d'Ubhayakar *et al.* (1977). Ceci illustre donc tout l'intérêt de poursuivre les analyses expérimentales qui visent à définir des paramètres cinétiques de dévolatilisation à fort gradient de chauffe telles que réalisées dans ce travail.

### 2.4.3 Modèle empirique de distribution de l'énergie d'activation

Le modèle empirique de distribution de l'énergie d'activation (DAE) suppose que les énergies d'activation de l'infinité de réactions compétitives prises en compte sont distribuées d'après une loi normale centrée sur  $E_0$  et d'écart-type  $\sigma$ . La perte de masse  $V$  à l'instant  $t$  s'exprime

alors d'après l'équation 2.5 tirée d'Anthony *et al.* (1976).

$$V = V_{inf} \cdot \left[ 1 - \frac{1}{\sigma \cdot \sqrt{2 \cdot \pi}} \cdot \int_0^\infty \exp \left( -k_0 \cdot \int_0^t \exp \left( \frac{-E_a}{R \cdot T_p} \right) dt - \frac{(E - E_0)^2}{2 \cdot \sigma^2} \right) dE \right] \quad (2.5)$$

Dans cette équation, les paramètres  $V_{inf}$ ,  $k_0$ ,  $E_0$  et  $\sigma$  sont à déterminer.

Dans un premier temps, les valeurs des paramètres  $k_0$ ,  $E_0$  et  $\sigma$  proposées par Anthony *et al.* (1976) ont été utilisées pour modéliser la dévolatilisation des particules de charbon sous atmosphère inerte avec la flamme plate FP1. Les auteurs ont étudié la dévolatilisation de particules de charbon soumises à un gradient de chauffe de  $10^4 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ . Les particules atteignaient alors une température de  $\approx 1270 \text{ K}$  pendant 5,5 secondes, avant de refroidir jusqu'à  $\approx 620 \text{ K}$  à la sortie du dispositif. Dans cette thèse, la valeur de  $V_{inf}$  est quant à elle obtenue à partir de l'expression proposée par Badzioch & Hawksley (équation 2.3). Cet ensemble de paramètres est nommé 3.1 dans le tableau 2.8 et sur la figure 2.12. Les prédictions obtenues surestiment les cinétiques de dévolatilisation pendant les vingt premières millisecondes. Elles sous-estiment ensuite le taux final de dévolatilisation. L'écart moyen mesuré est de 12,4 %. Ce résultat peut être expliqué par la valeur de l'écart-type  $\sigma$  utilisée qui induit la prise en compte de réactions non activées à l'échelle expérimentale.

Tableau 2.8 Valeurs des paramètres cinétiques utilisés dans le modèle de distribution de l'énergie d'activation

Paramètres		Charbon	
		Fola	Highvale
3.1	$k_0 [\text{s}^{-1}]$	$1,67 \cdot 10^{13}$	
	$E_0 [\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}]$	$2,29 \cdot 10^5$	
	$\sigma [\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}]$	$7,2 \cdot 10^4$	
3.2	$k_0 [\text{s}^{-1}]$	$1,67 \cdot 10^{13}$	$1,67 \cdot 10^{13}$
	$E_0 [\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}]$	$2,34 \cdot 10^5$	$2,33 \cdot 10^5$
	$\sigma [\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}]$	$1,5 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^4$

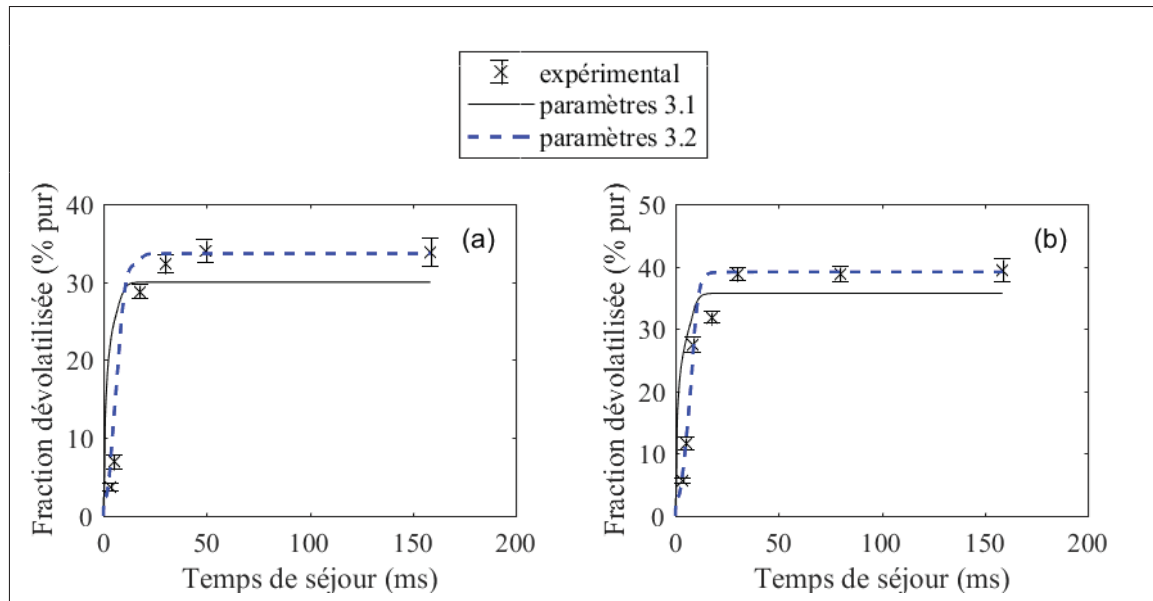


Figure 2.12 Comparaison des profils de dévolatilisation mesurés expérimentalement et prédits à l'aide du modèle de distribution de l'énergie d'activation pour le charbon bitumineux de Fola (a) et subbitumineux de Highvale (b)

Par la suite, la valeur de  $\sigma$  a été diminuée à  $1,50 \cdot 10^4 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour tenir compte du fort gradient de chauffe étudié, d'après les explications de Therssen *et al.* (1995). Dans le même temps, la valeur de  $E_0$  a été ajustée d'après la même procédure que celle utilisée précédemment. Pour tous les charbons étudiés, y compris le charbon subbitumineux, la valeur de  $E_0$  calibrée varie de  $2,31 \cdot 10^5$  à  $2,34 \cdot 10^5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Elle a été augmentée de moins de 2 % par rapport à la valeur proposée par Anthony *et al.* (1976). Ces paramètres constituent l'ensemble 3.2. Les prédictions obtenues avec cet ensemble reproduisent les résultats expérimentaux avec un écart-type moyen de 2,4 %, ce qui est compris dans l'incertitude expérimentale (figure 2.12). Ces résultats sont valables tant pour les charbons bitumineux que pour le charbon subbitumineux.

Les prédictions du modèle DAE ont tout de même été évaluées à plus haute température pour compléter l'étude du modèle. L'ensemble de paramètres 3.2 qui contient les valeurs de  $\sigma$  et  $E_0$  calibrées est utilisé pour simuler la dévolatilisation du charbon de Fola. Sous atmosphère inerte avec les flammes plates FP2 et FP3, le modèle DAE reproduit les profils de dévolatili-

sation mesurés à l'échelle expérimentale (figure 2.13). La réduction de  $\sigma$  réalisée rapproche toutefois le modèle DAE d'un modèle cinétique à une réaction. Dans ce cas, le couple  $(k_0 ; E_0)$  varie significativement des couples utilisés par Badzioch & Hawksley (ensemble 1.1) et par Ubhayakar *et al.* pour la première réaction compétitive (ensemble 2.2). En effet, un nombre infini de couple conduit à une même cinétique globale pour une histoire thermique de la particule donnée. Pour obtenir ces couples, il suffit de fixer une valeur de  $k_0$  et d'ajuster celle de  $E$  pour minimiser l'écart quadratique moyen entre les prédictions et les résultats expérimentaux obtenus pour un charbon donné. Une relation du type  $\ln k_0 = \frac{1}{R \cdot T_p} E + A$  est alors obtenue. Dans le cas étudié, les ensembles de paramètres cinétiques 1.1 et 3.2 vérifient cette relation. Afin de statuer sur le couple  $(k_0, E)$  le plus adapté, des mesures complémentaires seraient nécessaires, notamment à très faible gradient de chauffe. Toutefois, comme les valeurs proposées par Anthony *et al.* divergent fortement de celles proposées par Badzioch & Hawksley et Ubhayakar *et al.* et comme le modèle DAE se rapproche d'un modèle à une réaction, le modèle DAE ne sera plus considéré par la suite.

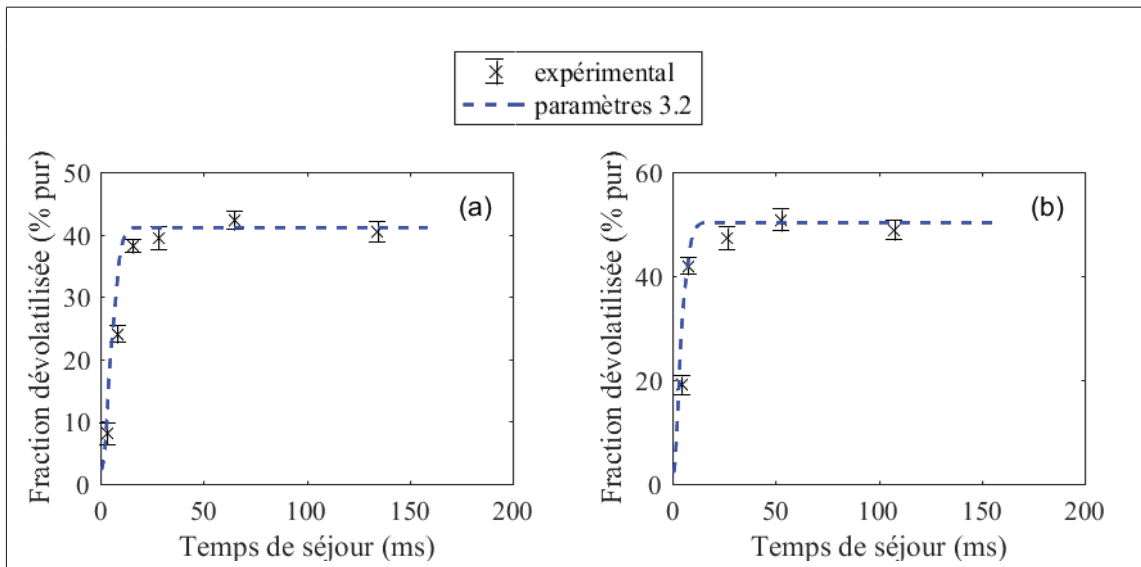


Figure 2.13 Comparaison des profils de dévolatilisation mesurés expérimentalement et prédits à l'aide du modèle de distribution de l'énergie d'activation pour le charbon bitumineux de Fola avec les deux flammes plates  $C_3H_8$ /air stœchiométriques FP2 (a) et FP3 (b)

#### 2.4.4 Modèle structurel

Plusieurs modèles structurels ont été référencés dans la revue de littérature : le modèle FG-DVC, le modèle CPD, le modèle FLASHCHAIN et le modèle de Sommariva *et al.* (2010) (voir section 1.4.1). Au cours d'essais qui se caractérisent par une température maximale des gaz de 1623 K et un gradient de chauffe de  $10^5 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$  pour un temps de séjour des particules de 150 ms, Williams *et al.* (2002) ont remarqué que les prédictions des taux de dévolatilisation fournies par les modèles FG-DVC, FLASHCHAIN et CPD sont proches.

Par la suite, Jovanovic *et al.* (2012) ont comparé les prédictions du modèle FG, du modèle CPD, du modèle à une réaction (avec les paramètres cinétiques de Badzioch & Hawksley) et du modèle à deux réactions compétitives avec des résultats expérimentaux obtenus avec un charbon bitumineux. Ils ont modélisé l'ignition du charbon pulvérisé dans un gaz chauffé à des températures comprises entre 1073 et 1673 K. L'atmosphère de combustion comprenait entre 10 et 100 % de  $\text{O}_2$  dans du  $\text{N}_2$  ou du  $\text{CO}_2$ . Les auteurs ont mis en avant que les modèles structurels fournissent des résultats plus proches des résultats expérimentaux que les modèles empiriques ajustés.

Pour finir, Vascellari *et al.* (2013) ont placé les charbons utilisés pour élaborer les modèles FG-DVC, FLASHCHAIN et CPD dans un diagramme de van Krevelen. Ils ont constaté que le modèle FG-DVC a un domaine de validité plus restreint que les deux autres modèles. Ils ont également noté que le modèle CPD ne prédit pas de dévolatilisation à basse température. En effet, la température de début de la dévolatilisation est située à 700 K contre 400 K pour les autres modèles. Cette valeur de 700 K reste cependant cohérente avec la littérature (Therssen, 1993).

À l'issue de cette étude, le modèle CPD a été retenu pour son grand domaine de validité du point de vue du type de charbon couvert et sur la base des résultats de comparaisons fournis par la littérature. Ce modèle présente également l'avantage d'être rapidement utilisable. Le code

source est disponible sur Internet, ce qui n'est pas le cas du modèle FG-DVC ou du modèle FLASHCHAIN à vocation commerciale.

Le principe du modèle CPD a été exposé dans la section 1.4.1.5. Les valeurs des cinq données d'entrée liées à la structure du charbon peuvent être extraites d'une analyse par résonance magnétique nucléaire (RMN) ou être déterminées par interpolation depuis une librairie de charbons de référence aux propriétés structurales connues via des corrélations proposées par Genetti *et al.* (1999). La valeur du paramètre structurel à déterminer est issue de la combinaison des proportions de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et de composés volatils exprimées sur base pure. Les coefficients impliqués dans cette combinaison sont tabulés pour chaque paramètre structurel. Les valeurs ont été obtenues à partir de trente charbons de différents rangs (depuis le lignite jusqu'à l'anthracite). Le calcul du nombre initial de liaisons stables avec le semi-coke est obtenu à partir des proportions de carbone et d'oxygène exprimées sur base pure. L'ensemble des données d'entrée est ensuite lu par un programme développé par Perry (Perry, 1999; Perry *et al.*, 1999). Il contient notamment les cinq données d'entrée liées à la structure du charbon, l'analyse élémentaire du charbon, l'histoire thermique des particules de charbon, la pression opératoire et les cinétiques des réactions mises en jeu dans le schéma réactionnel.

Le modèle CPD a tout d'abord été utilisé pour modéliser la dévolatilisation des particules de charbon sous atmosphère inerte avec la flamme plate FP1. Les résultats obtenus sont reportés sur la figure 2.14. Le modèle CPD tend à surestimer les cinétiques de dévolatilisation dans les premiers instants de la dévolatilisation. Par contre, le taux final de dévolatilisation est mieux prédit avec un écart moyen de 3,8 % à l'instant  $t = 159$  ms. Ce résultat est d'autant plus intéressant que le modèle CPD a initialement été conçu et validé pour des particules de charbon soumises à des gradients de chauffe de  $\approx 10^4 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$  (Fletcher *et al.*, 1990, 1992), soit dix à cent fois plus faibles que le gradient de chauffe considéré dans cette thèse. Le domaine de validité du modèle CPD apparaît donc plus large qu'initialement intuité sur la base des conditions opératoires pour lesquelles il avait été jusqu'à présent validé dans la littérature.

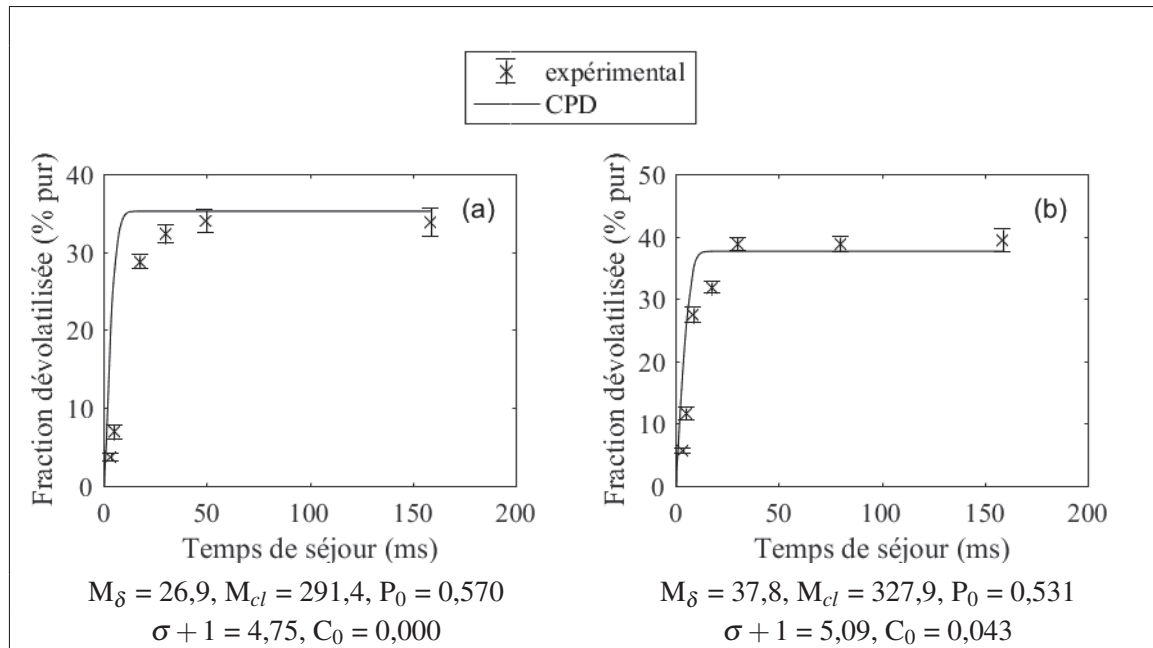


Figure 2.14 Comparaison des profils de dévolatilisation mesurés expérimentalement et prédits à l'aide du modèle CPD pour le charbon bitumineux de Fola (a) et subbitumineux de Highvale (b)

Le modèle CPD reproduit également les profils de dévolatilisation de charbons bitumineux et subbitumineux mesurés expérimentalement.

Le modèle CPD a ensuite été utilisé pour modéliser la dévolatilisation des particules de charbon sous atmosphère inerte avec les flammes plates FP2 et FP3 (figure 2.15). Lorsque la température des particules est augmentée, les prédictions du modèle CPD sont plus proches des résultats expérimentaux.

#### 2.4.5 Comparaison des aptitudes des modèles à reproduire les résultats expérimentaux

L'étude réalisée dans la section 2.4 avait pour objectif d'évaluer les aptitudes des modèles cinétiques de dévolatilisation à une réaction, à deux réactions compétitives, DAE et CPD à reproduire les résultats expérimentaux et d'étudier la sensibilité de ces modèles à leurs paramètres cinétiques.

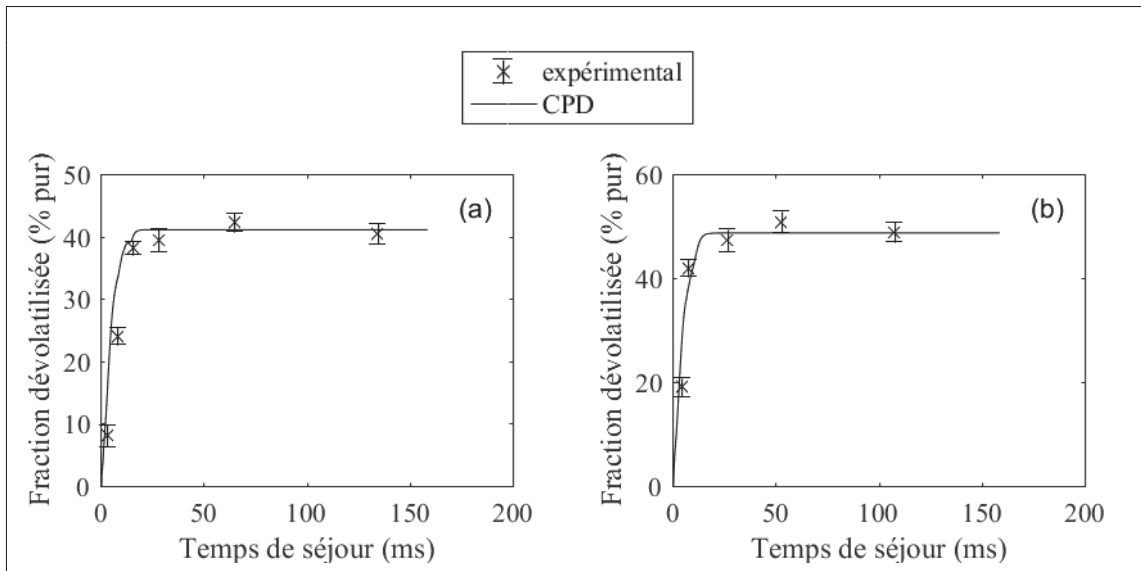


Figure 2.15 Comparaison des profils de dévolatilisation mesurés expérimentalement et prédits à l'aide du modèle CPD pour le charbon bitumineux de Fola avec les deux flammes plates  $C_3H_8$ /air stœchiométriques FP2 (a) et FP3 (b)

Cette étude a souligné que l'ensemble de paramètres de Badzioch & Hawksley peut être raisonnablement utilisé pour simuler la dévolatilisation de particules de charbon bitumineux soumises à un gradient de chauffe de  $10^5$  à  $10^6$   $K \cdot s^{-1}$ . Cet ensemble peut également être utilisé tant que le taux de carbone sur base pure du charbon appartient à l'intervalle fermé 79 à 92 %. Au-delà de cet intervalle, les paramètres cinétiques doivent être calibrés, comme suggéré par Vascellari *et al.* (2013). Ceci limite son caractère prédictif pour certains charbons, comme le charbon subbitumineux de Highvale étudié dans cette thèse. Pour leur part, les valeurs des paramètres cinétiques du modèle à deux réactions compétitives proposées par Kobayashi *et al.* (1977) et Authier *et al.* (2014) ainsi que le modèle DAE ne permettent pas de reproduire le profil de dévolatilisation mesuré expérimentalement dans leur implémentation d'origine. Une calibration doit alors être appliquée pour que les prédictions soient cohérentes avec les mesures expérimentales dans les cas étudiés. Des études de sensibilité ont montré que les paramètres cinétiques d'Ubhayakar *et al.* (1977) proposés pour le modèle à deux réactions compétitives fonctionnent relativement bien. Dans le cas du modèle DAE, l'écart-type de l'énergie d'activation doit être réduit (Therssen *et al.*, 1995). Ce modèle tend alors à se rapprocher d'un modèle



à une réaction, ce qui limite la pertinence de l'utiliser dans les conditions étudiées. Pour finir, le modèle CPD permet de modéliser de manière adéquate la dévolatilisation des charbons bitumineux et subbitumineux dans les cas étudiés. Ce résultat peut être lié à l'approche structurale considérée dans ce modèle. Le taux final de dévolatilisation est bien reproduit quelle que soit l'histoire thermique des particules. Les cinétiques de dévolatilisation tendent à être légèrement surestimées dans les premiers instants de la dévolatilisation lorsque la température maximale des particules ne dépasse pas 1090 K. Les résultats restent cependant acceptables, et ce d'autant plus que le modèle CPD a initialement été conçu et validé pour des particules de charbon soumises à des gradients de chauffe de  $\approx 10^4 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ , soit dix à cent fois faibles que celui utilisé dans cette thèse. Pour finir, ces résultats sont en accord avec des tendances précédemment relevées dans la littérature, dont celles de Jovanovic *et al.* (2012) précédemment abordées. Ces résultats sont également conformes à la tendance soulignée par Silaen & Wang (2010). Les auteurs ont simulé la combustion de particules de charbon soumises à un fort gradient de chauffe. La température des gaz variait de 1500 à 2500 K. Les auteurs ont constaté que le modèle à une réaction, le modèle à deux réactions compétitives et le modèle CPD conduisaient à des prédictions concordantes.

À l'issue de cette étude, deux modèles se démarquent : le modèle à deux réactions compétitives et le modèle CPD. Ces modèles vont être utilisés dans la suite de l'étude de la modélisation des flammes de charbon pulvérisé. Leur mise en place est détaillée dans la section 4.2. Pour finir, l'ensemble des modèles empiriques de dévolatilisation testés dans cette section a également été utilisé sous atmosphère oxydante pour étudier l'influence de l'atmosphère environnante sur la dévolatilisation. Cette étude est présentée dans la section suivante.

## **2.5 Influence de l'atmosphère de combustion sur la dévolatilisation**

Dans la suite et quelle que soit l'atmosphère considérée, les particules de charbon s'enflamment. Pour rappel, l'inflammation peut être homogène, hétérogène ou hétéro-homogène (voir section 1.2.2.1). Pour commencer, un recouvrement entre la dévolatilisation et l'oxydation des

semi-cokes est possible lorsque des particules de moins de  $40 \mu\text{m}$  de diamètre atteignent des températures inférieures à  $1400 \text{ K}$  (Gurgel Veras *et al.*, 1999). Dans les essais étudiés dans cette thèse, 90 % des particules ont un diamètre compris entre  $60$  et  $200 \mu\text{m}$ . Par conséquent, le recouvrement entre l'oxydation du semi-coke et des composés volatils doit être limité. Si recouvrement il y a, celui-ci devrait intervenir pour les plus petites particules de la distribution (Lemaire *et al.*, 2015). L'hypothèse d'une ignition hétéro-homogène peut donc être écartée. L'oxydation de semi-coke soumis à un gradient de chauffe de l'ordre de  $10^4$  à  $10^5 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$  n'est ensuite pas significative pendant la phase de dévolatilisation (Biagini & Marcucci, 2010). De plus, le temps de séjour des particules dans le réacteur atteint jusqu'à  $150 \text{ ms}$  dans les conditions étudiées dans cette thèse. La durée d'oxydation du semi-coke est cependant de plus d'une seconde (voir section 1.2.2). Il est donc possible de déduire que le semi-coke ne s'oxyde pas de manière significative dans les conditions étudiées. L'hypothèse d'une ignition hétérogène peut donc être écartée. L'ignition est finalement considérée comme homogène. Cette déduction est également en accord avec les observations de Molina & Shaddix (2007); Kim *et al.* (2014) et Riaza *et al.* (2014) qui se sont intéressés à des particules de charbon soumises à un fort gradient de chauffe ( $10^4$  à  $10^5 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ ) à l'échelle du laboratoire.

Le passage de l'air à une atmosphère enrichie en oxygène a été étudié par confrontation des résultats expérimentaux obtenus avec la flamme plate  $\text{C}_3\text{H}_8/\text{air}$  stœchiométrique FP1 (flammes 1 et 2) et la flamme plate  $\text{C}_3\text{H}_8/\text{air}$  de richesse 1,06 FP4 (flammes 3 et 4). Pour rappel, le gaz vecteur utilisé pour fluidiser les particules de charbon est de l'air pour les flammes 1 et 3. Il est remplacé par de l'oxygène pur dans les flammes 2 et 4 présentées dans le tableau 2.2. Bien que le gaz vecteur ne contienne que de l'oxygène, le milieu réactionnel n'est pas composé uniquement d'oxygène. Il contient les gaz brûlés générés par la flamme plate. Dans ces quatre conditions opératoires, le charbon de Freyming présenté dans le tableau 2.5 a été utilisé. Les résultats expérimentaux obtenus avec la flamme plate FP4 sont présentés sur la figure 2.16. Les incertitudes liées aux évaluations expérimentales des taux de dévolatilisation ne sont pas représentées sur cette figure pour des raisons de lisibilité.

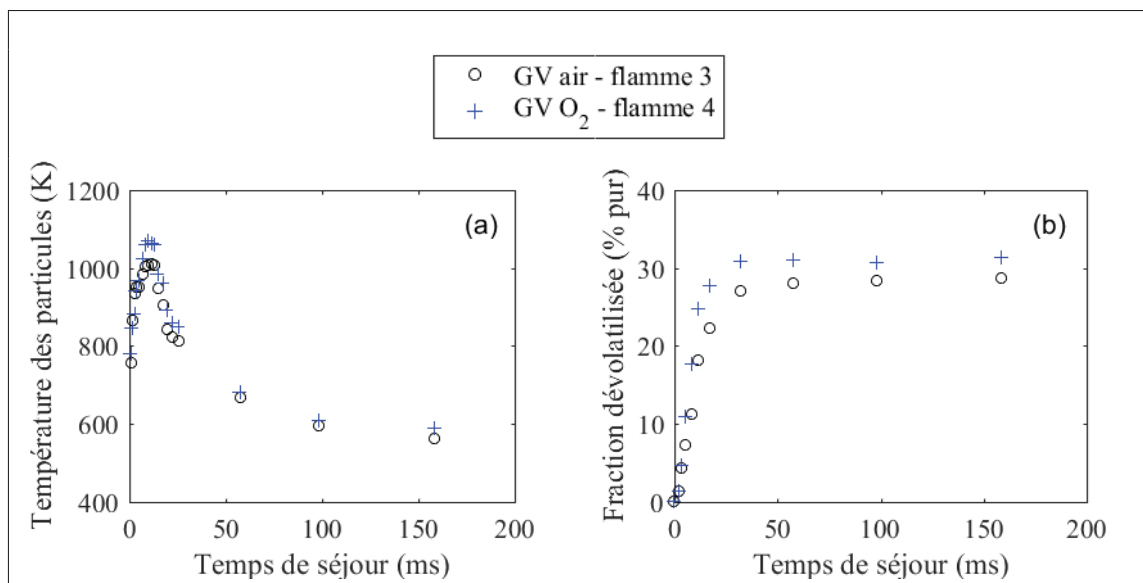


Figure 2.16 Comparaison des profils de température (a) et de dévolatilisation (b) mesurés expérimentalement pour la combustion sous air et sous air enrichi en oxygène du charbon de Freymin, flammes 3 et 4

Lorsque l'air qui constitue le gaz vecteur est remplacé par de l'oxygène pur, le taux de dévolatilisation est augmenté (figure 2.16(b)). Il passe de 29 à 31 % entre les flammes 3 et 4. Le plateau de dévolatilisation est également atteint plus rapidement. Ces tendances sont conformes à celles relevées dans la section 1.3.2.1 de la revue de littérature. La modification du profil de dévolatilisation est liée à une augmentation des températures des particules lorsque l'air est remplacé par de l'oxygène. Cette différence de température atteint jusqu'à  $\approx 6$  % pour un temps de séjour de  $\approx 10$  ms alors que la durée nécessaire pour atteindre le plateau de dévolatilisation est  $\approx 30$  ms. Sur cet intervalle de temps, les températures mesurées sous OEC sont en moyenne 4 % plus élevées que celles mesurées sous air. Cette augmentation de température est due à la combustion des composés volatils relargués qui est facilitée par la quantité d'oxygène présente dans le milieu. La flamme de composés volatils est plus chaude sous O<sub>2</sub> pur que sous air. La chaleur dégagée lors de la combustion est transférée aux particules, ce qui a pour conséquence d'accroître leur température. Les températures accrues atteintes par les particules sous OEC favorisent leur dévolatilisation.

Sous oxycombustion, un mélange stœchiométrique de  $C_3H_8$ ,  $O_2$  et  $CO_2$  est utilisé pour générer la flamme plate FP5. Trois gaz vecteurs sont utilisés pour analyser l'influence de l'oxygène sur la dévolatilisation : un mélange 21 %  $O_2$ /79 %  $CO_2$  (flamme 6), un mélange 30 %  $O_2$ /70 %  $CO_2$  (flamme 7) et enfin de l'oxygène pur (flamme 8). Ces conditions sont présentées dans le tableau 2.2. Le charbon de La Loma présenté dans le tableau 2.5 a été utilisé dans cette étude. Les résultats expérimentaux obtenus pour des concentrations en oxygène dans le gaz vecteur de 21 %, 30 % et 100 % sont présentés sur la figure 2.17. Comme sous OEC, il a été remarqué qu'une augmentation de la teneur en  $O_2$  dans le gaz vecteur provoque une augmentation du taux de dévolatilisation. Ce changement a également été relié à une hausse de la température des particules.

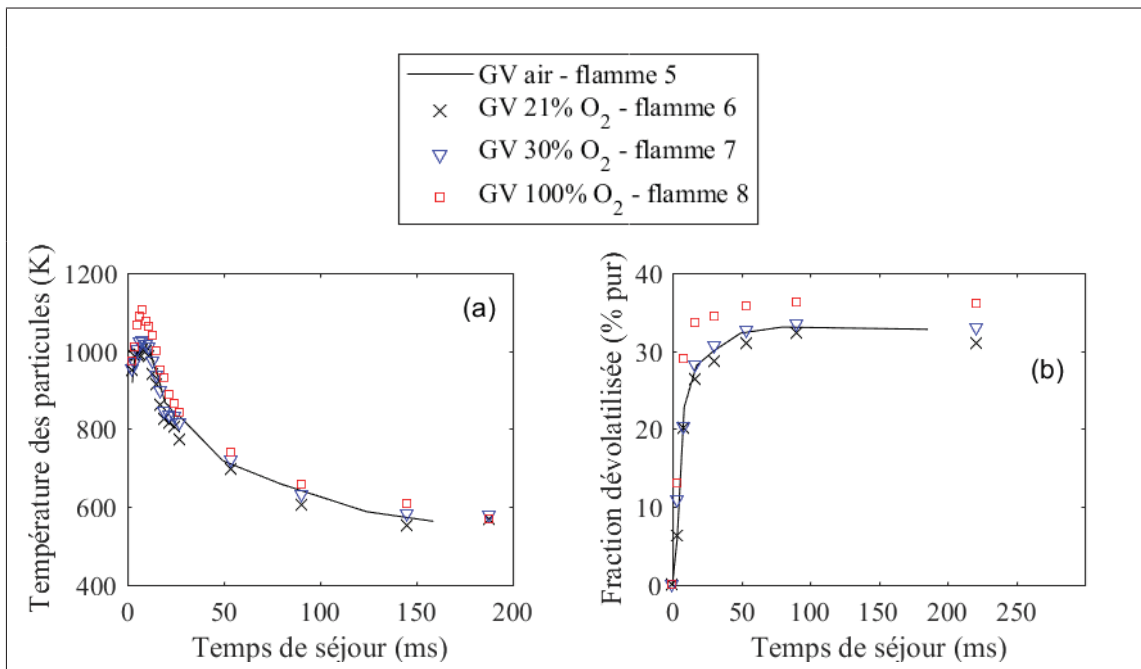


Figure 2.17 Comparaison des profils de température (a) et de dévolatilisation (b) mesurés expérimentalement avec des particules du charbon de La Loma sous air et lors de l'enrichissement en oxygène du gaz vecteur sous oxycombustion, flammes 5 à 8

L'étude sous oxycombustion a également permis de mettre en évidence l'influence de la substitution de l'azote par du dioxyde de carbone sur les taux de dévolatilisation. Les résultats expérimentaux obtenus sous oxycombustion sont comparés à ceux mesurés avec la flamme plate  $C_3H_8$ /air stœchiométrique FP1 et avec de l'air utilisé comme gaz vecteur (flamme 5). Sous air, le taux de dévolatilisation observé est de 33 % alors qu'il est de 29 % sous oxycombustion (figure 2.17(b)). Un niveau de 30 % d'oxygène dans le  $CO_2$  est nécessaire pour obtenir un profil de dévolatilisation similaire à celui mesuré sous air. Ces tendances sont conformes à celles relevées dans la section 1.3.2.2 de la revue de littérature.

Le modèle empirique à une réaction et celui à deux réactions compétitives sont utilisés pour appréhender l'influence de l'atmosphère de combustion sur les cinétiques de dévolatilisation. Dans les études sous OEC et sous oxycombustion, les valeurs des paramètres de ces modèles ont été tout d'abord ajustées pour minimiser l'écart quadratique moyen entre les prédictions et les résultats expérimentaux obtenus sous air, d'après la méthodologie exposée sous atmosphère inerte. Les valeurs des paramètres cinétiques obtenus sous air peuvent être différentes de celles obtenues sous atmosphère inerte. Les modèles cinétiques ont ensuite été employés pour simuler la dévolatilisation des charbons de Freyning ou de La Loma dans chaque atmosphère étudiée tel qu'illustré sur les figures 2.18(a) et 2.18(b). Les prédictions des modèles sont cohérentes avec la dispersion des valeurs expérimentales.

Plus précisément, sous OEC et sous oxycombustion, l'évolution du taux final de dévolatilisation est tracée en fonction du pic de température des particules sur les figures 2.19(a) et 2.19(b), à l'instar du travail de Ma *et al.* (2003). Les résultats obtenus avec les flammes 1 à 4 sont représentés sur la figure 2.19(a). Ceux obtenus avec les flammes 6 à 8 sont représentés sur la figure 2.19(b). Les modèles étudiés prédisent la fraction dévolatilisée finale dans une marge d'erreur absolue inférieure à +/- 2 % (soit une marge d'erreur relative de +/- 5 à 7 %), ce qui est cohérent avec la dispersion des valeurs expérimentales.

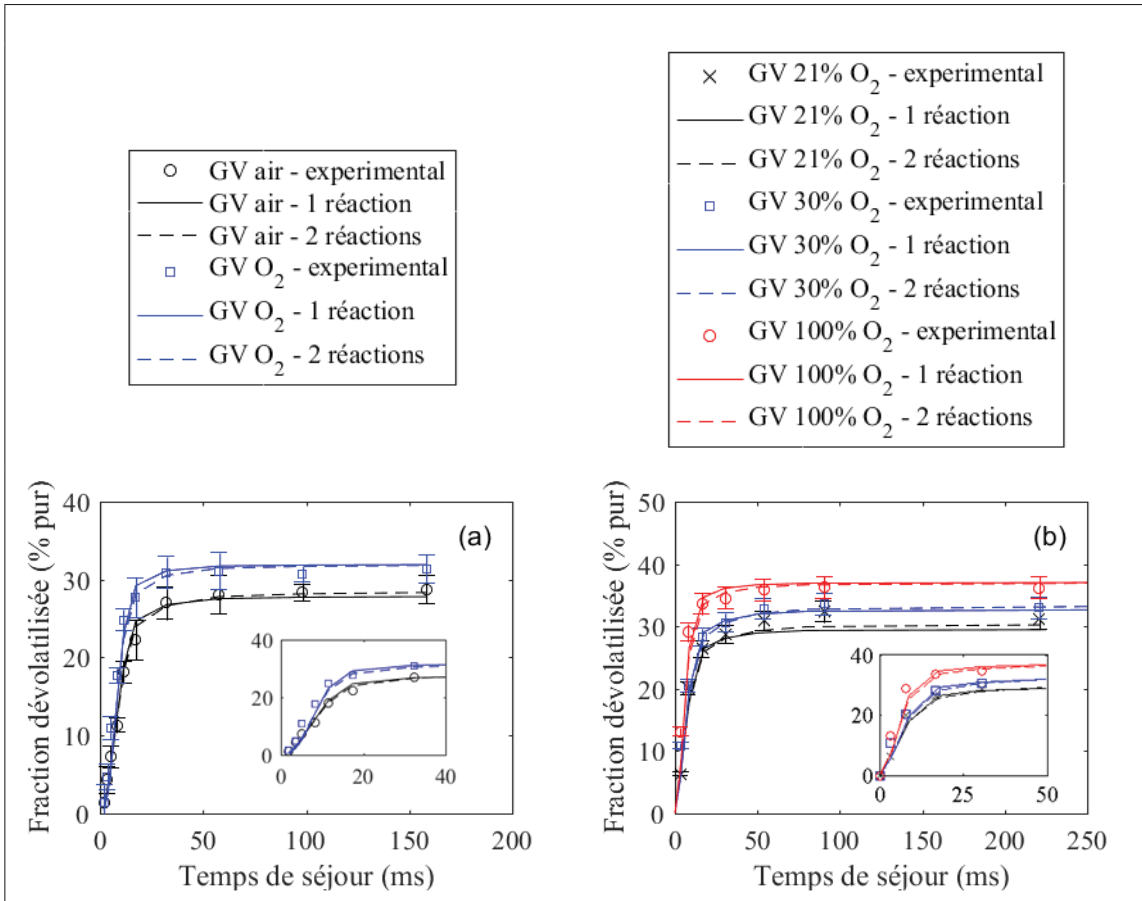


Figure 2.18 Comparaison des prédictions des modèles cinétiques de dévolatilisation lors du passage de combustion à OEC, flammes 3 et 4 (a) et lors de l'enrichissement en oxygène du gaz vecteur sous oxycombustion, flammes 6 à 8 (b)

L'ensemble de ces résultats sous OEC et sous oxycombustion (flammes 2, 4, 6, 7 et 8) est obtenu sans modification des paramètres cinétiques, ce qui souligne que le seul changement du profil de température des particules suffit à expliquer les changements observés lors de la dévolatilisation. La composition de l'atmosphère de combustion n'influence donc pas directement le processus de dévolatilisation, mais indirectement par modification du profil de température des particules. Le caractère purement thermique de la dévolatilisation a ainsi été mis en avant, conformément à l'une des conclusions de Scheffknecht *et al.* (2011). Cet ensemble de résultats met aussi en évidence l'absence d'oxydation du semi-coke dans les conditions de température étudiées. En effet, si l'oxygène ou le dioxyde de carbone oxydait le semi-coke, cette oxydation aurait été accrue sous OEC ou sous oxycombustion.

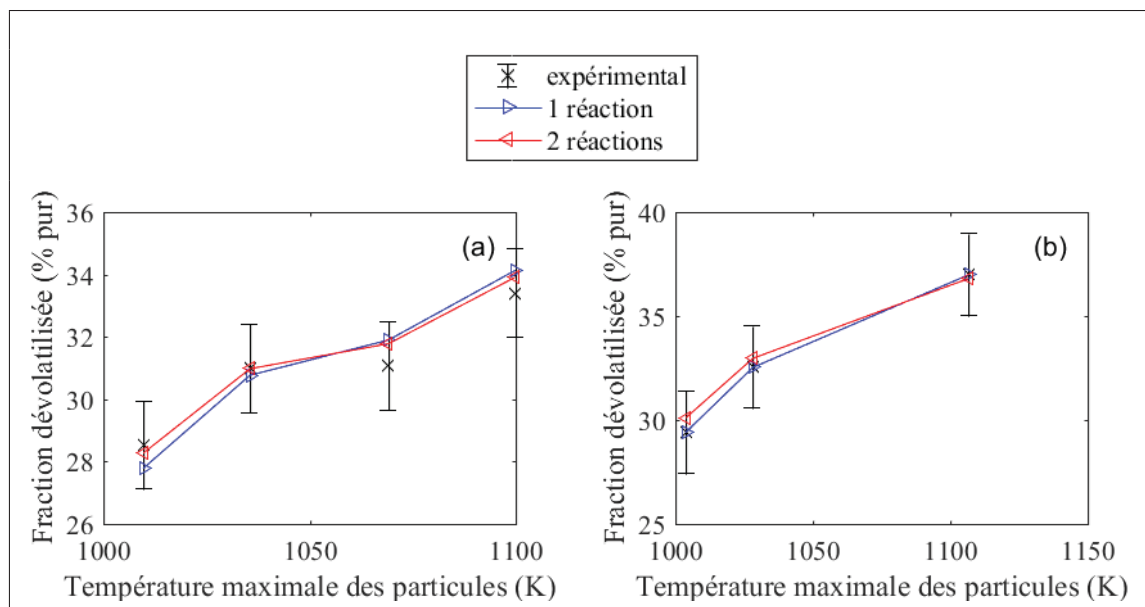


Figure 2.19 Évolution de la fraction dévolatilisée en fonction de la température maximale des particules lors de combustions sous air et sous air enrichi en oxygène, flammes 1 à 4 (a), ainsi que lors d'oxycombustions, flammes 6 à 8 (b)

Par conséquent, les modèles cinétiques, dont les paramètres ont été ajustés sous air, auraient sous-estimé la perte de masse du semi-coke par rapport aux résultats expérimentaux obtenus sous OEC ou sous oxycombustion, ce qui n'est pas le cas. L'oxydation du semi-coke n'est donc pas significative dans les flammes étudiées, car il n'y a ni réticulation, ni gazéification observée.

## 2.6 Conclusion partielle de l'étude expérimentale et numérique des cinétiques de dévolatilisation

Les études expérimentales et numériques conduites dans le cadre de cette thèse se basent sur le banc d'essais développé par le Professeur Lemaire (Lemaire & Menanteau, 2016). Ce banc permet de déterminer expérimentalement les cinétiques de dévolatilisation et d'analyser la composition de l'atmosphère de combustion. Il a originalement été caractérisé pour connaître finement le profil de température des gaz et des particules de charbon, ainsi que leur temps de séjour. Ces deux points sont particulièrement importants pour déterminer précisément les cinétiques de dévolatilisation.

