



**HAL**  
open science

# Etude du phénomène de poussée dans les réacteurs de cokéfaction en relation avec la couche plastique

Alain Koch

► **To cite this version:**

Alain Koch. Etude du phénomène de poussée dans les réacteurs de cokéfaction en relation avec la couche plastique. Alimentation et Nutrition. Université Paul Verlaine - Metz, 1994. Français. NNT : 1994METZ008S . tel-01776038

**HAL Id: tel-01776038**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01776038v1>**

Submitted on 24 Apr 2018

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

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



## AVERTISSEMENT

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

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

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

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

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

ub 81668 .

**THESE**  
présentée à  
**L'UNIVERSITE DE METZ**  
pour l'obtention du grade de  
**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE METZ**  
Spécialité : Chimie et Physico-Chimie Moléculaire

par  
**Alain KOCH**  
Laboratoire de Chimie Organique  
Université de Metz

**ETUDE DU PHENOMENE DE POUSSEE DANS  
LES REACTEURS DE COKEFACTION EN  
RELATION AVEC LA COUCHE PLASTIQUE**

Fascicule I

BIBLIOTHÈQUE - METZ - LAIRIE	
N° inv	19940218
Date	5/11/94
Loc	Magasin

soutenue le 29 Novembre 1994 devant la commission d'examen :

rapporteurs :

MM. G. FURDIN  
E. YAX

Professeur à l'Université de Nancy  
Ex Directeur du Centre de Pyrolyse de Marienau

M. R. GRUBER  
Mme D. CAGNIANT  
MM. J. M. DUCHENE  
P. C. GRAVELLE  
J. N. ROUZAUD

Directeur de Thèse, Professeur à l'Université de Metz  
Professeur Émérite à l'Université de Metz  
Ingénieur de Recherche au Centre de Pyrolyse de Marienau  
Directeur adjoint du CNRS-ECOTECH Meudon  
Directeur de Recherche au CRMD-CNRS Orléans

**Fascicule I**

**SYNTHESE  
BIBLIOGRAPHIQUE**



## Avertissement

Afin de faciliter la lecture de ce mémoire ainsi que l'accessibilité à ses différents chapitres, les études qui y sont répertoriées ont été divisées en deux parties distinctes faisant chacune l'objet d'un fascicule

**Le premier fascicule**, intitulé "**Synthèse Bibliographique**", est une mise au point des travaux tirés de la littérature concernant les connaissances actuelles dans le domaine de la carbonisation en général et plus particulièrement dans celui du phénomène de poussée.

**Le deuxième fascicule**, intitulé "**Approche Physico-chimique du Phénomène de Poussée. Résultats - Discussion**", rassemble les résultats des expérimentations que nous avons réalisées, par une approche originale, dans le but d'approfondir les connaissances dans le domaine de la poussée.

La finalité de ces recherches est de définir les tests susceptibles de détecter *a priori* l'intensité du pouvoir poussant d'une charge.

# AVANT-PROPOS

## AVANT PROPOS

*Je voudrais pouvoir remercier ici toutes les personnes qui de près ou de loin ont apporté leur contribution à mes travaux de thèse.*

*Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Chimie Organique (LCO) de l'université de Metz sous la direction de Monsieur René GRUBER que je tiens à remercier très sincèrement pour son soutien et la confiance qu'il m'a témoignée.*

*Je tiens également à exprimer ma profonde gratitude à Madame D. CAGNIANT qui, en suivant mes travaux, a su m'éclairer par des conseils judicieux et me faire profiter de sa grande expérience et compétence scientifique.*

*Que Monsieur D. PAQUER trouve ici le témoignage de ma gratitude pour m'avoir accueilli au sein du LCO dont il assure la direction. J'associe aussi à ces remerciements Messieurs J. C. WILHELM, M. SCHNEIDER, J. L. MIELOSZYNSKI.*

*Je remercie Monsieur P. C. GRAVELLE, directeur adjoint au CNRS-ECOTECH, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.*

*Qu'il me soit aussi permis d'exprimer mes remerciements à Mesdames V. PODDIG, F. WUNSCH, M. WANIOWSKY, C. LUCAS et Monsieur G. GUARATO pour leur assistance technique durant mon séjour au LCO.*