Dans cette thèse, la dévolatilisation de sept charbons, dont le rang varie de bitumineux à sub-bitumineux, a été étudiée sous atmosphère inerte, sous air, sous OEC et sous oxycombustion. Les résultats obtenus sous atmosphère inerte ont permis d'évaluer la capacité de quatre modèles empiriques et d'un modèle structurel de dévolatilisation à reproduire les résultats expérimentaux obtenus pour différentes températures de particules, ce qui complète l'objectif A1 de la thèse. Cette étude a montré que, dans les conditions étudiées, les paramètres cinétiques proposés par Badzioch & Hawksley (1970) pour le modèle à une réaction peuvent être utilisés pour simuler la dévolatilisation de particules de charbon bitumineux. Ils doivent cependant être calibrés pour pouvoir être utilisés avec des charbons dont le taux de carbone sur base pure n'appartient pas à l'intervalle fermé 79 à 92 %, ce qui limite le caractère prédictif du modèle. L'approche proposée par Fu *et al.* (1989) qui ne considère que la température finale des particules de charbon pour déterminer la valeur des paramètres cinétiques du modèle à une réaction n'est pas utilisable dans les conditions étudiées, ce qui illustre les limitations de ce type d'approche. Les valeurs des paramètres cinétiques du modèle à deux réactions compétitives proposées par Ubhayakar *et al.* (1977) sont plus adaptées aux conditions étudiées que les valeurs proposées par Kobayashi *et al.* (1977) et Authier *et al.* (2014). Le modèle de distribution de l'énergie d'activation (DAE) tend à se réduire à un modèle à une réaction lorsqu'il est ajusté pour reproduire les profils de dévolatilisation mesurés avec un fort gradient de chauffe. Le modèle structurel CPD peut être utilisé pour modéliser la dévolatilisation de charbons bitumineux et subbitumineux, bien que les cinétiques de dévolatilisation soient légèrement surestimées à basse température.

Les résultats expérimentaux et ceux des modèles cinétiques empiriques de dévolatilisation ont également été utilisés pour étudier l'influence de l'atmosphère de combustion sur la dévolatilisation. Il a tout d'abord été remarqué que, lorsque la teneur en oxygène du gaz vecteur augmente, les taux de dévolatilisation augmentent. Sous OEC et sous oxycombustion, la modification des taux de dévolatilisation a été attribuée à une augmentation de la température des particules due à une température de la flamme des composés volatils accrue. De plus, les paramètres des modèles empiriques ne nécessitent pas de modification lors d'un changement d'at-



mosphère. Ceci permet de conclure que la composition de l'atmosphère de combustion n'influence qu'indirectement la dévolatilisation, par modification des transferts thermiques vers les particules et que le semi-coke n'est pas oxydé dans les conditions étudiées.

Les modèles cinétiques de dévolatilisation à deux réactions compétitives et CPD ont été retenus dans cette section. Ils seront mis en oeuvre pour modéliser la cinétique de dévolatilisation dans le réseau de réacteurs. La construction du réseau de réacteurs nécessite également de connaître la dynamique des écoulements dans la configuration expérimentale étudiée ici pour pouvoir la simuler. Le chapitre suivant présente la modélisation et l'analyse de la dynamique des écoulements dans la chambre de combustion.



## CHAPITRE 3

### MODÉLISATION DE LA DYNAMIQUE DES ÉCOULEMENTS DANS LA CHAMBRE DE COMBUSTION

La simulation numérique réalisée dans ce chapitre a pour but de reproduire la dynamique des écoulements à l'intérieur de la chambre de combustion, ce qui complète l'objectif A2 de cette thèse. Aucune particule de charbon ne sera introduite dans les écoulements de gaz qui seront modélisés à l'aide de deux logiciels commerciaux : ANSYS<sup>®</sup> ICEM CFD<sup>™</sup> (ANSYS Inc., 2015h) et ANSYS<sup>®</sup> Fluent<sup>®</sup> (ANSYS Inc., 2015a). La simulation réalisée sera présentée dans les sections 3.1 à 3.3. La validation des résultats obtenus sera reportée dans la section 3.4, tandis que leur analyse sera présentée dans la section 3.5. La section 3.6 conclura enfin ce chapitre.

#### 3.1 Propriétés des écoulements

D'après les résultats expérimentaux obtenus dans la flamme 3, le gaz vecteur, constitué d'air et qui entre par l'injecteur central, devrait subir une différence de température de  $\approx 900$  K tandis que les gaz brûlés générés au niveau de la flamme plate  $C_3H_8$ /air FP4 de richesse 1,06 devraient se refroidir de  $\approx 700$  K en 300 mm. Ces écoulements ne sont, par hypothèse, composés que de gaz parfaits :  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$  et  $H_2O$ . D'après l'équation d'état des gaz parfaits, les écarts de température mesurés expérimentalement modifient la masse volumique des gaz quand la pression est constante. La masse volumique du gaz vecteur devrait ainsi être divisée par 3,9 tandis que celle des gaz brûlés devrait être multipliée par 2,3. Les écoulements étudiés sont considérés comme compressible pour prendre en considération ces variations de masse volumique.

Les propriétés physiques de chaque gaz, comme le coefficient de conductivité thermique, sont également modifiées par les écarts de température subis par les gaz. Cette dépendance est modélisée par un polynôme dans cette thèse. La base de données d'ANSYS Fluent (Perry & Chilton, 1973; Poling *et al.*, 2001) utilisée dans cette étude contient les évolutions polynomiales

de la chaleur spécifique, du coefficient de conductivité thermique et de la viscosité en fonction de la température pour toutes les espèces considérées, sauf pour le dioxyde de carbone. L'évolution de la conductivité thermique du  $\text{CO}_2$  en fonction de la température est dans ce cas calculée à partir de résultats expérimentaux reportés par Vesovic *et al.* (1990). L'évolution des propriétés d'un mélange de gaz est calculée directement par le solveur ANSYS Fluent d'après une loi de mélange.

Un nombre de Reynolds maximal de  $\approx 580$  est obtenu à la sortie de l'injecteur où la vitesse maximale de l'écoulement est de  $13,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  et la température est de  $480 \text{ K}$ . Cette valeur est inférieure à  $2000$ , ce qui indique le caractère laminaire des écoulements. Le nombre de Reynolds est également utilisé conjointement au nombre de Grashof ( $Gr$ ) pour caractériser l'importance des forces de gravité par rapport aux forces visqueuses. Si le ratio  $Gr/Re^2$  est inférieur à  $1$ , l'effet de la gravité devient négligeable sur les écoulements en présence (ANSYS Inc., 2015c) Cette condition est respectée dans tout le domaine, notamment à la sortie de l'injecteur où  $Gr/Re_{moy}^2 = 0,32$ . L'effet de la gravité est donc négligé dans le cas étudié.

En résumé, on considère que les écoulements à l'intérieur du domaine sont constitués de gaz parfaits compressibles en régime laminaire et à l'état stationnaire. Les forces de gravité sont négligées. La pression est prise égale à celle atmosphérique, comme dans les conditions expérimentales. La dépendance des propriétés physiques des espèces en fonction de la température est prise en compte.

### 3.2 Résolution des équations de conservation appliquées aux écoulements étudiés

Dans les conditions décrites ci-dessus, le solveur d'ANSYS Fluent résout les équations de conservation sous la forme suivante :

- conservation de la masse : équation 3.1 (ANSYS Inc., 2015d) où  $\rho$  représente la masse volumique du fluide et  $\vec{v}$  désigne la vitesse des écoulements considérés comme stationnaire ;

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v}) = 0 \quad (3.1)$$

- conservation de la quantité de mouvement : équation 3.2 (ANSYS Inc., 2015e) où  $p$  représente la pression et  $\bar{\tau}$  désigne le tenseur des contraintes visqueuses.

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v} \vec{v}) = -\nabla p + \nabla \cdot \bar{\tau} \quad (3.2)$$

Le tenseur des contraintes visqueuses a pour expression (ANSYS Inc., 2015e) :

$$\bar{\tau} = \mu \left[ (\nabla \vec{v} + \nabla \vec{v}^T) - \frac{2}{3} \nabla \cdot \vec{v} I \right] \quad (3.3)$$

où  $\mu$  est la viscosité dynamique et  $I$  est la matrice identité. Le second terme du membre de droite est dû au caractère compressible de les écoulements. Il représente l'influence du changement de volume sur les contraintes visqueuses ;

- conservation de l'énergie : équation 3.4 (ANSYS Inc., 2015f) où  $\lambda$  désigne la conductivité thermique et  $T$  la température du mélange,  $h_j$  symbolise l'enthalpie de l'espèce  $j$  et  $\vec{J}_j$  son flux de diffusion.

$$\nabla \cdot [\vec{v} (\rho E + p)] = \nabla \cdot \left( \lambda \nabla T - \sum_j h_j \vec{J}_j \right) \quad (3.4)$$

Le premier terme du membre de droite représente le transfert de chaleur par conduction. Le second est dû à la diffusion d'espèces qui ont des températures différentes. L'énergie du mélange gazeux  $E$  est calculée d'après l'équation 3.5 (ANSYS Inc., 2015f).

$$E = h - \frac{p}{\rho} + \frac{v^2}{2} \quad (3.5)$$

Le solveur d'ANSYS Fluent utilise la méthode des volumes finis pour résoudre les équations de conservation dans chaque maille du domaine de calcul. Les valeurs de pression et de vitesse sont calculées et stockées au centre des mailles. Les valeurs aux faces interviennent cependant dans le calcul des flux convectifs. L'obtention de ces valeurs aux faces nécessite un schéma de discrétisation spatiale. Le schéma au deuxième ordre amont (*UPWIND second order*) est utilisé dans cette étude. Les valeurs aux faces sont obtenues par une série de Taylor d'ordre 2 qui dépend de la valeur au centre de la cellule précédente (ANSYS Inc., 2015g).

Dans les équations de conservation de la masse et de la quantité de mouvement, la pression ne peut s'exprimer indépendamment de la vitesse. Un algorithme séparé peut être utilisé pour déterminer ces deux valeurs dans le cas d'écoulements stationnaires (Ferziger & Peric, 2002, p. 172). L'algorithme séparé sélectionné pour cette étude est l'algorithme PISO (*Pressure Implicit with Splitting of Operators*), qui a été initialement développé pour les écoulements compressibles (Versteeg & Malalasekera, 2007, p. 193–196).

### 3.3 Domaine de résolution des équations de conservation

Dans cette étude, les équations de conservation sont résolues dans un domaine de calcul qui se limite à la cheminée. Pour rappel, elle est rectangulaire de 10 cm de côté et de 40 cm de hauteur. Sa base repose sur le brûleur circulaire, qui contient un milieu poreux de 60 mm de diamètre percé en son centre. Un injecteur, de 1,5 mm de diamètre intérieur, est introduit au centre du milieu poreux. L'autre extrémité de la cheminée est bouchée par une plaque percée d'un orifice circulaire de 5 cm de diamètre à l'intérieur duquel coulisse le collecteur de 4 cm de diamètre intérieur. La cheminée est modélisée à l'aide du mailleur ANSYS ICEM CFD. L'axe central du brûleur, qui correspond aussi à l'axe central du collecteur, constitue l'axe de symétrie de ces deux éléments. L'utilisation du brûleur à flamme plate et le caractère laminaire du jet central permettent de réaliser la simulation en 2D axisymétrique (Lemaire & Menanteau, 2016). Le domaine de calcul obtenu est représenté sur la figure 3.1. Les points identifiés sur cette figure sont utilisés lors de l'étude de la sensibilité des résultats au maillage. Ils sont répartis préférentiellement dans les zones de fort gradient de température ou de vitesse telles que près de l'entrée de gaz vecteur et aux limites de la zone d'expansion du jet central. Les autres points sont situés dans l'écoulement cocourant.

Le domaine de calcul retenu impose l'application de sept conditions aux frontières : une pour l'injecteur, une pour sa paroi, une pour le milieu poreux, une pour la paroi du brûleur, une pour la paroi de la cheminée, une pour la paroi de sortie, une pour la sortie et enfin une pour l'axe de symétrie (voir figure 3.1).

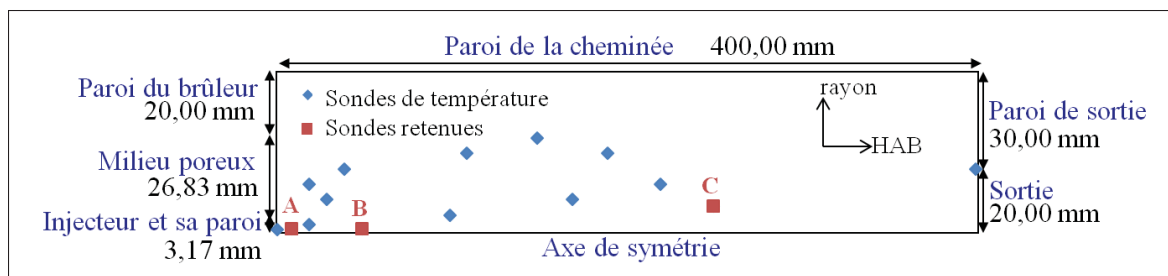


Figure 3.1 Représentation du domaine de calcul

Les caractéristiques des conditions aux frontières identifiées sont présentées dans le tableau 3.1. Plus précisément, le jet de gaz vecteur issu de l'injecteur central est considéré comme pleinement développé. Le profil de vitesse est de type demi-parabolique pour des raisons de symétrie avec une vitesse moyenne de  $9 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  (tableau 3.1). La combinaison proposée de vitesse et de température permet de retrouver un débit massique équivalent au  $1 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$  de gaz injecté expérimentalement. Dans la flamme 3 étudiée, le gaz vecteur est constitué d'air.

Tableau 3.1 Conditions aux frontières du domaine de calcul

Frontière	Nature	Propriété thermique	Autres propriétés
Injecteur	<i>velocity inlet</i>	température fixe, 480 K	profil de vitesse parabolique, gaz vecteur
Milieu poreux	<i>velocity inlet</i>	profil de température défini par l'utilisateur	vitesse fixe, $0,08 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ gaz brûlés
Paroi de l'injecteur Paroi du brûleur Paroi de sortie	<i>wall</i>	adiabatique	sans glissement
Paroi de la cheminée	<i>wall</i>	température fixe, 600 K	sans glissement
Sortie	<i>pressure outlet</i>	/	/
Axe de symétrie	<i>axis</i>	/	symétrie

Le profil de température et la vitesse fixe de  $0,08 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  appliqués aux gaz issus du milieu poreux (tableau 3.1) proviennent de Lemaire & Menanteau (2016), qui ont notamment modélisé l'écoulement de gaz à l'intérieur du brûleur. Ces valeurs permettent de reproduire le profil de température mesuré expérimentalement à la sortie du milieu poreux et de respecter la masse

de gaz injectée pour générer la flamme plate  $C_3H_8$ /air FP4. La combustion du propane dans l'air n'est pas modélisée dans cette thèse, le mélange introduit au niveau du milieu poreux représente directement le mélange de gaz brûlés (tableau 3.1). La composition molaire de ce mélange est : 12 %  $CO_2$ , 16 %  $H_2O$  et 72 %  $N_2$ .

La paroi de sortie est modélisée comme étant un mur adiabatique (tableau 3.1), car cette condition n'influence pas les résultats dans le domaine d'intérêt (voir annexe II). La température de la paroi de la cheminée est égale à la température mesurée expérimentalement, c'est-à-dire 600 K. Ces dernières propriétés terminent la caractérisation de la simulation numérique. Elle doit maintenant être validée avant d'être utilisée pour construire le réseau de réacteurs.

### **3.4 Validation des résultats**

Les sources d'erreur des simulations CFD sont situées au niveau de la conception de l'algorithme de résolution des équations, de son implémentation, du choix des conditions aux frontières, de la discrétisation, de la convergence des calculs et des modèles retenus (Ferziger & Peric, 2002, p. 34). Le choix des conditions aux frontières a été justifié dans la section 3.3. Les influences des trois derniers facteurs sont étudiées dans cette section. Tout d'abord, les résultats obtenus doivent être indépendants de la discrétisation spatiale utilisée. Ils doivent dépendre des phénomènes physiques modélisés.

#### **3.4.1 Sensibilité des résultats au maillage**

La discrétisation spatiale est choisie d'après une étude de sensibilité des résultats au nombre et à la taille des mailles. Cette étude est basée sur les trois maillages structurés présentés dans le tableau 3.2. La répartition de la taille des mailles est illustrée sur la figure 3.2. Le nombre de nœuds d'un segment du maillage intermédiaire a été multiplié par 0,60 pour obtenir le nombre de nœuds du segment analogue dans le maillage grossier. Il a été multiplié par 1,40 pour obtenir le nombre de nœuds du segment analogue dans le maillage raffiné.



Tableau 3.2 Propriétés des maillages utilisés dans l'étude de sensibilité

Maillage	Nombre de mailles	Taille des mailles (mm)			
		Injecteur et sa paroi	Milieu poreux	Paroi du brûleur	Axe et paroi de la cheminée
raffiné	652 167	0,11	0,11 à 0,42	0,42 à 0,71	0,11 à 2,71
intermédiaire	329 835	0,15	0,15 à 0,60	0,60 à 0,99	0,16 à 3,61
grossier	118 701	0,25	0,25 à 0,98	0,98 à 1,65	0,27 à 5,44

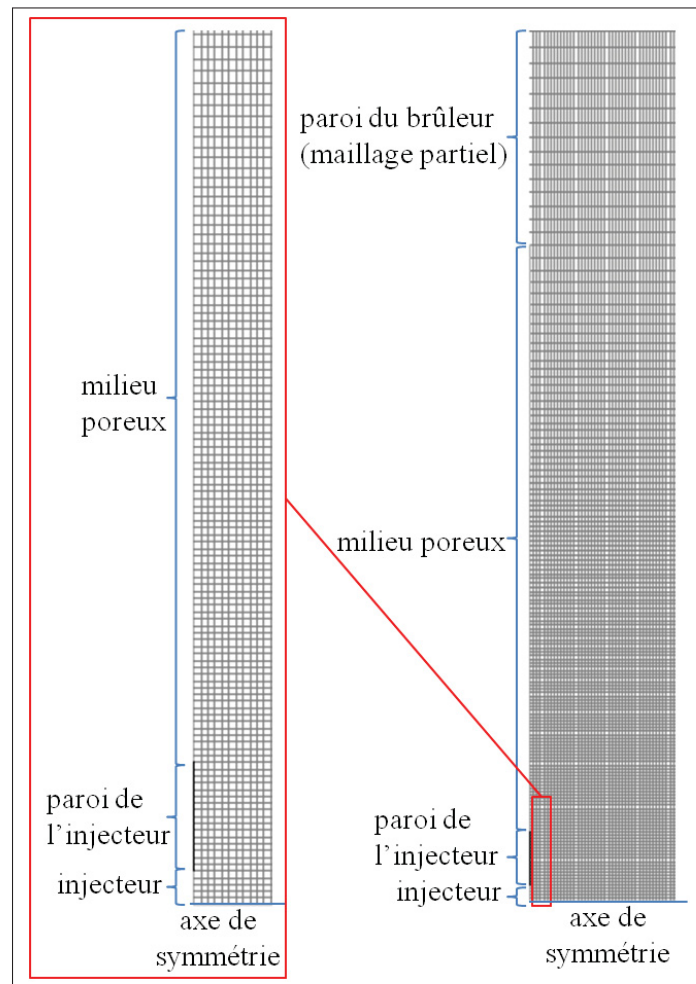


Figure 3.2 Aperçu de la répartition de la taille des mailles au voisinage des entrées

Les fonctions de distribution de la taille des mailles sont inchangées entre les trois maillages. Celles de deux segments parallèles sont identiques pour obtenir des mailles orthogonales. Le long de l'axe de symétrie, la taille des mailles est sensiblement constante jusqu'à une HAB de 250 mm. Les mailles sont ensuite progressivement élargies pour atteindre des mailles plus de 20 fois plus longues que les mailles initiales à HAB = 400 mm. Cette discrétisation est justifiée par deux facteurs. Premièrement, à partir de HAB = 300 mm, le besoin en précision diminue, car par exemple, la fraction dévolatilisée a atteint sa valeur plateau. Secondement, l'élargissement des mailles au voisinage de la sortie permet de réduire le temps de calcul de 45 % pour des résultats équivalents dans le domaine d'intérêt. Ces derniers résultats sont présentés en annexe II.

Les prédictions obtenues avec ces trois maillages sont tout d'abord comparées en termes de température et de vitesse axiale des écoulements. La composante axiale est mesurée dans le sens des HAB représenté sur la figure 3.1 et elle est notée  $v_x$ . Les comparaisons sont présentées pour un rayon de 0,38 mm sur les figures 3.3(a) et 3.3(b), ce qui correspond au milieu de l'entrée de gaz vecteur, et au milieu de la cheminée (HAB = 200 mm) sur les figures 3.3(c) et 3.3(d). Les écarts relatifs maximaux entre les profils sont reportés sur ces figures. L'intitulé g/r désigne l'écart entre les maillages grossier et raffiné tandis que l'écart i/r représente celui entre les maillages intermédiaire et raffiné. L'écart maximal entre les prédictions est atteint pour le profil de vitesse axiale  $v_x$  observée radialement (figure 3.3(d)). Celui entre les profils grossier et raffiné atteint jusqu'à 6,2 %. Par contre, il est de 1,3 % entre les profils intermédiaire et raffiné. Il s'agit également de l'écart maximal obtenu entre les maillages intermédiaire et raffiné dans les quatre exemples. La différence entre les prédictions réalisées avec le maillage intermédiaire et celui raffiné n'est ainsi pas significative.

Une étude complémentaire permet de quantifier les erreurs observées entre deux maillages consécutifs en des points précis des écoulements. La méthode de calcul de l'indice de convergence de maillage (GCI) présentée par Celik *et al.* (2008) est mise en œuvre.

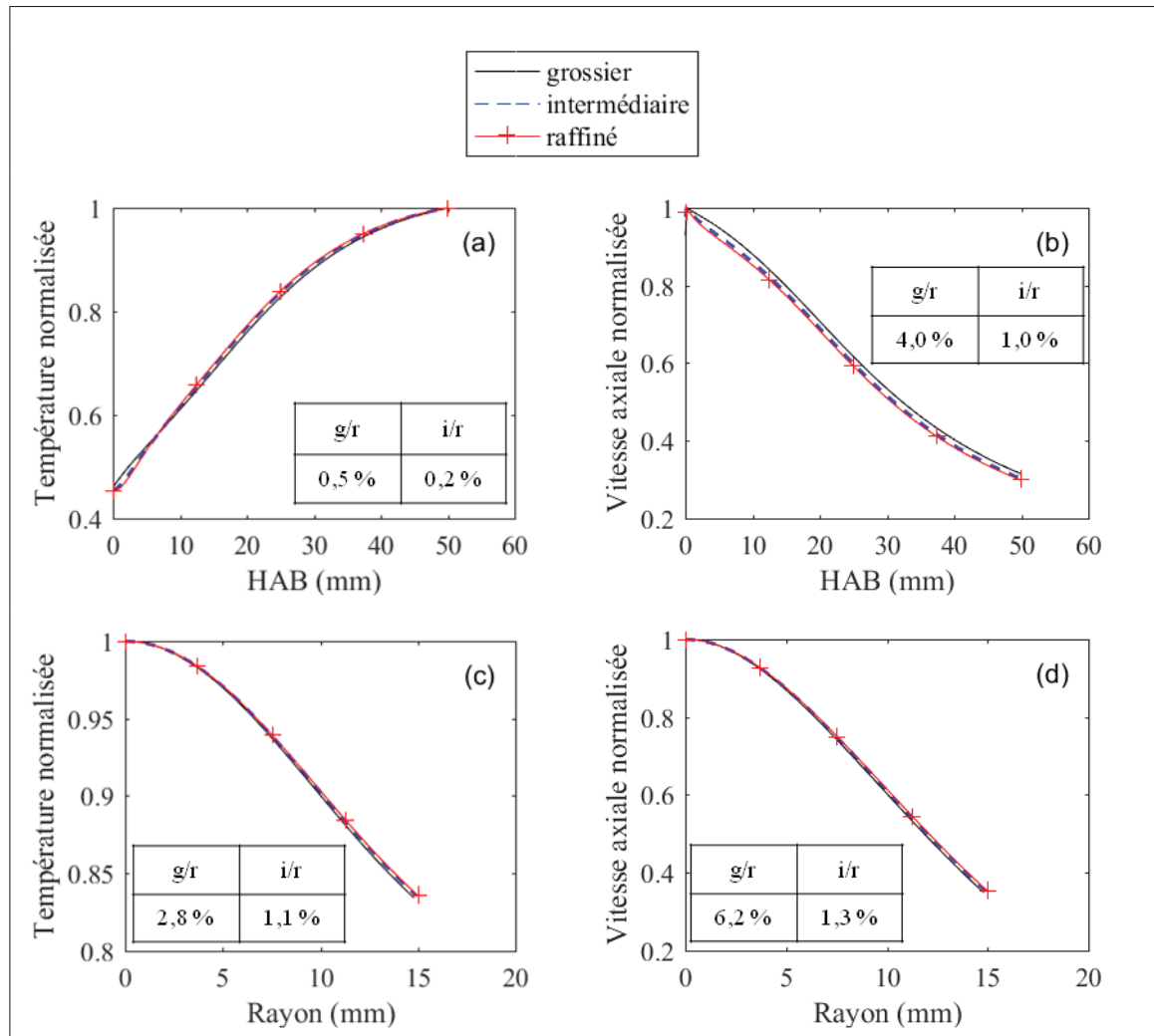


Figure 3.3 Étude de la sensibilité de la température et de la vitesse axiale  $v_x$  au maillage. Ces grandeurs sont adimensionalisées par la valeur maximale pour un rayon de 0,38 mm (a) et (b) et pour une HAB de 200 mm (c) et (d)

Cette méthode nécessite de générer trois maillages, de sélectionner des paramètres de comparaison  $\chi$ , puis de retenir des points précis dans les zones d'intérêt.

- Les trois maillages doivent être choisis de sorte à avoir préférablement un facteur de raffinement  $r_{GCI}$  supérieur à 1,3 entre deux maillages consécutifs. Le facteur de raffinement  $r_{GCI}$  est calculé d'après les formules 3.6 et 3.7 tirées de Celik *et al.* (2008) où  $N$  est le nombre de mailles et  $A_j$  désigne la surface de la maille  $j$ .

$$r_{GCI} = h_{grossier}/h_{precis} \quad (3.6)$$

$$h = \left[ \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N A_j \right]^{1/2} \quad (3.7)$$

Pour les maillages présentés dans le tableau 3.2, le facteur  $r_{GCI,21}$  vaut 1,4 entre les maillages intermédiaire et raffiné et le facteur  $r_{GCI,32}$  est de 1,7 entre les maillages grossier et intermédiaire. Ces trois maillages sont donc utilisés pour l'étude GCI ;

- Les paramètres de comparaison  $\chi$  sont la température ainsi que la vitesse axiale  $v_x$  ;
- L'étude a considéré 15 points répartis préférentiellement dans les zones de fort gradient de température ou de vitesse axiale, c'est-à-dire à la sortie du jet central et au voisinage de la zone d'expansion du jet central. Les autres points sont situés dans l'écoulement cocourant. Ces points sont représentés par des losanges sur la figure 3.1.

La méthode GCI ne peut être mise en place que pour des points où la convergence est monotone, c'est-à-dire pour lesquels  $0 < R_{GCI} < 1$  (Eça & Hoekstra, 2006). Le facteur  $R_{GCI}$  se calcule d'après l'équation 3.8 tirée de Eça & Hoekstra (2006) où  $\chi_i$  est la valeur du paramètre  $\chi$  prédite avec le maillage  $i$ .

$$R_{GCI} = \frac{\chi_2 - \chi_1}{\chi_3 - \chi_2} \quad (3.8)$$

Dans le cas où la convergence est monotone, l'erreur GCI est significative si l'ordre apparent  $p_{GCI}$  est inférieur à l'ordre du schéma de discrétisation utilisé. Si  $p_{GCI}$  est supérieur, l'erreur GCI se calcule avec  $p_{GCI}$  égal à l'ordre du schéma utilisé (Eça & Hoekstra, 2006). L'ordre apparent  $p_{GCI}$  se calcule de manière itérative d'après l'équation 3.9 tirée de Celik *et al.* (2008).

$$p_{GCI} = \frac{1}{\ln(r_{GCI,21})} \left| \ln \left( \frac{\epsilon_{32}}{\epsilon_{21}} \right) \right| + \ln \left( \frac{r_{GCI,21}^{p_{GCI}} - 1 \cdot \text{sgn}(\epsilon_{32}/\epsilon_{21})}{r_{GCI,32}^{p_{GCI}} - 1 \cdot \text{sgn}(\epsilon_{32}/\epsilon_{21})} \right) \quad (3.9)$$

avec

$$\epsilon_{32} = \chi_3 - \chi_2, \quad \epsilon_{21} = \chi_2 - \chi_1 \quad (3.10)$$

Dans le cas étudié, le schéma de discrétisation est d'ordre 2. Trois points parmi les 15 considérés peuvent être utilisés pour calculer l'erreur GCI. Ils sont situés soit dans la limite de la zone d'expansion du jet (A et C), soit dans le jet central (B). La convergence des valeurs de température et/ou de vitesse axiale n'est pas monotone pour les 12 autres points considérés. Plus précisément, les points A, B et C sont respectivement situés à une HAB de 10 mm et un rayon de 0,7 mm, à une HAB de 50 mm et un rayon de 0,5 mm et à une HAB de 250 mm et un rayon de 8,0 mm. Ils sont identifiés par des carrés sur la figure 3.1. Les paramètres utilisés dans le calcul de  $R_{GCI}$  et de  $p_{GCI}$  sont présentés dans le tableau 3.3 où  $N$  désigne le nombre de mailles et  $A$  la surface du domaine de calcul.

Tableau 3.3 Valeurs des paramètres utilisés dans l'étude GCI

Maillage	N	A (mm <sup>2</sup> )	Point	Paramètre $\chi$	
				T (K)	$v_x$ (m·s <sup>-1</sup> )
raffiné indice 1	652 167	20 000	A	877,44	5,97
			B	1104,91	3,28
			C	878,96	0,45
intermédiaire indice 2	329 835	20 000	A	861,51	6,18
			B	1102,97	3,30
			C	878,79	0,46
grossier indice 3	118 701	20 000	A	817,94	6,70
			B	1091,07	3,50
			C	877,75	0,47

La valeur de  $R_{GCI}$  et l'ordre apparent  $p_{GCI}$  obtenus en ces trois points sont reportés dans le tableau 3.4. L'erreur GCI peut être calculée entre deux maillages consécutifs : grossier et intermédiaire ainsi qu'intermédiaire et raffiné d'après l'équation 3.11 tirée de Celik *et al.* (2008).

$$GCI_{32} = 1,25 \frac{\left| \frac{\chi_2 - \chi_3}{\chi_2} \right|}{r_{GCI,32}^{p_{GCI}} - 1}, \quad GCI_{21} = 1,25 \frac{\left| \frac{\chi_1 - \chi_2}{\chi_1} \right|}{r_{GCI,21}^{p_{GCI}} - 1} \quad (3.11)$$

Les erreurs GCI exprimées en pourcentage sont également reportées dans le tableau 3.4. L'ordre apparent moyen en ces trois points est de 1,79 pour la température et 1,66 pour la vitesse. Ces valeurs sont cohérentes avec l'ordre de discrétisation du schéma numérique utilisé (c.-à-d. 2).

Les erreurs GCI peuvent donc être interprétées. Elles sont maximales dans le jet central près de l'injecteur. Elles peuvent atteindre jusqu'à 12 % entre les maillages grossier et intermédiaire et 9 % entre les maillages intermédiaire et raffiné. Les valeurs moyennes reportées dans le tableau 3.4 sont représentatives de l'erreur aux points A, B et C, qui ont été retenus pour le fort gradient de chauffe ou de vitesse rencontré. Les erreurs moyennes obtenues dans le reste du domaine de calcul sont plus faibles. Par exemple, l'erreur GCI moyenne pour les prédictions de températures dans l'axe central du brûleur jusqu'à HAB = 200 mm est respectivement de 0,59 % et 0,45 % entre les maillages grossier et intermédiaire et entre les maillages intermédiaire et raffiné. Dans les mêmes conditions, l'erreur GCI moyenne pour les prédictions de vitesse est respectivement de 3,12 % et de 1,82 %.

Tableau 3.4 Résultats obtenus à l'issue de l'étude GCI

Point	Paramètre $\chi$	$R_{GCI}$	$p_{GCI}$	$GCI_{32}$	$GCI_{21}$
A	T	0,37	1,38	6,14 %	6,14 %
	$v_x$	0,40	1,20	12,47 %	8,57 %
B	T	0,16	2,00	0,76 %	0,22 %
	$v_x$	0,08	2,00	4,24 %	0,58 %
C	T	0,16	2,00	0,08 %	0,02 %
	$v_x$	0,29	1,77	2,41 %	1,33 %
Moyenne	T	–	1,79	2,33 %	1,33 %
	$v_x$	–	1,66	6,37 %	3,49 %

Ces erreurs GCI sont toutefois à mettre en parallèle avec les résultats adimensionnels représentés sur la figure 3.3 et les temps de calcul nécessaires pour obtenir les résultats. La simulation avec le maillage raffiné prend  $\approx 4,5$  fois plus de temps que celle avec le maillage intermédiaire, dans des conditions matérielles équivalentes. Pour information, la simulation avec le maillage intermédiaire est convergée en 15h34 sur un nœud de calcul de deux processeurs Quad Core Xeon E5405 (2,0 Ghz) et de 16 GB de mémoire. Au terme de cette étude de sensibilité, le maillage intermédiaire est un bon compromis entre précision et temps de calcul. Il est donc retenu pour la suite de l'étude.

### 3.4.2 Convergence des simulations

Une simulation CFD qui n'est pas convergée est une autre source d'erreur. La convergence doit donc être vérifiée au niveau global et local. Au niveau global, le résidu normalisé enregistré pour l'itération  $k$  est le ratio entre le résidu obtenu à l'itération  $k$  et le résidu obtenu lors de la première itération. Il est donc sans unité. Dans le cas étudié, la simulation s'arrête lorsque le résidu normalisé de l'équation de conservation de la masse atteint  $10^{-7}$ . Le résidu normalisé de l'équation de conservation de l'énergie atteint alors  $10^{-12}$  et ceux des vitesses axiales  $v_x$  et radiales  $v_r$   $10^{-8}$ . D'un autre côté, le bilan de conservation de la masse boucle avec un résidu absolu de  $10^{-12}$   $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$ . Ce résidu est négligeable devant les débits massiques aux frontières, qui sont de  $\approx 10^{-5}$   $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$ . La convergence globale des résidus est ainsi vérifiée.

Au niveau local, l'évolution des valeurs moyennes de la température et de la vitesse prédites sur l'ensemble du rayon à la sortie et au milieu de la cheminée est tracée en fonction du nombre d'itérations (voir figure 3.4). Ces valeurs sont obtenues par une moyenne pondérée par la masse des valeurs prédites dans chaque maille du rayon.

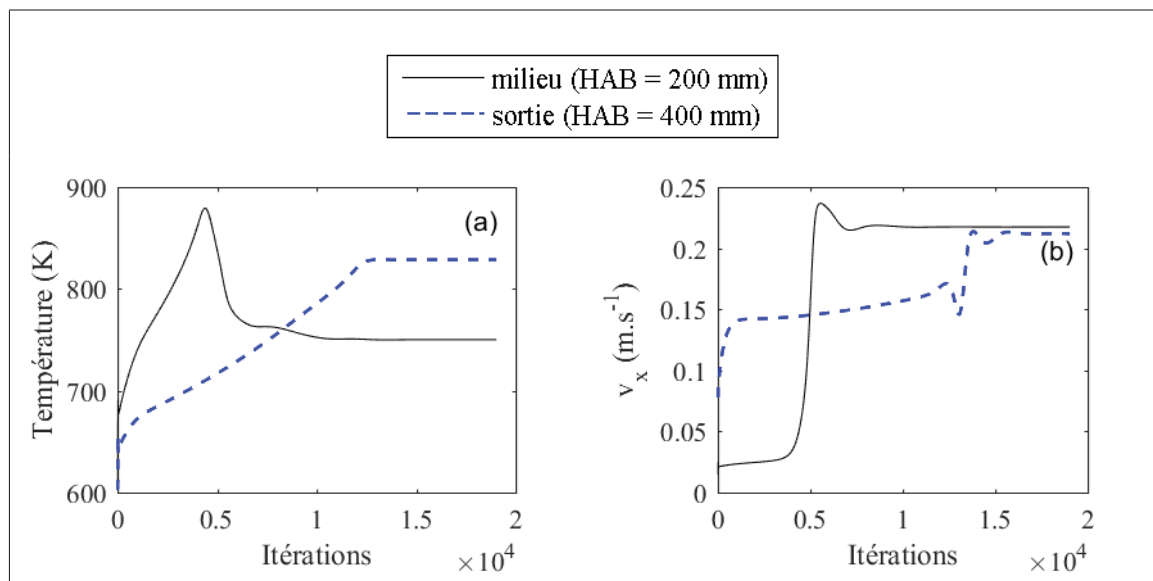


Figure 3.4 Évolution de la température (a) et de la vitesse (b) au centre et à la sortie de la cheminée en fonction du nombre d'itérations

À partir de 11 000 itérations, les variations de température et de vitesse au milieu de la cheminée sont inférieures à 0,1 % (0,78 K et  $10^{-4}$  m·s<sup>-1</sup>). Au-delà de 18 000 itérations, ces variations en sortie de cheminée sont inférieures à 0,05 % (0,02 K et  $10^{-4}$  m·s<sup>-1</sup>). Les variations de la vitesse et de la température sont ainsi négligeables dans tout le domaine de calcul dès 18 000 itérations. Les résultats présentés dans cette thèse ont été obtenus avec une simulation convergée à 19 030 itérations.

### 3.4.3 Comparaison entre les prédictions de la simulation et les résultats expérimentaux

Le choix des modèles physiques constitue la dernière source d'erreur des simulations CFD investiguée dans cette section. Pour valider ce choix, les prédictions seront comparées aux résultats expérimentaux. Pour ce faire, les profils de température des gaz prédits par CFD sont considérés avec leur erreur relative qui est calculée à l'aide de la méthode GCI. Dans cette méthode, une valeur du paramètre  $\chi$  est extrapolée à partir des valeurs prédites par les trois maillages testés. À l'instar du travail de Celik *et al.* (2008), l'écart représenté sur la figure 3.5 correspond à la différence entre cette valeur extrapolée et la valeur prédite avec le maillage retenu dans l'axe et pour un rayon de 20 mm.

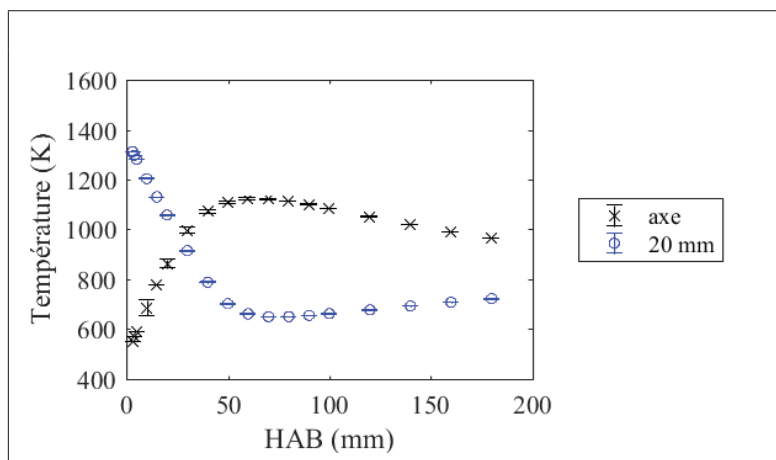


Figure 3.5 Profils de température prédits avec le maillage intermédiaire (symboles) et erreur relative calculée par la méthode GCI à partir des trois maillages testés (barres d'erreur)



Les écarts numériques ne sont toutefois pas significatifs et ne sont par conséquent pas représentés sur les figures suivantes pour des raisons de lisibilité.

Les profils de température des gaz sont tracés dans l'axe central du brûleur et pour des rayons de 5 à 20 mm sur les figures 3.6(a) à 3.6(d). Les comparaisons s'arrêtent à une hauteur au-dessus du brûleur de 200 mm, car, à cette hauteur, la fraction dévolatilisée a atteint sa valeur plateau.

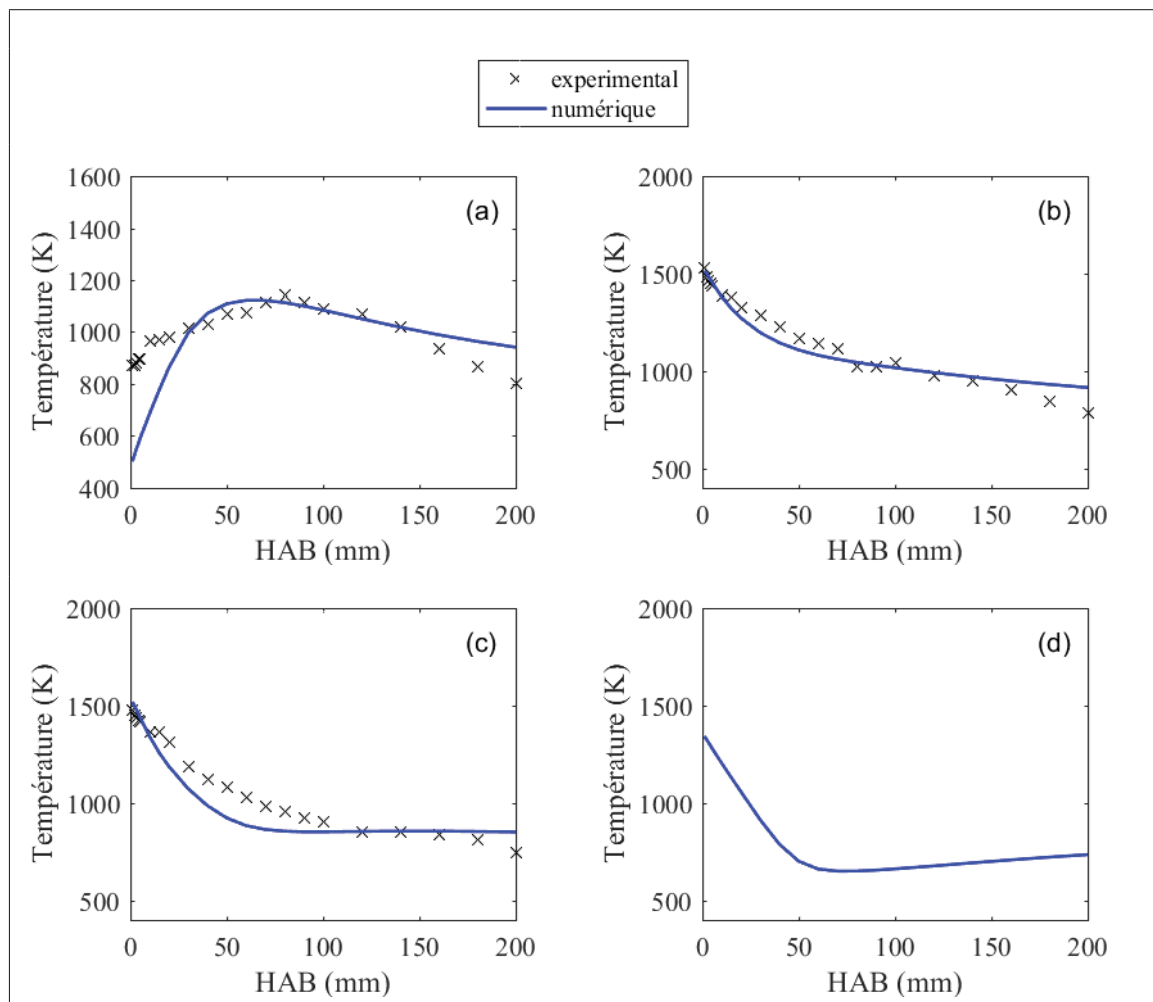


Figure 3.6 Comparaison des profils de températures prédits et mesurés expérimentalement le long de l'axe central (a), pour un rayon de 5 mm (b) et de 10 mm (c) et profil de température prédit pour un rayon de 20 mm (d)

Les profils de température prédits par CFD sont globalement en accord avec les profils expérimentaux. Les températures sont cependant surprédites dès  $HAB = 150$  mm, ce qui ne permet pas de reproduire la chute de température mesurée expérimentalement. L'impact de cet écart sur l'évolution des fractions massiques des espèces oxydées est négligeable, comme il sera présenté dans la section 4.3. Il peut également être observé que les températures prédites augmentent au-delà de  $HAB = 100$  mm pour des rayons supérieurs à 15 mm. Une explication est présentée lors de l'analyse des résultats reportée dans la section suivante.

### 3.5 Analyse des résultats

L'analyse des résultats est préférentiellement effectuée de manière adimensionnelle, conformément aux pratiques observées dans la littérature. Cette adimensionalisation permet de comparer différentes dynamiques de jet en s'affranchissant des problèmes d'échelle. Elle est aussi utile pour étudier l'influence de la vitesse de l'écoulement cocourant sur la dynamique du jet central, à l'instar du travail de Lee (2015) duquel sont issues les adimensionnalisations effectuées dans cette étude. Lee a notamment étudié différents jets turbulents non réactifs en écoulement cocourant. L'analyse permet tout d'abord d'identifier les zones de recirculation dans les écoulements.

#### 3.5.1 Étude générale des écoulements

Certaines lignes de courant des écoulements sont représentées sur la figure 3.7(a). Les deux lignes représentées au centre en bleu sont issues du jet central. Les lignes représentées en rouge sont issues du milieu poreux, pour des rayons compris entre 20 et 30 mm. Les lignes de courant qui correspondent aux autres rayons ne sont pas représentées pour des raisons de lisibilité de la figure. Les lignes de courant issues du jet central permettent de visualiser l'expansion du jet tout au long de la cheminée et l'absence de zone de recirculation à l'intérieur du jet. Une relation mathématique peut donc être établie entre la hauteur au-dessus du brûleur et le temps de séjour des gaz  $ts$ , à l'instar de ce qui a été fait à l'échelle expérimentale. En vertu de ce lien, la HAB et le temps de séjour sont utilisés indifféremment dans la thèse.

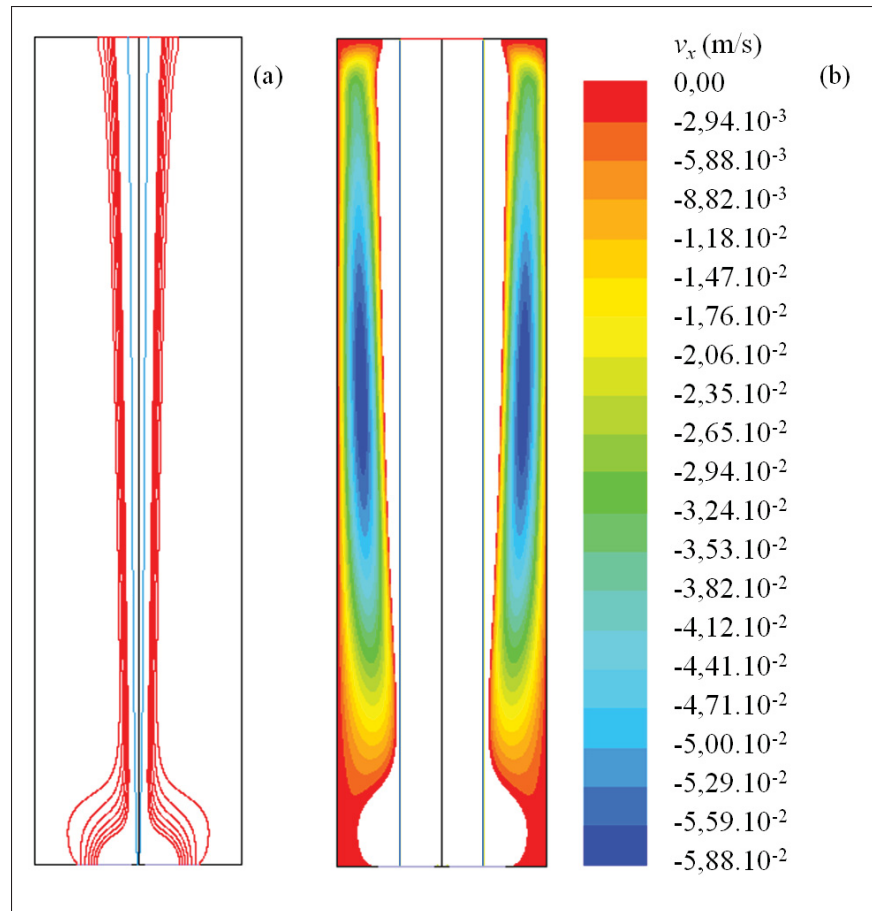


Figure 3.7 Représentation des lignes de courant des écoulements (a) et des valeurs négatives du champ de vitesse axiale  $v_x$  (b)

Le profil des lignes de courant issues des rayons compris entre 20 et 30 mm du milieu poreux présente les caractéristiques d'un écoulement confiné avec une zone de recirculation le long de la paroi de la cheminée. En effet, les lignes de courant s'écrasent en amont de la zone de recirculation, puis s'élargissent en aval. Cette zone de recirculation est visualisée sur la figure 3.7(b) qui présente le champ de vitesse axiale  $v_x$  négative. Les traits verticaux représentés sur cette figure indiquent le rayon 20 mm. D'après la théorie des jets confinés, cette zone de recirculation permet l'auto-entraînement de la partie des gaz qui sont issus du milieu poreux et qui ne sont pas entraînés par le jet central. Elle disparaît lorsque la différence entre la vitesse de l'écoulement cocourant et celle du jet est faible (Monnot, 1978; Lee, 2015).

À l'intérieur de la zone de recirculation, les vecteurs vitesse ne sont plus colinéaires, les gaz entraînés sont accélérés et se mélangent avec les gaz recirculés qui ont eu le temps de refroidir. Par conséquent, les profils de température et de vitesse prédits pour les rayons impliqués dans la zone de recirculation (dès 20 mm dans le cas étudié) différent de ceux prédits au voisinage du jet central. Dans cette étude, les températures prédites au voisinage de cette zone de recirculation augmentent en effet (figure 3.6(d)) alors que celles prédites au voisinage de jet central restent constantes ou diminuent (figures 3.6(b) et 3.6(c)) pour des HAB supérieures à 100 mm. La présence de la zone de recirculation influence ainsi l'écoulement pour des rayons supérieurs à 20 mm, qui sont hors du domaine d'intérêt utilisé pour élaborer le réseau dans le chapitre suivant.

De plus, l'évolution de la vitesse axiale  $v_x$  dans le sens radial est présentée sur la figure 3.8 où  $v_c$  désigne la vitesse axiale sur l'axe central,  $r$  est le rayon de mesure et  $r_{v_c/2}$  représente le rayon pour lequel la vitesse axiale est divisée par deux. Les profils adimensionnels de vitesse ont été tracés pour des ratios  $\frac{HAB}{d_{injecteur}}$  de 10, 100 et 200.

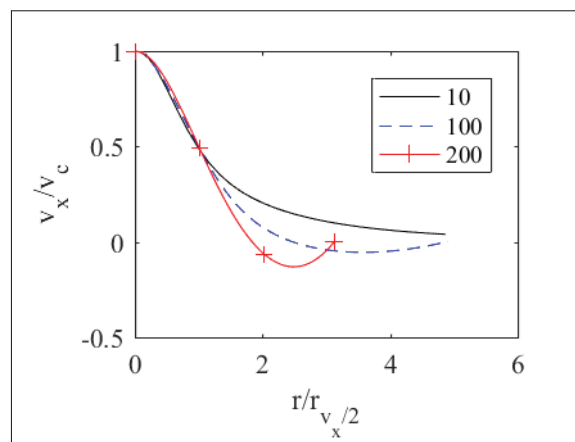


Figure 3.8 Évolution adimensionnelle de la vitesse axiale dans le sens radial des écoulements

Les profils adimensionnels de vitesse sont confondus de  $\frac{v_x}{v_c} = 0,40$  à 1. En deçà de  $\frac{v_x}{v_c} = 0,40$ , la zone de recirculation influence la vitesse des gaz, c'est pourquoi les trois profils adimensionnels ne sont plus confondus. D'après les lignes de courant exposées sur la figure 3.7(a), le décrochage des profils adimensionnels a lieu dans l'écoulement cocourant. Cette zone de recirculation impacte principalement la partie de l'écoulement cocourant qui n'est pas entraînée par le jet central. L'impact de cette zone de recirculation (et par conséquent du confinement) sur le jet central est plus particulièrement étudié dans la section suivante.

### 3.5.2 Étude de la dynamique du jet central

Dans cette section, la cohérence des résultats vis-à-vis de la théorie est vérifiée au niveau du jet central avant d'étudier sa dynamique plus en détail. Deux points seront abordés pour ce faire : l'évolution adimensionnelle de la vitesse axiale  $v_x$  dans l'axe du jet central et l'angle d'expansion du jet. Le profil de température des gaz le long de l'axe central a déjà été validé dans la section 3.4.3.

– L'évolution adimensionnelle de la vitesse axiale  $v_x$  dans l'axe du jet central est obtenue dans des conditions laminaires et avec un profil de vitesse pleinement développé dès la sortie de l'injecteur. Ces deux caractéristiques limitent les comparaisons avec des travaux antérieurs dans la mesure où certains portent sur des jets turbulents (Becker *et al.*, 1963; Karimipannah, 1996; Lee, 2015) et dans la mesure où, dans les cas laminaires, certains considèrent un profil de vitesse uniforme à la sortie de l'injecteur (Landfried, 2013). La nature du profil de vitesse impacte cependant le profil de décroissance (Symons & Labus, 1971). Le profil prédit peut toutefois être comparé au profil obtenu à partir de la formule analytique de Lee *et al.* (1997) qui ont considéré un jet rond libre, en régime laminaire, avec un profil de vitesse pleinement développé. Les résultats de cette comparaison sont présentés sur la figure 3.9 où  $v_0$  désigne la vitesse axiale à la sortie de l'injecteur,  $d_{injecteur}$  le diamètre interne de l'injecteur et  $Re_{jet}$  le nombre de Reynolds maximal du jet. Le profil de décroissance prédit est ainsi cohérent avec la formule de Lee *et al.* jusqu'à  $\frac{HAB/d_{injecteur}}{Re_{jet}} \approx 0,035$ . L'écart observé pour  $\frac{HAB/d_{injecteur}}{Re_{jet}} > 0,035$  est expliqué dans la suite de cette section.

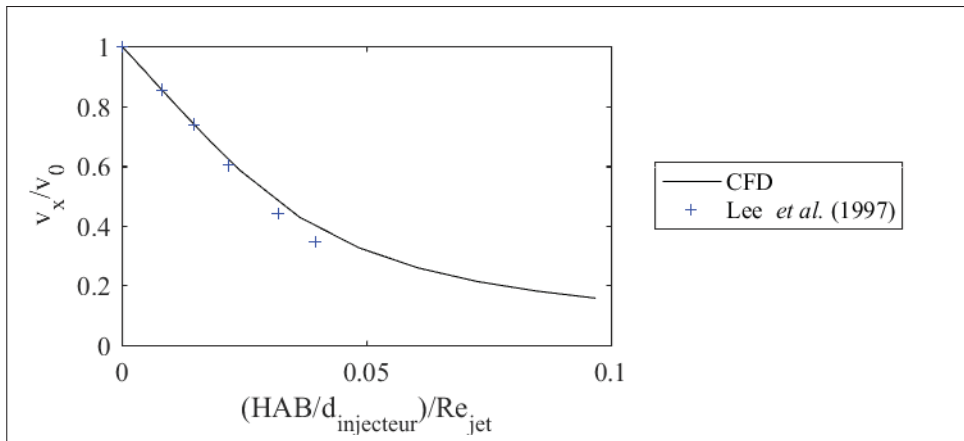


Figure 3.9 Évolution adimensionnelle de la vitesse axiale dans l'axe central de l'injecteur

- L'angle d'expansion du jet peut être défini tant que le jet suit une dynamique de jet libre. Pour ce faire, le rayon pour lequel la vitesse axiale  $v_x$  est égale à la moitié de la vitesse axiale sur l'axe central  $v_{x,c}$  est identifié à différentes hauteurs adimensionnelles. Les droites illustrées sur la figure 3.10 sont obtenues dans cette étude. L'équation de régression est ensuite utilisée pour déterminer le demi-angle d'expansion du jet  $\alpha/2$ . D'après la figure 3.10 :

$$\tan(\alpha/2) = \frac{r_{vx,c}/2/d_{injection}}{HAB/d_{injection}} \quad (3.12)$$

Dans le cas étudié, ce demi-angle vaut  $3,8^\circ$ . Cette valeur est cohérente avec celles mesurées par Symons & Labus (1971) qui ont étudié expérimentalement des jets libres laminaires avec un profil de vitesse développé. Ils ont considéré que la limite du jet était atteinte quand la pression dynamique était nulle. Ils ont observé des demi-angles de  $2$  à  $3^\circ$  pour des jets isothermes dont le nombre de Reynolds varie entre 427 et 1839. Dans le cas étudié, ce demi-angle vaut  $3,8^\circ$  pour un nombre de Reynolds moyen de 370. Ces résultats sont cohérents, car plus le nombre de Reynolds est faible, plus le jet est large.

Ces vérifications montrent ainsi que les caractéristiques de l'écoulement du jet simulé sont cohérentes avec la théorie. Les prédictions sont donc utilisées dans la suite de la section pour analyser la dynamique du jet, et ultérieurement dans le réseau de réacteurs.

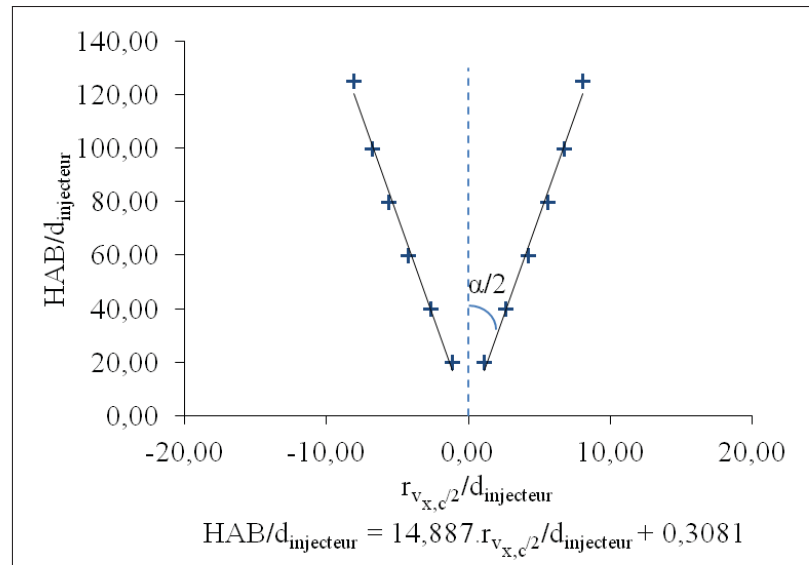


Figure 3.10 Détermination du demi-angle d'expansion du jet

Pour des jets libres, les évolutions du rayon de demi-fraction massique de  $O_2$  et du rapport  $\frac{v_0}{v_x}$  en fonction de la distance adimensionnelle sont linéaires, où  $v_0$  désigne la vitesse axiale à la sortie de l'injecteur (Guerra, 2004, p. 12). Une différence de 10 % entre le comportement linéaire et le comportement réel au niveau du rapport  $\frac{v_0}{v_x}$  permet de conclure à une influence du confinement sur un jet laminaire (Landfried, 2013, p. 22). Tout d'abord, l'évolution radiale de la fraction massique de  $O_2$  est tracée en fonction de la distance adimensionnée sur la figure 3.11(a) où  $r_{yr,c/2}$  désigne le rayon pour lequel la fraction massique de  $O_2$ ,  $y_r$ , est égale à la moitié de celle prédite sur l'axe central,  $y_{rc}$ . Le coefficient de régression vaut 0,9991 jusqu'à  $\frac{HAB}{d_{injecteur}} \approx 150$ . Cette linéarité est perdue dès que le ratio  $\frac{HAB}{d_{injecteur}}$  dépasse cette valeur.

Au niveau du rapport  $\frac{v_0}{v_x}$ , l'étude proposée par Landfried nécessite une référence linéaire. La tangente au profil de vitesse pour des distances adimensionnées comprises entre 20 et 180 est considérée. Elle est représentée sur la figure 3.11(b). L'évolution du rapport  $\frac{v_0}{v_x}$  en fonction de la distance adimensionnelle est linéaire jusqu'à  $\frac{HAB}{d_{injecteur}} \approx 160$ , soit approximativement dès que l'évolution du rayon de demi-fraction massique de  $O_2$  en fonction de la distance adimensionnelle n'est plus linéaire. De  $\frac{HAB}{d_{injecteur}} \approx 160$  à  $\approx 220$ , la différence entre le comportement linéaire et le comportement réel est inférieure à 10 %.

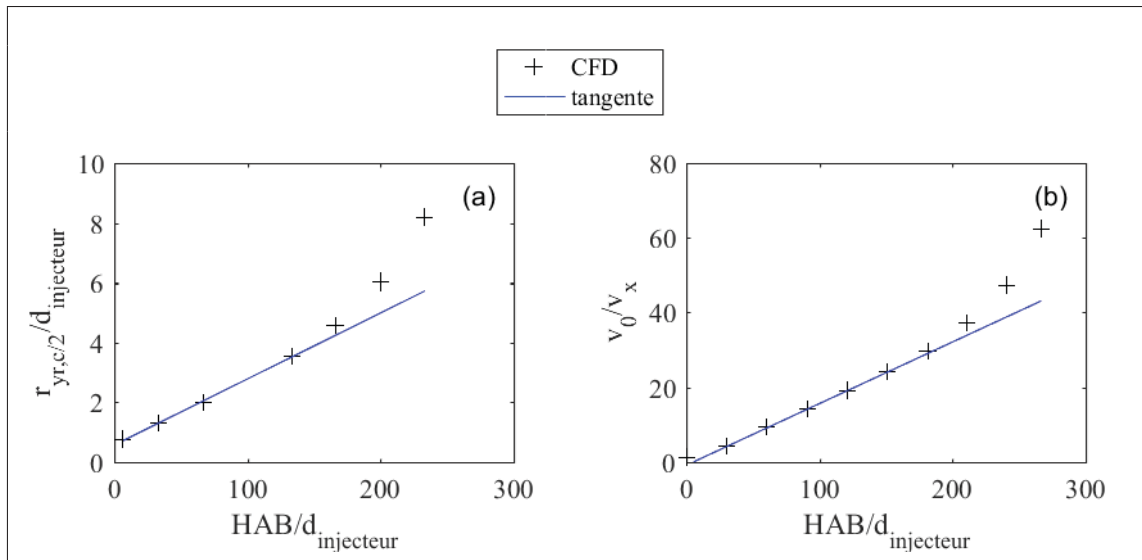


Figure 3.11 Corrélation entre le rayon de demi-fraction massique de  $O_2$  et la distance axiale adimensionnalisée (a). La droite représente la tangente calculée jusqu'à  $\frac{HAB}{d_{\text{injecteur}}} \approx 150$ . Évolution adimensionnelle de la vitesse axiale dans le sens axial des écoulements (b). La droite représente la tangente calculée pour  $20 \leq \frac{HAB}{d_{\text{injecteur}}} \leq 180$

Au-delà, c'est-à-dire de  $\frac{HAB}{d_{\text{injecteur}}} \approx 220$  à  $267$ , le confinement influence le jet central. La limite  $\frac{HAB}{d_{\text{injecteur}}} \approx 220$  correspond à une  $HAB$  de  $330$  mm, qui est hors du domaine d'intérêt de cette étude qui se limite au  $300$  premiers millimètres de la chambre de combustion. À l'intérieur du domaine d'intérêt, le jet central se comporte donc comme un jet libre.

Dans l'étude évoquée précédemment, le comportement du jet pour des distances  $\frac{HAB}{d_{\text{injecteur}}}$  inférieures à  $25$  n'a pas été abordé. En effet, dans cette zone, le profil de fraction massique de  $O_2$  prédit pour une distance adimensionnalisée  $\frac{HAB}{d_{\text{injecteur}}} = 10$  n'est pas semblable aux profils observés pour les autres distances étudiées (figure 3.12(a)) et le profil de vitesse axiale en fonction de la distance adimensionnalisée n'est pas linéaire tel qu'illustré sur la figure 3.12(b). Cette zone proche de la sortie de l'injecteur correspond en effet à une zone de transition. Elle s'achève lorsque le profil  $\frac{v_x}{v_0}$  n'est plus linéaire (Lee *et al.*, 1997). Cette limite a été évaluée à  $\frac{HAB/d_{\text{injecteur}}}{Re_{\text{jet}}} \approx 0,035$  d'après la figure 3.9, ce qui correspond à une distance adimensionnelle



$\frac{HAB}{d_{injecteur}} \approx 21$ . Cette zone de transition est à considérer lors du découpage du réseau de réacteurs, car le jet central y subit un fort gradient de chauffe.

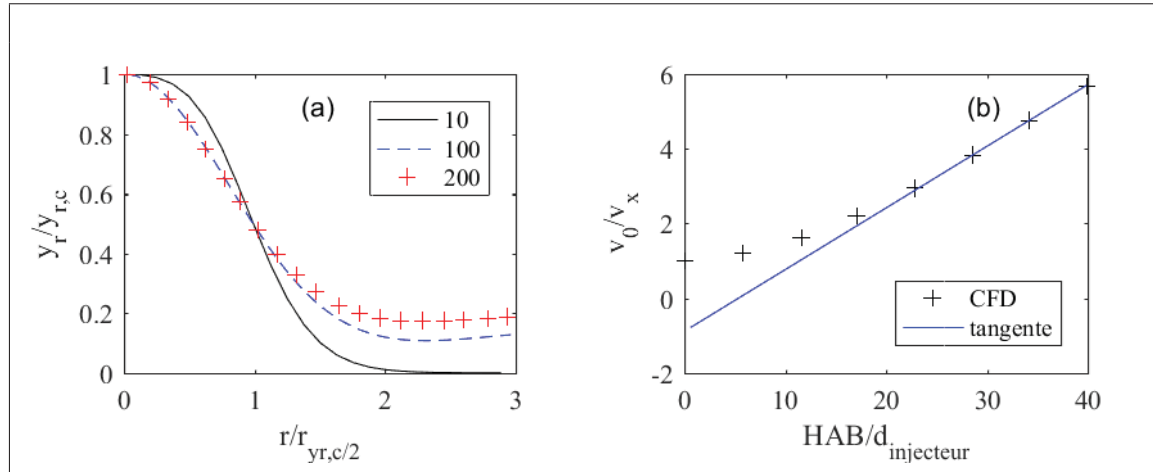


Figure 3.12 Évolution adimensionnelle de la fraction massique de O<sub>2</sub> dans le sens radial des écoulements (a) et de la vitesse axiale dans le sens axial des écoulements (b). La tangente a été calculée pour  $20 \leq \frac{HAB}{d_{injecteur}} \leq 180$

### 3.6 Conclusion partielle de la modélisation de la dynamique des écoulements

Dans ce chapitre, les écoulements observés expérimentalement dans la cheminée a été modélisé par une approche de mécanique des fluides numériques (CFD) pour atteindre l'objectif A2. Cette modélisation a été réalisée dans une configuration 2D axisymétrique. Les logiciels commerciaux ICEM CFD et ANSYS Fluent ont respectivement permis de générer un maillage puis de résoudre les équations de conservation.

Au cours de l'analyse des résultats, une zone de recirculation a été identifiée le long des parois de la cheminée. Elle est due au caractère confiné des écoulements. Elle sépare l'écoulement cocourant en deux parties, la première est auto-entraînée alors que la seconde est entraînée par le jet central. Cette zone de recirculation influence l'écoulement cocourant pour des rayons supérieurs à 20 mm, qui sont situés hors du domaine d'intérêt utilisé pour élaborer le réseau.

Le confinement influence également le jet central entre  $\frac{HAB}{d_{injecteur}} \approx 220$  et  $\frac{HAB}{d_{injecteur}} = 267$ . La dynamique de la zone de recirculation et du jet central au-delà de  $\frac{HAB}{d_{injecteur}} \approx 200$  sont cependant hors du domaine d'intérêt. À l'intérieur du domaine d'intérêt, les simulations ont mis en évidence une zone de transition jusqu'à  $\frac{HAB}{d_{injecteur}} \approx 21$ . Le jet central y subit un fort gradient de chauffe. La discrétisation du réseau de réacteurs devra donc être raffinée à ce niveau là. Les simulations ont également mis en évidence qu'au niveau du jet central, le temps de séjour des gaz est directement proportionnel à leur hauteur au-dessus du brûleur. Ces deux données seront donc utilisées indifféremment lors de la construction du réseau de réacteurs qui sera présentée dans le chapitre suivant.

## CHAPITRE 4

### MODÉLISATION DES FLAMMES ÉTUDIÉES

Ce quatrième et dernier chapitre présente la prédiction des profils de dévolatilisation des particules de charbon et d'oxydation des composés dévolatilisés lors de combustions sous air, sous air enrichi en oxygène et sous oxycombustion des charbons de Freyming et de La Loma. Un réseau de réacteurs intégrant des cinétiques détaillées (désigné réseau par la suite) sera mis au point dans ce chapitre à l'aide des résultats de l'étude CFD reportée dans le chapitre précédent. Sa construction répondra aux objectifs A3 et A4 de la thèse et l'exploitation de ses résultats sera liée à l'objectif A5.

- objectif A3 : définir la structure du réseau ;
- objectif A4 : identifier les cinétiques chimiques à grouper dans le mécanisme réactionnel pour modéliser les processus de combustion du charbon ;
- objectif A5 : identifier les chemins réactionnels de formation du CO, du NO, du SO<sub>2</sub> et des précurseurs de suies sous air et sous atmosphères enrichies en oxygène.

La section suivante traite de l'atteinte de l'objectif A3. La méthodologie ainsi que les principaux résultats présentés par la suite sont issus de la publication (Menage *et al.*, 2018).

#### 4.1 Conception du réseau de réacteurs

Dans le chapitre précédent, la dynamique des écoulements en présence à l'intérieur de la chambre de combustion a été simulée à l'aide d'un calcul CFD. Les résultats de ce calcul sont maintenant utilisés pour définir la structure du réseau (objectif A3). Plus précisément, la chambre de combustion est découpée en 21 zones consécutives dans le sens de la hauteur au-dessus du brûleur. La modélisation des écoulements dans chaque zone fait intervenir des réacteurs parfaitement agités (PSRs), qui seront définis dans la section 4.1.1. La méthodologie d'élaboration du réseau de réacteurs, qui inclut le zonage de la chambre de combustion, sera détaillée dans la section 4.1.2.

#### 4.1.1 Propriétés d'un réacteur parfaitement agité

Un PSR est un réacteur idéal qui fonctionne en régime permanent. Il s'agit d'un réacteur 0D dont les espèces chimiques sont parfaitement mélangées. Des réactions peuvent aussi avoir lieu entre ces espèces et elles sont gouvernées par leur cinétique intrinsèque, de la température d'entrée des espèces et du temps de séjour fixé au niveau du réacteur considéré. Une fois l'avancement des réactions déterminé, les réactifs et les produits sont répartis de manière instantanée et homogène dans l'ensemble du réacteur. Les valeurs de fractions massiques des espèces et de température obtenues à l'issue des réactions sont donc constantes dans l'ensemble du réacteur. Elles sont aussi égales aux valeurs de sortie du PSR.

Le temps de séjour moyen des gaz à l'intérieur d'un réacteur se calcule d'après l'équation 4.1 (Turns, 2012, p. 194) où  $\rho$  désigne la masse volumique du mélange,  $V_R$  est le volume du réacteur et  $\dot{m}_{in}$  est le débit massique d'entrée des espèces. La masse volumique du mélange est déterminée à partir de l'équation d'état des gaz parfaits pour une température égale à celle de sortie.

$$t_s = \frac{\rho \cdot V_R}{\dot{m}_{in}} \quad (4.1)$$

D'un point de vue mathématiques, les propriétés quantifiées à la sortie du réacteur (température, fractions massiques et enthalpie des espèces) sont obtenues à partir des équations de conservation de la masse et de l'énergie. Elles sont définies dans un domaine de calcul qui couvre l'intégralité du réacteur. Il est représenté en pointillés sur la figure 4.1, accompagné par les paramètres qui interviennent dans ces équations de conservation.  $T$  représente la température,  $Y_i$  est la fraction massique de l'espèce  $i$ ,  $h_i$  son enthalpie et  $\dot{Q}_R$  désigne la puissance échangée par transfert de chaleur. L'équation de conservation de la masse 4.2 doit être résolue pour chaque espèce  $i$  présente dans le réacteur (Turns, 2012, p. 196).

$$\omega_i \cdot M_i \cdot V_R + \dot{m}_{in} (Y_{i,in} - Y_{i,out}) = 0 \quad (4.2)$$

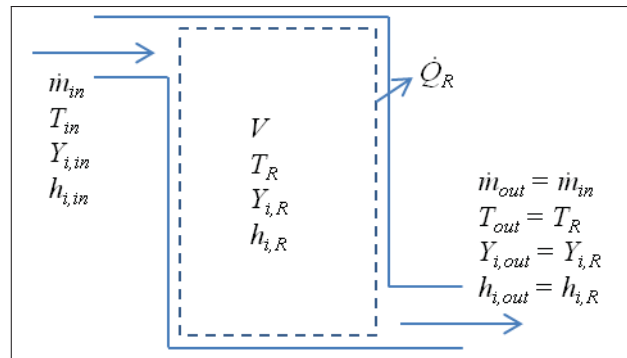


Figure 4.1 Schéma d'un PSR, adapté de (Turns, 2012, p.194)

Dans cette équation,  $M_i$  symbolise la masse molaire de l'espèce  $i$  et  $\omega_i$  désigne le taux de production de l'espèce  $i$  pendant  $t_s$ . Ce taux peut être positif en cas de formation de l'espèce  $i$ , ou négatif en cas de consommation. L'équation de conservation de l'énergie 4.3 est résolue (Turns, 2012, p. 196). Cette équation s'écrit :

$$\dot{Q}_R + \dot{Q} = \dot{m}_{in} \left( \sum_{i=1}^N Y_{i,out} \cdot h_i(T_{out}) - \sum_{i=1}^N Y_{i,in} \cdot h_i(T_{in}) \right) \quad (4.3)$$

où  $\dot{Q}$  représente la chaleur libérée par l'ensemble des réactions chimiques sachant que dans le cas d'un réacteur adiabatique,  $\dot{Q}_R = 0$ . Le système d'équations à résoudre pour  $N$  espèces contient ainsi  $N+1$  équations.

#### 4.1.2 Définition de la structure du réseau de réacteurs

Le réseau de réacteurs mis en place dans cette section est basé sur des PSRs. La méthodologie mise en place pour délimiter les PSRs dans les écoulements s'appuie sur celle proposée par Niksa & Liu (2002) (voir section 1.4.3). Elle est schématisée sur la figure 4.2. Brièvement, l'analyse CFD conduite dans le chapitre 3 a mis en évidence la dynamique de deux écoulements principaux : 1. un jet central, lui-même subdivisé en un cœur (JC) et une enveloppe (JE) et 2. un écoulement cocourant (CC).

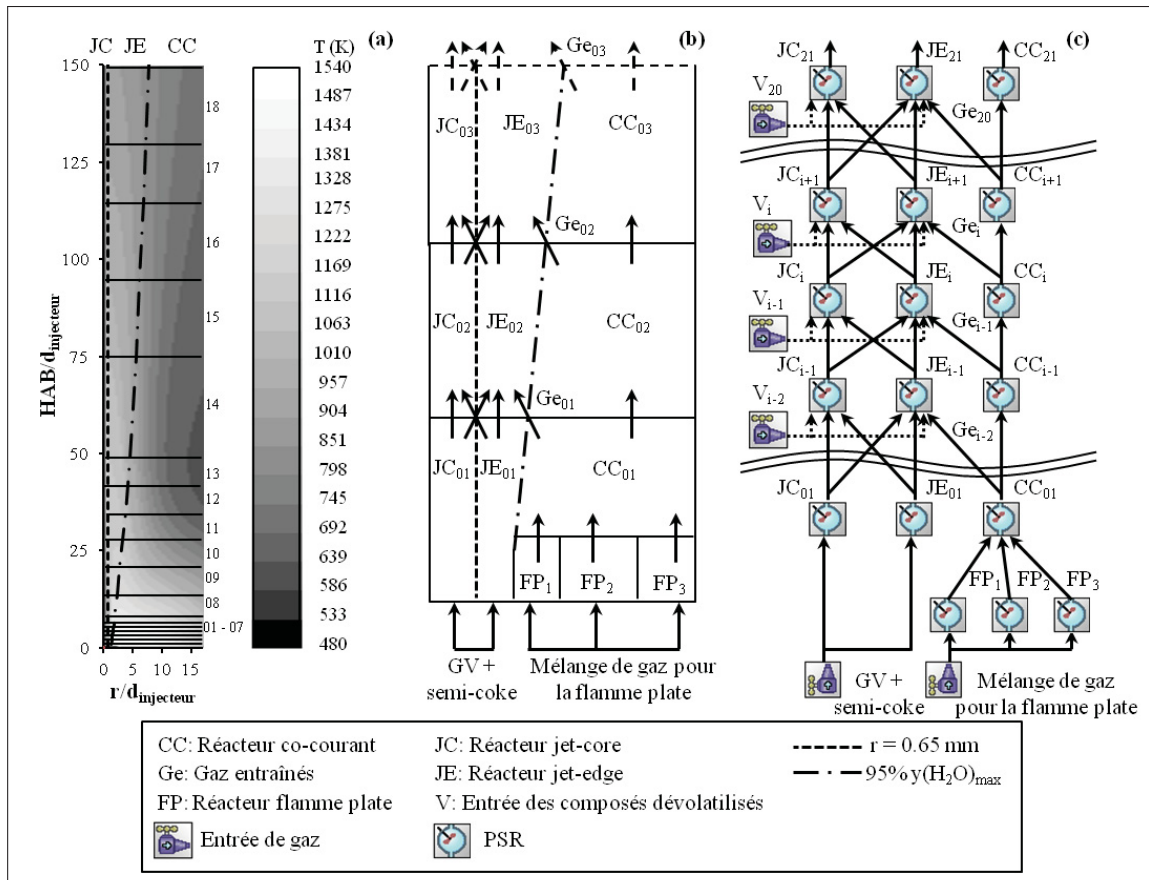


Figure 4.2 Schématisation de la méthodologie utilisée pour modéliser les flammes étudiées au moyen d'un réseau de réacteurs : subdivision des écoulements en 21 zones d'après le champ partiel de température prédit par CFD (a), représentation simplifiée des transferts de masse dans les trois premières zones du réseau (b), schéma du réseau obtenu (c)

Chaque écoulement est divisé en 21 zones dont la hauteur est fixée à partir d'une analyse de la dynamique des écoulements et du champ de température prédit par CFD. Plus précisément, sept zones ont été considérées pour bien modéliser les effets du fort gradient de chauffe subi par le jet central. Ces zones 1 à 7 ont une hauteur  $HAB/d_{injecteur} = 1$  (voir figure 4.2(a)). La phase de chauffe suivante a été modélisée par six zones de  $HAB/d_{injecteur} = 7$ . Pour finir, la phase de refroidissement du milieu réactif a été modélisée par huit zones. La hauteur de ces zones a été fixée de sorte à avoir une baisse moyenne de température de 35 K dans chaque zone. Cette division a été établie à la suite d'une étude de sensibilité des résultats au nombre de zones. En l'occurrence, le nombre de zones a été ajusté de sorte à obtenir des profils de températures du

jet central identiques à ceux mesurés expérimentalement. Une fois un bon accord obtenu, l'adjonction de zones complémentaires ne s'est pas avéré utile afin d'obtenir de meilleurs résultats. C'est ainsi qu'a été défini le nombre de zones sélectionné dans le cadre de ce travail numérique afin d'étudier les chemins réactionnels de formation des espèces telles que CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> et SO<sub>x</sub>.

Chaque zone précédemment considérée a ensuite été découpée selon la dynamique des écoulements. Chacune contient les trois écoulements principaux : le cœur du jet central (JC), l'enveloppe du jet central (JE) et l'écoulement cocourant (CC). Le rayon des réacteurs JC est fixé à 0,65 mm (voir les lignes pointillées sur les figures 4.2(a) et 4.2(b)). Ce rayon est du même ordre de grandeur que le rayon de l'injecteur central. La majorité du jet central est ainsi contenue dans les réacteurs JC à la sortie de l'injecteur. Le choix du rayon des réacteurs JC a toutefois été dicté par la dimension caractéristique de la zone de mesure de températures des particules (1,3 mm de diamètre). Les réacteurs JC ont ainsi la même zone d'intégration que les mesures expérimentales de température. Ceci permettra de comparer les prédictions du réseau aux résultats expérimentaux, et ce, à des fins de validation des prédictions.

Les réacteurs JE sont compris entre ce rayon de 0,65 mm et le début des réacteurs CC. La position de la frontière entre les réacteurs JE et CC a été déterminée lors d'une procédure itérative qui évalue les transferts de masse nécessaires entre les réacteurs JE et CC afin de retrouver numériquement le profil de température expérimental dans chaque zone des écoulements. En raison de ces transferts de masse, la fraction massique des espèces dans la direction radiale évolue au voisinage de la frontière. La fraction massique de H<sub>2</sub>O a été utilisée, car lors des calculs CFD réalisés sans injection de particules de charbon dans le jet central, la vapeur d'eau ne peut provenir que des gaz brûlés issus de la flamme plate (c.-à-d. de l'écoulement cocourant). La frontière entre les réacteurs JE et CC correspond à une fraction massique de H<sub>2</sub>O qui vaut moins de 95 % de la valeur maximale prédite dans l'écoulement cocourant (voir figures 4.2(a) et 4.2(b)). Les réacteurs CC sont pour leur part situés entre cette frontière et la paroi de la chambre de combustion (50 mm de rayon). Pour finir, chaque flamme plate étudiée a été mo-

délimitée par trois réacteurs (notés  $FP_j$  avec  $j = 1, 2$  ou  $3$  sur les figures 4.2(b) et 4.2(c)). Ce choix permet de mieux reproduire les variations radiales modérées de température présentes au niveau de l'interface entre les gaz brûlés issus de la flamme plate et le jet central (réacteur  $FP_1$ ) ainsi qu'au voisinage des parois de la chambre de combustion (réacteur  $FP_3$ ).

Au total, 66 PSRs ont été utilisés pour construire le réseau. Ce décompte n'inclut pas les modules d'entrées de gaz, de sorties de gaz, les séparateurs de flux et les mélangeurs. Une étude de sensibilité des résultats au nombre de réacteurs a été réalisée pour aboutir à la configuration précédemment exposée. Un raffinement supplémentaire n'a pas été jugé d'intérêt, car ne conduisant pas à une amélioration de l'accord entre les prédictions du réseau présentées dans les sections 4.2.2.4 et 4.3 et les résultats expérimentaux.

Chaque PSR utilisé dans le réseau requiert trois données d'entrée : une température initiale, un débit massique entrant et un volume ou un temps de séjour des gaz. Les valeurs de ces propriétés ont été directement issues des résultats de la simulation CFD décrits dans les sections 3.4 et 3.5. Plus particulièrement, les réacteurs  $JC_{01}$  et  $JE_{01}$  sont alimentés par un mélange de gaz vecteur (air,  $O_2$  ou  $O_2/CO_2$  selon la flamme étudiée) et de semi-coke. Ce mélange est nommé « GV + semi-coke » sur les figures 4.2(b) et 4.2(c). La proportion du mélange introduite dans les réacteurs  $JC_{01}$  et  $JE_{01}$  est basée sur la fraction massique de jet central qui entre dans le domaine couvert par chacun de ces réacteurs dans les simulations CFD. La température d'entrée du mélange est de 480 K, à l'instar de la valeur utilisée lors des calculs CFD. Le réacteur  $CC_{01}$  est alimenté par les gaz brûlés issus des trois réacteurs  $FP_j$ . La température de chaque réacteur  $FP_j$  a été choisie égale à la moyenne des températures prédites par CFD dans la région du domaine de calcul qui correspond à chacun des réacteurs  $FP_j$ . La masse de gaz frais qui alimente les différents réacteurs  $FP_j$  est déterminée proportionnellement à la longueur de chaque section correspondante, la distribution de la masse étant homogène à la sortie du milieu poreux du brûleur.



Pour les réacteurs suivants, chaque réacteur  $JC_i$  ou  $JE_i$  est alimenté par un flux de composés dévolatilisés  $V_{i-1}$ . Ce flux est modélisé par un module d'entrée de gaz (voir figure 4.2(c)). Les propriétés de ce flux sont issues d'un modèle de dévolatilisation implémenté dans le mécanisme réactionnel, à l'instar du travail de Niksa & Liu (2002). Ce modèle est détaillé dans la section 4.2.1. Le réacteur  $JC_i$  est également alimenté par des produits issus du réacteur  $JC_{i-1}$  et par des espèces issues du réacteur  $JE_{i-1}$  qui diffusent radialement dans le milieu réactionnel. De manière analogue, chaque réacteur  $JE_i$  est alimenté par des produits issus des réacteurs  $JC_{i-1}$  et  $JE_{i-1}$ . Il est aussi alimenté par des produits issus du réacteur  $CC_{i-1}$  et entraînés par le jet central. Les réacteurs  $CC_i$  ne sont alimentés que par l'écoulement issu du réacteur  $CC_{i-1}$  auto-entraîné.

Pour finir de déterminer la structure du réseau, la conservation des bilans de masse et d'énergie a été vérifiée, à l'instar du travail de Rowan *et al.* (2015). Les flux massiques entre les réacteurs  $JC_i$ ,  $JE_i$  et  $CC_i$  sont représentés par des flèches sur les figures 4.2(b) et 4.2(c). Le flux massique de produits issu du réacteur  $CC_i$  et entraîné par le jet central (noté « Gei » sur les figures 4.2(b) et 4.2(c)) a été déterminé à partir du critère utilisé pour délimiter les réacteurs JE et CC, qui est basé sur la fraction massique de  $H_2O$ . En raison d'un élargissement progressif du jet central en fonction des HAB (voir figures 4.2(a) et 4.2(b)), une partie des espèces contenues dans les réacteurs JC se retrouvent progressivement dans la zone couverte par les réacteurs JE. Ce transfert de masse a lieu en même temps que la diffusion radiale des espèces entre les réacteurs  $JC_i$  et  $JE_i$ . Ces transferts sont représentés par les flèches obliques qui relient  $JC_i$  à  $JE_{i+1}$  et  $JE_i$  à  $JC_{i+1}$  sur les figures 4.2(b) et 4.2(c). Ils ont été caractérisés d'après une analyse de la dynamique des écoulements et des bilans massiques tirés des calculs CFD. La conservation de la masse à l'intérieur de chaque zone du réseau a finalement été vérifiée. Un bilan de conservation de l'énergie a également été opéré à l'intérieur de chaque PSR. Il permet de vérifier que l'énergie qui quitte un réacteur est égale à celle qui entre dans le réacteur. L'énergie peut quitter le réacteur par le biais d'une variation d'enthalpie des espèces avec la température ou par conduction au niveau des frontières du volume de contrôle délimitant le réacteur considéré (voir section 4.1.1 et Rowan *et al.* (2015)).

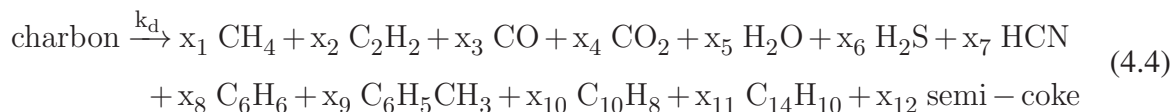
La détermination des transferts de masse et d'énergie termine la définition de la structure du réseau de réacteurs (objectif A3 de la thèse). Cependant, la composition du mélange de gaz contenu dans chaque réacteur évolue d'après un ensemble de réactions contenues dans le mécanisme réactionnel pendant un temps de séjour donné. Le mécanisme réactionnel utilisé dans cette thèse doit permettre de modéliser les processus de combustion du charbon pulvérisé. L'assemblage de ce mécanisme réactionnel est présentée dans la section 4.2. Elle permettra d'atteindre l'objectif A4 de la thèse.