*Je tiens également à exprimer ma gratitude aux camarades et amis chercheurs qui m'ont témoignés leur sympathie tout au long de ce travail, et tout particulièrement : Nadine LOBSTEIN, Patricia HIVER, Latifa et Mohamed LEMHANI, Patrick HENRION, Bruno GOELLER et Laurent MARTARELLO.*

*Mon deuxième laboratoire d'accueil a été le Centre de Pyrolyse de MARIENAU (CPM). De ce fait, je suis infiniment reconnaissant à l'ensemble du personnel de ce centre pour m'avoir permis d'y travailler dans des conditions d'accueil idéales et de sympathie jamais démenties.*

*Je tiens tout particulièrement à exprimer ma reconnaissance à Monsieur E. YAX pour m'avoir toujours prodiguer des conseils judicieux, à Messieurs D. ISLER, D. DUMAY J. L. THIL et F. HANROT pour s'être intéressés à mon travail.*

Que Messieurs J. F. GENY et J. M. DUCHENE trouvent ma gratitude pour m'avoir parrainé successivement et m'avoir fait bénéficier de leur expérience.

Au sein du CPM, j'ai également bénéficié de l'aide permanente de Messieurs R. JAVIER, P. MALLICK, F. NIVOIX, L. GHISU, J. F. CHANOT, M. WEINERT et beaucoup d'autres qui n'ont pas hésité à prendre de leur temps pour m'assister dans mon travail.

Il me reste encore à remercier toutes les personnes extérieures à mes laboratoires d'attache qui m'ont permis également de mener mon travail à terme.

Je commencerai par citer Monsieur Andrzej KRZTON et son assistante Madame M. Jasinska qui m'ont accueillis pendant quelques semaines au sein de leur laboratoire de l'Institut de Carbochimie de Gliwice en Pologne et se sont beaucoup investis pour toute la partie spectroscopie infrarouge.

Que Messieurs J. PAJAK de l'Institut de Carbochimie de Gliwice (Pologne) et I. NOSSYREV de l'Institut de Chimie Organique Physique et de Carbochimie de Donetsk (Ukraine) soient remerciés pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apporté respectivement dans les mesures de transfert d'hydrogène et dans l'alkylation des charbons.

Que Messieurs G. FURDIN et F. MARECHE soient remerciés pour les essais en microscopie électronique à balayage réalisés également avec la participation de Mademoiselle S. DUGIED que je n'oublie pas.

Que les équipes CNRS d'Orléans soient remerciées pour diverses raisons :

Monsieur J. C. PETIT pour m'avoir gracieusement prêté sa "boîte à gants"

Mademoiselle N. COHAUT et Monsieur J. M. GUET pour avoir réalisé des essais en diffusion X aux petits angles

Monsieur J. N. ROUZAUD pour m'avoir continuellement prodigué des conseils et soutenu au sein du GS "PYROLYSE".

Que Monsieur J. V. WEBER, chef du département de Chimie de l'IUT de Metz, voit ici le témoignage de ma gratitude pour m'avoir accueilli à Saint Avold et m'avoir permis de terminer la rédaction de ma thèse dans les meilleures conditions.

Enfin, je voudrais exprimer à mes parents toute ma reconnaissance pour tout ce qu'ils ont fait pour moi. Qu'ils voient ici le témoignage de mon affection.

A mes parents  
A mon frère  
A ma famille  
A mes amis

*Nous vivons en ce monde pour nous efforcer d'apprendre toujours, pour nous éclairer les uns les autres au moyen d'échanges d'idées, et pour nous appliquer à aller toujours plus loin en avant dans la science et les arts.*

*Mozart, 4 Septembre 1776*

Extrait de la lettre au Révérend Père MARTINI, pédagogue et compositeur  
ref. MASSIN J. et B., "Wolfgang Amadeus MOZART",  
les Indispensables de la Musique, Fayard (1990).

# RÉSUMÉ

## RESUME

**La poussée** est un phénomène connu dans l'industrie cokière pour les dommages occasionnés sur les réacteurs de pyrolyse avec les graves répercussions économiques que cela entraîne.

Ce phénomène trouve son origine dans le **développement de pressions internes** au sein de la charge carbonisée, ces pressions étant liées à des **difficultés de circulation des matières volatiles** produites au stade caractéristique de la **phase plastique**.

En étudiant une somme considérable de travaux parus dans la littérature (objet du fascicule I), nous avons pu définir des axes de recherches focalisés sur deux aspects essentiels :

- les **différents stades d'évolution du matériau carboné** au cours de la pyrolyse avec notamment le passage par la phase plastique
- la **circulation des matières volatiles** (gaz et goudrons)

Dans un tel objectif, **cinq charbons cokéfiabiles couvrant une gamme de différents pouvoirs poussants** (non poussant, poussant moyen, poussant) ont été utilisés (fascicule II).

Par des **trempe de charges** réalisées aussi bien à l'échelle laboratoire (four plan CPM) qu'au stade pilote (four 400 kg CPM), les chemins privilégiés pour la circulation des matières volatiles ont pu être identifiés par analyse de chacune des phases de carbonisation (charbon brut, charbon non transformé, couche plastique et semi-coke).

Au moyen de l'**extraction par solvant (N-Méthyl-2-Pyrrolidinone)**, une **importante imprégnation du charbon non transformé contigüe à la couche plastique** a pu être constatée chez les **charbons poussants**. En plus des rendements d'extraction, cette imprégnation, due à la condensation de vapeurs de goudrons circulant dans la charge en cours de pyrolyse, a également été confirmée par différentes techniques (spectroscopie Infrarouge, transfert d'hydrogène, analyse élémentaire).

Ainsi, un **cheminement préférentiel des goudrons, orienté majoritairement vers le semi-coke chez les charbons non poussants et majoritairement vers le charbon non transformé chez les charbons poussants**, a pu être mis en évidence.



Ce sens de migration pourrait être dû, chez les charbons poussants dangereux, à un colmatage de la porosité du semi-coke par des goudrons à forte viscosité.

Une étude complémentaire, menée sur des mélanges de charbons non poussants et poussants, a permis de montrer l'existence d'un lien direct entre taux d'imprégnation et niveau de poussée.

Par ce moyen, un test utilisable pour la prédiction de l'intensité de la poussée a pu être proposé.

# ABSTRACT

## ABSTRACT

**Coking pressure** is known in coke industry as a phenomenon responsible for coke oven damages and consequently for having serious economic repercussions.

This phenomenon is due to the **development of internal gas pressures** during carbonization of coal, these pressures being induced by **difficulties in volatile matter circulation**.

By studying numerous papers (fascicle I), research axis were defined, these being focused on two essential aspects :

- the **different evolution stages undergone by carbonaceous material** during pyrolysis, and especially the plastic phase stage
- the **circulation of volatile matter** (gases and tars)

In this way, **five coals representative of a series of different coking pressures** (safe, fairly dangerous and dangerous) were selected (fascicle II).

By **quenching of coal charges at laboratory as well as at pilot scale** (Centre de Pyrolyse de Marienau), the preferential ways taken by circulating volatile matter during coking were identified. This was achieved by analysing each of the carbonization phases.

By using **solvent extraction (N-Methyl-2-Pyrrolidinone)**, impregnation of non coked coal contiguous to the plastic layer was noted in the case of dangerous coal. Besides extraction yields, this impregnation, due to condensation of tar vapors circulating in the charge during coking, was also confirmed by other analytical techniques (Infrared spectroscopy, hydrogen transfer, elemental analysis).

Thus, **tar circulation is mainly directed from the plastic layer to semi-coke in the case of safe coals, and from the plastic layer to non coked coal in the case of dangerous coals**. This way of circulation could be due, for dangerous coals, to the choking of porous media (semi-coke) by tars of high viscosity.

Complementary studies carried out on blends of safe and dangerous coals have shown a direct relation between impregnation level and coking pressure intensity.

By this means, a predictive test for coking pressure was proposed.