## 4.2 Modélisation de la combustion du charbon pulvérisé

Le mécanisme réactionnel détaillé utilisé dans cette étude modélise la dévolatilisation des particules de charbon, la combustion des composés dévolatilisés et l'oxydation du semi-coke. La modélisation de la dévolatilisation sera présentée dans la section 4.2.1 et celles de l'oxydation des composés dévolatilisés et du semi-coke seront présentées dans la section 4.2.2. Le mécanisme réactionnel ainsi obtenu sera finalement validé dans la section 4.2.3 vis-à-vis de résultats de la littérature.

### 4.2.1 Modélisation de la dévolatilisation dans le réseau

Dans cette étude, la dévolatilisation est modélisée à partir de l'équation simplifiée 4.4 :



où  $k_d$  désigne la cinétique de dévolatilisation et où les coefficients  $x_j$  représentent les fractions molaires de chaque espèce dans la distribution complète des produits. Ces coefficients sont majoritairement déterminés par le modèle CPD. La détermination des autres coefficients est exposée dans la suite de cette section.

Le modèle CPD prédit la proportion d'un regroupement de matières gazeuses indifférenciées, qui contiennent notamment les espèces soufrées et azotées considérées dans ce travail. Deux méthodes de la littérature permettent de distinguer ces espèces : la méthode de Falcitelli *et al.* (2005) et celle de Jupudi *et al.* (2009). La méthode de Falcitelli *et al.* permet de prédire les quantités relarguées de sulfure d'hydrogène ( $H_2S$ ), d'oxysulfure de carbone ( $COS$ ) et de cyanure d'hydrogène ( $HCN$ ), mais elle ne permet pas de prédire la proportion d'ammoniac ( $NH_3$ ). La méthode de Jupudi *et al.* permet de prédire les proportions de  $HCN$  et de  $NH_3$  présents dans les matières gazeuses indifférenciées, mais d'aucune espèce soufrée. Dans cette thèse, la méthode de Falcitelli *et al.* est retenue pour sa capacité à prédire la proportion d'espèces soufrées.

Le modèle CPD prédit la proportion de goudrons, qui doit être caractérisée avant de pouvoir modéliser leur oxydation. À pression atmosphérique, les goudrons issus de la dévolatilisation de charbon bitumineux pulvérisé contiennent en majorité des composés aromatiques à un, deux ou trois cycles benzéniques (Solomon *et al.*, 1992). La proportion de chaque composé varie en fonction de la composition du charbon bitumineux et de la température des gaz environnants (Brage *et al.*, 2000). Dans cette thèse, par hypothèse, les goudrons sont constitués de :

- benzène,  $C_6H_6$ , 20 mol.%,
- toluène,  $C_6H_5CH_3$ , 15 mol.%,
- naphthalène,  $C_{10}H_8$ , 50 mol.%,
- phénanthrène,  $C_{14}H_{10}$ , 15 mol.%.

Ces espèces sont représentées sur la figure 4.3. Cette hypothèse s'appuie sur les données expérimentales tirées des études de Nelson & Tyler (1988); Brage *et al.* (2000) et Tursun *et al.* (2015).

La composition du mélange de composés dévolatilisés considéré dans l'équation 4.4 est maintenant déterminée. Le chapitre 2 a cependant mis en évidence que, sous atmosphère inerte, le modèle CPD avait tendance à surestimer la dévolatilisation durant la phase de chauffe pour des températures relativement faibles, même s'il prédisait mieux la fraction finale dévolatilisée.

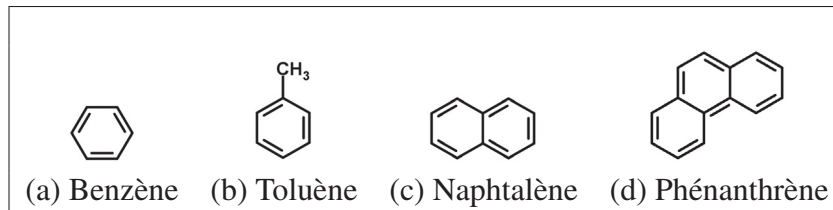


Figure 4.3 Représentation des espèces chimiques constitutives des goudrons, tirée de Chemspider (a,b,c,d)

Par conséquent, le modèle CPD a été couplé à un modèle cinétique à deux réactions compétitives tel que cela a été réalisé par Xia *et al.* (2017) dans le but d'améliorer la validité des prédictions du réseau. Les coefficients cinétiques de ce modèle à deux réactions compétitives ont été ajustés d'après la méthodologie exposée sous atmosphère inerte (voir section 2.4.2). Ce modèle permet de déterminer la perte de masse subie par les particules de charbon à l'intérieur de chaque réacteur  $JC_{i-1}$  et  $JE_{i-1}$ . Cette masse perdue correspond à la quantité de composés volatils qui entre dans chaque réacteur  $JC_i$  et  $JE_i$  (voir figure 4.2(c)). Les composés volatils introduits dans chaque réacteur  $JC_i$  et  $JE_i$  auront la possibilité de s'oxyder d'après les cinétiques présentées dans la section suivante.

#### 4.2.2 Assemblage du mécanisme réactionnel d'oxydation des composés dévolatilisés

Le mécanisme réactionnel utilisé dans cette étude doit contenir les espèces identifiées dans l'équation 4.4 ainsi que le propane utilisé au niveau de la flamme plate, c'est-à-dire les espèces gazeuses carbonées jusqu'au propane, les espèces azotées, les espèces soufrées, les goudrons et le semi-coke. À la connaissance de l'auteur, il n'existe pas de mécanisme réactionnel déjà implémenté qui contienne l'oxydation de toutes ces espèces. Par contre, il existe au moins une cinétique d'oxydation pour chacune d'entre elles dans la littérature (voir section 1.4.2). Le mécanisme réactionnel utilisé dans cette thèse regroupe donc plusieurs cinétiques de la littérature : une cinétique d'oxydation des espèces gazeuses carbonées et des goudrons, une pour les espèces azotées, une pour les espèces soufrées ainsi qu'une pour le semi-coke. Le choix des cinétiques est réalisé dans cette section.

#### 4.2.2.1 Présentation des cinétiques d'oxydation des espèces gazeuses carbonées et des goudrons

Le cœur du mécanisme réactionnel contient donc un ensemble de réactions qui permettent de modéliser l'oxydation des espèces qui contiennent d'un à trois atomes de carbone. Il doit également modéliser l'oxydation des goudrons issus de la dévolatilisation. Trois cinétiques de la littérature répondent à ces critères :

1. la cinétique d'oxydation des C1-C4 qui inclut la formation des HAPs élaborée par le *Lawrence Livermore National Laboratory*, nommée cinétique du LLNL par la suite (Marinov *et al.*, 1998; LLNL).

Elle a été validée pour des flammes riches de CH<sub>4</sub>, de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. Elle a ensuite été étendue pour l'étude de la formation des suies dans une flamme de n-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/O<sub>2</sub>/Ar à pression atmosphérique. Plus précisément, dans le cas du propane, la cinétique a été validée pour des températures comprises entre 550 et 1650 K, même si la validité de ses prédictions est dégradée au voisinage du brûleur, c'est-à-dire pour des températures inférieures à 800 K (Marinov *et al.*, 1997) ;

2. la cinétique de formation des suies à pression atmosphérique du *Massachusetts Institute of Technology*, nommée cinétique du MIT par la suite (Ergut *et al.*, 2006; MIT, 2015).

Cette cinétique a été conçue pour l'étude de flammes d'éthylbenzène (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) et de flammes d'éthanol (CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-OH) à pression atmosphérique. L'oxydation de ces espèces fait intervenir le propane. Les températures mesurées variaient de  $\approx 1100$  à  $\approx 1900$  K ;

3. la cinétique CaltechMech, nommée cinétique du Caltech par la suite (Blanquart *et al.*, 2009; Caltech, 2015).

Elle a été conçue pour l'étude de la formation des suies dans des conditions représentatives de celles rencontrées dans les moteurs. Elle a été validée pour des hydrocarbures légers, dont le propane, principalement pour des pressions qui variaient de  $\approx 2$  à  $\approx 59$  atm. La prédiction de la vitesse de flamme laminaire d'un mélange C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/air a toutefois été validée à pression atmosphérique et pour des richesses comprises entre 0,6 et 1,6.

En bref, les cinétiques du MIT et du Caltech n'ont pas été conçues spécifiquement pour des flammes de propane. La seconde a toutefois été validée pour cette espèce. Une réserve est émise quant à l'aptitude de la cinétique du MIT à reproduire les résultats expérimentaux de combustion du propane en raison de l'absence de validation connue de cette cinétique pour cette espèce. Les prédictions obtenues avec les trois cinétiques seront comparées aux résultats expérimentaux dans la section 4.2.2.4. Cette étude permettra de retenir définitivement le mécanisme réactionnel utilisé dans la suite de la thèse.

#### 4.2.2.2 Sélection de la cinétique d'oxydation des espèces azotées et de celle des espèces soufrées

Des cinétiques d'oxydation des espèces azotées et des espèces soufrées sont ajoutées aux mécanismes réactionnels basés sur les cinétiques du Caltech et du LLNL. Dans cette thèse, les espèces azotées et soufrées contenues dans les composés dévolatilisés sont modélisées par HCN et H<sub>2</sub>S. Seules les cinétiques qui modélisent l'oxydation de ces deux espèces sont donc considérées. Le choix des cinétiques utilisées dans les mécanismes réactionnels est effectué par comparaison des prédictions à des résultats expérimentaux de la littérature. Deux cinétiques d'oxydation des espèces azotées sont étudiées. Elles sont issues :

1. de la cinétique GRI-Mech3.0 (Smith *et al.*).

Elle a été validée pour la formation du NO précoce et pour l'oxydation du HCN, majoritairement pour de faibles pressions ( $\approx 0,03$  atm). Elle a cependant été validée dans un réacteur continu à pression atmosphérique ;

2. de la cinétique dédiée aux applications de combustion élaborée par l'*University of California San Diego*, nommée cinétique de San Diego par la suite (Hewson & Bollig, 1996; UC San Diego, 2014).

Elle a été validée pour la formation d'oxydes d'azote dans une flamme de diffusion laminaire de CH<sub>4</sub>/air à pression atmosphérique.

Ces deux cinétiques ont tout d'abord été ajoutées aux mécanismes réactionnels basés sur les cinétiques du LLNL et du Caltech. En cas de réactions dupliquées, les paramètres cinétiques

du LLNL ou du Caltech ont été conservés. Les prédictions obtenues avec ces deux mécanismes réactionnels ont ensuite été comparées à des résultats expérimentaux de dégradation de HCN. Ces résultats expérimentaux sont issus des travaux de Glarborg & Miller (1994) qui ont utilisé un réacteur continu. Les résultats complets, obtenus lors du couplage à la cinétique du LLNL, sont présentés en annexe III. Seul le cas le moins bien prédit est représenté sur la figure 4.4 où l'évolution de la concentration de HCN et de NO est tracée en fonction de la température du réacteur. Des résultats similaires ont été obtenus lors du couplage des deux cinétiques d'oxydation des espèces azotées étudiées à la cinétique du Caltech.

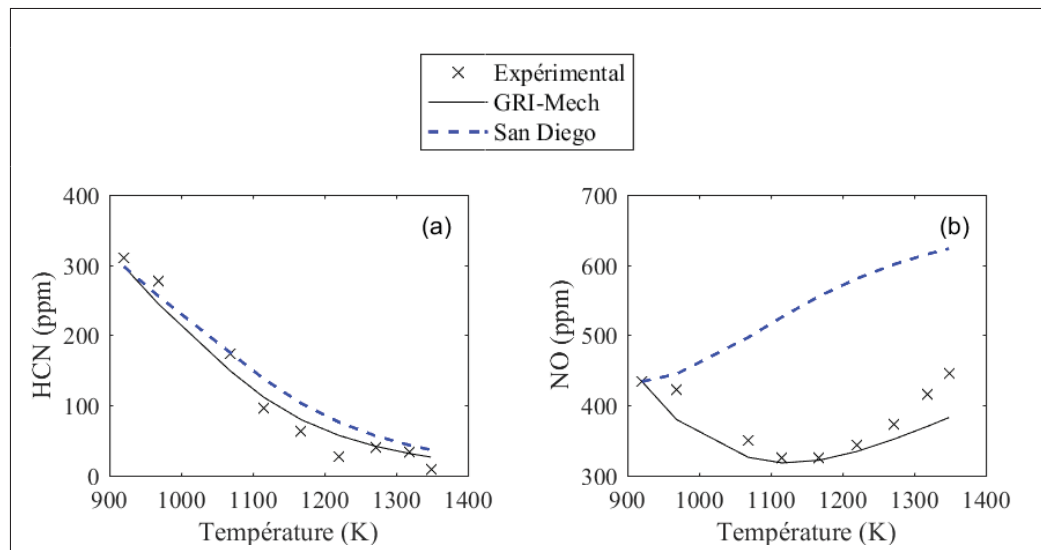


Figure 4.4 Évaluation de l'aptitude des cinétiques d'oxydation des espèces azotées à reproduire les cinétiques d'oxydation du HCN (a) et de formation du NO (b) dans un mélange HCN/O<sub>2</sub>/CO/NO/H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub> :  $\Phi = 0,07$ ,  $p = 1$  atm,  $t_s = 54$  ms (Glarborg & Miller, 1994)

Comme observé sur la figure 4.4, les prédictions obtenues avec les deux cinétiques reproduisent les tendances expérimentales de dégradation de HCN. Toutefois, seules les prédictions de la cinétique GRI-Mech sont en accord avec les fractions molaires de NO mesurées expérimentalement. Cette dernière cinétique est donc retenue pour la suite de l'étude.

Trois cinétiques sont retenues pour l'étude de l'oxydation du H<sub>2</sub>S en SO ou SO<sub>x</sub> :

1. celle du *Fuels and Combustion Research Laboratory* de Princeton (PFCRL), nommée par la suite cinétique de Princeton (Mueller *et al.*, 2000; PFCRL).

Elle a été conçue pour l'étude de l'oxydation du CO dans des mélanges CO/H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>/NO/SO<sub>2</sub>. Elle a été validée à pression atmosphérique pour des températures de  $\approx 1000$  K ;

2. l'extension aux espèces soufrées de la cinétique d'oxydation du méthane développée par le laboratoire de combustion de Leeds, nommée par la suite cinétique de Leeds (version 5.2) (Hughes *et al.*, 2005).

Elle a été validée dans des flammes prémélangées CH<sub>4</sub>/air, enrichies en SO<sub>2</sub> et en NH<sub>3</sub>, à des pressions inférieures à  $\approx 0,13$  atm ;

3. celle de l'*Instituto de Investigación en Ingeniería* d'Aragón (I3A), nommée par la suite cinétique d'Aragón (Giménez-López *et al.*, 2011).

Elle a été utilisée lors de l'étude de l'influence du SO<sub>2</sub> dans le processus d'oxydation du CO sous oxycombustion. Elle a été validée à pression atmosphérique et pour des températures comprises entre 800 et 1800 K. Seule cette cinétique ne modélise pas les interactions entre les espèces azotées et soufrées.

Les trois cinétiques d'oxydation des espèces soufrées ont été ajoutées aux mécanismes réactionnels principaux, basés sur les cinétiques du LLNL ou du Caltech. Lorsque nécessaires, les propriétés thermiques des espèces azotées ont été extraites de la base de données de la cinétique GRI-Mech 3.0. Les prédictions obtenues avec les trois cinétiques d'oxydation des espèces soufrées étudiées ont été comparées à des résultats expérimentaux d'oxydation du H<sub>2</sub>S obtenus dans un réacteur continu par Loura & Olga (1998).

Les résultats de ces comparaisons, obtenus avec le mécanisme réactionnel basé sur la cinétique du LLNL, sont représentés sur la figure 4.5. Les écarts relatifs moyens sont respectivement de 36 % et 44 % avec les cinétiques d'Aragón et de Princeton. Cet écart est de 52 % avec la cinétique de Leeds, qui est la seule à ne pas prédire d'oxydation de H<sub>2</sub>S aux environs de 720 K. Cette cinétique n'est donc pas retenue pour la suite de la thèse. La cinétique de Princeton est préférée à celle d'Aragón, car elle modélise les interactions entre les SO<sub>x</sub> et les NO<sub>x</sub>.



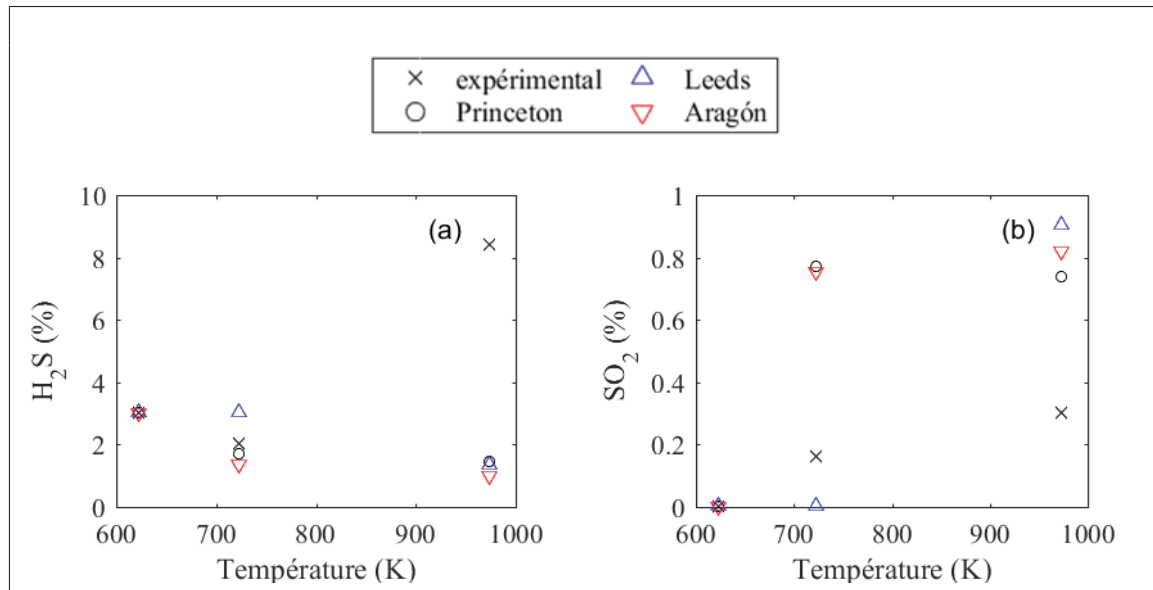


Figure 4.5 Évaluation de l'aptitude des cinétiques d'oxydation des espèces sulfurées à reproduire les cinétiques d'oxydation du H<sub>2</sub>S (a) et de formation du SO<sub>2</sub> (b) dans un mélange H<sub>2</sub>S/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> :  $\Phi = 3,33$ ,  $p = 1$  atm,  $t_s = 17$  s (Laura & Olga, 1998)

Il est cependant à noter que les écarts obtenus entre les prédictions et les résultats expérimentaux sont les plus élevés des écarts obtenus lors de la sélection des cinétiques qui constituent le schéma réactionnel utilisé dans le réseau.

#### 4.2.2.3 Sélection de la cinétique d'oxydation du semi-coke

Trois cinétiques d'oxydation du semi-coke ont été étudiées :

1. Celle à une réaction utilisée par Chui *et al.* (2003) pour modéliser l'oxycombustion de particules de charbon subbitumineux. Cette étude a été conduite dans un pilote et avec des gaz qui peuvent atteindre des températures jusqu'à  $\approx 2200$  K.
2. celle à trois réactions utilisée par Toporov *et al.* (2008) pour modéliser l'oxycombustion d'un lignite pulvérisé dans un réacteur à flux entraîné, et ce, pour des températures de gaz pouvant atteindre jusqu'à  $\approx 1520$  K.

3. celle à trois réactions utilisée par Vascellari & Cau (2009) pour modéliser la combustion sous air et l'oxycombustion de particules de charbon bitumineux à l'échelle du pilote. Les gaz peuvent atteindre des températures jusqu'à  $\approx 2200$  K.

Les prédictions d'oxydation du semi-coke obtenues avec ces cinétiques ont été comparées entre elles dans le cas de la flamme 2 : charbon de Freyming fluidisé par de l'oxygène pur qui rencontre les gaz brûlés issus de la flamme plate FP1 (voir tableaux 2.2 et 2.5). À titre d'information, elles ont aussi été comparées aux prédictions obtenues avec la cinétique à quatre réactions utilisée par Kong *et al.* (2014). Cette cinétique ne figure cependant pas dans la sélection précédente, car elle a été utilisée pour modéliser la gazéification d'un charbon bitumineux pulvérisé à une pression de  $\approx 40$  atm. La figure 4.6 ne présente que les taux d'oxydation du semi-coke et les proportions molaires de CO prédites dans les réacteurs JC. Ces résultats sont représentatifs de l'ensemble des résultats. Le taux d'oxydation du semi-coke atteint jusqu'à  $\approx 10^{-13}$  mol·s<sup>-1</sup> avec les cinétiques utilisées par Chui *et al.* (voir figure 4.6(a)) quand  $\approx 10^{-4}$  mol·s<sup>-1</sup> de semi-coke sont introduits dans les réacteurs JC.

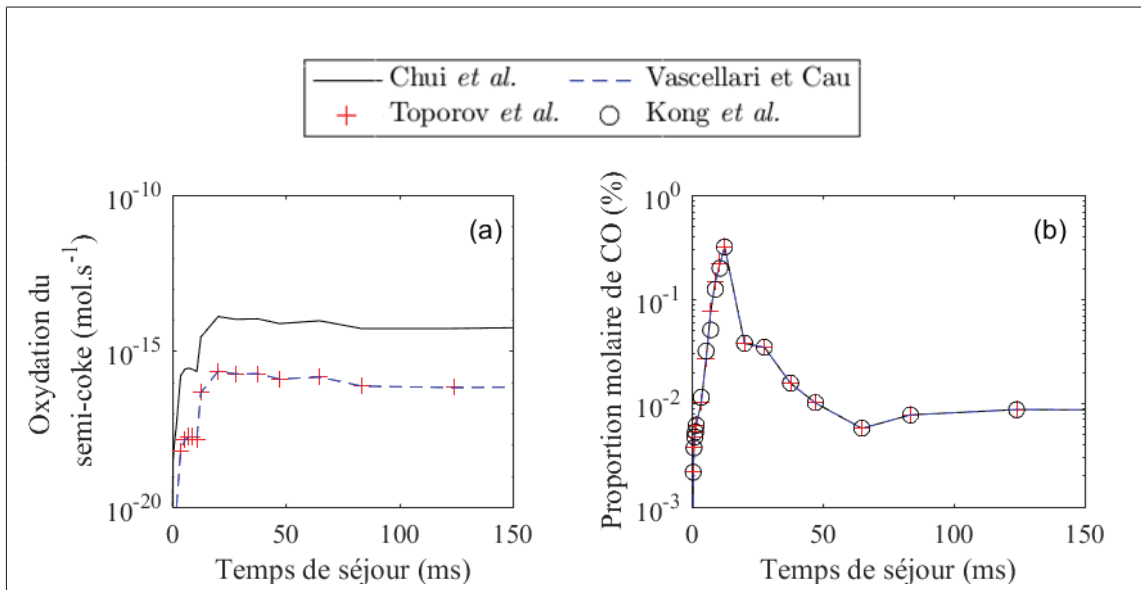
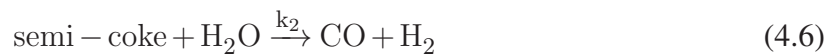


Figure 4.6 Comparaison des cinétiques d'oxydation du semi-coke (a) et des proportions molaires de CO (b) prédites avec les différentes cinétiques d'oxydation du semi-coke

Ce résultat corrobore la conclusion tirée au cours de l'étude de l'influence de l'atmosphère de combustion sur la dévolatilisation présentée dans la section 2.5, à savoir que l'oxydation du semi-coke est négligeable dans les conditions étudiées. Ceci s'explique par la relativement basse gamme de températures atteinte par les particules de charbon au cours des essais (voir section 2.3.1). Par ailleurs, le choix de la cinétique d'oxydation du semi-coke ne modifie pas l'accord entre les prédictions du réseau et les résultats expérimentaux, comme le montre l'évolution de la fraction molaire de CO représentée sur la figure 4.6(b). C'est pourquoi la cinétique à trois réactions utilisée par Vascellari et Cau, qui fournit des prédictions en bon accord avec les résultats expérimentaux, a été retenue pour la suite de l'étude. Cette cinétique a également été sélectionnée par Chen *et al.* (2010) lors de leur étude traitant de la combustion sous air et de l'oxycombustion d'un charbon bitumineux pulvérisé. La pression était de  $\approx 4$  atm et les températures prédites pouvaient atteindre 2200 K à l'échelle du pilote. La cinétique utilisée par Vascellari et Cau contient la réaction d'oxydation du semi-coke (équation 4.5), celle du gaz à l'eau (équation 4.6) et celle de Boudouard (équation 4.7). Les paramètres cinétiques  $k_1$  à  $k_3$  de ces réactions peuvent être trouvés dans (Vascellari & Cau, 2009; Chen *et al.*, 2010). Dans cette cinétique, et par extension dans cette thèse, le semi-coke n'est considéré être composé que de carbone.



#### 4.2.2.4 Sélection du mécanisme réactionnel

L'étude proposée dans cette section a pour but d'étudier l'influence du choix de la cinétique d'oxydation des espèces carbonées sur les prédictions du réseau de réacteurs. Pour ce faire, les cinétiques d'oxydation des espèces azotées, soufrées et du semi-coke sont ajoutées aux trois mécanismes réactionnels basés sur les trois cinétiques d'oxydation des espèces carbonées : celle du LLNL, celle du Caltech et celle du MIT (voir section 4.2.2.1). Les prédictions obte-

nues avec les trois mécanismes réactionnels sont comparées dans les cas des flammes 1 et 2. Ces flammes ont été obtenues avec la flamme plate  $C_3H_8$ /air (FP1) et lorsque de l'air et de l'oxygène sont utilisés comme gaz vecteur lors de la fluidisation des particules de charbon de Freyming (respectivement flamme 1 et flamme 2). La même histoire thermique des particules est considérée dans cette étude comparative pour isoler l'influence du mécanisme réactionnel. De ce fait, les profils de dévolatilisation prédits par les trois mécanismes réactionnels sont similaires. Ce phénomène n'intervient donc pas dans la comparaison. Les prédictions obtenues à l'aide des trois mécanismes réactionnels ont été comparées aux profils de concentration de  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $NO$  et  $SO_2$  obtenus expérimentalement pour les flammes 1 et 2. La figure 4.7 présente les résultats obtenus avec la flamme 2. Ceux obtenus avec la flamme 1 sont présentés dans l'annexe IV. Les résultats obtenus avec les autres flammes ne sont pas présentés dans cette section, car les observations et les conclusions tirées dans la suite de cette section s'y appliquent également.

Les profils expérimentaux reportés sur la figure 4.7 (et par la suite sur la figure 4.9) ont été obtenus en intégrant les mesures sur une surface de 10 mm de diamètre centrée sur le cœur du jet central, au lieu d'un diamètre de 40 mm comme dans les études précédentes de Lemaire *et al.* (2014, 2015). Ce choix est dû à l'attention particulière qui sera portée aux réactions chimiques ayant lieu dans les flammes de charbon pulvérisé dans la suite de la thèse. Les profils expérimentaux obtenus sont toutefois cohérents avec ceux présentés dans les études de Lemaire *et al.*. Les valeurs absolues reportées peuvent légèrement différer en raison du changement de diamètre effectif du collecteur. Par souci de cohérence, les prédictions du réseau ont été intégrées sur cette même surface, ce qui correspond à un rayon  $r_{coll}$  de 5 mm. Pour de faibles HABs, jusqu'à  $\approx 100$  mm, le rayon du réacteur JE ne dépasse pas 5 mm (voir figure 4.2). La surface d'intégration englobe alors les réacteurs JC, JE et une partie des réacteurs CC (cas 1). Au-delà, la surface d'intégration contient les réacteurs JC et une partie des réacteurs JE (cas 2). Dans le cas 1, la proportion de gaz des réacteurs CC contenue dans la surface d'intégration a été fixée par le ratio  $\frac{r_{coll}-r_{JE}}{r_{CC}-r_{JE}}$ .

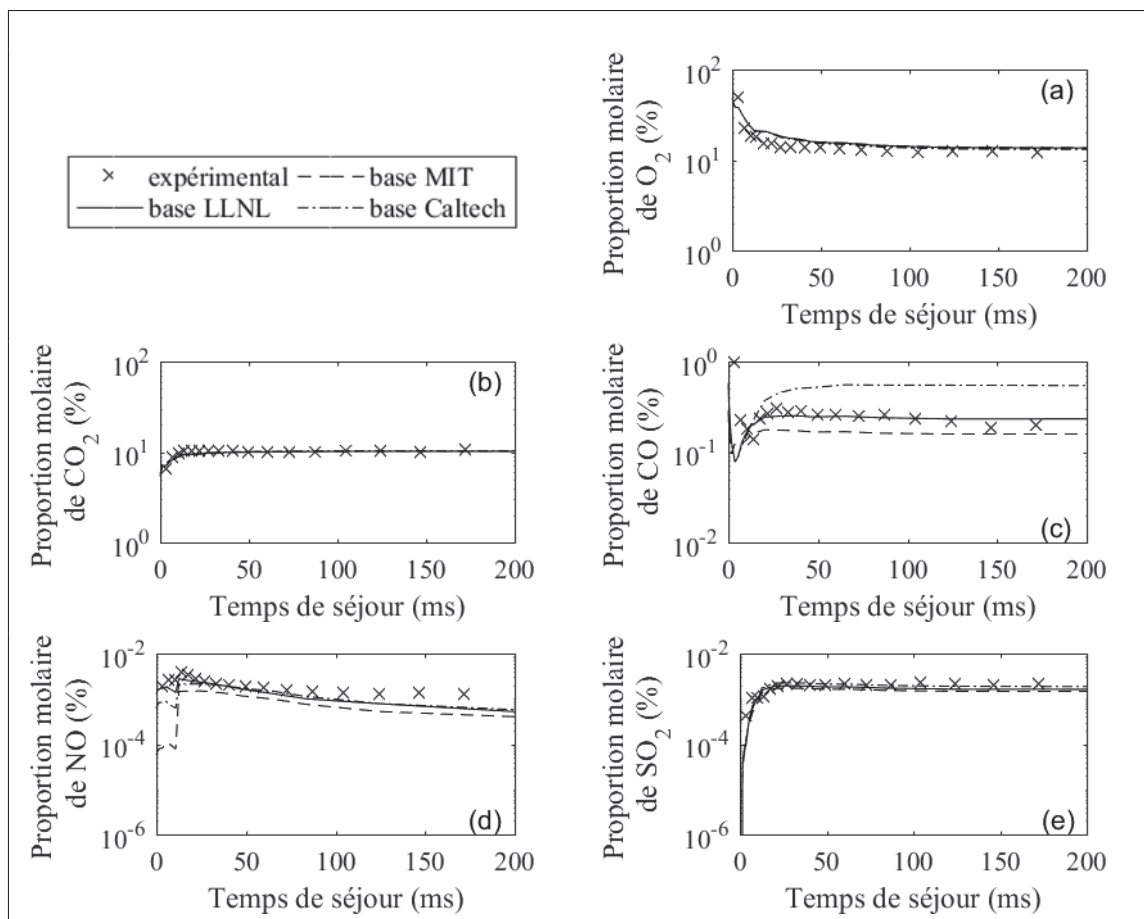


Figure 4.7 Comparaison des profils de  $O_2$  (a),  $CO_2$  (b),  $CO$  (c),  $NO$  (d) et  $SO_2$  (e) prédits avec les mécanismes réactionnels basés sur les cinétiques du LLNL, du Caltech et du MIT aux résultats expérimentaux obtenus pour la flamme 2

Dans le cas 2, la proportion de gaz des réacteurs JE contenue dans la surface d'intégration a été fixée par le ratio  $\frac{r_{coll} - r_{JC}}{r_{JE} - r_{JC}}$ . Ces calculs permettent de s'assurer que les prédictions sont comparables aux résultats expérimentaux.

En ce qui concerne les profils des espèces majoritaires comme le  $O_2$  et le  $CO_2$  (voir figures 4.7(a) et 4.7(b)), les trois mécanismes réactionnels reproduisent les résultats expérimentaux. Pour le  $CO$  (figure 4.7(c)), le profil de concentration est globalement bien reproduit par le mécanisme basé sur la cinétique du LLNL (mis à part les sept premières millisecondes qui seront discutées par la suite). Les prédictions des mécanismes basés sur les cinétiques du Caltech et du MIT

sont plus éloignées des résultats expérimentaux. En effet, les prédictions obtenues avec le mécanisme basé sur la cinétique du Caltech surestiment les fractions molaires de CO mesurées à l'échelle expérimentale de  $\approx 2,1$  fois en moyenne entre 10 et 200 ms alors que celles obtenues avec le mécanisme basé sur la cinétique du MIT les sous-estiment de  $\approx 1,3$  fois. La surestimation observée avec le mécanisme basé sur la cinétique du Caltech peut être expliquée par deux facteurs :

- deux réactions distinctes sont implémentées dans la cinétique du Caltech pour relier CO à HCO :



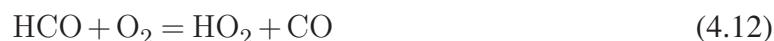
Ces réactions figurent dans le top-8 des réactions qui contribuent le plus au taux de production (ROP) de CO. Les autres cinétiques (LLNL et MIT) considèrent  $\text{H}_2\text{O}$  comme un tierce corps M (*third body*) qui n'intervient que dans la réaction 4.8. Les ROPs de CO prédits par les réactions 4.8 et 4.9 du mécanisme basé sur la cinétique du Caltech sont 13 fois plus élevés que le ROP de CO prédit par le mécanisme basé sur la cinétique du LLNL. Ceci explique en partie pourquoi les fractions molaires de CO prédites par le mécanisme basé sur la cinétique du Caltech sont plus élevées que celles prédites par les deux autres mécanismes ;

- deux réactions 4.10 et 4.11, qui résultent de l'oxydation des goudrons, sont également plus actives dans les conditions étudiées avec le mécanisme basé sur la cinétique du Caltech qu'avec celui basé sur la cinétique du LLNL. Le ROP de CO prédit pour les réactions 4.10 et 4.11 par le mécanisme basé sur la cinétique du Caltech est quatre à huit fois supérieur à celui prédit par le mécanisme basé sur la cinétique du LLNL.



L'écart observé avec le mécanisme basé sur la cinétique du MIT peut être expliqué par une différence de cinétique au niveau de la réaction 4.12. La cinétique utilisée dans la cinétique

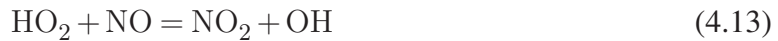
du MIT est plus lente que celles utilisées dans les cinétiques du Caltech et du LLNL. Par conséquent, le ROP de CO prédit pour la réaction 4.12 par la cinétique du MIT est six fois plus faible que celui prédit par la cinétique du LLNL. Il ne représente alors que 5 % du ROP total de CO, au lieu de 20 %. Ceci contribue à la sous-estimation de la fraction molaire de CO prédite par le mécanisme basé sur la cinétique du MIT.



Le mécanisme basé sur la cinétique du LLNL est ainsi le plus apte à reproduire les profils de concentration de CO mesurés dans cette thèse. Les prédictions obtenues avec ce mécanisme durant les sept premières millisecondes ne sont cependant pas satisfaisantes vis-à-vis des résultats expérimentaux. En effet, à ce niveau le CO mesuré à l'échelle expérimentale est principalement issu de la dévolatilisation. L'écart observé entre les prédictions et les résultats expérimentaux peut être expliqué par la prédiction de la quantité de CO par les modèles de dévolatilisation et par la difficulté de mesurer précisément les quantités de CO émises juste à la sortie de l'injecteur. Ceci étant dit, les principales tendances observées à l'échelle expérimentale sont bien reproduites (voir figure 4.7(c)). Ces tendances incluent le pic de CO provoqué par l'inflammation des composés volatils pour un temps de séjour de  $\approx 20$  ms ainsi que l'ordre de grandeur des fractions molaires de CO pour un temps de séjour compris entre 10 et 200 ms.

Pour le NO (figure 4.7(d)), les prédictions des trois mécanismes réactionnels reproduisent les résultats expérimentaux. La différence la plus marquée entre les prédictions et les résultats expérimentaux est obtenue avec le mécanisme basé sur la cinétique du MIT, qui sous-estime les résultats expérimentaux de  $\approx 20$  ppm. Les paramètres cinétiques des réactions d'oxydation contenues dans les cinétiques d'oxydation des espèces azotées ne peuvent pas être la raison de cet écart, car pour tous les mécanismes réactionnels les cinétiques sont issues du GRI-Mech 3.0. Une étude des prédictions du ROP de NO par le mécanisme basé sur la cinétique du MIT révèle cependant que le ROP de NO est très sensible aux deux réactions 4.13 et 4.14. En particulier, la réaction 4.14 produit 15 fois moins de NO lorsqu'elle est implémentée dans le mécanisme

basé sur la cinétique du MIT que lorsqu'elle est implémentée dans celui basé sur la cinétique du LLNL. Même si la réaction 4.13 consomme six fois moins de NO, le ROP global de NO reste inférieur avec le mécanisme basé sur la cinétique du MIT, ce qui contribue à expliquer l'écart observé sur la figure 4.7(d).



Pour le SO<sub>2</sub> (figure 4.7(e)), les prédictions obtenues avec les trois mécanismes réactionnels reproduisent les résultats expérimentaux. Ceci est cohérent avec l'utilisation d'une même cinétique d'oxydation des espèces soufrées. Pour conclure cette étude, le mécanisme basé sur la cinétique du LLNL fournit les meilleurs accords en termes d'écart entre les prédictions et les résultats expérimentaux pour les espèces étudiées. Ce mécanisme est donc utilisé dans la suite de l'étude. Ses principales caractéristiques sont récapitulées dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1 Principales caractéristiques de la modélisation des processus de combustion du charbon pulvérisé

<b>Dévolatilisation</b> combustible cinétique nature des composés dévolatilisés composition du semi-coke	charbon bitumineux modèle cinétique à deux réactions compétitives avec paramètres cinétiques ajustés modèle CPD, puis différenciation des matières gazeuses et des goudrons carbone pur
<b>Oxydation</b> des espèces carbonnées et des goudrons des espèces azotés des espèces soufrées du semi-coke	cinétique du LLNL : 155 espèces impliquées dans 689 réactions cinétique extraite de GRI-Mech 3.0 cinétique de Princeton cinétique de Vascellari & Cau (2009)
<b>Total</b>	190 espèces impliquées dans 869 réactions



Une validation complémentaire de ce mécanisme est réalisée dans la section suivante. Les prédictions vont être discutées avec des résultats obtenus dans des conditions proches de celles étudiées dans cette thèse et reportées dans la littérature.

#### **4.2.3 Comparaison des prédictions du mécanisme retenu à des résultats expérimentaux issus de la littérature**

Un mécanisme réactionnel, issu de l'assemblage de plusieurs cinétiques d'oxydation, a été retenu dans la section précédente. Ce choix repose toutefois majoritairement sur des comparaisons des prédictions aux résultats expérimentaux utilisés dans cette thèse. Dans cette section, les prédictions seront comparées à des résultats issus de la littérature, et ce, pour valider de manière plus complète le mécanisme utilisé dans le réseau. Plus précisément, cette étude de validation porte sur l'oxydation d'espèces principales relarguées lors de la dévolatilisation (Solomon *et al.*, 1992) : méthane, acétylène, propane, sulfure d'hydrogène et cyanure d'hydrogène. Le benzène est également considéré pour donner une indication sur la modélisation des espèces aromatiques, car il s'agit de l'élément de base qui constitue les goudrons. L'oxydation du semi-coke n'est pas considérée dans cette étude, car elle est négligeable dans les conditions étudiées dans cette thèse (voir section 4.2.2.3). Pour toutes les comparaisons, les prédictions du mécanisme réactionnel retenu sont examinées à pression atmosphérique (sauf pour les espèces azotées et soufrées où la pression est de 1,05 atm). Cette étude de validation a préférentiellement porté sur l'évolution des espèces. Elle a été complétée sur certains points par la détermination de délais d'autoinflammation. L'intégralité des conditions opératoires et des résultats est reportée en annexe III.

Le tableau 4.2 présente les conditions opératoires étudiées ainsi que les résultats expérimentaux et les prédictions correspondantes obtenues avec le mécanisme réactionnel retenu. Dans ce tableau,  $\bar{\Phi}$  désigne la richesse et  $ts$  le temps de séjour du mélange réactionnel. La température d'évaluation  $T$  a été choisie égale à  $\approx 1200$  K pour être représentative des températures moyennes attendues au niveau des flammes de charbon dans les conditions étudiées dans cette thèse (voir section 4.4).

Tableau 4.2 Comparaison des prédictions du mécanisme réactionnel retenu à des résultats expérimentaux

Référence expérimentale	Mélange réactionnel	$\phi$	$T$ (K)	$t_S$ (ms)	Grandeur d'intérêt	Expérimental	Cinétique du LLNL ou du GRI-Mech	Mécanisme retenu
Alzueta <i>et al.</i> 2008	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, N <sub>2</sub>	1,43	1200	162	f. mol. C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0 ppm	0 ppm	
					f. mol. CO	319 ppm	216 ppm	
					f. mol. CO <sub>2</sub>	655 ppm	783 ppm	
Alzueta <i>et al.</i> 2000	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, N <sub>2</sub>	0,96	1200	148	f. mol. C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	95 ppm	87 ppm	
					f. mol. CO	43 ppm	28 ppm	
					f. mol. CO <sub>2</sub>	17 ppm	0 ppm	
Glarborg & Miller 1994	HCN, CO, O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, N <sub>2</sub>	0,05	1220	54	f. mol. HCN	31 ppm	80 ppm	56 ppm
					f. mol. N <sub>2</sub> O	44 ppm	41 ppm	40 ppm
					f. mol. NO	92 ppm	59 ppm	78 ppm
Glarborg <i>et al.</i> 1996	SO <sub>2</sub> , CO, NO, O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, N <sub>2</sub>	0,03	1200	201	SO <sub>3</sub> /SO <sub>2</sub>	2,51	/	2,33

Plus précisément, les résultats d'Alzueta *et al.* (2000, 2008) ont respectivement été utilisés pour l'étude de l'oxydation de mélanges  $C_6H_6$ /air et  $C_2H_2$ /air en présence de  $H_2O$ . Les résultats de Glarborg & Miller (1994) et de Glarborg *et al.* (1996) ont été retenus pour l'étude de l'oxydation de mélanges réactionnels qui contiennent des espèces azotées ou soufrées. Dans le second cas, les auteurs ont analysé l'influence de  $SO_2$  et de  $NO$  sur l'oxydation de  $CO$  en présence de  $O_2$  et de  $H_2O$ . Une partie de leurs résultats expérimentaux traite de la transformation de  $SO_2$  en  $SO_3$ . Pour finir, toutes ces études expérimentales ont été conduites dans un réacteur continu.

Pour les espèces carbonées, les prédictions obtenues avec le mécanisme réactionnel retenu, basé sur la cinétique du LLNL, reproduisent les résultats expérimentaux d'oxydation de  $C_2H_2$  et de  $C_6H_6$ , avec une erreur relative maximale de 8 % (voir tableau 4.2). Cet écart atteint cependant  $\approx 30$  % pour les prédictions de  $CO$ , ce qui reste cohérent avec les prédictions obtenues avec la seule cinétique du LLNL. En effet, les prédictions obtenues avec le mécanisme réactionnel retenu diffèrent de moins de 1 % de celles obtenues avec la cinétique du LLNL. L'ajout des cinétiques d'oxydation des espèces azotées, soufrées et du semi-coke dans le mécanisme réactionnel retenu ne modifie donc pas significativement les prédictions de la cinétique du LLNL. Par ailleurs, les prédictions obtenues avec le mécanisme réactionnel retenu sont plus proches des résultats expérimentaux que celles obtenues avec la cinétique GRI-Mech 3.0 (voir tableau 4.2). Les écarts obtenus avec le mécanisme réactionnel sont de 15 % (14 ppm) au lieu de 36 % (33 ppm) avec la cinétique GRI-Mech 3.0. Ce résultat est dû à des variations de cinétiques d'oxydation des espèces carbonées entre la cinétique du LLNL utilisée dans le mécanisme réactionnel retenu et celle du GRI-Mech 3.0. Les prédictions de l'évolution des espèces soufrées reproduisent les résultats expérimentaux, avec une erreur relative de 7 % (voir tableau 4.2). En bref, même si quatre cinétiques d'oxydation sont utilisées dans le mécanisme réactionnel retenu, les prédictions obtenues avec ce mécanisme sont identiques à celles obtenues avec la seule cinétique du LLNL pour les espèces carbonées. De plus, l'utilisation de ce mécanisme réactionnel reste valide pour les espèces azotées et soufrées pour des températures de  $\approx 1200$  K.