# SOMMAIRE

<u>Avertissement</u>	
AVANT PROPOS	
RESUME - ABSTRACT	
LISTE DES FIGURES	
LISTE DES TABLEAUX	

<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>I Le Charbon.</u>	3
I.1 <u>Pétrographie du Charbon.</u>	3
I.2 <u>Composition et Structure Chimique du Charbon.</u>	5
I.2.1 La Composante Macromoléculaire.	8
I.2.2 La Composante "Moléculaire"	13
<u>II La Cokéfaction : Processus et Produits.</u>	16
II.1 <u>Caractérisation d'un Charbon pour la Cokéfaction.</u>	16
II.1.1 Analyse Elémentaire et Immédiate	16
II.1.2 Analyse Pétrographique - Réflectogramme	16
II.1.3 Détermination de l'Aptitude à la Cokéfaction	18
II.1.3.a Le Gonflement Libre	18
II.1.3.b Dilatométrie	20
II.1.3.c Plastométrie	21
II.1.3.d Pénétrromètre de Sapojnikhov	25
II.2 <u>La Cokéfaction : Aspect technique</u>	25
II.3 <u>La Cokéfaction : Phénoménologie</u>	26
II.3.1 Evolution du Processus	26
II.3.1.a Notion de "Métaplaste"	28
II.3.1.b Evolution des Macéraux avec la Pyrolyse - La Mésophase.	28
II.3.2 Les Phases de la Carbonisation	32
II.3.2.a Le Charbon non Transformé	32
II.3.2.b La Couche Plastique	34
i) <i>Progression de la Couche Plastique</i>	34
ii) <i>Structure et Morphologie de la Couche                         Plastique</i>	36
iii) <i>Influences des Conditions de Carbonisation sur                         la Géométrie et la Nature Physique de la                         Couche Plastique</i>	37
- <i>Humidité de la charge</i>	37

- <i>Vitesse de chauffage</i>	39
- <i>Carbonisation sous pression, granulométrie</i>	39
iv) <i>Chimie de l'Etat Plastique</i>	39
- <i>la phase de ramollissement</i>	41
- <i>la fluidification (T1 à T2 Gieseler)</i>	41
- <i>du maximum de fluidité à la resolidification</i>	45
II.3.2.c <i>Le Semi-Coke</i>	49
II.3.2.d <i>Le Coke</i>	51
II.3.3 <b>Pyrolyse et Transfert de Masse</b>	53
II.3.3.a <i>Formation des Matières Volatiles</i>	53
i) <i>les Gaz</i>	54
ii) <i>Métaplaste et Goudrons</i>	54
II.3.3.b <i>Le Transport de Matière Intraparticulaire</i>	57
II.3.3.c <i>Le Transport de Matière Extraparticulaire</i>	58
II.3.4 <b>Circulation des Gaz et Goudrons dans le Volume du Four</b>	59
II.3.4.a <i>Mesures de la Perméabilité</i>	59
II.3.4.b <i>Facteurs responsables des Variations de Perméabilité des Phases de Pyrolyse</i>	60
i) <i>la Fluidité</i>	60
ii) <i>l'Humidité</i>	62
iii) <i>la Granulométrie</i>	62
iv) <i>la Densité de Chargement</i>	62
v) <i>la Porosité, la Fissuration</i>	62
vi) <i>le Degré d'Avancement de la Carbonisation</i>	63
<b>III <u>La Poussée : Phénomène et Causes</u></b>	67
III.1 <b><u>Méthodes de Caractérisation</u></b>	67
III.1.1 <b>Mesures sur Site et à l'Echelle Pilote</b>	70
III.1.1.a <i>Mesures de Pression Interne</i>	70
i) <i>Mesures dans le Plan Médian du Four à la Jonction des Couches Plastiques :</i>	70
ii) <i>Mesures selon une Direction Piédroits-Centre :</i>	70
III.1.1.b <i>Mesures de Poussée</i>	72
III.1.1.c <i>Relation entre Pression Interne et Poussée</i>	75
III.1.2 <b>Mesures à l'Echelle du Laboratoire</b>	76
III.1.2.a <i>Contraction - Dilatation - Pression Interne</i>	76
III.1.2.b <i>Données Plastométriques et Dilatométriques : Essai de Corrélation</i>	77
III.1.2.c <i>Domaines de faible Perméabilité</i>	77
III.2 <b><u>Facteurs intervenant dans la Poussée</u></b>	78
III.2.1 <b>Poussée et Nature de la Charge</b>	78
III.2.1.a <i>Influence du Rang</i>	78

III.2.1.b Effets de l'Oxydation	79
III.2.1.c Teneur en Matières Volatiles	79
III.2.1.d Incorporation d'Additifs	79
i) <i>Huile Anthracènique</i>	79
ii) <i>Brais</i>	79
iii) <i>Ecorces</i>	81
iv) <i>Inertes</i>	81
v) <i>Sulfate d'Ammonium</i>	81
vi) <i>Mélanges de Charbons</i>	81
III.2.2 Poussée et Conditions de Carbonisation	83
III.2.2.a Humidité de la Charge :	83
III.2.2.b Densité de Chargement :	85
III.2.2.c Granulométrie :	85
III.2.2.d Vitesse de Carbonisation :	85
III.3 <u>Seuil de Danger présenté par la Poussée</u>	88
III.4 <u>Synthèse – Mécanisme de la Poussée</u>	88

## CONCLUSION 90

### Références Bibliographiques

## ANNEXES

### ANNEXE 1

#### I Analyse Immédiate

I.1 Détermination de l'Humidité

I.2 Taux de Cendres

I.3 Indice de Matières Volatiles

I.4 Chaleur de Combustion – Pouvoir Calorifique

#### II Analyse Élémentaire des Charbons

II.1 Carbone et Hydrogène

II.2 Azote



II.3 Oxygène

II.4 Soufre

## ANNEXE 2

La Cokéfaction  
Le Four à Coke

### I Préparation et Enfournement des Charges

I.1 Préparation

I.2 l'Enfournement

I.2.1 Enfournement Gravitaire

I.2.2 Enfournement pilonné

### II Le Four à Coke

II.1 Description

II.2 Mise en Oeuvre du Procédé

II.3 Bilan Matières

## ANNEXE 3

Le Coke et ses Propriétés  
Son Utilisation en Haut Fourneau

### I Le Haut Fourneau

I.1 Le Réacteur

I.2 Principe du Procédé

### II Propriétés des Cokes de Haut Fourneau

II.1 Caractéristiques Analytiques

II.2 Propriétés Physiques et Mécaniques

# LISTE DES FIGURES

## LISTE DES FIGURES

Figure I.1	: Représentation schématique de la houillification	2
Figure I.2	: Relations entre différents paramètres de rang et le pouvoir réflecteur de la vitrinite (d'après NEAVEL R. C. (1976)). Les courbes moyennes sont exprimées d'après VAN KREVELEN (1).	2
Figure I.3	: Modèle de la structure moléculaire d'un charbon bitumineux d'après SHINN (9).	7
Figure I.4	: Représentation idéalisée de la structure moléculaire d'une particule de vitrinite.	9
Figure I.5	: Modèle d'une structure carbonée de charbon de bas rang ou de kérogène d'après OBERLIN (29).	10
Figure I.6	: Modèles comparés de la structure des charbons : A-réseau macromoléculaire conventionnel B-modèle en "unités associées" (d'après NISHIOKA (50)).	10
Figure I.7	: Modèle d'extraction du charbon d'après (60).	12
Figure I.8	: Réflectogrammes de types divers.	17
Figure I.9	: Test de gonflement au creuset : appareillage et profils des culots de référence.	19
Figure I.10	: Schéma de principe du dilatomètre Audibert - Arnu, avec courbe type et températures caractéristiques.	19
Figure I.11	: Plastométrie Gieseler.	22
Figure I.12	: Plasticité et gonflement d'un charbon D25 chauffé à 2 °C/min (d'après (64)).	24
Figure I.13	: Courbes de plasticité typiques au pénétromètre Sapojnikov pour deux charbons.	24
Figure I.14	: Evolution morphologique de grains de charbon au cours de la pyrolyse. Parallèle avec les paramètres caractéristiques déterminés en dilatométrie.	27
Figure I.15	: Structure d'une sphérule de mésophase déterminée par diffraction électronique et absorption en lumière polarisée (d'après BROOKS et TAYLOR (82)).	30
Figure I.16	: Représentation schématique des étapes de collision et coalescence de sphérules de mésophase (BROOKS et TAYLOR 1965 (82), complété par SINGER 1981).	30
Figure I.17	: Courbes de montée en température (source CPM).	33