Dans cette section, l'objectif A4 de la thèse a été atteint. Un mécanisme réactionnel complet a été assemblé à partir de mécanismes de la littérature et validé. Il permet de modéliser les cinétiques de dévolatilisation des particules de charbon, puis celles d'oxydation des composés dévolatilisés et du semi-coke. Ce mécanisme réactionnel va être utilisé dans le réseau de réacteurs dont la structure a été définie dans la section 4.1 pour atteindre l'objectif A5 de la thèse. L'aptitude du réseau ainsi conçu à modéliser les profils de dévolatilisation de particules de charbon et de formation des produits de combustion sous air, sous air enrichi en oxygène et sous oxycombustion sera étudiée dans la section suivante.

#### **4.3 Comparaison des prédictions du réseau aux résultats expérimentaux obtenus sous air et sous atmosphères enrichies en oxygène**

Le réseau de réacteurs précédemment construit est utilisé dans les sept conditions opératoires suivantes (voir tableaux 2.2 et 2.5) :

- flamme 1 : flamme plate  $C_3H_8$ /air FP1 avec de l'air utilisé pour fluidiser les particules de charbon de Freyming ;
- flamme 2 : flamme plate  $C_3H_8$ /air FP1 avec de l'oxygène pur utilisé pour fluidiser les particules de charbon de Freyming ;
- flamme 3 : flamme plate  $C_3H_8$ /air FP4 avec de l'air utilisé pour fluidiser les particules de charbon de Freyming ;
- flamme 4 : flamme plate  $C_3H_8$ /air FP4 avec de l'oxygène pur utilisé pour fluidiser les particules de charbon de Freyming ;
- flamme 5 : flamme plate  $C_3H_8$ /air FP1 avec de l'air utilisé pour fluidiser les particules de charbon de La Loma ;
- flamme 7 : flamme plate  $C_3H_8/O_2/CO_2$  FP5 avec un mélange  $O_2/CO_2$  (30/70) utilisé pour fluidiser les particules de charbon de La Loma ;
- flamme 8 : flamme plate  $C_3H_8/O_2/CO_2$  FP5 avec de l'oxygène pur utilisé pour fluidiser les particules de charbon de La Loma.

Cette étude permet de valider les prédictions du réseau lors de combustion sous air, sous air enrichi en oxygène et sous oxycombustion, ce qui correspond à l'objectif A5 de cette thèse.

Cette validation portera sur deux aspects : la prédiction des cinétiques de dévolatilisation (section 4.3.1) et la prédiction des profils de concentration de  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $NO$  et  $SO_2$  (section 4.3.2).

#### 4.3.1 Évaluation de la prédiction des cinétiques de dévolatilisation

Comme indiqué dans la section 1.4.1, la dévolatilisation est un processus qui affecte l'ensemble du processus de combustion des particules de charbon. Une modélisation inadéquate à ce niveau empêcherait le réseau de reproduire les profils de concentration de  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $NO$  et  $SO_2$  mesurés expérimentalement. C'est pourquoi l'aptitude des modèles cinétiques de dévolatilisation à reproduire les résultats expérimentaux a été étudiée dans la section 2.4. Dans cette section, les fractions dévolatilisées prédites par le réseau sont présentées sur la figure 4.8 en fonction des fractions dévolatilisées expérimentales mesurées avec les charbons de Freymining et de La Loma sous air, sous OEC et sous oxycombustion. Le coefficient  $R^2$ , qui caractérise la dispersion des prédictions autour de la droite  $y = x$  (présentée en pointillés sur la figure 4.8), est  $\approx 0,981$  dans cette étude.

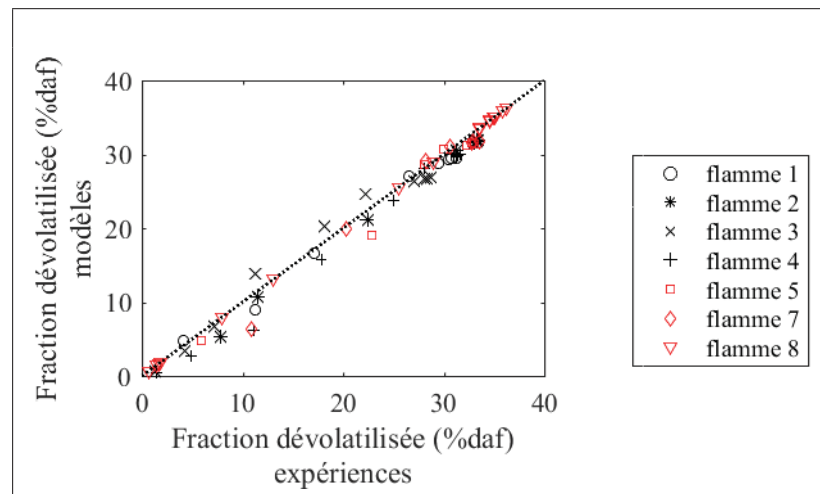


Figure 4.8 Corrélation entre les fractions dévolatilisées prédites par le réseau et celles obtenues expérimentalement sous air, OEC et oxycombustion avec les charbons de Freymining et de La Loma

Ceci montre que le réseau reproduit bien les résultats expérimentaux en termes de fractions dévolatilisées. Ce résultat est d'autant plus important qu'il illustre que les cinétiques ajustées dans la section 2.4 et que le maillage mis en place dans le réseau dans la section 4.1.2 sont adaptés à la reproduction des profils de dévolatilisation mesurées dans les sept conditions opératoires étudiées, c'est-à-dire sous air, sous OEC et sous oxycombustion pour deux charbons bitumineux.

#### **4.3.2 Évaluation de la prédiction des fractions molaires de $\text{CO}_2$ , $\text{O}_2$ , $\text{CO}$ , $\text{NO}$ et $\text{SO}_2$ en fonction du temps de séjour**

L'étape suivante de la validation consiste à comparer les profils de consommation du  $\text{O}_2$  et de formation du  $\text{CO}_2$ , du  $\text{CO}$ , du  $\text{NO}$  et du  $\text{SO}_2$  prédits aux résultats expérimentaux. Ces profils sont tracés sur la figure 4.9 pour les flammes 3, 4, 5, 7 et 8. Les profils obtenus avec les flammes 1 et 2 sont similaires à ceux obtenus avec les flammes 3 et 4 et sont disponibles en annexe IV.

L'écart entre les prédictions et les résultats expérimentaux a été évalué au moyen d'un écart-type relatif moyen calculé sur tout le temps de séjour pour les sept flammes étudiées. Dans le cas de  $\text{CO}_2$ , cet écart-type vaut 4,9 %. Dans le cas de  $\text{O}_2$  et de  $\text{SO}_2$ , il est inférieur à 13 %. Ces résultats indiquent que les prédictions des profils de fraction molaire de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  et  $\text{SO}_2$  reproduisent les résultats expérimentaux quelle que soit l'atmosphère de combustion étudiée. Les profils de  $\text{CO}$  prédits présentent deux pics (voir par exemple les figures 4.9(c) et 4.9(e)). Le premier pic est observé à la sortie de l'injecteur. Il provient du  $\text{CO}$  relargué au cours des premiers instants de la dévolatilisation et du  $\text{CO}$  produit au niveau de la flamme plate. Le deuxième pic, plus ou moins marqué, est dû à l'inflammation des composés volatils. Même si, comme expliqué dans la section 4.2.2.4, cette succession de pics de  $\text{CO}$  est difficile à observer à l'échelle expérimentale, les prédictions reproduisent les fractions molaires de  $\text{CO}$  avec un écart-type de 22,4 %. Plus précisément, les écarts-types varient de 8,5 % pour la flamme 4 à 40,7 % pour la flamme 7 pour des temps de séjour compris entre 10 et 200 ms.

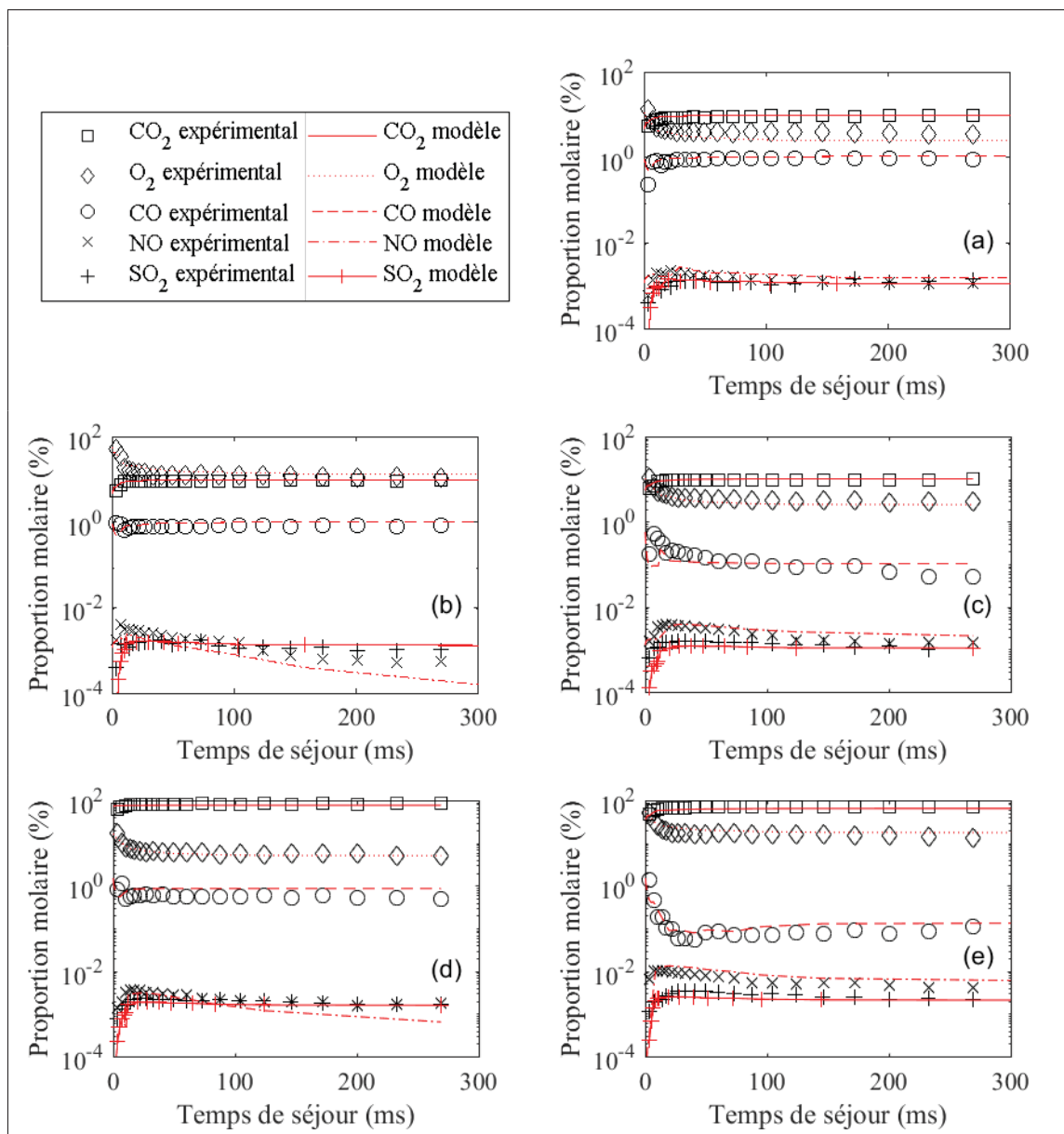


Figure 4.9 Comparaison des profils de fraction molaire de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$  et  $\text{SO}_2$  prédits et mesurés expérimentalement (symboles) en fonction du temps de séjour des particules dans les flammes 3 (a), 4 (b), 5 (c), 7 (d) et 8 (e)

Dans le cas de  $\text{NO}$ , les profils expérimentaux sont globalement bien reproduits tant en termes de tendances que de valeurs, avec un écart-type calculé sur tout le temps de séjour de  $\approx 19,9\%$ . Un écart-type de  $\approx 38,7\%$  peut cependant être observé dans le cas de la flamme 4. Pour finir, l'écart-type calculé sur tout le temps de séjour pour les espèces  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$  et  $\text{SO}_2$

et pour toutes les flammes considérées est de 14,8 %. Cette valeur reste cohérente avec une incertitude expérimentale estimée à  $\approx 11,3$  %.

À l'issue de ces travaux de validation, il ressort que le réseau prédit adéquatement les cinétiques de dévolatilisation et les profils de concentration des espèces  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $NO$  et  $SO_2$  en fonction du temps de séjour dans les conditions étudiées dans cette thèse, c'est-à-dire sous air, sous air enrichi en oxygène et sous oxycombustion. Ces travaux ont également mis en évidence que le réseau reproduit les tendances soulignées dans les articles (Lemaire *et al.*, 2014, 2015). Brièvement, lors du passage d'une combustion sous air à une combustion sous air enrichi en oxygène, les concentrations de  $CO_2$  et de  $SO_2$  augmentent. Un pic plus important de concentration de  $NO$  a également été observé au début de la combustion sous air enrichi en oxygène. Lors du passage d'une combustion sous air à une oxydation réalisée sous oxycombustion, la concentration de  $CO$  et celle de  $SO_2$  augmentent. La quantité de  $CO_2$  augmente aussi logiquement sous oxycombustion. Lorsque le gaz vecteur initialement composé par un mélange  $O_2/CO_2$  (flamme 7) est finalement remplacé par de l'oxygène pur (flamme 8), il a été observé une diminution importante de la quantité de  $CO$  formée alors que les fractions molaires de  $NO$  et de  $SO_2$  augmentent.

En plus de reproduire ces tendances, le réseau de réacteurs permet d'étudier l'impact de l'atmosphère de combustion sur les chemins réactionnels principaux qui conduisent à la formation d'espèces d'intérêt telles que le  $CO$ , le  $SO_2$  et le  $NO$ . Les chemins réactionnels d'oxydation des goudrons sont également d'intérêt, car le benzène ( $C_6H_6$ ), le naphthalène ( $C_{10}H_8$ ) et le phénanthrène ( $C_{14}H_{10}$ ) contenus dans les goudrons sont des précurseurs de suies bien connus (Nelson & Tyler, 1988; Fletcher *et al.*, 1997). Pour ce faire, les chemins réactionnels prédits dans les flammes 5, 7 et 8 vont être analysés dans la section suivante. Cette étude permettra de justifier les tendances observées à l'échelle expérimentale et d'atteindre l'objectif A5, dernier objectif de la thèse. Plus précisément, la comparaison des chemins réactionnels entre les flammes 5 et 7 permettra d'évaluer les effets du remplacement du gaz diluant ( $N_2$  pour la flamme 5 contre  $CO_2$  pour la flamme 7). La comparaison des chemins réactionnels entre les



flammes 7 et 8 permettra quant à elle d'évaluer les effets de l'enrichissement en oxygène du gaz vecteur sous une atmosphère de combustion fixée (30 % pour la flamme 7 contre 100 % pour la flamme 8 sous oxycombustion).

#### **4.4 Influence de l'atmosphère de combustion sur les chemins réactionnels de formation du CO, du NO, du SO<sub>2</sub> et des précurseurs de suies**

La dix-septième zone du réseau a été retenue pour l'étude de l'influence de l'atmosphère de combustion sur les chemins réactionnels de formation du CO, du NO, du SO<sub>2</sub> et des précurseurs de suies. Cette zone se finit à une hauteur au-dessus du brûleur adimensionnée ( $HAB/d_{\text{injecteur}}$ ) de 130, ce qui correspond à un temps de séjour des particules de  $\approx 50$  ms. La fraction dévolatilisée a alors atteint sa valeur plateau et l'oxydation des composés dévolatilisés est en cours. Des températures moyennes de  $\approx 1140$  K (pour les flammes 5 et 7) et 1350 K (pour la flamme 8) ont été prédites dans cette zone. Ces températures, qui peuvent paraître faibles de prime abord, permettent de caractériser les processus de combustion rencontrés dans certaines zones des chambres de combustion industrielles (voir Lemaire *et al.* (2014, 2015)). Les chemins réactionnels de formation du CO, du NO et du SO<sub>2</sub> ainsi que ceux d'oxydation des goudrons ont été étudiés. Ils sont présentés sur les figures 4.10 à 4.12 en suivant le formalisme :

- une flèche représente une réaction élémentaire (ou un ensemble de réactions élémentaires) ;
- les réactifs principaux sont présentés dans des rectangles situés à la base des flèches ;
- les réactifs secondaires sont inscrits sur les flèches ;
- les produits principaux sont présentés dans des rectangles situés à la pointe des flèches.

##### **4.4.1 Étude des chemins réactionnels de formation du CO**

À l'échelle expérimentale (section 4.3), les fractions molaires de CO mesurées sous oxycombustion (flamme 7) sont supérieures à celles mesurées sous air (flamme 5). Elles sont réduites de manière drastique lorsque le mélange O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> utilisé pour fluidiser les particules de charbon (flamme 7) est remplacé par de l'oxygène pur (flamme 8). Ces tendances observées expérimentalement peuvent être expliquées par l'évolution du taux de production de CO calculé lors de

l'analyse des chemins réactionnels présentés sur la figure 4.10. Plus précisément, la quantité de CO produite par le chemin réactionnel qui implique HCO est augmentée de 55 % (c.-à-d.  $+4,85 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ) lors du passage d'une combustion sous air (flamme 5) à une oxydation réalisée sous oxycombustion (flamme 7). Cette différence est liée à un accroissement de la quantité de HCO formé par CH<sub>2</sub>O. La quantité accrue de CH<sub>2</sub>O est elle-même due à des réactions qui impliquent CH<sub>2</sub>CHCHCH et CH<sub>3</sub>O. Le taux de production de CH<sub>2</sub>O par ces chemins réactionnels est augmenté de respectivement 94 % et 84 % entre les flammes 5 et 7 (voir une augmentation de l'épaisseur des flèches correspondantes à ces réactions entre les figures 4.10(a) et 4.10(b)). Outre ce chemin réactionnel qui implique HCO, les chemins réactionnels qui relient c-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>O à CO et C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO à CO sont d'autres chemins principaux de formation du CO. Plus particulièrement, le ROP de CO produit par ces chemins réactionnels est augmenté de  $1,20 \cdot 10^{-8}$  et de  $1,15 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$  lors du passage d'une combustion sous air (flamme 5) à une oxydation réalisée sous oxycombustion (flamme 7) (voir l'épaisseur des flèches correspondantes à ces réactions sur les figures 4.10(a) et 4.10(b)). Les espèces c-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>O et C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO sont produites lors de l'oxydation des goudrons, qui est amplifiée sous oxycombustion (voir section 4.4.4). L'augmentation de la quantité de CO formé par ces trois chemins réactionnels (HCO, c-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>O et C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO) permet d'expliquer l'augmentation de la quantité de CO mesurée expérimentalement entre les flammes 5 et 7.

D'autre part, le ROP total des cinq réactions qui contribuent le plus à la formation du CO dans le cas de la flamme 7 est diminué de  $1,26 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$  quand de l'oxygène pur est utilisé en tant que gaz vecteur (flamme 8) au lieu d'un mélange O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (flamme 7). Même si HCO reste le principal précurseur du CO (voir figures 4.10(b) et 4.10(c)), la quantité de CO produite par ce chemin réactionnel est diminuée de 29 % (c.-à-d.  $-4,02 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ) lors du passage de la flamme 7 à la flamme 8. Les quatre autres réactions qui contribuent le plus à la formation du CO dans le cas de la flamme 7 impliquent C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O, indenyl et c-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>O.

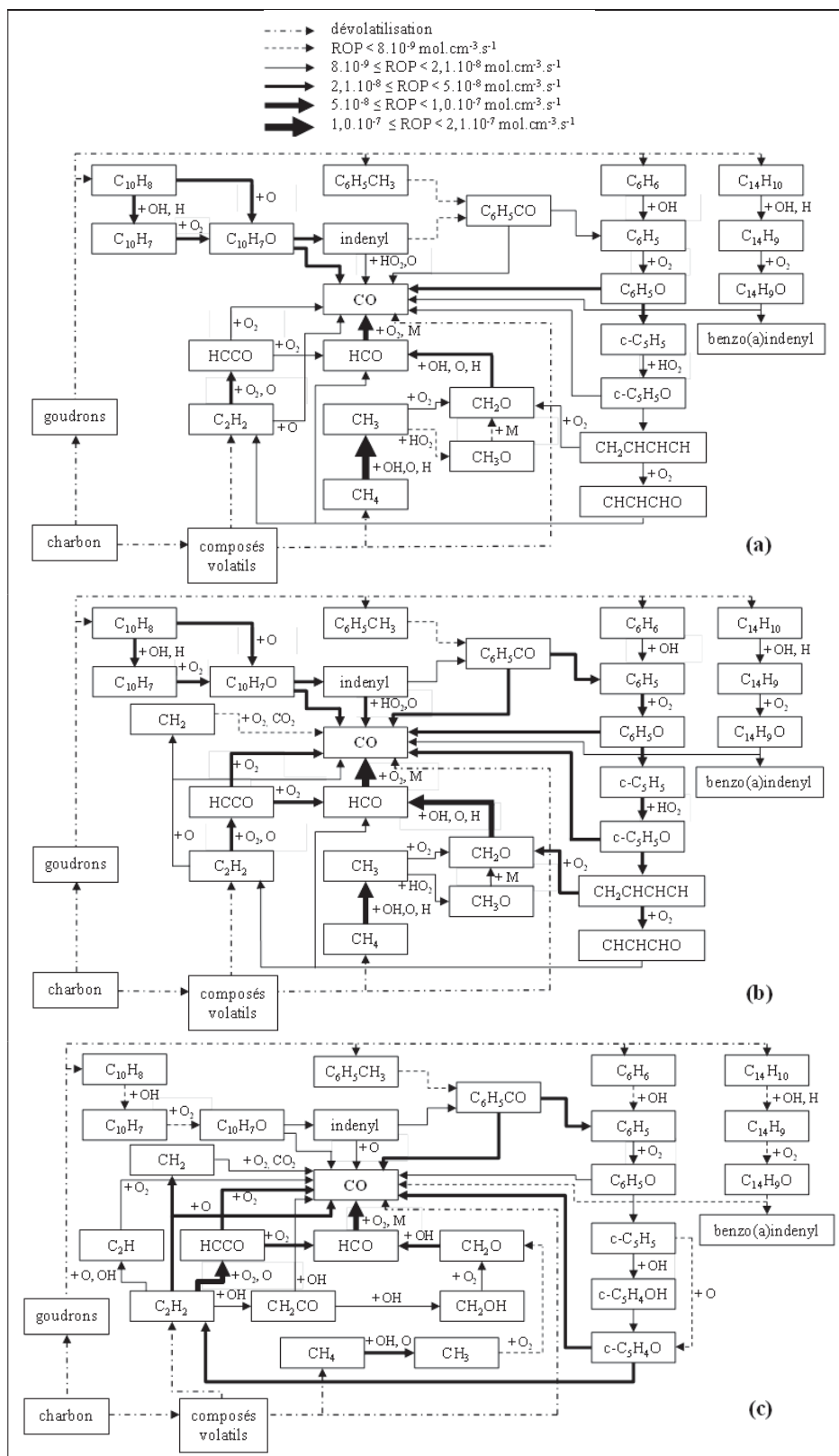


Figure 4.10 Chemins réactionnels de formation du CO et d'oxydation des goudrons dans les flammes 5 (a), 7 (b) et 8 (c)

Leur ROP total est cependant diminué de  $8,58 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ , ce qui conduit à ne plus les considérer parmi les cinq réactions qui contribuent le plus à la formation du CO dans le cas de la flamme 8. Ces réactions sont remplacées par des réactions qui impliquent d'autres espèces issues de l'oxydation des goudrons :  $c\text{-C}_5\text{H}_4\text{O}$ ,  $\text{HCCO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  et  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$  (voir figure 4.10(c)). Le ROP total des cinq réactions principales dans le cas de la flamme 8 est cependant trop faible pour compenser la baisse de  $8,58 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$  précédemment évoquée. L'oxydation du CO est également accrue lorsque de l'oxygène pur est utilisé en tant que gaz vecteur (flamme 8) au lieu d'un mélange  $\text{O}_2/\text{CO}_2$  (flamme 7). Elle est plus de 10 fois supérieures dans la dix-septième zone du réseau. La diminution de la quantité de CO formé par les cinq réactions principales et l'augmentation de l'oxydation du CO permettent d'expliquer la baisse de la quantité de CO mesurée expérimentalement entre les flammes 7 et 8.

Pour finir, la réaction 4.15, qui implique le  $\text{CH}_2$ , est principalement active sous oxycombustion, c.-à-d. pour les flammes 7 et 8 (voir figures 4.10(b) et 4.10(c)). Elle est même la réaction de réduction du  $\text{CO}_2$  la plus importante dans les conditions étudiées dans cette thèse. La réduction du  $\text{CO}_2$  par des radicaux comme  $\text{CH}_3$  et  $\text{CH}$  est quant à elle négligeable. Ces résultats sont cohérents avec les observations réalisées par Glarborg & Bentzen (2008) au cours de leur étude portant sur l'effet des fortes teneurs en  $\text{CO}_2$  sur l'oxycombustion du méthane. La réduction du  $\text{CO}_2$  par la réaction 4.15 est cependant  $\approx 6$  fois plus faible dans leurs travaux que dans la présente étude. Cette différence peut être expliquée par l'importance de la réduction du  $\text{CO}_2$  par l'hydrogène, réaction 4.16, dans les travaux de Glarborg et Bentzen. Cette réaction est en effet significative pour des températures supérieures à  $\approx 1400 \text{ K}$ , qui ne sont pas atteintes dans la présente étude.



#### 4.4.2 Étude des chemins réactionnels de formation du NO

À l'échelle expérimentale, aucune réduction significative de la quantité de NO formé n'a été observée lors du passage d'une combustion sous air (flamme 5) à une oxydation réalisée sous oxycombustion (flamme 7). Cette tendance a été confirmée par l'analyse des prédictions du réseau effectuée dans la section 4.3. Des fractions molaires de NO environ trois fois plus élevées ont cependant été mesurées et prédites lorsque le mélange O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> utilisé pour fluidiser les particules de charbon (flamme 7) est remplacé par de l'oxygène pur (flamme 8) (voir figures 4.9 (c) à 4.9 (e)). Les chemins réactionnels de formation du NO tracés sur la figure 4.11 sont analysés dans cette section pour expliquer ces observations.

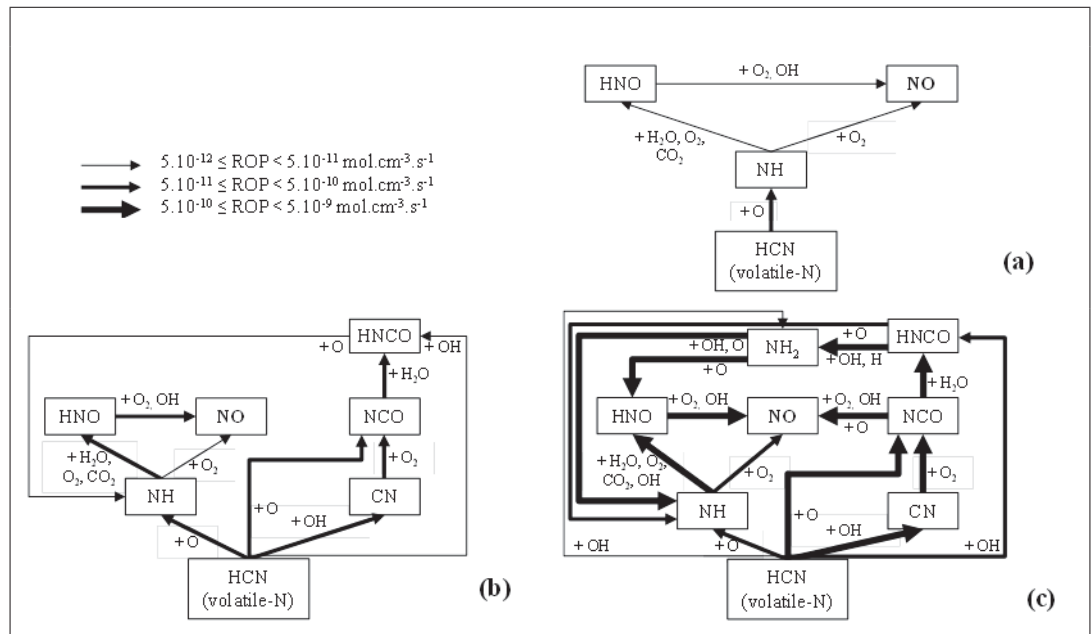


Figure 4.11 Chemins réactionnels de formation du NO dans les flammes 5 (a), 7 (b) et 8 (c)

La formation du NO dans les flammes 5 et 7 fait principalement intervenir HNO et NH (voir figures 4.11(a) et 4.11(b)). La production de NO par le chemin réactionnel qui implique HNO est environ deux fois plus importante sous oxycombustion que sous air. Cette augmentation, tout comme l'augmentation des fractions molaires de NH et par conséquent de HNO, peut être

reliée d'une part à l'oxydation accrue du HCN par l'oxygène d'après la réaction 4.17 et d'autre part à l'apparition du chemin réactionnel qui implique HNCO (voir figure 4.11(b)).



La quantité de NO consommée par la réaction inverse de l'équilibre 4.14 est accrue sous oxycombustion, ce qui produit plus de NO<sub>2</sub>. Le ROP de NO<sub>2</sub> produit dans la flamme 7 est en effet 1,4 fois plus important que celui de NO<sub>2</sub> produit dans la flamme 5. Une telle augmentation de la production du NO<sub>2</sub> est cohérente avec les tendances relevées par Ndibe *et al.* (2013) lors de leur étude traitant de l'oxydation d'un lignite et d'un charbon bitumineux dans un réacteur à flux entraîné chauffé à 1373 K sous air et sous oxycombustion. La production du NO<sub>2</sub> depuis NO tend finalement à légèrement réduire la fraction molaire de NO prédite dans la dix-septième zone du réseau. L'influence de l'atmosphère de combustion (air ou oxycombustion) sur l'équilibre entre le NO et le NO<sub>2</sub> est limitée par les relativement faibles températures rencontrées dans les flammes 5 et 7. De telles températures ne permettent pas la production de NO-précoce et de NO-thermique (voir section 1.2). Par conséquent, le retrait de l'azote du milieu réactionnel lors du passage d'une combustion sous air (flamme 5) à une oxydation réalisée sous oxycombustion (flamme 7) n'a aucune influence sur la formation du NO par les voies précoce et thermique.

En ce qui concerne la flamme 8, la formation du NO par HNO et par NCO est accrue (voir l'évolution de l'épaisseur des flèches entre les figures 4.11(b) et 4.11(c)). La quantité de NO formée par HNO passe en effet de  $8,72 \cdot 10^{-11}$  à  $2,72 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$  lorsque le mélange O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> utilisé pour fluidiser les particules de charbon (flamme 7) est remplacé par de l'oxygène pur (flamme 8). Dans les mêmes conditions, la quantité de NO formée par NCO passe de  $2,69 \cdot 10^{-12}$  à  $1,23 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ . De plus, les plus fortes températures rencontrées avec la flamme 8 favorise la réduction du NO<sub>2</sub> en NO par la réaction 4.14. Ces facteurs permettent d'expliquer l'accroissement des fractions molaires de NO mesuré à l'échelle expérimentale (voir figure 4.9(e)).

En bref, et comme illustré sur la figure 4.11, le NH et le HNO restent les deux précurseurs principaux du NO quelle que soit l'atmosphère de combustion considérée. Ce constat est cohérent avec l'analyse proposée par Yoshiie *et al.* (2011). Leurs études expérimentales et numériques ont porté sur la formation des oxydes d'azote lors de la combustion d'un charbon bitumineux soumis à des températures qui varient de 1073 à 1223 K sous air et sous oxycombustion, c.-à-d. dans des conditions relativement proches de celles étudiées dans cette thèse. Contrairement à l'étude de Yoshiie *et al.*, NH<sub>3</sub> n'a cependant pas été considéré parmi les composés volatils relargués par le charbon dans la présente étude. Ceci est dû à l'utilisation de la méthode de différenciation proposée par Falcitelli *et al.* (2005), comme expliqué dans la section 4.2.1. Malgré cette différence, le principal chemin réactionnel de formation du NO lors d'une combustion sous air (flamme 5) peut être résumé par  $\text{HCN} \rightarrow \text{NH} \rightarrow \text{NO}$ , comme tracé sur la figure 4.11(a). Ce chemin réactionnel est cohérent avec celui proposé par Yoshiie *et al.* pour une combustion sous air. De plus, les principaux chemins réactionnels de formation du NO empruntés lors d'une oxydation réalisée sous oxycombustion (flammes 7 et 8) sont  $\text{HCN} \rightarrow \text{HNCO} \rightarrow \text{NH} \rightarrow \text{NO}$  (voir figure 4.11(b)) et  $\text{HCN} \rightarrow \text{NCO} \rightarrow \text{HNCO} \rightarrow \text{HNO} \rightarrow \text{NO}$  (voir figure 4.11(c)). Ces deux chemins réactionnels ont également été identifiés par Yoshiie *et al.*.

#### 4.4.3 Étude des chemins réactionnels de formation du SO<sub>2</sub>

Comme identifié dans la section 4.3, les émissions de SO<sub>2</sub> mesurées à l'échelle expérimentale augmentent lors du passage d'une combustion sous air (flamme 5) à des conditions d'oxycombustion (flammes 7 et 8). Les prédictions du réseau, présentées sur les figures 4.9(c) à 4.9(e), reproduisent ces tendances. L'analyse des chemins réactionnels de formation du SO<sub>2</sub> tracés sur la figure 4.12 révèle que le principal chemin réactionnel ( $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{SH} \rightarrow \text{SO} \rightarrow \text{SO}_2$ ) reste inchangé quelle que soit l'atmosphère de combustion étudiée. Ceci est cohérent avec les tendances reportées par Stanger & Wall (2011).

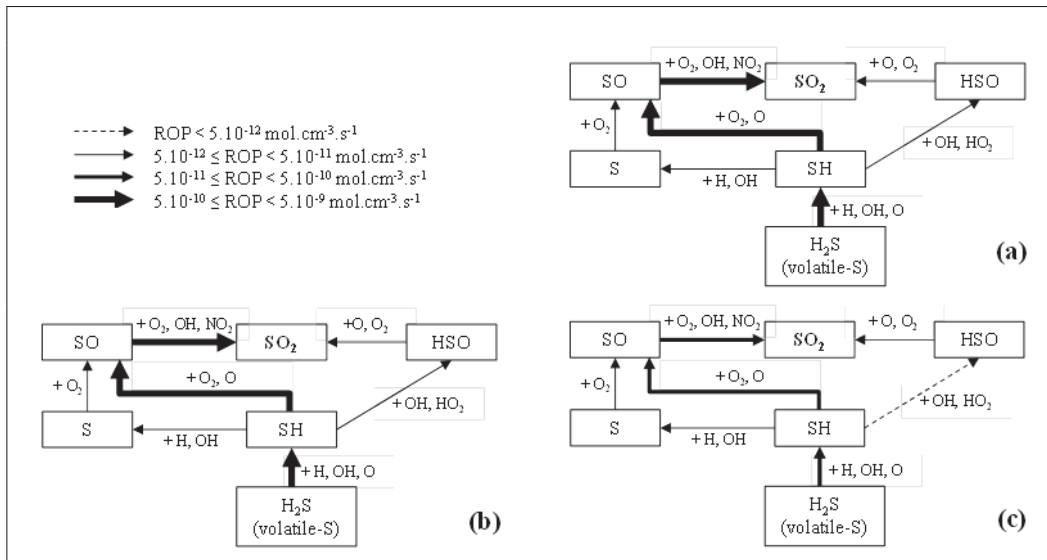


Figure 4.12 Chemins réactionnels de formation du  $\text{SO}_2$  dans les flammes 5 (a), 7 (b) et 8 (c)

Une étude attentive de la figure 4.12 révèle cependant que le ROP de  $\text{SO}_2$  formé par les chemins réactionnels qui font intervenir SH et SO ou SH et HSO diminue entre la flamme 5 et la flamme 8 dans la dix-septième zone du réseau (voir l'épaisseur des flèches correspondantes sur les figures 4.12(a) et 4.12(c)). Il faut cependant se souvenir que l'émission de composés volatils est plus rapide avec la flamme 8 qu'avec les flammes 5 et 7 (voir section 2.5) et que la cinétique des réactions de conversion de volatile-S est accrue avec la flamme 8 en raison d'une pression partielle d'oxygène et de températures plus élevées. Par conséquent, la majorité des composés volatils soufrés relargués pendant la dévolatilisation des particules de charbon dans le cas de la flamme 8 est oxydée en amont de la dix-septième zone du réseau.

Ceci explique le ROP de  $\text{SO}_2$  réduit observé sur la figure 4.12(c) alors que les émissions de  $\text{SO}_2$  augmentent globalement avec la flamme 8. Elles sont en moyenne 2 fois plus importantes que dans le cas de la flamme 5.

Pour conclure, cette étude a mis en évidence que la production de  $\text{SO}_2$  dépend principalement de la quantité de composés volatils soufrés relargués pendant la dévolatilisation et de la pression partielle locale d'oxygène. Cette conclusion est cohérente avec les observations de

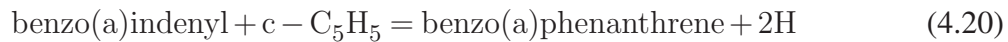
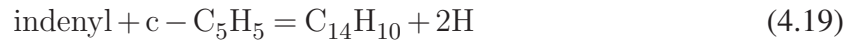


Zheng & Furimsky (2003) basées sur des calculs d'équilibre chimique et avec les tendances reportées dans les revues de Toftegaard *et al.* (2010) ou de Stanger & Wall (2011) par exemple.

#### 4.4.4 Étude des chemins réactionnels d'oxydation des goudrons

Le benzène ( $C_6H_6$ ), le naphthalène ( $C_{10}H_8$ ) et le phénanthrène ( $C_{14}H_{10}$ ) contenus dans les goudrons sont des précurseurs de suies bien connus (voir section 4.3.2). L'évolution de leurs concentrations relatives peut donc être considérée comme étant un indicateur pertinent de la quantité de suies produites dans les flammes étudiées. Les fractions molaires des quatre espèces qui constituent les goudrons dans cette thèse, à savoir le benzène, le toluène, le naphthalène et le phénanthrène (voir section 4.2.1), sont divisées en moyenne par respectivement 1,5 et 6,5 lors du passage de la flamme 5 à la flamme 7 et de la flamme 7 à la flamme 8. Ces facteurs sont en accord avec ceux relevés par Khatami *et al.* (2015) lors de leur étude traitant de l'oxydation de charbons bitumineux dans un four à chute chauffé à 1400 K sous air et sous oxycombustion, et ce, avec des fractions en oxygène comprises entre 21 et 100 %. Ces auteurs ont en effet mesuré une fraction volumique de suies réduit respectivement de 1,7 et de 5 fois lors du passage d'une atmosphère de combustion composée de  $O_2/CO_2$  (30/70) ou d'oxygène pur au lieu d'air.

Ces tendances peuvent être expliquées par l'étude des chemins réactionnels d'oxydation de l'anion cyclopentadienyl,  $c-C_5H_5$ . En effet, l'oxydation du benzène, du toluène et du naphthalène passe par l'anion cyclopentadienyl,  $c-C_5H_5$  (voir figures 4.10(a) à 4.10(c)). Cette espèce est également impliquée dans la formation des suies, par le biais des réactions de cyclisation 4.18 à 4.20. Le  $c-C_5H_5$  est cependant plus impliqué dans des réactions d'oxydation que de cyclisation quelle que soit l'atmosphère de combustion considérée dans cette étude. De plus, la quantité de  $c-C_5H_5$  impliquée dans les réactions 4.18 à 4.20 diminue respectivement d'un facteur 1,2 et 4,6 lors du passage de la flamme 5 à la flamme 7 et de la flamme 7 à la flamme 8.



Le principal chemin réactionnel d'oxydation du  $c-C_5H_5$  fait intervenir le cation pyrylium,  $c-C_5H_5O$ , dans les flammes 5 et 7. Le  $c-C_5H_5O$  est par la suite oxydé en HCO et  $C_2H_2$  (voir figures 4.10(a) et 4.10(b)). Le taux de  $c-C_5H_5$  oxydé par  $HO_2$  est cependant deux fois plus faible sous air que sous oxycombustion. Un autre chemin réactionnel d'oxydation du  $c-C_5H_5$  intervient au niveau de la flamme 8. Il fait intervenir des réactions entre  $c-C_5H_5$  et O ainsi qu'entre  $c-C_5H_5$  et OH. Ces réactions conduisent à la formation du  $c-C_5H_4OH$  et du  $c-C_5H_4O$ , puis du  $C_2H_2$ . Le taux de  $c-C_5H_5$  oxydé par O et OH est 3,4 fois plus élevé dans la flamme 8 que dans la flamme 7. L'augmentation de l'oxydation du  $c-C_5H_5$  sous oxycombustion contribue à expliquer la diminution de la fraction molaire de HAPs. Cette diminution est par ailleurs cohérente avec la baisse de la fraction volumique de suies mesurée expérimentalement par Khatami *et al.* (2015).

#### 4.5 Conclusion partielle de la modélisation des flammes étudiées

Ce chapitre a permis d'atteindre les objectifs A3 à A5 de la thèse, à savoir :

- objectif A3 : définir la structure du réseau ;
- objectif A4 : identifier les cinétiques chimiques à grouper dans le mécanisme réactionnel pour modéliser les processus de combustion des particules de charbon ;
- objectif A5 : identifier les chemins réactionnels de formation du CO, du NO, du  $SO_2$  et des précurseurs de suies sous air et sous atmosphères enrichies en oxygène.

Pour atteindre l'objectif A3, un réseau de 66 réacteurs parfaitement agités (PSRs) a été mis en place. Ce réseau permet de modéliser la dynamique du jet central, de l'enveloppe du jet central

et de l'écoulement cocourant. Pour atteindre l'objectif A4, un mécanisme chimique détaillé a été validé dans les conditions étudiées dans cette thèse. Il contient originalement 190 espèces impliquées dans 869 réactions élémentaires. Il permet de modéliser la dévolatilisation des particules de charbon, l'oxydation des composés dévolatilisés gazeux ainsi que celle du semi-coke résiduel. Les prédictions du réseau de réacteurs ont ensuite été validées avec les résultats expérimentaux obtenus pour sept flammes de charbon pulvérisé. Cette étude couvre la combustion sous air, celle sous air enrichi en oxygène et l'oxydation sous oxycombustion de deux charbons bitumineux pulvérisés. Dans tous les cas étudiés, le réseau a reproduit les profils de dévolatilisation expérimentaux et les principaux changements de profils de concentration de CO, de NO et de SO<sub>2</sub> observés lors du changement d'atmosphère de combustion.

C'est pour expliquer ces changements de profils de concentration qu'une étude des chemins réactionnels a été réalisée. Elle couvre la formation du CO, du NO, du SO<sub>2</sub> ainsi que l'oxydation des goudrons, et ce, sous air et sous atmosphères enrichies en oxygène. Elle permet d'atteindre l'objectif A5 de la thèse. Les principales conclusions de cette étude sont que l'augmentation de la concentration de CO mesurée sous oxycombustion est due à une production accrue de HCO et à une augmentation de l'oxydation des goudrons. Sous oxycombustion toujours, cette étude a mis en évidence des chemins de formation de NO alternatifs dont les chemins  $\text{HCN} \rightarrow \text{HNCO} \rightarrow \text{NH} \rightarrow \text{NO}$  et  $\text{HCN} \rightarrow \text{NCO} \rightarrow \text{HNCO} \rightarrow \text{HNO} \rightarrow \text{NO}$ . La formation de SO<sub>2</sub> dépend quant à elle principalement de la quantité de H<sub>2</sub>S relarguée pendant la dévolatilisation et de la pression partielle locale en oxygène. Le chemin principal de formation de SO<sub>2</sub> n'est en effet pas significativement affecté par le changement d'atmosphère de combustion. L'analyse des chemins réactionnels d'oxydation des composés aromatiques tels que le benzène, le naphthalène et le phénanthrène a finalement fourni des éléments qui permettent d'expliquer une baisse de la production de suies sous oxycombustion, récemment reportée dans la littérature.



## CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

Le charbon est le combustible majoritairement utilisé pour produire de l'électricité à l'échelle mondiale. Sa consommation devrait augmenter dans le futur. La combustion du charbon génère cependant du  $\text{CO}_2$  et des espèces polluantes. Des limites d'émissions ont été mises en place pour, par exemple, limiter le phénomène de changement climatique. Un moyen de limiter les rejets de  $\text{CO}_2$  tout en soutenant la production d'électricité mondiale est la capture et la séquestration du  $\text{CO}_2$ . Dans cette optique, les centrales à charbon pulvérisé déjà existantes peuvent recourir à des atmosphères de combustion différentes de l'air. La fraction d'oxygène dans le gaz vecteur peut alors dépasser 21 % dans un mélange  $\text{O}_2/\text{N}_2$  dans le cas de combustions sous air enrichi en oxygène et dans un mélange  $\text{O}_2/\text{CO}_2$  lors d'oxycombustions. Le recours à ces atmosphères peut modifier les processus physico-chimiques de combustion des particules de charbon. Il convient donc de pouvoir appréhender ces modifications.

L'objectif principal de cette thèse était d'identifier les mécanismes importants qui interviennent lors de la combustion de charbon pulvérisé sous différentes atmosphères enrichies en oxygène, pour les intégrer à terme dans des outils de calcul CFD. Pour ce faire, un réseau de réacteurs a été mis au point pour analyser un jeu de flammes de charbon pulvérisé finement caractérisées expérimentalement et obtenues lors de combustion sous air, sous air enrichi en oxygène et lors d'oxycombustions. À la connaissance de l'auteur, cette démarche est inédite.

Plus particulièrement, la première partie de cette thèse a porté sur l'étude des cinétiques de dévolatilisation. Des mesures expérimentales ont été réalisées sous atmosphère inerte, sous air, sous OEC et sous oxycombustion en amont de cette thèse. Les résultats obtenus sous atmosphère inerte ont été utilisés dans cette thèse pour évaluer la capacité de modèles cinétiques de dévolatilisation empiriques et structurel à reproduire les résultats expérimentaux. Au cours de cette étude, le modèle empirique à deux réactions compétitives et le modèle structurel CPD ont

été retenus pour modéliser la dévolatilisation dans le réseau de réacteurs. Les résultats obtenus lors de combustions sous air, lors d'OEC et lors d'oxycombustions ont été utilisés conjointement avec les prédictions de deux modèles cinétiques empiriques. Ils ont permis de montrer que la composition de l'atmosphère de combustion n'influence qu'indirectement la dévolatilisation, par modification des transferts thermiques vers les particules, dans les conditions de gradient de chauffe et de températures étudiées dans cette thèse.

La deuxième partie de ce travail a permis de modéliser la dynamique des écoulements à l'intérieur de la chambre de combustion. Cette étude a permis de caractériser la dynamique des écoulements, et en particulier le champ de température et le champ de concentration de  $H_2O$  utilisé pour déterminer la structure du réseau de réacteurs. La troisième partie de ce travail a consisté à construire le réseau de réacteurs, qui est constitué de 66 PSRs. Le mécanisme réactionnel assemblé contient 190 espèces impliquées dans 869 réactions. Il permet de modéliser les processus de combustion des particules de charbon dans les conditions de pression et de température rencontrées avec le banc d'essais.

Les prédictions du réseau ont finalement été exploitées pour expliquer les modifications observées expérimentalement lors du recours à des atmosphères de combustion non conventionnelles. Les principales conclusions de cette étude des chemins réactionnels de formation du CO, du NO, du  $SO_2$  ainsi que d'oxydation des goudrons sont :

- lors du passage d'une combustion sous air à une oxydation sous oxycombustion, il a été observé expérimentalement que la fraction molaire de CO augmente. L'analyse des chemins réactionnels a mis en évidence que cette augmentation est liée d'une part à une plus grande oxydation des goudrons sous oxycombustion et d'autre part à la hausse de la production de HCO depuis  $CH_2O$ . Cette hausse est elle-même liée à une réactivité accrue de  $CH_2CHCH$  et  $CH_3O$ . Lorsque la quantité d'oxygène présente dans le gaz vecteur est accrue, le pic initial

- de formation de CO est plus important. Il est suivi par une diminution de la fraction molaire de CO également plus importante. Ce résultat est dû à une fraction dévolatilisée accrue, puis à une oxydation des composés dévolatilisés plus précoce et plus complète sous une atmosphère riche en oxygène ;
- les températures atteintes lors de combustion sous air et sous oxycombustion ne sont pas assez élevées pour permettre la formation de NO-thermique et de NO-précoce. Ceci a permis d'expliquer pourquoi la fraction molaire de NO n'est pas modifiée lors du passage d'une combustion sous air à une oxydation sous oxycombustion. La fraction molaire de NO augmente cependant lorsque la quantité d'oxygène présente dans le gaz vecteur est accrue. L'analyse des chemins réactionnels a mis en évidence que cette augmentation est due à une production accrue de NO par HNO et NCO ;
  - en ce qui concerne le SO<sub>2</sub>, le principal chemin de formation reste  $H_2S \rightarrow SH \rightarrow SO \rightarrow SO_2$  quelle que soit l'atmosphère de combustion considérée. L'augmentation de la fraction molaire de SO<sub>2</sub> relevée lorsque la quantité d'oxygène présente dans le gaz vecteur est accrue est liée à une fraction dévolatilisée de H<sub>2</sub>S accrue ainsi qu'à une concentration locale en oxygène plus élevée ;
  - l'analyse des chemins réactionnels d'oxydation des goudrons a mis en évidence que la quantité de c-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> impliquée dans des réactions de cyclisation diminue sous oxycombustion. Lorsque la quantité d'oxygène présente dans le gaz vecteur est accrue, l'oxydation accrue de c-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> par HO<sub>2</sub>, O et OH permet d'expliquer la diminution de la quantité de précurseurs de suies.

Le réseau de réacteurs construit dans cette thèse peut ainsi être utilisé pour étudier l'impact de l'atmosphère de combustion sur des espèces non mesurées à l'échelle expérimentale, comme les précurseurs de suies. De tels résultats sont d'intérêt, au sein du laboratoire de thermofluide pour le transport de l'École de technologie supérieure, dans le cadre d'études expérimentales

en cours sur la formation des suies. Sous réserve de modification de la modélisation des processus de combustion présentée dans la section 4.2, il serait également possible d'utiliser le réseau de réacteurs pour étudier des mélanges de charbon et de biomasse. Il faudrait alors, par exemple, utiliser le modèle Bio-CPD au lieu du modèle CPD pour prédire la composition du mélange de composés dévolatilisés et compléter le mécanisme réactionnel pour y ajouter les cinétiques d'oxydation du résidu solide issu de la dévolatilisation de la biomasse. Dans son ensemble, cette thèse a permis d'identifier les réactions chimiques principales sous différentes atmosphères de combustion. La connaissance de ces réactions chimiques permet de développer des cinétiques réduites, qui sont plus facilement utilisables lors d'études par CFD. Ceci est un pas de plus vers le développement d'outils numériques utilisables pour dimensionner des chambres de combustion industrielles qui fonctionnent sous air enrichi en oxygène ou sous oxycombustion.



## ANNEXE I

### COMPLÉMENTS SUR LA COMPARAISON DES PRÉDICTIONS DES MODÈLES CINÉTIQUES DE DÉVOLATILISATION SOUS ATMOSPHÈRE INERTE

Sept charbons ont été utilisés pour tester l'aptitude des modèles cinétiques de dévolatilisation à reproduire les résultats expérimentaux obtenus sous atmosphère inerte. La section 2.4 présente les résultats obtenus pour un charbon bitumineux (Fola ou Middleburg) et le charbon subbitumineux de Highvale. Cette annexe détaille les résultats obtenus avec l'ensemble des charbons bitumineux testés.

#### 1. Température des particules

Le profil de température moyenne des particules est présenté sur la figure-A I-1. Les barres d'erreur représentent la dispersion des valeurs obtenues expérimentalement pour chaque charbon bitumineux.

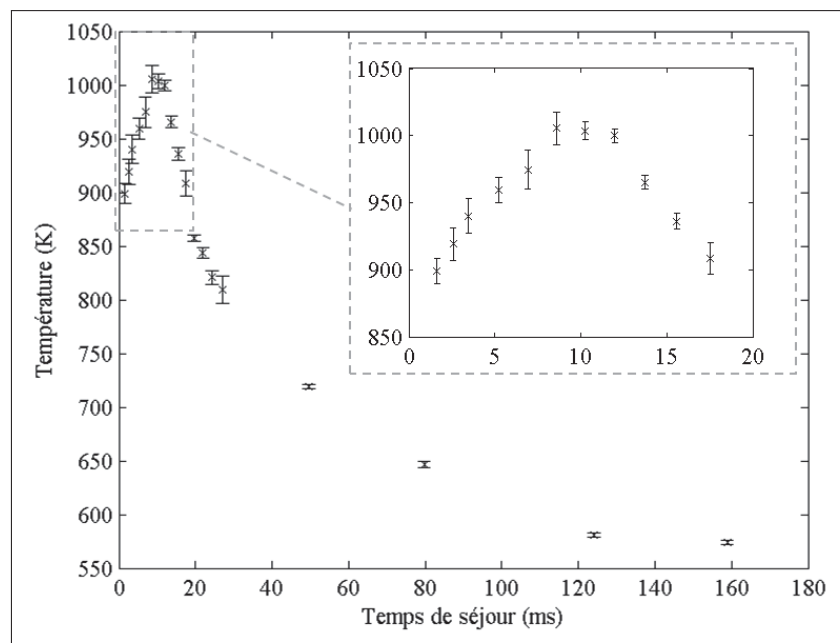


Figure-A I-1 Température des particules de charbons bitumineux mesurée avec la flamme plate  $C_3H_8$ /air FP1

La dispersion maximale des températures autour de la valeur moyenne correspond à 1,5 % de cette température moyenne. Les profils de températures mesurés pour l'ensemble des charbons bitumineux étudiés sont donc tous similaires.

## 2. Modèle empirique à une réaction

Tableau-A I-1 Valeurs des paramètres cinétiques utilisés dans le modèle à une réaction

Jeu	Paramètre	Charbon					
		Foxleigh	Freyming	La Loma	Zarechnaya	Fola	Middleburg
1.1	$k_0$ [ $s^{-1}$ ]	$4,96 \cdot 10^5$	$4,99 \cdot 10^5$	$4,05 \cdot 10^5$	$3,68 \cdot 10^5$	$4,55 \cdot 10^5$	$5,12 \cdot 10^5$
	$Q$ [J]	1,74	1,57	1,51	1,49	1,54	1,58
1.2	$k_0$ [ $s^{-1}$ ]	$3,83 \cdot 10^5$	$4,88 \cdot 10^5$	$4,35 \cdot 10^5$	$4,31 \cdot 10^5$	$4,72 \cdot 10^5$	$4,96 \cdot 10^5$
	$Q$ [J]	1,74	1,57	1,51	1,49	1,54	1,58
1.3	$k_0$ [ $s^{-1}$ ]	$4,96 \cdot 10^5$	$4,99 \cdot 10^5$	$4,05 \cdot 10^5$	$3,68 \cdot 10^5$	$4,55 \cdot 10^5$	$5,12 \cdot 10^5$
	$Q$ [J]	1,61	1,56	1,55	1,57	1,56	1,57

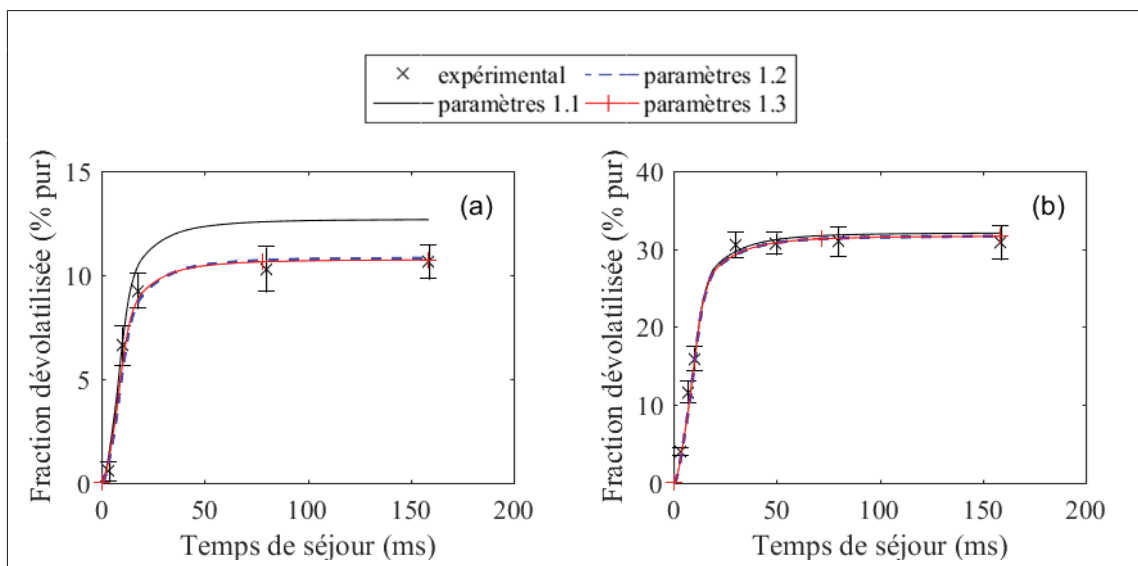


Figure-A I-2 Comparaison des profils de dévolatilisation mesurés expérimentalement et prédits à l'aide du modèle à une réaction pour les charbons de Foxleigh (a) et de Freyming (b)

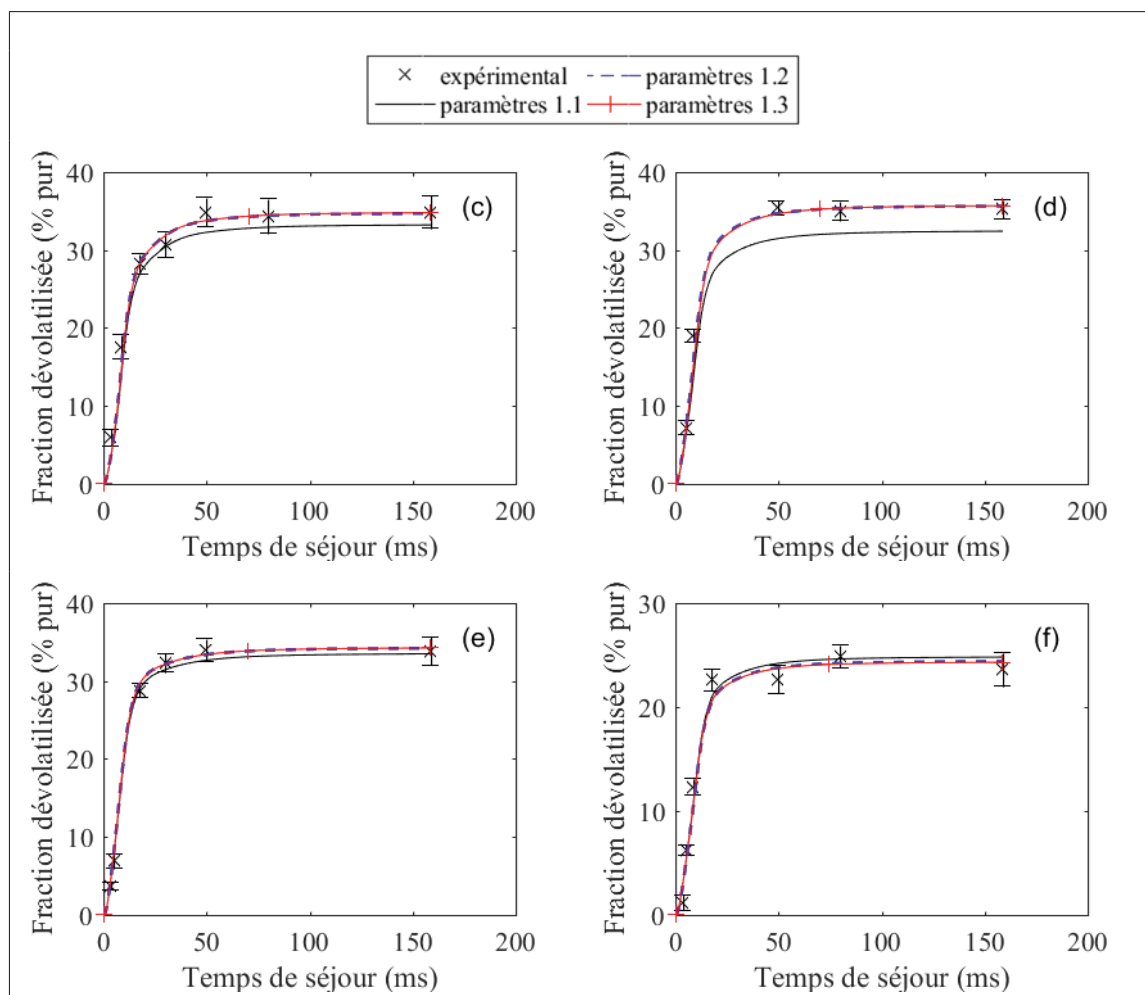


Figure-A I-2 Comparaison des profils de dévolatilisation mesurés expérimentalement et prédits à l'aide du modèle à une réaction pour les charbons de La Loma (c), de Zarechnaya (d), de Fola (e) et de Middleburg (f) – suite

### 3. Modèle empirique à deux réactions

Tableau-A I-2 Valeurs des paramètres cinétiques utilisés dans le modèle à deux réactions compétitives

Jeu	Paramètre	Charbon					
		Foxleigh	Freyming	La Loma	Zarechnaya	Fola	Middleburg
2.1	$\alpha_1$ [/]	CV <sub>0</sub>					
	$\alpha_2$ [/]	1					
	$k_{0,1}$ [s <sup>-1</sup> ]	2,0·10 <sup>5</sup>					
	$k_{0,2}$ [s <sup>-1</sup> ]	1,3·10 <sup>7</sup>					
	$E_1$ [J·mol <sup>-1</sup> ]	1,05·10 <sup>5</sup>					
	$E_2$ [J·mol <sup>-1</sup> ]	1,68·10 <sup>5</sup>					
2.2	$\alpha_1$ [/]	CV <sub>0</sub>					
	$\alpha_2$ [/]	0,8					
	$k_{0,1}$ [s <sup>-1</sup> ]	3,70·10 <sup>5</sup>					
	$k_{0,2}$ [s <sup>-1</sup> ]	1,46·10 <sup>13</sup>					
	$E_1$ [J·mol <sup>-1</sup> ]	7,37·10 <sup>4</sup>					
	$E_2$ [J·mol <sup>-1</sup> ]	2,51·10 <sup>5</sup>					
2.3	$\alpha_1$ [/]	0,26	0,49	0,56	0,56	0,52	0,36
	$\alpha_2$ [/]	1					
	$k_{0,1}$ [s <sup>-1</sup> ]	3,83·10 <sup>5</sup>	4,88·10 <sup>5</sup>	4,35·10 <sup>5</sup>	4,31·10 <sup>5</sup>	4,72·10 <sup>5</sup>	4,88·10 <sup>5</sup>
	$k_{0,2}$ [s <sup>-1</sup> ]	1,30·10 <sup>7</sup>					
	$E_1$ [J·mol <sup>-1</sup> ]	7,40·10 <sup>4</sup>					
	$E_2$ [J·mol <sup>-1</sup> ]	1,68·10 <sup>5</sup>					
2.4	$\alpha_1$ [/]	CV <sub>0</sub>					
	$\alpha_2$ [/]	0,8					
	$k_{0,1}$ [s <sup>-1</sup> ]	3,70·10 <sup>5</sup>					
	$k_{0,2}$ [s <sup>-1</sup> ]	1,46·10 <sup>13</sup>					
	$E_1$ [J·mol <sup>-1</sup> ]	6,87·10 <sup>4</sup>	6,71·10 <sup>4</sup>	6,91·10 <sup>4</sup>	6,90·10 <sup>4</sup>	6,76·10 <sup>4</sup>	6,91·10 <sup>4</sup>
	$E_2$ [J·mol <sup>-1</sup> ]	2,51·10 <sup>5</sup>					

Tableau-A I-3 Valeurs des paramètres cinétiques utilisés dans le modèle à deux réactions compétitives – suite

Jeu	Paramètre	Charbons
2.5	$\alpha_1$ [/]	$CV_0$
	$\alpha_2$ [/]	0,8
	$k_{0,1}$ [ $s^{-1}$ ]	$3,70 \cdot 10^5$
	$k_{0,2}$ [ $s^{-1}$ ]	$1,46 \cdot 10^{13}$
	$E_1$ [ $J \cdot mol^{-1}$ ]	$6,79 \cdot 10^5$
	$E_2$ [ $J \cdot mol^{-1}$ ]	$2,51 \cdot 10^5$

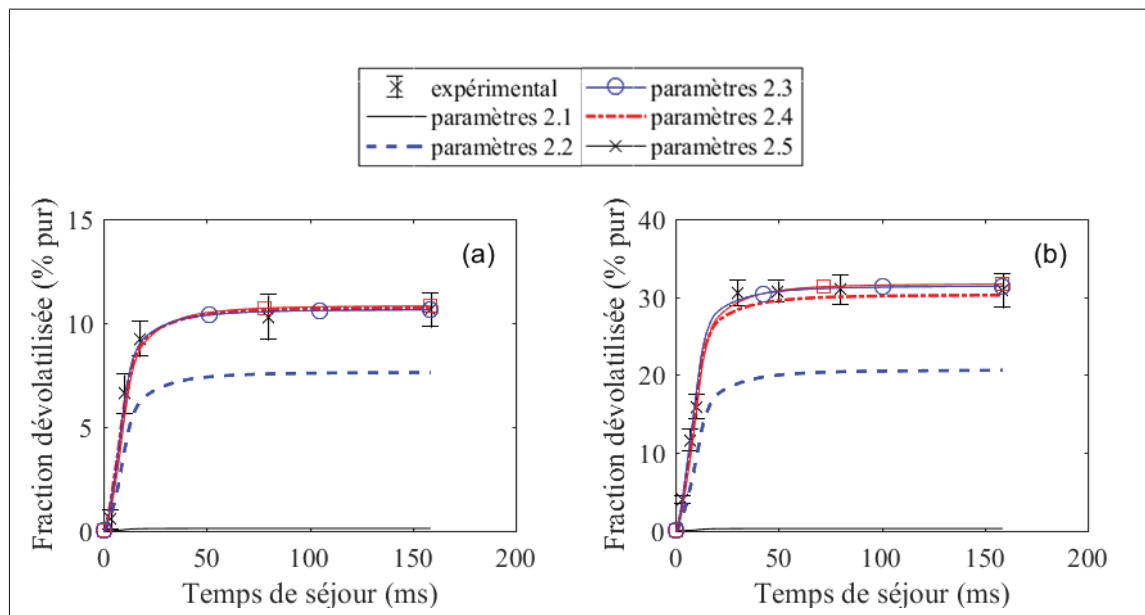


Figure-A I-3 Comparaison des profils de dévolatilisation mesurés expérimentalement et prédits à l'aide du modèle à deux réactions compétitives pour les charbons de Foxleigh (a) et de Freyning (b)

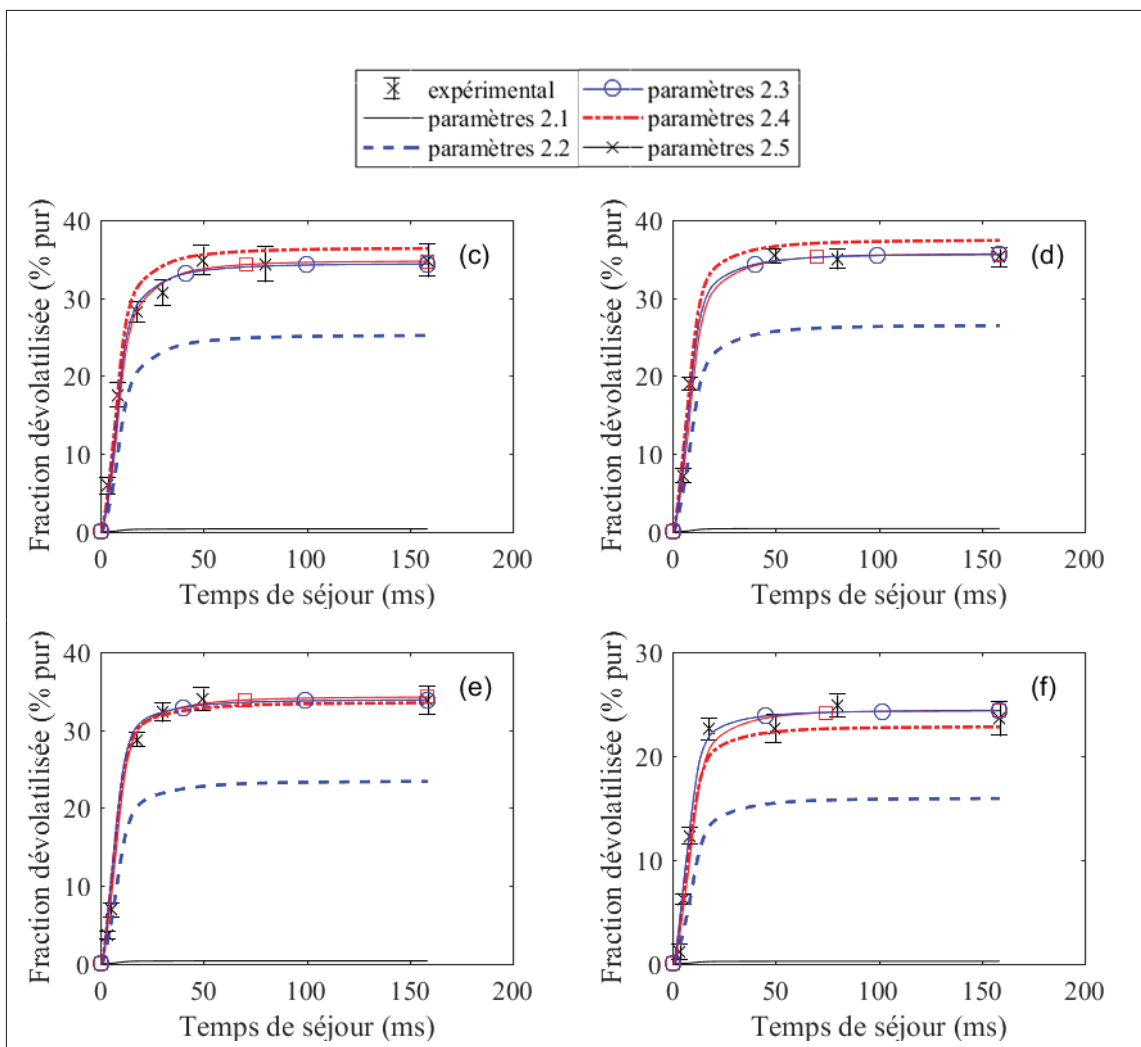


Figure-A I-3 Comparaison des profils de dévolatilisation mesurés expérimentalement et prédits à l'aide du modèle à deux réactions compétitives pour les charbons de La Loma (c), de Zarechnaya (d), de Fola (e) et de Middleburg (f) – suite

#### 4. Modèle empirique de distribution de l'énergie d'activation

Tableau-A I-4 Valeurs des paramètres cinétiques utilisés dans le modèle DAE

Jeu	Paramètre	Charbon					
		Foxleigh	Freyming	La Loma	Zarechnaya	Fola	Middleburg
3.1	$k_0$ [ $s^{-1}$ ]	$1,67 \cdot 10^{13}$					
	$E_0$ [ $J \cdot mol^{-1}$ ]	$2,29 \cdot 10^5$					
	$\sigma$ [ $J \cdot mol^{-1}$ ]	$7,2 \cdot 10^4$					
3.2	$k_0$ [ $s^{-1}$ ]	$1,67 \cdot 10^{13}$					
	$E_0$ [ $J \cdot mol^{-1}$ ]	$2,34 \cdot 10^5$	$2,31 \cdot 10^5$	$2,33 \cdot 10^5$	$2,33 \cdot 10^5$	$2,32 \cdot 10^5$	$2,31 \cdot 10^5$
	$\sigma$ [ $J \cdot mol^{-1}$ ]	$1,5 \cdot 10^4$					

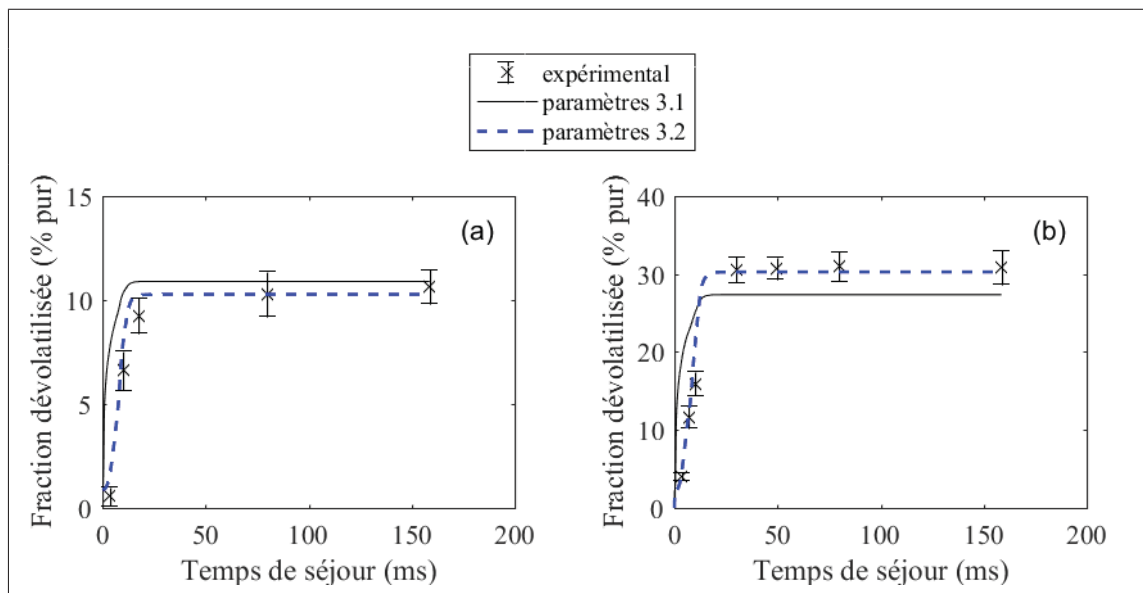


Figure-A I-4 Comparaison des profils de dévolatilisation mesurés expérimentalement et prédits à l'aide du modèle DAE pour les charbons de Foxleigh (a) et de Freyming (b)

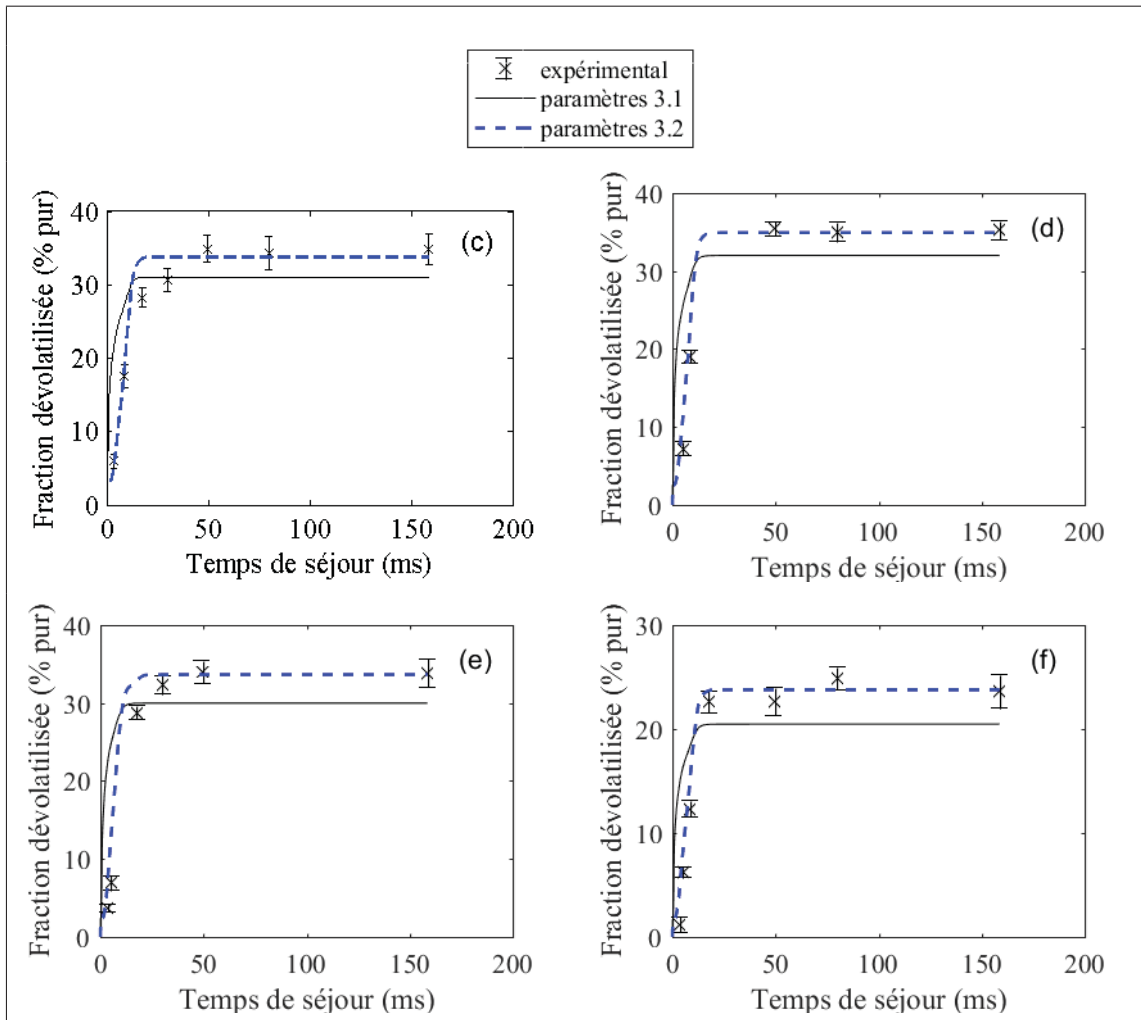


Figure-A I-4 Comparaison des profils de dévolatilisation mesurés expérimentalement et prédits à l'aide du modèle DAE pour les charbons de La Loma (c), de Zarechnaya (d), de Fola (e) et de Middleburg (f) – suite



## 5. Modèle structurel CPD

Tableau-A I-5 Valeurs des paramètres cinétiques utilisés dans le modèle CPD

Paramètre	Charbon					
	Foxleigh	Freyming	La Loma	Zarechnaya	Fola	Middleburg
$M_{\delta}$	13,7	26,1	27,4	28,7	26,9	22,7
$M_{ck}$	230,8	286,7	266,6	312,9	291,4	260,5
$P_0$	0,807	0,583	0,594	0,533	0,570	0,694
$\sigma + 1$	4,13	4,62	4,83	4,92	4,75	4,76
$c_0$	0,360	0,055	0,000	0,000	0,000	0,084

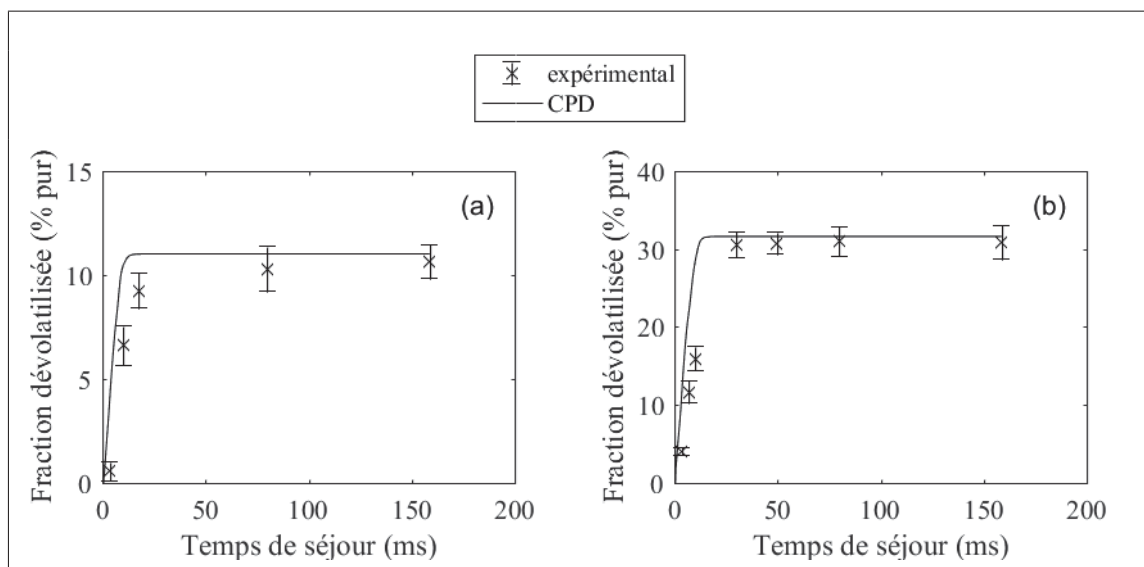


Figure-A I-5 Comparaison des profils de dévolatilisation mesurés expérimentalement et prédits à l'aide du modèle CPD pour les charbons de Foxleigh (a) et de Freyning (b)

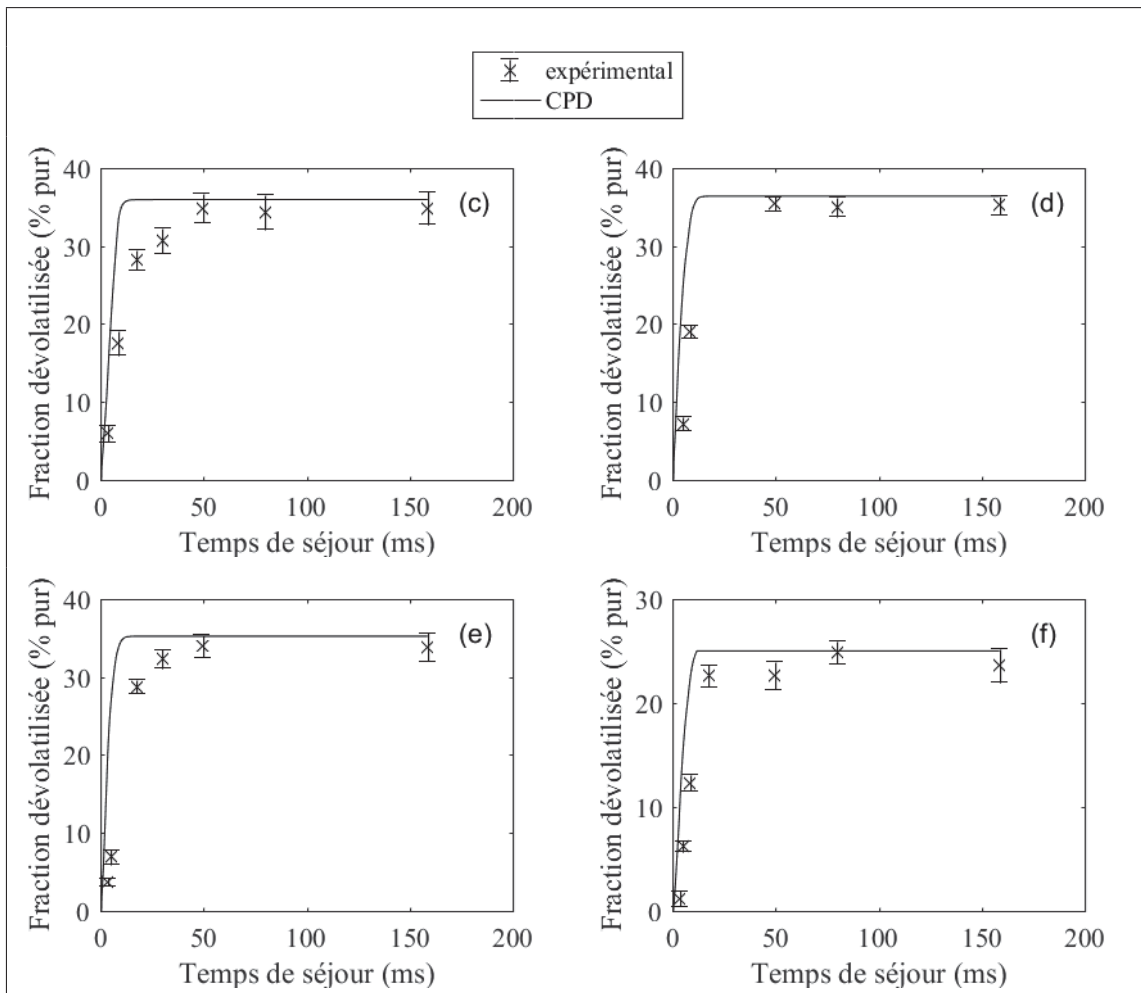


Figure-A I-5 Comparaison des profils de dévolatilisation mesurés expérimentalement et prédits à l'aide du modèle CPD pour les charbons de La Loma (c), de Zarechnaya (d), de Fola (e) et de Middleburg (f) – suite

## ANNEXE II

### COMPLÉMENTS SUR LA MODÉLISATION DE LA DYNAMIQUE DES ÉCOULEMENTS DANS LA CHAMBRE DE COMBUSTION

Deux choix de modélisation effectués dans le chapitre 3 sont justifiés dans les deux sections de cette annexe. La première section revient sur le choix de considérer les parois de l'injecteur, du brûleur et de sortie comme adiabatiques. La deuxième section traite de l'élaboration des maillages utilisés, et plus particulièrement du choix de ne pas raffiner les mailles au voisinage de la sortie de la chambre de combustion.

#### **1. Choix de la condition adiabatique aux parois de l'injecteur, du brûleur et de sortie**

Dans cette thèse, les murs qui constituent la paroi de sortie sont supposés adiabatiques (voir section 3.3). Une étude comparative a été effectuée pour évaluer l'influence de la condition d'adiabaticité de la paroi de sortie sur les profils de température et de vitesse prédits dans le domaine d'intérêt. La simulation de référence est celle où la paroi de sortie est adiabatique. Dans l'autre simulation, la température de la paroi de sortie est égale à la température de la paroi de la cheminée, soit 600 K. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau II-1 où  $r$  désigne le rayon auquel le profil de température est prédit. L'écart moyen entre les profils de température prédits pour une HAB jusqu'à 300 mm et pour des rayons inférieurs ou égaux à 20 mm est de 0,03 %. L'écart maximal est de 0,4 %, soit 2,85 K. L'écart moyen entre les profils de vitesse prédits dans l'axe central du brûleur est de 0,2 %. L'écart maximal est de 1,7 %, soit  $0,01 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Les écarts observés dans cette section ne sont pas considérés comme significatifs et, par conséquent, les murs qui constituent la paroi de sortie sont choisis adiabatiques. Pour finir, la condition adiabatique est également appliquée aux parois de l'injecteur et du brûleur, à l'instar du travail de Lemaire & Menanteau (2016).

Tableau-A II-1 Écarts relatifs entre les profils de température et de vitesse prédits avec les conditions adiabatique et température fixe pour la paroi de sortie

écart relatif	Température					Vitesse dans l'axe
	axe	r = 5 mm	r = 10 mm	r = 15 mm	r = 20 mm	
moyen	0,00 %	0,01 %	0,03 %	0,05 %	0,06 %	0,23 %
maximal	0,00 %	0,04 %	0,15 %	0,30 %	0,41 %	1,66 %

## 2. Influence du raffinement du maillage au voisinage de la sortie

Dans cette thèse, les mailles ont été élargies en fonction de la hauteur au-dessus du brûleur. Elles n'ont pas été raffinées au voisinage de la sortie. Ce choix est justifié dans la section 3.4.1 par « l'élargissement des mailles au voisinage de la sortie permet de réduire le temps de calcul de 45 % pour des résultats équivalents dans le domaine d'intérêt. ». Cette affirmation se base sur les résultats développés dans cette section.