Figure I.18 : Visualisation schématique de la progression des couches plastiques en cours de carbonisation.	35
Figure I.19 : Position et épaisseur de la couche plastique et du semi-coke primaire. Résultats obtenus par formes simplifiées des profils thermiques (document CPM).	38
Figure I.20 : Variation de la plasticité d'un charbon gras en fonction de la vitesse de chauffage (64).	40
Figure I.21 : Evolution de la température T1 Gieseler des charbons Hl., Ph., et Oa. (respectivement 38.7, 32.1 et 18.9 %MV) en fonction de la pression de carbonisation (Vitesse de chauffe 3 °C/min.).	40
Figure I.22 : Variations de fluidité mesurées en plastométrie Gieseler sur des charbons oxydés et hydrogénés (d'après (126)).	43
Figure I.23 : Chemins possibles du transfert d'hydrogène (110, 112).	44
Figure I.24 : Méthane, monoxyde de carbone et benzène évacués lors de la pyrolyse d'un charbon bitumineux à 38.3 % de matières volatiles et mécanismes réactionnels mis en jeu.	46
Figure I.25 : Coefficients de contraction de six charbons (d'après (64)).	50
Figure I.26 : Représentation schématique partielle d'un saumon de coke.	52
Figure I.27 : Processus chimiques et modes de transport impliqués dans l'évolution des matières volatiles au cours de la pyrolyse d'une particule de charbon (d'après (171)).	55
Figure I.28 : Formation des gaz et goudrons en cours de pyrolyse d'un charbon bitumineux à 38.2 % de matières volatiles et de ses macéraux (d'après (149)).	55
Figure I.29 : Effet de l'humidité sur la résistance opposée à un flux gazeux dans le charbon non transformé (201).	61
Figure I.30 : Exemple de perméabilité de couche plastique obtenue sur un mélange de charbons (26.5 %MV) en cours de pyrolyse (d'après (201)).	61
Figure I.31 : Evolution des produits de carbonisation en fonction du temps et leur distribution dans le four à coke (d'après (198)).	65
Figure I.32 : Système à chambres multiples : schéma de développement de la poussée sur les parois (d'après (93)).	68

Figure I.33 : Mesures de la pression interne de la couche plastique à différentes distances de la paroi en cours de pyrolyse (d'après (89)).	71
Figure I.34 : Four à paroi mobile CPM. Capacité 400 kg.	73
Figure I.35 : Types de courbes de poussée les plus communément rencontrés (d'après (89)).	74
Figure I.36 : Déformation de la courbe de poussée en fonction du taux d'addition de brai au charbon Michon (d'après (64)).	80
Figure I.37 : Déformation de la courbe plastométrique en fonction du taux de brai ajouté au charbon Michon (d'après (64)).	80
Figure I.38 : Effet de l'addition d'inertes sur la poussée (d'après (64)).	82
Figure I.39 : Addition de charbons divers à un charbon poussant Drocourt (d'après (64)).	82
Figure I.40 : Déformations de paroi et pressions internes lors de la pyrolyse d'un charbon Beckley (type Pocahontas) (93).	84
Figure I.41 : Variation de la poussée en fonction de la densité de chargement (d'après (64)).	86
Figure I.42 : Influence de la densité de chargement sur la poussée (d'après (64)).	86
Figure I.43 : Variation de la poussée en fonction du pourcentage de grains inférieurs à 2 mm. (d'après (64)).	87
Figure I.44 : Déformation de la courbe de poussée en fonction de la température des piédroits (d'après (64)).	87
Figure I.45 : Coupe transversale d'une batterie de fours à coke.	Annexe 2
Figure I.46 : Four de cokerie avec voies de cheminement des gaz de chauffage.	Annexe 2
Figure I.47 : Coupe verticale du haut fourneau	Annexe 3
Figure I.48 : Vue d'ensemble d'un haut fourneau et des installations annexes.	Annexe 3
Figure I.49 : Vues de face et de profil du tambour MICUM pour la détermination des indices de fragmentation et d'abrasion.	Annexe 3
Figure I.50 : Indice de résistance à la fragmentation (IRSID I40) exprimé en fonction du pourcentage de lamelles (d'après (29)).	Annexe 3