Dans cette étude, seule la discrétisation axiale a été modifiée. La discrétisation axiale du maillage de référence contient 2500 éléments entre HAB = 250 mm et la paroi de sortie (HAB = 400 mm). La discrétisation axiale du maillage non raffiné dans cette zone contient 2000 éléments. Les fonctions de distribution de la longueur des mailles utilisées sont reproduites sur la figure-A II-1. Le maillage de référence présente des mailles de taille identique à celles présentes à la sortie de l'injecteur, soit 0,15 mm de large. Pour le maillage non raffiné, les mailles présentes au voisinage de la paroi de sortie mesurent jusqu'à 3,61 mm de large.

Les calculs ont ensuite été effectués sur un nœud de calcul de deux processeurs Quad Core Xeon E5405 (2,0 Ghz) et de 16 GB de mémoire. Le calcul de référence dure 28 h 09. Le calcul où les mailles ne sont pas raffinées dure 15 h 34, soit 46 % de temps en moins. Ce résultat est cohérent avec la justification avancée dans la section 3.4.1.

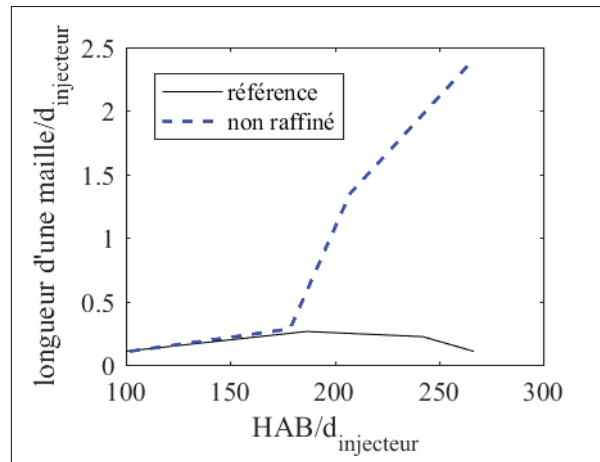


Figure-A II-1 Longueur des mailles utilisées dans la direction axiale des écoulements

Les profils de température et de vitesse prédits avec les deux maillages ont également été comparés. Le tableau II-2 présente les écarts relatifs entre les profils de température prédits sur l'axe central et pour des rayons de 5, 10, 15 et 20 mm ainsi que les écarts relatifs entre les profils de vitesse prédits dans l'axe central du brûleur. L'écart relatif maximal entre les températures prédites est de 0,3 %, soit 1,80 K. L'écart relatif maximal entre les vitesses prédites sur l'axe est de 0,2 %, soit  $0,01 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Ces écarts ne sont pas considérés comme étant significatifs.

Tableau-A II-2 Écarts relatifs entre les profils de température et de vitesse prédits avec et sans un raffinement des mailles au voisinage de la sortie

écart relatif	Température					Vitesse dans l'axe
	axe	r = 5 mm	r = 10 mm	r = 15 mm	r = 20 mm	
moyen	0,04 %	0,02 %	0,02 %	0,02 %	0,02 %	0,05 %
maximal	0,30 %	0,11 %	0,14 %	0,14 %	0,12 %	0,23 %

Cette étude a été complétée par une comparaison des profils de température et de vitesse prédits en fonction du rayon au voisinage de la sortie (HAB = 380 mm). L'écart relatif maximal entre les températures prédites est de 0,06 %, soit 0,43 K. L'écart relatif maximal entre les vitesses prédites est de 1,86 %, soit  $3,1\cdot 10^{-4} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Cet écart est de 0,12 % au voisinage de

l'axe central du brûleur. Une nouvelle fois, ces écarts ne sont pas considérés comme étant significatifs. Les résultats obtenus avec les deux maillages considérés dans cette étude sont donc équivalents dans le domaine d'intérêt, conformément à ce qui a été indiqué dans la section 3.4.1. En conclusion, le maillage non raffiné entre les HAB de 250 mm et de 400 mm est un bon compromis entre temps de calcul et précision des résultats dans le domaine d'intérêt. C'est pourquoi il a été utilisé dans l'étude numérique de la dynamique des écoulements.

## ANNEXE III

### COMPLÉMENTS SUR LA CONCEPTION ET SUR LA VALIDATION DU MÉCANISME RÉACTIONNEL UTILISÉ DANS LE RÉSEAU DE RÉACTEURS

La section 4.2 est consacrée à l'assemblage et à la validation du mécanisme réactionnel retenu pour modéliser les flammes étudiées. Ce mécanisme réactionnel est basé sur la cinétique du LLNL. La section 4.2.2 présente notamment la sélection des cinétiques d'oxydation des espèces azotées et soufrées présentes dans le mécanisme réactionnel retenu. La section 4.2.3 présente les principales conclusions en lien avec la validation du mécanisme réactionnel retenu avec des données issues de la littérature. Ces conclusions s'appuient sur la base de résultats plus complète détaillée dans cette annexe.

#### 1. Choix des cinétiques constituant le mécanisme réactionnel retenu

Le choix des cinétiques d'oxydation des espèces azotées et soufrées est reporté dans une section distincte dans la suite de cette annexe.

##### 1.1 Cinétique d'oxydation des espèces azotées

Tableau-A III-1 Conditions opératoires retenues pour l'étude de l'oxydation des espèces azotées

Référence expérimentale	Mélange réactionnel	$\Phi$	P (atm)	ts (ms)
(Glarborg & Miller, 1994)	HCN, O <sub>2</sub> , CO, H <sub>2</sub> O, N <sub>2</sub>	0,05	1	54
(Glarborg & Miller, 1994)	HCN, O <sub>2</sub> , CO, NO, H <sub>2</sub> O, N <sub>2</sub>	0,07	1	54
(Dagaut <i>et al.</i> , 2000)	NO, C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	1,25	1	160

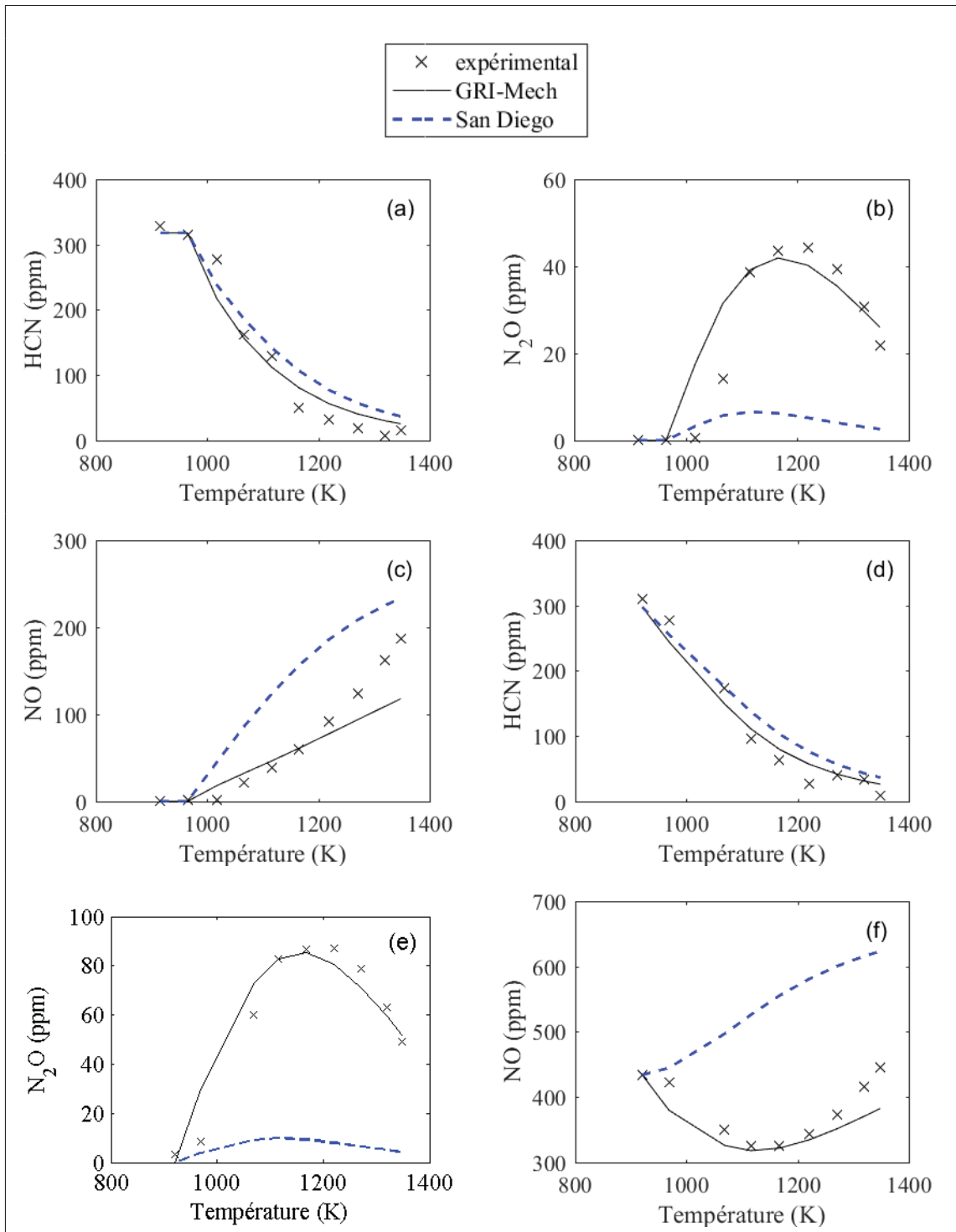


Figure-A III-1 Évaluation de l'aptitude des cinétiques d'oxydation des espèces azotées à reproduire les profils d'oxydation de HCN et de formation des NO<sub>x</sub> dans les conditions étudiées par Glarborg & Miller (1994) (a) à (f). Les conditions reportées dans la première ligne du tableau correspondent aux figures (a) à (c) et celles reportées dans la deuxième ligne aux figures (d) à (f)



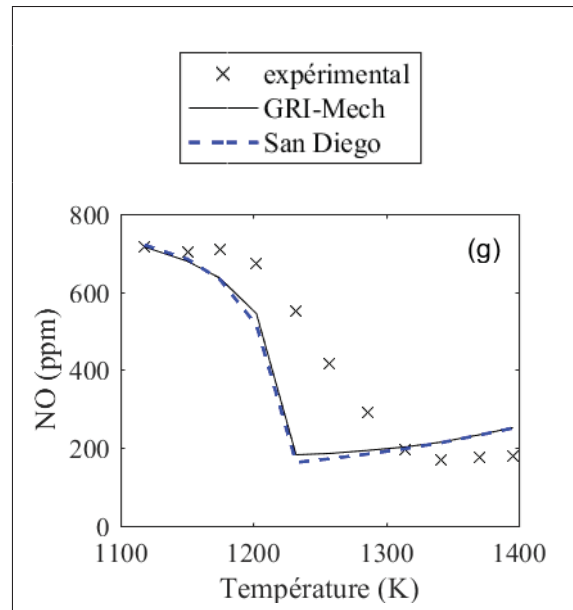


Figure-A III-1 Évaluation de l'aptitude des cinétiques d'oxydation des espèces azotées à reproduire les profils d'oxydation de formation de NO dans les conditions étudiées par Dagaut *et al.* (2000) (g) – suite

## 1.2 Cinétique d'oxydation des espèces soufrées

Tableau-A III-2 Conditions opératoires retenues pour l'étude de l'oxydation des espèces soufrées

Référence expérimentale	Mélange réactionnel	$\Phi$	P (atm)	ts
(Glarborg <i>et al.</i> , 1996)	SO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , CO, H <sub>2</sub> O	0,02	1,05	200 à 300 ms
(Loura & Olga, 1998)	H <sub>2</sub> S, O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	3,33	1	33,90 s

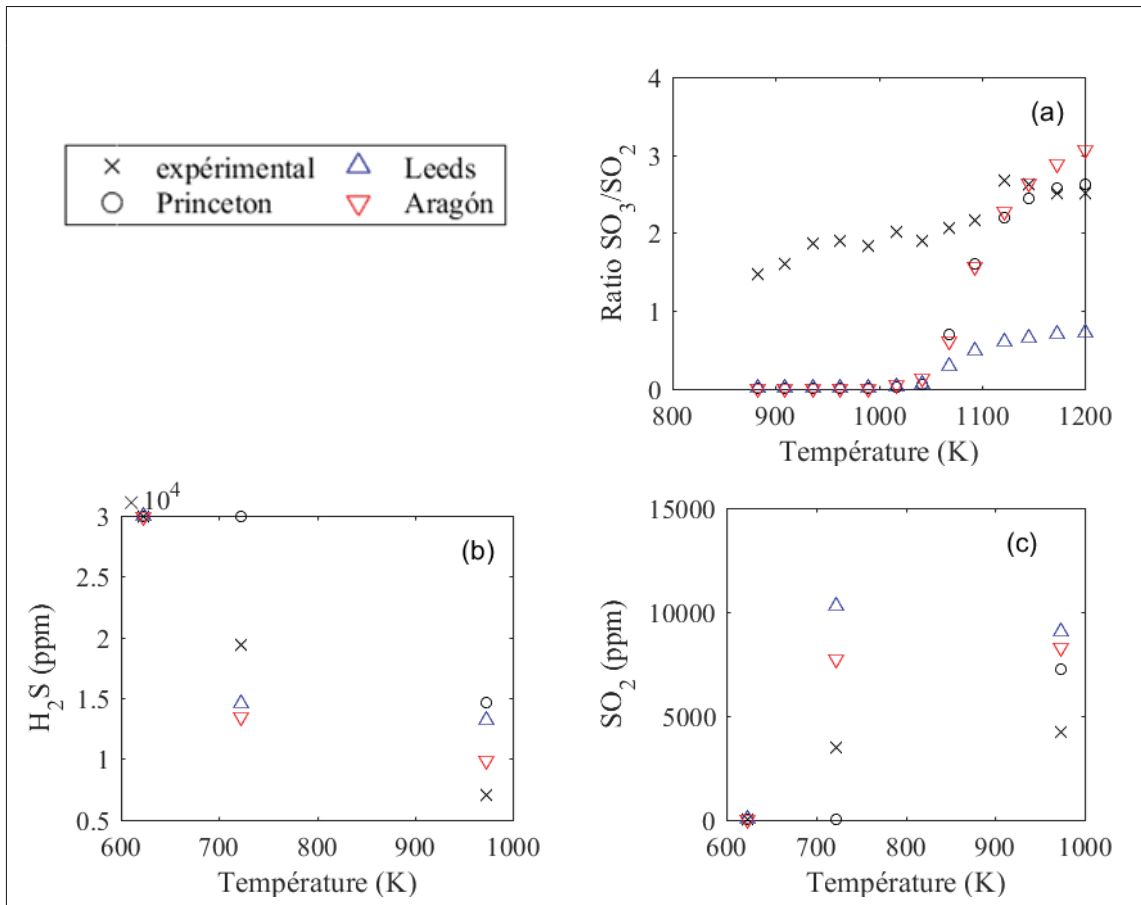


Figure-A III-2 Évaluation de l'aptitude des cinétiques d'oxydation des espèces soufrées à reproduire le ratio  $SO_3/SO_2$  en fonction de la température dans les conditions étudiées par Glarborg *et al.* (1996) (a) et dans les conditions étudiées par Loura & Olga (1998) (b) et (c)

## 2. Comparaison des prédictions du mécanisme réactionnel retenu aux résultats expérimentaux

Pour valider le mécanisme réactionnel retenu, basé sur la cinétique du LLNL, les prédictions obtenues avec ce dernier sont comparées à celles obtenues avec les cinétiques du LLNL et du GRI-Mech 3.0. Cette validation porte sur les concentrations de produits issus de l'oxydation du méthane, de l'acétylène, du benzène, du cyanure d'hydrogène et du sulfure d'hydrogène ainsi que sur les délais d'ignition de mélanges contenant du méthane, de l'éthane, de l'éthylène, du propane et du propène. Les conditions opératoires étudiées sont présentées dans les

tableaux-A III-3 à -A III-5 où  $\Phi$  représente la richesse du mélange réactionnel, P la pression opératoire et  $t_s$  le temps de séjour. Les résultats obtenus sont présentés sur les figures-A III-3 à -A III-5 où les valeurs présentées dans les encarts correspondent à l'écart observé entre le profil prédit par le mécanisme réactionnel retenu et celui prédit par la cinétique du LLNL.

## 2.1 Espèces carbonées

Tableau-A III-3 Conditions opératoires retenues pour l'étude de l'oxydation des espèces carbonées contenant un atome de carbone ( $\text{CH}_4$ )

Référence expérimentale	Mélange réactionnel	$\Phi$	P (atm)	$t_s$ (ms)
(Chang <i>et al.</i> )	$\text{CH}_4, \text{O}_2, \text{N}_2$	0,98	1	/
(Aul <i>et al.</i> , 2013)	$\text{CH}_4, \text{O}_2, \text{Ar}$	0,50	0,82 à 0,87	/

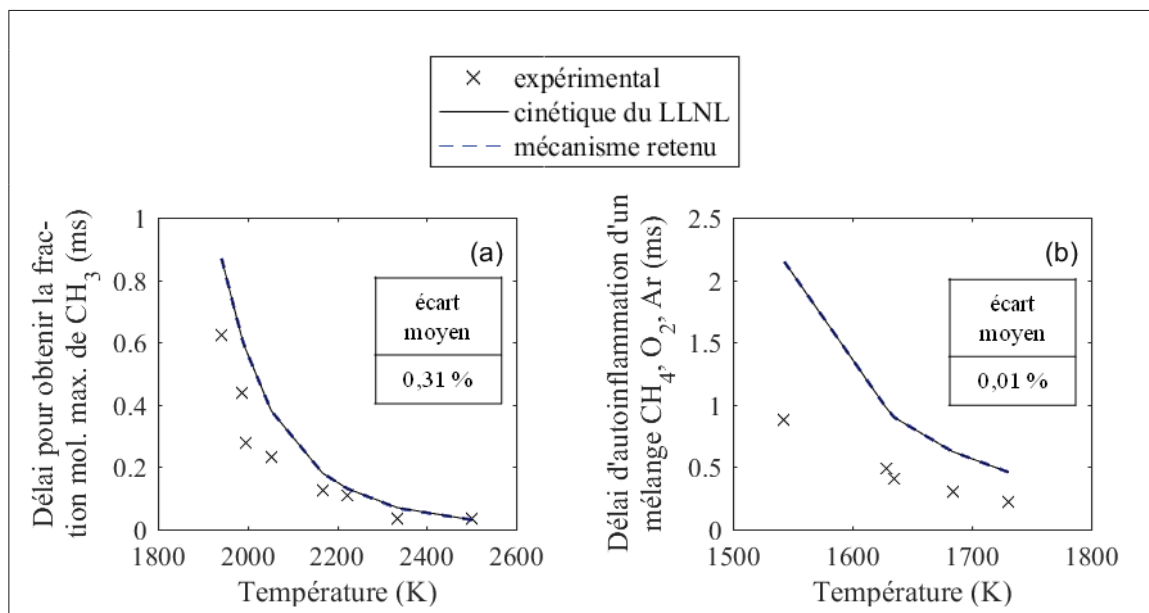


Figure-A III-3 Évaluation de l'aptitude du mécanisme réactionnel retenu à reproduire les profils d'oxydation d'espèces carbonées contenant un atome de carbone ( $\text{CH}_4$ ) dans les conditions étudiées par Chang *et al.* (a) et Aul *et al.* (2013) (b)

Tableau-A III-4 Conditions opératoires retenues pour l'étude de l'oxydation des espèces carbonées contenant deux atomes de carbone ( $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$  et  $C_2H_6$ )

Référence expérimentale	Mélange réactionnel	$\phi$	P (atm)	ts (ms)
(Eiteneer & Frenklach, 2003)	$C_2H_2$ , $O_2$ , Ar	0,06 à 1,66	1	/
(Alzueta <i>et al.</i> , 2008)	$C_2H_2$ , $O_2$ $H_2O$ , $N_2$	1,43	1	140 à 280
(Horning, 2001)	$C_2H_4$ , $O_2$ , Ar	1	1,10 à 1,23	/
(Aul <i>et al.</i> , 2013)	$C_2H_6$ , $O_2$ , Ar	0,5	1	/

Tableau-A III-5 Conditions opératoires retenues pour l'étude de l'oxydation des espèces carbonées contenant entre trois et six atomes de carbone ( $C_3H_6$ ,  $C_3H_8$  et  $C_6H_6$ )

Référence expérimentale	Mélange réactionnel	$\phi$	P (atm)	ts (ms)
(Qin <i>et al.</i> , 2001)	$C_3H_6$ , $O_2$ , Ar	1	0,95 à 1,20	/
(Horning, 2001)	$C_3H_8$ , $O_2$ , Ar	1	1,10 à 1,20	/
(Alzueta <i>et al.</i> , 2000)	$C_6H_6$ , $O_2$ , $H_2O$ , $N_2$	0,96	1	$\approx$ 150

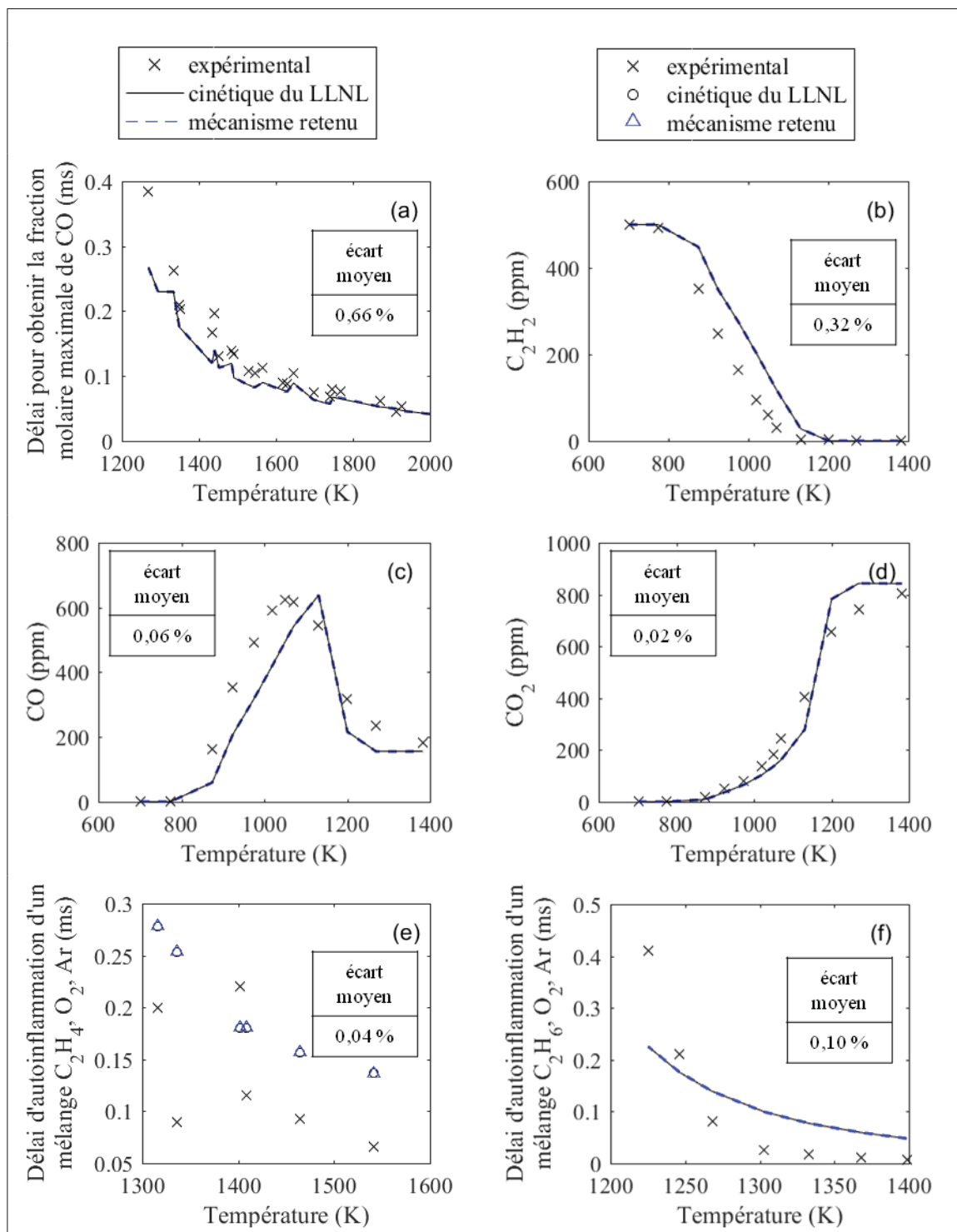


Figure-A III-4 Évaluation de l'aptitude du mécanisme réactionnel retenu à reproduire les profils d'oxydation d'espèces carbonées contenant deux atomes de carbone ( $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$  et  $C_2H_6$ ) dans les conditions étudiées par Eiteneer & Frenklach (2003) (a), Alzueta *et al.* (2008) (b) à (d), Horning (2001) (e) et Aul *et al.* (2013) (f)

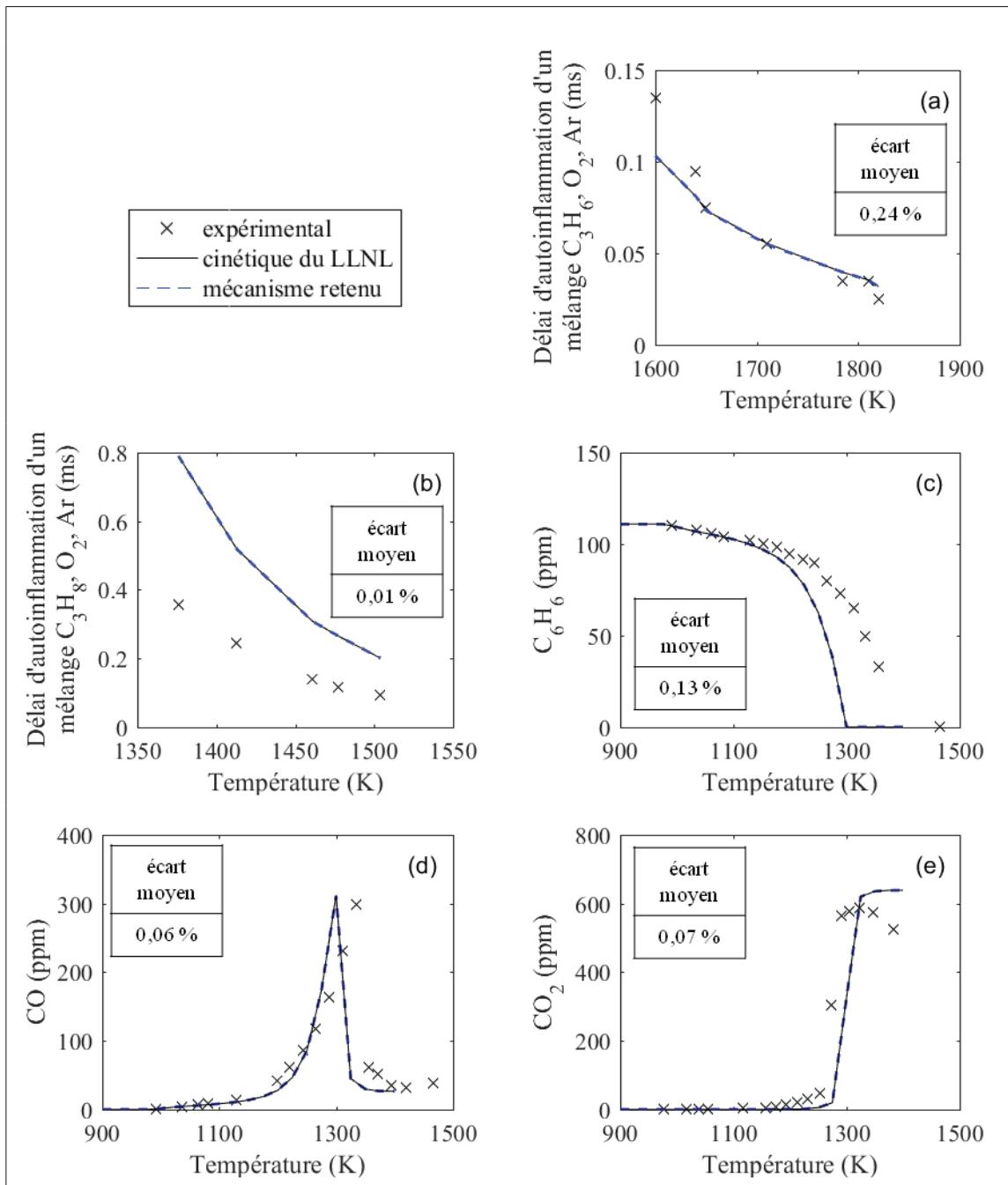


Figure-A III-5 Évaluation de l'aptitude du mécanisme réactionnel retenu à reproduire les profils d'oxydation d'espèces carbonées contenant trois atomes de carbone ( $C_3H_6$  et  $C_3H_8$ ) dans les conditions étudiées par Qin *et al.* (2001) (a), Horning (2001) (b) ou un cycle benzénique dans les conditions étudiées par Alzueta *et al.* (2000) (c) à (e)

## 2.2 Cyanure d'hydrogène

Tableau-A III-6 Conditions opératoires retenues pour l'étude de l'oxydation des espèces azotées

Référence expérimentale	Mélange réactionnel	$\Phi$	P (atm)	ts (ms)
(Glarborg & Miller, 1994)	HCN, O <sub>2</sub> , CO, H <sub>2</sub> O, N <sub>2</sub>	0,05	1	54
(Glarborg & Miller, 1994)	HCN, O <sub>2</sub> , CO, NO, H <sub>2</sub> O, N <sub>2</sub>	0,07	1	54
(Dagaut <i>et al.</i> , 2000)	NO, C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	1,25	1	160

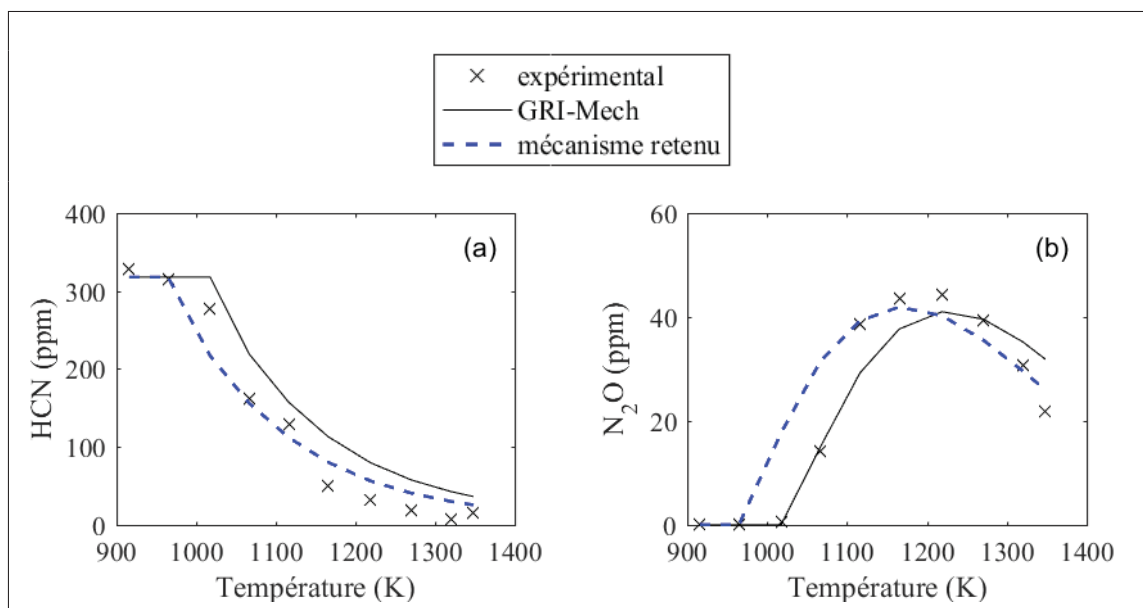


Figure-A III-6 Évaluation de l'aptitude du mécanisme réactionnel retenu à reproduire les profils d'oxydation du HCN et de formation des NO<sub>x</sub> dans les conditions étudiées par Glarborg & Miller (1994) (a) à (f). Les conditions reportées dans la première ligne du tableau correspondent aux figures (a) à (c) et celles reportées dans la deuxième ligne aux figures (d) à (f)

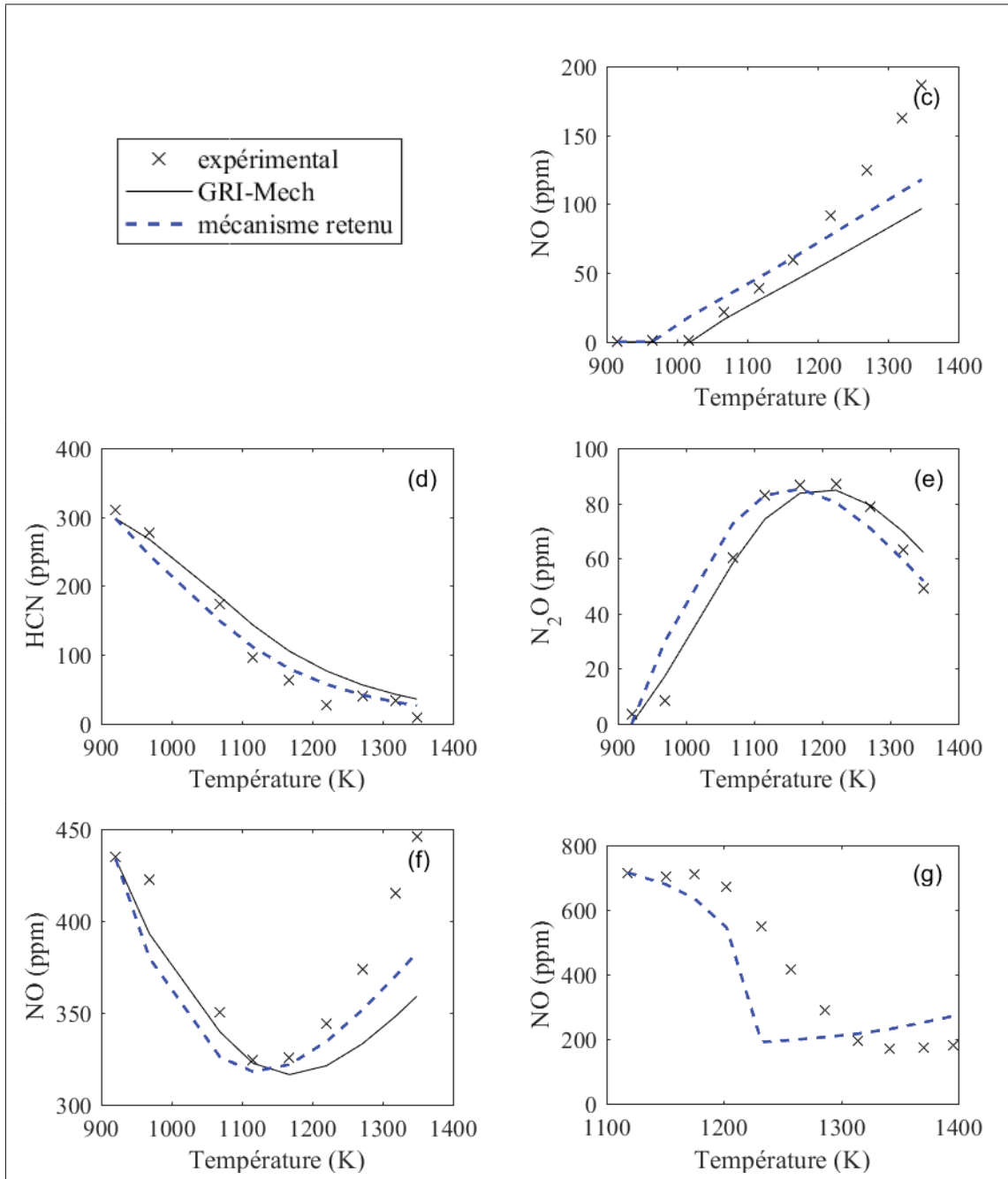


Figure-A III-6 Évaluation de l'aptitude du mécanisme réactionnel retenu à reproduire les profils d'oxydation du HCN et de formation des NO<sub>x</sub> dans les conditions étudiées par Dagaut *et al.* (2000) (g) – suite



## ANNEXE IV

### COMPLÉMENTS SUR LES COMPARAISONS DES PRÉDICTIONS DU RÉSEAU DE RÉACTEURS AUX RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX OBTENUS SOUS AIR ET SOUS ATMOSPHÈRES ENRICHIES EN OXYGÈNE

Sept flammes ont été utilisées pour comparer les prédictions du réseau aux résultats expérimentaux lors de combustion sous air, sous air enrichi en oxygène et lors d'oxydation sous oxycombustion. Cette annexe présente les résultats obtenus avec les flammes 1 et 2 qui n'ont pas été présentés dans les sections 4.2.2.4 et 4.3. Pour mémoire, les flammes 1 et 2 sont obtenues avec la flamme plate  $C_3H_8$ /air FP1. De l'air est utilisé pour fluidiser les particules de charbon de Freyming dans le cas de la flamme 1. Cet air est remplacé par de l'oxygène pur dans la flamme 2.

#### **1. Comparaison des prédictions des mécanismes réactionnels basés sur les cinétiques du LLNL, du Caltech et du MIT**

La figure-A IV-1 présente la comparaison des profils de  $CO_2$ ,  $O_2$ ,  $CO$ ,  $NO$  et  $SO_2$  prédits avec les mécanismes réactionnels basés sur les cinétiques du LLNL, du Caltech et du MIT aux résultats expérimentaux, et ce, dans le cas de la flamme 1.

#### **2. Comparaison des prédictions du mécanisme réactionnel retenu aux résultats expérimentaux**

La figure-A IV-2 présente les profils de consommation de  $O_2$  et de formation de  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $NO$  et  $SO_2$  prédits avec le mécanisme réactionnel retenu, basé sur la cinétique du LLNL. Ces profils sont comparés aux résultats expérimentaux pour les flammes 1 et 2.

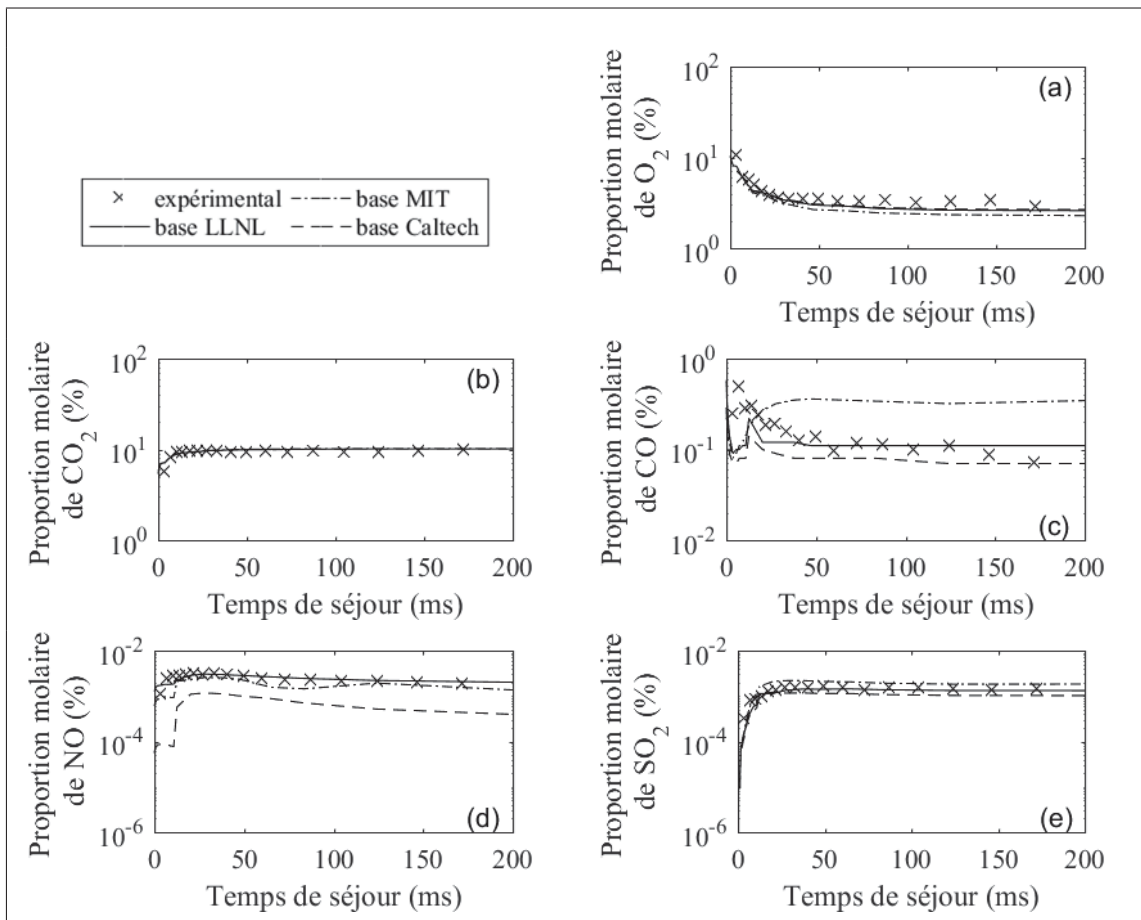


Figure-A IV-1 Comparaison des profils de  $O_2$  (a),  $CO_2$  (b),  $CO$  (c),  $NO$  (d) ainsi que  $SO_2$  (e) prédits avec les mécanismes réactionnels basés sur les cinétiques du LLNL, du Caltech et du MIT aux résultats expérimentaux obtenus pour la flamme 1

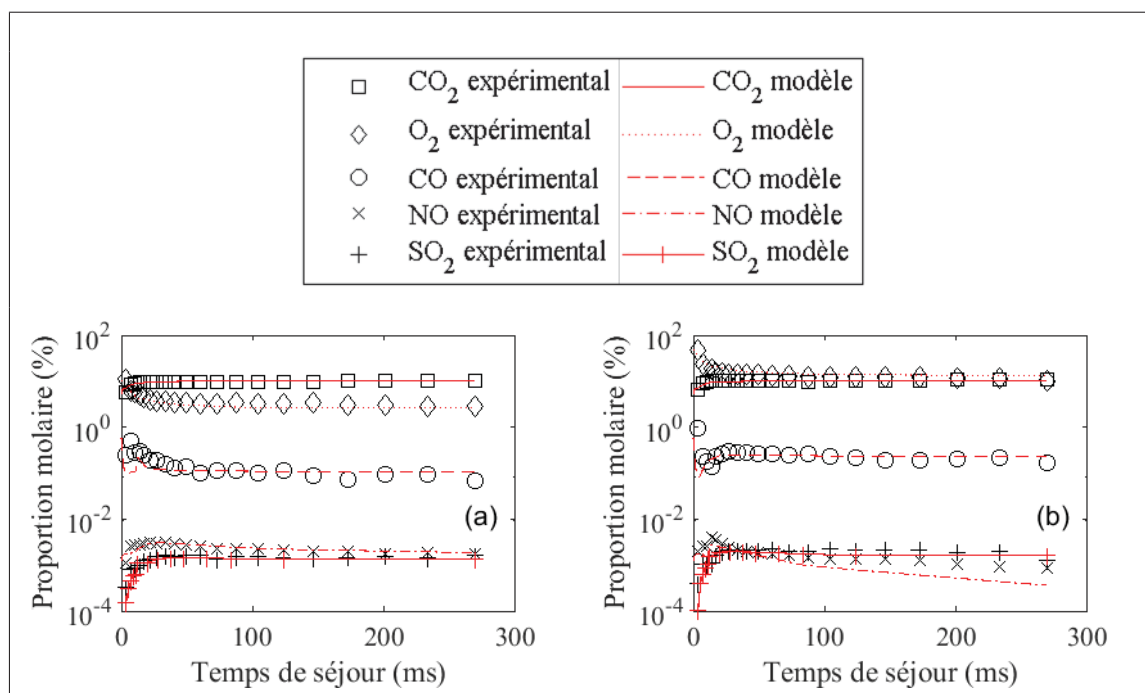


Figure-A IV-2 Comparaison des profils de fraction molaire de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$  et  $\text{SO}_2$  prédits et mesurés expérimentalement dans les flammes 1 (a) et 2 (b)



## BIBLIOGRAPHIE

- Advanced Fuel Research, Inc. (AFR). (2013). Functional-Group, Depolymerization, Vaporization, Cross-linking Model. Repéré à [www.afrinc.com/products/fgdvc/](http://www.afrinc.com/products/fgdvc/).
- Alonso, M., Borrego, A., Alvarez, D. & Menéndez, R. (1999). Pyrolysis behaviour of pulverised coals at different temperatures. *Fuel*, 78(13), 1501-1513.
- Alzueta, M., Glarborg, P. & Dam-Johansen, K. (2000). Experimental and kinetic modeling study of the oxidation of benzene. *International Journal of Chemical Kinetics*, 32(8), 498-522.
- Alzueta, M., Borruey, M., Callejas, A., Millera, A. & Bilbao, R. (2008). An experimental and modeling study of the oxidation of acetylene in a flow reactor. *Combustion and flame*, 152(3), 377-386.
- Amann, J.-M. (2007). *Étude de procédés de captage du CO<sub>2</sub> dans les centrales thermiques*. (Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, Paris, France).
- ANSYS Inc. (2015a). ANSYS<sup>®</sup> Academic Research : Fluent (version 16.2) [Logiciel]. Cansburg, Pennsylvanie, États-Unis : ANSYS Inc.
- ANSYS Inc. (2015b). 15.6.2. Solving Reactor Networks. Dans *Ansys Fluent User Guide Release 16.2*. Repéré à [www.sharcnet.ca/Software/Ansys/16.2.3/en-us/help/flu\\_ug/flu\\_ug\\_sec\\_reactor\\_network\\_solving.html](http://www.sharcnet.ca/Software/Ansys/16.2.3/en-us/help/flu_ug/flu_ug_sec_reactor_network_solving.html).
- ANSYS Inc. (2015c). 5.2.2. Natural Convection and Buoyancy-Driven Flows Theory. Dans *Ansys Fluent Theory Guide Release 16.2*. Repéré à [www.sharcnet.ca/Software/Ansys/16.2.3/en-us/help/flu\\_th/flu\\_th\\_sec\\_hxfer\\_buoy.html](http://www.sharcnet.ca/Software/Ansys/16.2.3/en-us/help/flu_th/flu_th_sec_hxfer_buoy.html).
- ANSYS Inc. (2015d). 1.2.1. The Mass Conservation Equation. Dans *Ansys Fluent Theory Guide Release 16.2*. Repéré à [www.sharcnet.ca/Software/Ansys/16.2.3/en-us/help/flu\\_th/x1-110002.2.html](http://www.sharcnet.ca/Software/Ansys/16.2.3/en-us/help/flu_th/x1-110002.2.html).
- ANSYS Inc. (2015e). 1.2.2. Momentum Conservation Equations. Dans *Ansys Fluent Theory Guide Release 16.2*. Repéré à [www.sharcnet.ca/Software/Ansys/16.2.3/en-us/help/flu\\_th/x1-120002.2.html](http://www.sharcnet.ca/Software/Ansys/16.2.3/en-us/help/flu_th/x1-120002.2.html).
- ANSYS Inc. (2015f). 5.2.1.1. The Energy Equation. Dans *Ansys Fluent Theory Guide Release 16.2*. Repéré à [www.sharcnet.ca/Software/Ansys/16.2.3/en-us/help/flu\\_th/flu\\_th\\_sec\\_hxfer\\_theory.html](http://www.sharcnet.ca/Software/Ansys/16.2.3/en-us/help/flu_th/flu_th_sec_hxfer_theory.html).
- ANSYS Inc. (2015g). 20.3.1.3. Second-Order Upwind Scheme. Dans *Ansys Fluent Theory Guide Release 16.2*. Repéré à [www.sharcnet.ca/Software/Ansys/16.2.3/en-us/help/flu\\_th/flu\\_th\\_SolveDiscretization\\_spatial.html](http://www.sharcnet.ca/Software/Ansys/16.2.3/en-us/help/flu_th/flu_th_SolveDiscretization_spatial.html).

- ANSYS Inc. (2015h). ANSYS<sup>®</sup> Academic Research : Icem CFD (version 16.2) [Logiciel]. Canonsburg, Pennsylvanie, États-Unis : ANSYS Inc.
- Anthony, D., Howard, J., Hottel, H. & Meissner, H. (1976). Rapid devolatilization and hydro-gasification of bituminous coal. *Fuel*, 55(2), 121-128.
- Arenillas, A., Rubiera, F., Pevida, C. & Pis, J. (2001). A comparison of different methods for predicting coal devolatilisation kinetics. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 58, 685-701.
- Attar, A. (1978). Chemistry, thermodynamics and kinetics of reactions of sulphur in coal-gas reactions : A review. *Fuel*, 57(4), 201-212.
- Aul, C., Metcalfe, W., Burke, S., Curran, H. & Petersen, E. (2013). Ignition and kinetic modeling of methane and ethane fuel blends with oxygen : A design of experiments approach. *Combustion and Flame*, 160(7), 1153-1167.
- Authier, O., Thunin, E., Plion, P., Schönnenbeck, C., Leyssens, G., Brillhac, J. & Porcheron, L. (2014). Kinetic study of pulverized coal devolatilization for boiler CFD modeling. *Fuel*, 122, 254-260.
- Badzioch, S. & Hawksley, P. (1970). Kinetics of thermal decomposition of pulverized coal particles. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 9(4), 521-530.
- Baukal Jr, C. (1998). Basic Principles. Dans *Oxygen-enhanced combustion*. Floride, États-Unis : CRC press.
- Baum, M. & Street, P. (1971). Predicting the combustion behaviour of coal particles. *Combustion science and technology*, 3(5), 231-243.
- Becker, H., Hottel, H. & Williams, G. (1963). Mixing and flow in ducted turbulent jets. *Symposium (International) on Combustion*, 9(1), 7-20.
- Benedetto, D., Pasini, S., Falcitelli, M., La Marca, C. & Tognotti, L. (2000). NO<sub>x</sub> emission prediction from 3-D complete modelling to reactor network analysis. *Combustion science and technology*, 153(1), 279-294.
- Biagini, E. (2010). *Review of solid fuels combustion models for the determination of reactivity parameters*. (Rapport G03/y/02). Livourne, Italie : Fondation de recherche internationale sur les flammes (IFRF).
- Biagini, E. & Marcucci, M. (2010). *Review of methodologies for coal characterization*. (Rapport G03/y/01). Livourne, Italie : Fondation de recherche internationale sur les flammes (IFRF).

- Blanquart, G., Pepiot-Desjardins, P. & Pitsch, H. (2009). Chemical mechanism for high temperature combustion of engine relevant fuels with emphasis on soot precursors. *Combustion and Flame*, 156, 588-607.
- Blieck, A. Carbonifère. Dans *Encyclopaedia Universalis*. Repéré à [www.universalis.fr/encyclopedie/carbonifere/](http://www.universalis.fr/encyclopedie/carbonifere/).
- Borah, R., Ghosh, P. & Rao, P. (2011). A review on devolatilization of coal in fluidized bed. *International Journal of Energy Research*, 35(11), 929-963.
- Borrego, A. & Alvarez, D. (2007). Comparison of chars obtained under oxy-fuel and conventional pulverized coal combustion atmospheres. *Energy & Fuels*, 21(6), 3171-3179.
- Brage, C., Yu, Q., Chen, G. & Sjöström, K. (2000). Tar evolution profiles obtained from gasification of biomass and coal. *Biomass and Bioenergy*, 18(1), 87-91.
- Bragg, S. (1953). *Application of reaction rate theory to combustion chamber analysis*. (Rapport ARC16170). Londres, Royaume-Uni : Commission de la recherche aéronautique.
- Brennan, L. & Owende, P. (2010). Biofuels from microalgae – a review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products. *Renewable and sustainable energy reviews*, 14(2), 557-577.
- Brix, J., Jensen, P. & Jensen, A. (2010). Coal devolatilization and char conversion under suspension fired conditions in O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> atmospheres. *Fuel*, 89(11), 3373-3380.
- Bruhier, C. (2013). *Étude des mécanismes physico-chimiques impliqués dans la dévolatilisation et l'oxydation de combustibles solides pulvérisés sous atmosphères plus ou moins riches en oxygène*. (Thèse de doctorat, Université de Lille, Lille, France).
- Buhre, B., Elliott, L., Sheng, C., Gupta, R. & Wall, T. (2005). Oxy-fuel combustion technology for coal-fired power generation. *Progress in energy and combustion science*, 31(4), 283-307.
- Caltech. (2015). CaltechMech. Repéré à [www.theforce.caltech.edu/CaltechMech/index.html](http://www.theforce.caltech.edu/CaltechMech/index.html).
- Campolo, M., Andreoli, M., Tognotti, L. & Soldati, A. (2007). Modelling of a multiphase reacting turbulent jet : Application to supersonic carbon injection in siderurgic furnaces. *Chemical engineering science*, 62(16), 4439-4458.
- Celik, I., Ghia, U., Roache, P., Freitas, C., Coleman, H. & Raad, P. (2008). Procedure for estimation and reporting of uncertainty due to discretization in CFD applications. *Journal of fluids Engineering-Transactions of the ASME*, 130(7).
- Chang, A., Davidson, D., DiRosa, M., Hanson, R. & Bowman, C. *Shock Tube Experiments for Development and Validation of Kinetic Models of Hydrocarbon Oxidation*. Communication présentée au 25th Symposium (International) on Combustion, Université de Californie à Irvine, Californie, États-Unis.

- Chemspider. Benzene. Repéré à [www.chemspider.com/Chemical-Structure.236.html](http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.236.html).
- Chemspider. Toluene. Repéré à [www.chemspider.com/Chemical-Structure.1108.html](http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.1108.html).
- Chemspider. Naphthalene. Repéré à [www.chemspider.com/Chemical-Structure.906.html](http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.906.html).
- Chemspider. Phenanthrene. Repéré à [www.chemspider.com/Chemical-Structure.970.html](http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.970.html).
- Chen, L., Gazzino, M. & Ghoniem, A. (2010). Characteristics of pressurized oxy-coal combustion under increasing swirl number. *35th international technical conference on clean coal & fuel systems, Clearwater, Floride, États-Unis*.
- Chen, L., Yong, S. & Ghoniem, A. (2012). Oxy-fuel combustion of pulverized coal : Characterization, fundamentals, stabilization and CFD modeling. *Progress in Energy and Combustion Science*, 38(2), 156-214.
- Cho, C., Jo, S., Kim, H. & Yoon, S. (2007). Numerical studies on combustion characteristics of interacting pulverized coal particles at various oxygen concentration. *Numerical Heat Transfer, Part A : Applications*, 52(12), 1101-1122.
- Chui, E., Douglas, M. & Tan, Y. (2003). Modeling of oxy-fuel combustion for a western Canadian sub-bituminous coal. *Fuel*, 82, 1201-1210.
- Colorado, A. & McDonell, V. (2014). Reactor Network Analysis to Assess Fuel Composition Effects on NO<sub>x</sub> Emissions From a Recuperated Gas Turbine. Dans *ASME Turbo Expo 2014 : Turbine Technical Conference and Exposition, Düsseldorf, Allemagne, 16-20 juin, 2014*. New-York, États-Unis : American Society of Mechanical Engineers.
- Cortes, C., Tzimas, E. & Peteves, S. (2009). Technologies for Coal based Hydrogen and Electricity Co-production Power Plants with CO<sub>2</sub> Capture. *JRC Scientific and Technical Reports, EUR*, 23661.
- Dagaut, P., Luche, J. & Cathonnet, M. (2000). The kinetics of C<sub>1</sub> to C<sub>4</sub> hydrocarbons/no interactions in relation with reburning. *Proceedings of the Combustion Institute*, 28(2), 2459-2465.
- Daood, S., Nimmo, W., Edge, P. & Gibbs, B. (2012). Deep-staged, oxygen enriched combustion of coal. *Fuel*, 101, 187-196.
- de Soete, G. (1982a). Aspects chimiques de la combustion du charbon pulvérisé. Première partie. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 37(3), 403-424.
- de Soete, G. (1982b). Aspects chimiques de la combustion du charbon pulvérisé. Deuxième partie. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 37(4), 503-530.
- de Soete, G. (1989). Mécanismes de formation et de destruction des oxydes d'azote dans la combustion. *Revue Générale de Thermique*, 330-331, 353-373.



- Deloye, A. (2010). *Combustibles solides. Charbon : Échantillonnage et essais, caractérisation.* (Rapport BE8532). Paris, France : Ed. Techniques Ingénieur.
- Descamps, C. (2004). *Étude de la capture du CO<sub>2</sub> par absorption physique dans les systèmes de production d'électricité basés sur la gazéification du charbon intégrée à un cycle combiné.* (Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, Paris, France).
- Doukelis, A., Vorrias, I., Grammelis, P., Kakaras, E., Whitehouse, M. & Riley, G. (2009). Partial O<sub>2</sub>-fired coal power plant with post-combustion CO<sub>2</sub> capture : A retrofitting option for CO<sub>2</sub> capture ready plants. *Fuel*, 88(12), 2428-2436.
- Eça, L. & Hoekstra, M. (2006). *Discretization uncertainty estimation based on a least squares version of the grid convergence index.* Communication présentée au Second Workshop on CFD Uncertainty Analysis, Lisbonne, Portugal.
- Edge, P., Gharebaghi, M., Irons, R., Porter, R., Porter, R., Pourkashanian, M., Smith, D., Stephenson, P. & Williams, A. (2011). Combustion modelling opportunities and challenges for oxy-coal carbon capture technology. *Chemical Engineering Research and Design*, 89(9), 1470-1493.
- Eiteneer, B. & Frenklach, M. (2003). Experimental and modeling study of shock-tube oxidation of acetylene. *International Journal of Chemical Kinetics*, 35(9), 391-414.
- Ergut, A., Granata, S., Jordan, J., Carlson, J., Howard, J., Richter, H. & Levendis, Y. (2006). PAH formation in one-dimensional premixed fuel-rich atmospheric pressure ethylbenzene and ethyl alcohol flames. *Combustion and Flame*, 144(4), 757-772.
- Falcitelli, M., Tognotti, L. & Pasini, S. (2002). An algorithm for extracting chemical reactor network models from CFD simulation of industrial combustion systems. *Combustion science and technology*, 174(11-12), 27-42.
- Falcitelli, M., Consani, G., Malloggi, S., Rossi, N. & Tognotti, L. (2005). Characteristics of a two phase CSTR solver for modelling pulverised coal flames. *ECCOMAS Thematic Conference on Computational Combustion, Lisbonne, Portugal*, pp. 21-24.
- Falcitelli, M., Rossi, N. & Tognotti, L. (2006). RNA Modelling Approach for the Optimisation of Industrial Combustion Devices. *29-th Meeting on Combustion of the Italian Section of the Combustion Institute, Pise, Italie*, pp. IA-1-IA-6.
- Ferziger, J. & Peric, M. (2002). *Computational methods for fluid dynamics* (éd. 3). Springer Science & Business Media.
- Field, M., Gill, D., Morgan, B. & Hawsley, P. (1967). *Combustion of Pulverized Coal.* British Coal Utilization Research Association.

- Figuerola, J., Fout, T., Plasynski, S., McIlvried, H. & Srivastava, R. (2008). Advances in CO<sub>2</sub> capture technology : The US Department of Energy's Carbon Sequestration Program. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2(1), 9-20.
- Fletcher, T., Kerstein, A., Pugmire, R. & Grant, D. (1990). Chemical percolation model for devolatilization. 2. Temperature and heating rate effects on product yields. *Energy & Fuels*, 4(1), 54-60.
- Fletcher, T., Kerstein, A., Pugmire, R., Solum, M. & Grant, D. (1992). Chemical percolation model for devolatilization. 3. Direct Use of <sup>13</sup>C NMR Data To Predict Effects of Coal type. *Energy & Fuels*, 6, 411-431.
- Fletcher, T., Ma, J., Rigby, J., Brown, A. & Webb, B. (1997). Soot in coal combustion systems. *Progress in Energy and Combustion Science*, 23, 283-301.
- Fu, W., Zhang, Y., Han, H. & Wang, D. (1989). A general model of pulverized coal devolatilization. *Fuel*, 68(4), 505-510.
- Genetti, D., Fletcher, T. & Pugmire, R. (1999). Development and application of a correlation of <sup>13</sup>C NMR chemical structural analyses of coal based on elemental composition and volatile matter content. *Energy & Fuels*, 13(1), 60-68.
- Genetti, D. (1999). *An advanced model of coal devolatilization based on chemical structure*. (Mémoire de maîtrise, Université Brigham Young, Provo, Utah, États-Unis).
- Giménez-López, J., Martínez, M., Millera, A., Bilbao, R. & Alzueta, M. (2011). SO<sub>2</sub> effects on CO oxidation in a CO<sub>2</sub> atmosphere, characteristic of oxy-fuel conditions. *Combustion and Flame*, 158(1), 48-56.
- Glarborg, P. & Miller, J. (1994). Mechanism and modeling of hydrogen cyanide oxidation in a flow reactor. *Combustion and Flame*, 99(3), 475-483.
- Glarborg, P., Kubel, D., Dam-Johansen, K., Chiang, H. & Bozzelli, J. (1996). Impact of SO<sub>2</sub> and NO on CO oxidation under post-flame conditions. *International Journal of Chemical Kinetics*, 28(10), 773-790.
- Glarborg, P. & Bentzen, L. L. (2008). Chemical effects of a high CO<sub>2</sub> concentration in oxy-fuel combustion of methane. *Energy & Fuels*, 22(1), 291-296.
- Goodwin, D., Moffat, H. & Speth, R. (2012). *Cantera : An Object-oriented Software Toolkit for Chemical Kinetics, Thermodynamics, and Transport Processes (version 2.2.1)* [Logiciel]. Cantera Developers.
- Grant, D., Pugmire, R., Fletcher, T. & Kerstein, A. (1989). Chemical model of coal devolatilization using percolation lattice statistics. *Energy & Fuels*, 3(2), 175-186.

- Guerra, D. (2004). *Modélisation du transfert d'un aérocontaminant dans un local ventilé en champ proche d'une source d'émission accidentelle*. (Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, Toulouse, France).
- Guo, Y., Chan, C. & Lau, K. (2003). Numerical studies of pulverized coal combustion in a tubular coal combustor with slanted oxygen jet. *Fuel*, 82(8), 893-907.
- Gurgel Veras, C., Saastamoinen, J., Carvalho Jr, J. & Aho, M. (1999). Overlapping of the devolatilization and char combustion stages in the burning of coal particles. *Combustion and Flame*, 116(4), 567-579.
- Heikkinen, J. (2005). *Characterisation of supplementary fuels for co-combustion with pulverised coal*. (Thèse de doctorat, Université Technologique de Tampere, Tampere, Finlande).
- Hewson, J. & Bollig, M. (1996). Reduced mechanisms for NO<sub>x</sub> emissions from hydrocarbon diffusion flames. *Symposium (International) on Combustion*, 26(2), 2171-2179.
- Hill, S. & Smoot, L. (2000). Modeling of nitrogen oxides formation and destruction in combustion systems. *Progress in energy and combustion science*, 26(4), 417-458.
- Horning, D. (2001). *A study of the high-temperature auto-ignition and thermal decomposition of hydrocarbons*. (Rapport TSD-135). Stanford, Californie, États-Unis : Université de Stanford.
- Hu, Y., Naito, S., Kobayashi, N. & Hasatani, M. (2000). CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> emissions from the combustion of coal with high oxygen concentration gases. *Fuel*, 79(15), 1925-1932.
- Hughes, K., Turanyi, T., Pilling, M. & Tomlin, A. (2005). Sulphur mechanism extension to the Leeds methane oxidation mechanism. version 5.2. Repéré à garfield.chem.elte.hu/Combustion/mechanisms/LeedsSOx52.dat.
- Hurt, R., Sun, J.-K. & Lunden, M. (1998). A Kinetic Model of Carbon Burnout in Pulverized Coal Combustion. *Combustion and Flame*, 113(1), 181-197.
- International Energy Agency (IEA). (2013). *Key World Energy Statistics 2013*. Paris, France : Agence Internationale de l'Énergie.
- International Energy Agency (IEA). (2015a). *Energy Technology Perspectives 2015 : résumé*. Paris, France : Agence Internationale de l'Énergie.
- International Energy Agency (IEA). (2015b). *Key Coal Trends : Excerpt from Coal Information*. Paris, France : Agence Internationale de l'Énergie.
- International Energy Agency (IEA). (2016a). *World Energy Outlook 2016 : résumé*. Paris, France : Agence Internationale de l'Énergie.
- International Energy Agency (IEA). (2016b). *Key Coal Trends : Excerpt from Coal Information*. Paris, France : Agence Internationale de l'Énergie.

- International Energy Agency (IEA). (2016c). *Key World Energy Trends : Excerpt from World energy balances*. Paris, France : Agence Internationale de l'Énergie.
- International Energy Agency (IEA). (2017a). *CO<sub>2</sub> Emissions From Fuel Combustion : Highlights*. Paris, France : Agence Internationale de l'Énergie.
- International Energy Agency (IEA). (2017b). *Coal Information : Overview*. Paris, France : Agence Internationale de l'Énergie.
- International Energy Agency (IEA). (2017c). *Key World Energy Statistics*. Paris, France : Agence Internationale de l'Énergie.
- International Energy Agency (IEA). (2017d). *World energy balances : Overview*. Paris, France : Agence Internationale de l'Énergie.
- Jovanovic, R., Milewska, A., Swiatkowski, B., Goanta, A. & Spliethoff, H. (2012). Sensitivity analysis of different devolatilisation models on predicting ignition point position during pulverized coal combustion in O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> atmospheres. *Fuel*, 101, 23-37.
- Jovanovic, R., Cvetinovic, D., Eric, M., Rasuo, B. & Adzic, M. (2014). Sensitivity analysis of different kinetic factors for numerical modeling of Serbian lignite devolatilization process. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 72, 489-500.
- Jüntgen, H. & Van Heek, K. (1979). An update of German non-isothermal coal pyrolysis work. *Fuel Processing Technology*, 2(4), 261-293.
- Jupudi, R., Zamansky, V. & Fletcher, T. (2009). Prediction of light gas composition in coal devolatilization. *Energy & Fuels*, 23(6), 3063-3067.
- Kalaydjian, F. & Cornot-Gandolphe, S. (2008). *La nouvelle donne du charbon*. Paris, France : Éditions Technip.
- Kanniche, M., Gros-Bonnivard, R., Jaud, P., Valle-Marcos, J., Amann, J. & Bouallou, C. (2010). Pre-combustion, post-combustion and oxy-combustion in thermal power plant for CO<sub>2</sub> capture. *Applied Thermal Engineering*, 30(1), 53-62.
- Karimipannah, T. (1996). *Turbulent jets in confined spaces : Application in mixing ventilation – Experimental and Numerical Studies*. (Thèse de doctorat, Institut royal de Technologie, Gävle, Suède).
- Khatami, R., Stivers, C., Joshi, K., Levendis, Y. & Sarofim, A. (2012). Combustion behavior of single particles from three different coal ranks and from sugar cane bagasse in O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> atmospheres. *Combustion and flame*, 159(3), 1253-1271.
- Khatami, R., Levendis, Y. A. & Delichatsios, M. A. (2015). Soot loading, temperature and size of single coal particle envelope flames in conventional-and oxy-combustion conditions (O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>). *Combustion and Flame*, 162(6), 2508-2517.

- Kim, R., Li, D. & Jeon, C. (2014). Experimental investigation of ignition behavior for coal rank using a flat flame burner at a high heating rate. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 54, 212-218.
- Kobayashi, H. (1976). *Devolatilization of pulverized coal at high temperatures*. (Thèse de doctorat, Institut de Technologie du Massachusetts, Cambridge, Massachusetts, États-Unis).
- Kobayashi, H., Howard, J. & Sarofim, A. (1977). Coal devolatilization at high temperatures. *Symposium (international) on combustion*, 16, 411-425.
- Kong, X., Zhong, W., Du, W. & Qian, F. (2014). Compartment modeling of coal gasification in an entrained flow gasifier : A study on the influence of operating conditions. *Energy Conversion and Management*, 82, 202-211.
- Krzywanski, J., Czakiert, T., Muskala, W., Sekret, R. & Nowak, W. (2010). Modeling of solid fuel combustion in oxygen-enriched atmosphere in circulating fluidized bed boiler : Part 2. Numerical simulations of heat transfer and gaseous pollutant emissions associated with coal combustion in O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> atmospheres enriched with oxygen under circulating fluidized bed conditions. *Fuel Processing Technology*, 91(3), 364-368.
- Landfried, D. (2013). *Characterization of the behavior of confined laminar round jets*. (Mémoire de maîtrise, Université de Pittsburgh, Pittsburgh, Pennsylvanie, États-Unis).
- Lee, D., Kihm, K. & Chung, S. (1997). Analytical solutions for the developing jet from a fully-developed laminar tube flow. *Journal of fluids engineering*, 119(3), 716-718.
- Lee, I. (2015). *An experimental and numerical study of confined non-reacting and reacting turbulent jets to facilitate homogeneous combustion in industrial furnaces*. (Thèse de doctorat, Université du Michigan, Ann Arbor, Michigan, États-Unis).
- Lehto, J. (2007). *Development and characterization of test reactor with results of its application to pyrolysis kinetics of peat and biomass fuels*. (Thèse de doctorat, Université Technologique de Tampere, Tampere, Finlande).
- Lemaire, R. & Menanteau, S. (2016). Development and numerical/experimental characterization of a lab-scale flat flame reactor allowing the analysis of pulverized solid fuel devolatilization and oxidation at high heating rates. *Review of Scientific Instruments*, 87(1).
- Lemaire, R. & Menanteau, S. (2017). Assessment of radiation correction methods for bare bead thermocouples in a combustion environment. *International Journal of Thermal Sciences*, 122, 186-200.
- Lemaire, R., Menage, D., Menanteau, S. & Harion, J. (2014). Experimental study and kinetic modeling of pulverized coal devolatilization under air and oxycombustion conditions at a high heating rate. *Fuel Processing Technology*, 128, 183-190.

- Lemaire, R., Bruhier, C., Menage, D., Therssen, E. & Seers, P. (2015). Study of the high heating rate devolatilization of a pulverized bituminous coal under oxygen-containing atmospheres. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 114, 22-31.
- Lemaire, R., Menage, D. & Seers, P. (2017). Study of the high heating rate devolatilization of bituminous and subbituminous coals – Comparison of experimentally monitored devolatilization profiles with predictions issued from single rate, two-competing rate, distributed activation energy and chemical percolation devolatilization models. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 123, 255-268.
- Li, Q., Zhao, C., Chen, X., Wu, W. & Li, Y. (2009). Comparison of pulverized coal combustion in air and in O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> mixtures by thermo-gravimetric analysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85(1), 521-528.
- Liu, H., Zailani, R. & Gibbs, B. (2005). Comparisons of pulverized coal combustion in air and in mixtures of O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>. *Fuel*, 84(7), 833-840.
- Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL). LLNL C1-C4 mechanism with PAH formation. Repéré à combustion.llnl.gov/mechanisms/aromatic-and-pah-formation/c1c4-mechanism-with-pah-formation.
- Loura, B. & Olga, F. (1998). Oxydation thermique du sulfure de dihydrogène. *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, 95(9), 1991-2000.
- Ma, X., Nagaishi, H., Yoshida, T., Xu, G. & Harada, M. (2003). Kinetics of rapid coal devolatilization measured using a spot heater apparatus. *Fuel processing technology*, 85(1), 43-49.
- Maffei, T., Khatami, R., Pierucci, S., Faravelli, T., Ranzi, E. & Levendis, Y. (2013). Experimental and modeling study of single coal particle combustion in O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and Oxy-fuel (O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>) atmospheres. *Combustion and Flame*, 160(11), 2559-2572.
- Marinov, N., Castaldi, M., Melius, C. & Tsang, W. (1997). Aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in a premixed propane flame. *Combustion science and technology*, 128(1-6), 295-342.
- Marinov, N., Pitz, W., Westbrook, C., Vincitore, A., Castaldi, M., Senkan, S. & Melius, C. (1998). Aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in a laminar premixed n-butane flame. *Combustion and flame*, 114(1), 192-213.
- McEnally, C., Pfefferle, L., Atakan, B. & Kohse-Höinghaus, K. (2006). Studies of aromatic hydrocarbon formation mechanisms in flames : Progress towards closing the fuel gap. *Progress in Energy and Combustion Science*, 32(3), 247-294.
- McLean, W., Hardesty, D. & Pohl, J. (1981). Direct observations of devolatilizing pulverized coal particles in a combustion environment. *Symposium (International) on Combustion*, 18(1), 1239-1248.

- Meeks, E., Chou, C. & Garratt, T. (2013). *Package Equivalent Reactor Networks as Reduced Order Models for Use with CAPE-OPEN Compliant Simulation*. (Rapport DOE/FE0001074-4). San Diego, Californie, États-Unis : Reaction Design Incorporated.
- Menage, D., Lemaire, R., Bruhier, C. & Harion, J. (2013). Study of pulverized coal devolatilization and oxidation under oxygen enriched environment. *Récents Progrès en Génie des Procédés*, 104.
- Menage, D., Lemaire, R. & Seers, P. (2018). Experimental study and chemical reactor network modeling of the high heating rate devolatilization and oxidation of pulverized bituminous coals under air, oxygen-enriched combustion (OEC) and oxy-fuel combustion (OFC). *Fuel Processing Technology*, 177, 179-193.
- Metz, B., Davidson, O., de Coninck, H., Loos, M. & Meyer, L. *Rapport spécial du GIEC « Piégeage et Stockage du dioxyde de carbone »*. (Rapport 92-9169-219-0). Cambridge, Royaume-Uni : Groupe d'Experts Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat (GIEC).
- Massachusetts Institute of Technology (MIT). (2015). MIT atmospheric pressure soot model. Repéré à [web.mit.edu/anish/www/mitsootmodel1atmsymp2004.mec](http://web.mit.edu/anish/www/mitsootmodel1atmsymp2004.mec).
- Molina, A. & Shaddix, C. (2007). Ignition and devolatilization of pulverized bituminous coal particles during oxygen/carbon dioxide coal combustion. *Proceedings of the combustion institute*, 31(2), 1905-1912.
- Monaghan, R. & Ghoniem, A. (2012). A dynamic reduced order model for simulating entrained flow gasifiers : Part I : Model development and description. *Fuel*, 91(1), 61-80.
- Monnot, G. (1978). Écoulement d'un jet axial dans une enceinte confinée. Dans *La combustion dans les fours et les chaudières*. (pp. 54-65). Paris, France : Éditions Technip.
- Mueller, M., Yetter, R. & Dryer, F. (2000). Kinetic modeling of the CO/H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>/NO/SO<sub>2</sub> system : Implications for high-pressure fall-off in the SO<sub>2</sub>+ O (+ M)= SO<sub>3</sub> (+ M) reaction. *International Journal of Chemical Kinetics*, 32(6), 317-339.
- Murphy, J. & Shaddix, C. (2006). Combustion kinetics of coal chars in oxygen-enriched environments. *Combustion and Flame*, 144(4), 710-729.
- Nations Unies. (2015). *Convention-cadre sur les changements climatiques*. (Rapport FCCC/CP/2015/L.9/Rev.1). Repéré à [unfccc.int/resource/docs/2015/cop21/fre/l09r01f.pdf](http://unfccc.int/resource/docs/2015/cop21/fre/l09r01f.pdf).
- Ndibe, C., Spörl, R., Maier, J. & Scheffknecht, G. (2013). Experimental study of NO and NO<sub>2</sub> formation in a PF oxy-fuel firing system. *Fuel*, 107, 749-756.
- Nelson, P. & Tyler, R. (1988). Formation of light gases and aromatic species during the rapid pyrolysis of coal. *Symposium (International) on Combustion*, 21(1), 427-435.

- Niksa, S. & Kerstein, A. (1991). FLASHCHAIN theory for rapid coal devolatilization kinetics. 1. Formulation. *Energy & Fuels*, 5(5), 647-665.
- Niksa, S. & Liu, G. (2002). Incorporating detailed reaction mechanisms into simulations of coal-nitrogen conversion in pf flames. *Fuel*, 81(18), 2371-2385.
- Pedersen, L., Breithaupt, P., Johansen, K. & Weber, R. (1997). Residence time distributions in confined swirling flames. *Combustion science and technology*, 127(1-6), 251-273.
- Pedersen, L., Glarborg, P., Dam-Johansen, K., Hepburn, P. & Hesselmann, G. (1998). A chemical engineering model for predicting NO emissions and burnout from pulverised coal flames. *Combustion science and technology*, 132(1-6), 251-314.
- Perry, R. & Chilton, C. (1973). *Chemical Engineers' Handbook* (éd. 5). New York, États-Unis : McGraw-Hill Chemical Engineering Series.
- Perry, S. (1999). *A global free-radical mechanism for nitrogen release during coal devolatilization based on chemical structure*. (Thèse de doctorat, Université Brigham Young, Provo, Utah, États-Unis).
- Perry, S., Genetti, D. & Fletcher, T. (1999). CPD\_NLG Files. Repéré à [www.et.byu.edu/~tom/cpd/cpdnlg/cpd\\_nlgfiles.html](http://www.et.byu.edu/~tom/cpd/cpdnlg/cpd_nlgfiles.html).
- Princeton Fuels and Combustion Research Laboratory (PFCRL). Gas-phase reaction mechanism from CO/NOx/SOx. Repéré à [www.princeton.edu/~combust/database/files/other/](http://www.princeton.edu/~combust/database/files/other/).
- Poling, B., Prausnitz, J. & O'Connell, J. (2001). *The properties of gases and liquids* (éd. 5). New York, États-Unis : McGraw-Hill Education.
- Prudhon, G., Jacquesson, F., Lete, J. & Paris, S. (2007). *Combustibles solides. Charbon : Origine, constitution, classification*. (Rapport BE8531). Paris, France : Ed. Techniques Ingénieur.
- Qin, Z., Yang, H. & Gardiner, W. (2001). Measurement and modeling of shock-tube ignition delay for propene. *Combustion and flame*, 124(1), 246-254.
- Rathnam, R., Elliott, L., Wall, T., Liu, Y. & Moghtaderi, B. (2009). Differences in reactivity of pulverised coal in air (O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) and oxy-fuel (O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>) conditions. *Fuel Processing Technology*, 90(6), 797-802.
- Reaction Design. (2012). ENERGICO (version 30112) [Logiciel]. San Diego, Californie, États-Unis : Reaction Design.
- Reaction Design. (2013). CHEMKIN/CHEMKIN-PRO (version 10131/15131) [Logiciel]. San Diego, Californie, États-Unis : Reaction Design.



- Riaza, J., Khatami, R., Levendis, Y., Álvarez, L., Gil, M., Pevida, C., Rubiera, F. & Pis, J. (2014). Single particle ignition and combustion of anthracite, semi-anthracite and bituminous coals in air and simulated oxy-fuel conditions. *Combustion and Flame*, 161(4), 1096-1108.
- Richter, H. & Howard, J. (2000). Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot – a review of chemical reaction pathways. *Progress in Energy and Combustion science*, 26(4), 565-608.
- Rowan, S., Celik, I., Gutierrez, A. & Vargas, J. (2015). A reduced order model for design of oxy-coal combustion systems. *Journal of Combustion*, 1-9.
- Salyh, M., Zahran, M. & Abd El-Salam, H. (2011). Recycling of carbon dioxide by cultivating algae [Brevet international]. Le Caire, Égypte : World Intellectual Property Organization.
- Saxena, S. (1990). Devolatilization and combustion characteristics of coal particles. *Progress in Energy and Combustion Science*, 16(1), 55-94.
- Scheffknecht, G., Al-Makhadmeh, L., Schnell, U. & Maier, J. (2011). Oxy-fuel coal combustion : A review of the current state-of-the-art. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5, S16-S35.
- Shaddix, C. & Molina, A. (2009). Particle imaging of ignition and devolatilization of pulverized coal during oxy-fuel combustion. *Proceedings of the Combustion Institute*, 32(2), 2091-2098.
- Shaddix, C., Hecht, E., Jimenez, S. & Lee, S. (2009). Evaluation of rank effects and gas temperature on coal char burning rates during oxy-fuel combustion. *34th international conference on coal utilisation and fuel systems, Clearwater, Floride, États-Unis*, pp. 213-217.
- Silaen, A. & Wang, T. (2010). Effect of turbulence and devolatilization models on coal gasification simulation in an entrained-flow gasifier. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 53(9–10), 2074-2091.
- Smith, G., Golden, D., Frenklach, M., Moriarty, N., Eiteneer, B., Goldenberg, M., Bowman, C., Hanson, R., Song, S., Gardiner Jr., W., Lissianski, V. & Qin, Z. GRI-Mech 3.0. Repéré à [www.me.berkeley.edu/gri\\_mech/](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/).
- Smith, I. (1982). The combustion rates of coal chars : A review. *Symposium (International) on Combustion*, 19, 1045-1065.
- Solomon, P. & Colket, M. (1979). Coal devolatilization. *Symposium (International) on combustion*, 17(1), 131-143.
- Solomon, P. & King, H.-H. (1984). Tar evolution from coal and model polymers : Theory and experiments. *Fuel*, 63(9), 1302 - 1311.

- Solomon, P., Hamblen, D., Carangelo, R., Serio, M. & Deshpande, G. (1988). General model of coal devolatilization. *Energy & Fuels*, 2(4), 405-422.
- Solomon, P., Hamblen, D., Yu, Z. & Serio, M. (1990). Network models of coal thermal decomposition. *Fuel*, 69(6), 754-763.
- Solomon, P., Serio, M. & Suuberg, E. (1992). Coal pyrolysis : experiments, kinetic rates and mechanisms. *Progress in Energy and Combustion Science*, 18(2), 133-220.
- Sommariva, S., Maffei, T., Migliavacca, G., Faravelli, T. & Ranzi, E. (2010). A predictive multi-step kinetic model of coal devolatilization. *Fuel*, 89(2), 318-328.
- Stanger, R. & Wall, T. (2011). Sulphur impacts during pulverised coal combustion in oxy-fuel technology for carbon capture and storage. *Progress in Energy and Combustion Science*, 37(1), 69-88.
- Symons, E. & Labus, T. (1971). *Experimental investigation of an axisymmetric fully developed laminar free jet*. (Rapport NASA TN D-6305). Washington, États-Unis : Administration nationale de l'aéronautique et de l'espace.
- Therssen, E. (1993). *Study of pulverized coal devolatilization through a propane flat flame*. (Thèse de doctorat, Université de Lille, Lille, France).
- Therssen, E., Gourichon, L. & Delfosse, L. (1995). Devolatilization of coal particles in a flat flame : experimental and modeling study. *Combustion and flame*, 103(1), 115-128.
- Toftegaard, M., Brix, J., Jensen, P., Glarborg, P. & Jensen, A. (2010). Oxy-fuel combustion of solid fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, 36(5), 581-625.
- Toporov, D., Bocian, P., Heil, P., Kellermann, A., Stadler, H., Tschunko, S., Förster, M. & Kneer, R. (2008). Detailed investigation of a pulverized fuel swirl flame in CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> atmosphere. *Combustion and Flame*, 155, 605-618.
- Turns, S. (2012). *An introduction to combustion : concept and applications* (éd. 3). New York, États-Unis : McGraw-Hill.
- Tursun, Y., Xu, S., Wang, G., Wang, C. & Xiao, Y. (2015). Tar formation during co-gasification of biomass and coal under different gasification condition. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 111, 191-199.
- Ubhayakar, S., Stickler, D., Von Rosenberg Jr, C. & Gannon, R. (1977). Rapid devolatilization of pulverized coal in hot combustion gases. *Symposium (International) on Combustion*, 16, 427-436.
- UC San Diego. (2014). The San Diego Mechanism : Chemical-Kinetic Mechanisms for Combustion Applications. Repéré à [web.eng.ucsd.edu/mae/groups/combustion/mechanism.html](http://web.eng.ucsd.edu/mae/groups/combustion/mechanism.html).

- Van Essendelft, D., Li, T., Nicoletti, P. & Jordan, T. (2014). Advanced Chemistry Surrogate Model Development within C3M for CFD Modeling, Part 1 : Methodology Development for Coal Pyrolysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(18), 7780-7796.
- Van Heek, K. & Hodek, W. (1994). Structure and pyrolysis behaviour of different coals and relevant model substances. *Fuel*, 73(6), 886-896.
- Vascellari, M. & Cau, G. (2009). *Numerical simulation of pulverized coal oxycombustion with exhaust gas recirculation*. Communication présentée au CCT2009 Fourth International Conference on Clean Coal Technologies, Dresden, Allemagne.
- Vascellari, M., Arora, R., Pollack, M. & Hasse, C. (2013). Simulation of entrained flow gasification with advanced coal conversion submodels. Part 1 : Pyrolysis. *Fuel*, 113, 654-669.
- Vassilev, S., Kitano, K. & Vassileva, C. (1996). Some relationships between coal rank and chemical and mineral composition. *Fuel*, 75(13), 1537-1542.
- Versteeg, H. & Malalasekera, W. (2007). *An introduction to computational fluid dynamics : the finite volume method* (éd. 2). Londres, Royaume-Uni : Pearson Education.
- Vesovic, V., Wakeham, W., Olchowky, G., Sengers, J., Watson, J. & Millat, J. (1990). The transport properties of carbon dioxide. *Journal of physical and chemical reference data*, 19(3), 763-808.
- Wang, H. (2011). Formation of nascent soot and other condensed-phase materials in flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, 33(1), 41-67.
- Wang, M., Lawal, A., Stephenson, P., Sidders, J. & Ramshaw, C. (2011). Post-combustion CO<sub>2</sub> capture with chemical absorption : a state-of-the-art review. *Chemical Engineering Research and Design*, 89(9), 1609-1624.
- World Coal Association (WCA). (2013). *Coal matters : Coal's role in fuelling the future*. Repéré à [www.worldcoal.org/resources/coal-statistics/coal-matters/](http://www.worldcoal.org/resources/coal-statistics/coal-matters/).
- World Coal Association (WCA). (2015a). *Carbon Capture and Storage : the vital role of CCS in an effective COP21 agreement*. Londres, Royaume-Uni : Association mondiale du charbon.
- World Coal Association (WCA). (2015b). *Coal Facts 2015*. Londres, Royaume-Uni : Association mondiale du charbon.
- World Coal Association (WCA). (2015c). *The case for coal : The power of high efficiency coal*. Londres, Royaume-Uni : Association mondiale du charbon.
- World Coal Institute (WCI). (2006). *Le charbon comme ressource : une vue d'ensemble du charbon*. Londres, Royaume-Uni : Institut mondial du charbon.

- World Energy Council (WEC). (2013). *World Energy Resources : Coal*. Londres, Royaume-Uni : Conseil mondial de l'énergie.
- Williams, A., Backreedy, R., Habib, R., Jones, J. & Pourkashanian, M. (2002). Modelling coal combustion : the current position. *Fuel*, 81(5), 605-618.
- Xia, M., Zabrodiec, D., Scoufflaire, P., Fiorina, B. & Darabiha, N. (2017). Experimental and numerical studies of pulverized coal devolatilization and oxidation in strained methane/air flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, 36, 2123-2130.
- Xie, Y., Raghavan, V. & Rangwala, A. (2012). Study of interaction of entrained coal dust particles in lean methane-air premixed flames. *Combustion and Flame*, 159(7), 2449-2456.
- Yoshiie, R., Kawamoto, T., Hasegawa, D., Ueki, Y. & Naruse, I. (2011). Gas-phase reaction of NO<sub>x</sub> formation in oxyfuel coal combustion at low temperature. *Energy & Fuels*, 25(6), 2481-2486.
- Yu, J., Lucas, J. & Wall, T. (2007). Formation of the structure of chars during devolatilization of pulverized coal and its thermoproperties : a review. *Progress in Energy and Combustion Science*, 33(2), 135-170.
- Zhang, J. (2010). Advances in coal combustion research. Dans Grace, C. T., *Coal Combustion Research*. (pp. 1-37). New-York, États-Unis : Nova Science Publishers, Inc.
- Zheng, L. & Furimsky, E. (2003). Assessment of coal combustion in O<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> by equilibrium calculations. *Fuel Processing Technology*, 81(1), 23-34.