# LISTE DES TABLEAUX

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Nomenclature pétrographique dite "en lumière réfléchie".	4
Tableau I.2 : Classification des charbons (Centre de Pyrolyse de Marienau).	6
Tableau I.3 : Valeurs des nombres électro-donneur et électro-accepteur de quelques solvants avec leur taux d'extraction (d'après (60)).	14
Tableau I.4 : Groupements fonctionnels responsables des propriétés "électro-donneur" et "électro-accepteur" des solvants (d'après (60)).	14
Tableau I.5 : Influence des paramètres de cokéfaction sur le transfert de masse.	56
Tableau I.6 : Principales caractéristiques des charbons cités au paragraphe III (d'après (64)).	69
Tableau I.7 : Bilan matières de la pyrolyse d'un charbon gras à coke Waltrop (d'après (64))	Annexe 2
Tableau I.8 : Composition du gaz épuré du charbon gras à coke Waltrop (d'après (64)).	Annexe 2
Tableau I.9 : Classification des textures optiques des cokes réalisées à l'aide de données de microscopie Les échantillons sont carbonisés seuls en conditions normales.	Annexe 3
Tableau I.10 : Tailles moyennes des domaines d'orientation moléculaire rencontrés dans les cokes.	Annexe 3

## INTRODUCTION

La poussée, phénomène apparu avec la mise au point, à la fin du siècle dernier, d'une technologie de cokéfaction encore utilisée aujourd'hui, se présente comme un problème économique à deux facettes. La première correspond à la dégradation des fours de carbonisation avec comme conséquence la nécessité de leur reconstruction. L'autre aspect est lié à l'évolution des ressources charbonnières qui requiert l'utilisation d'une gamme de charbons de plus en plus diversifiée, donc de charbons à potentiels poussants variables.

De ce fait, analyser un tel problème revient à considérer d'abord la matière première qu'est le charbon, puisque ce sont ses propriétés qui vont déterminer son comportement dans un four de pyrolyse.

De même, la description des différents aspects de la cokéfaction est un passage obligé si l'on veut accéder à une compréhension des mécanismes de transformation charbon-coke. Lors de cette transformation, la transition passant par la phase plastique est une étape cruciale. Ainsi, cette phase, avec ses caractéristiques et les phénomènes physico-chimiques qui l'accompagnent, est à la base du problème de la poussée et mérite de ce fait une attention toute particulière.

C'est en tenant compte de ces impératifs que le présent chapitre propose une synthèse bibliographique des connaissances acquises dans les différents thèmes d'études consacrés à la cokéfaction en général et à la poussée en particulier.

Plusieurs objectifs ont été poursuivis dans cette synthèse. Au delà d'une simple mise au point sur le sujet de la poussée, elle est également destinée à être un support pour orienter des axes de recherche, une base pour la discussion des données et, dans une moindre mesure, un moyen d'accès aux concepts, aux techniques et aux terminologies utilisés dans la science de la cokéfaction.



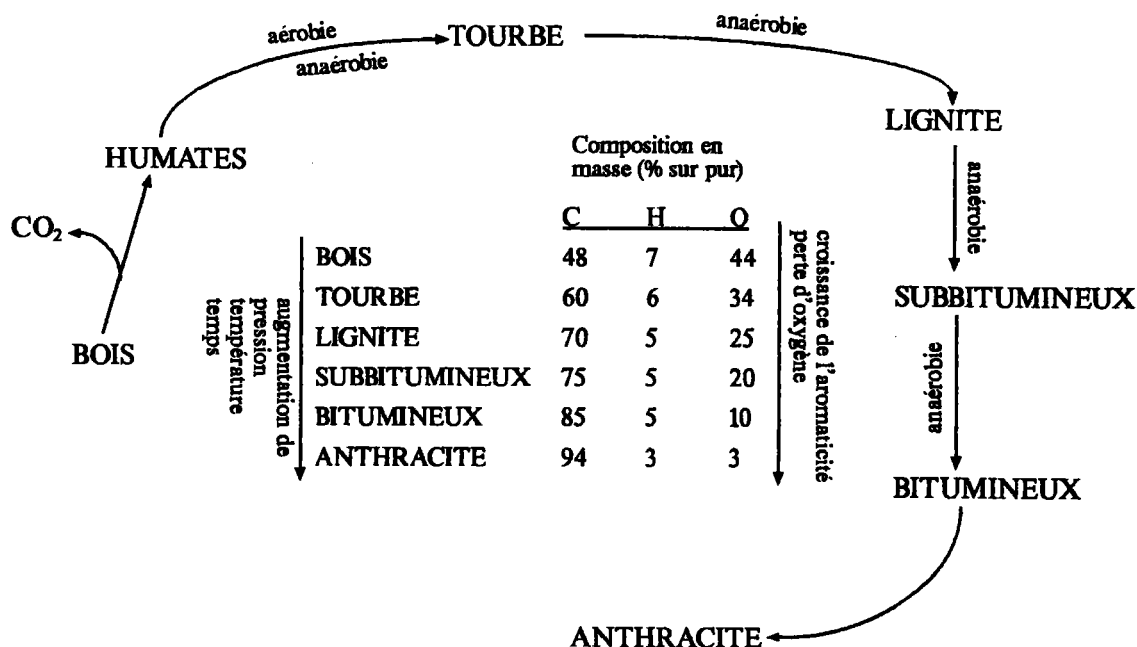


Figure I.1: Représentation schématique de la houillification.

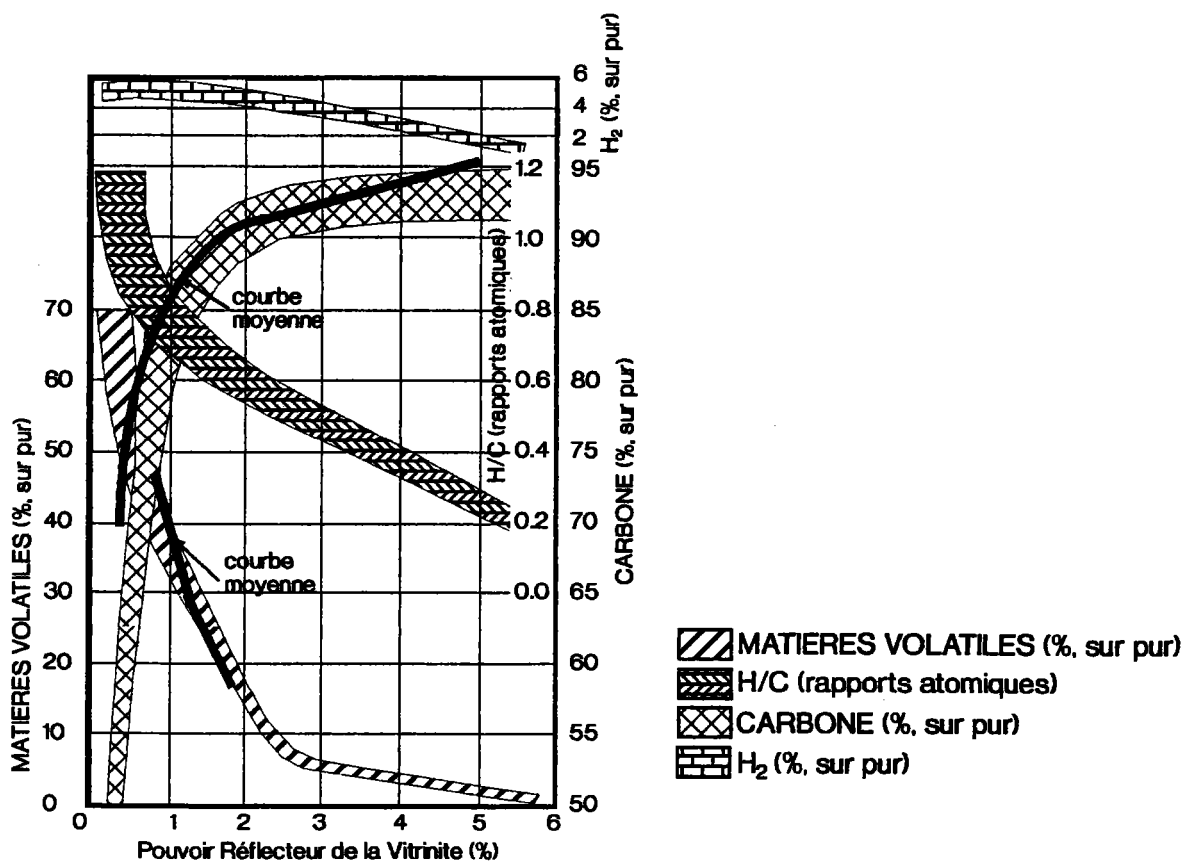


Figure I.2: Relations entre différents paramètres de rang et le pouvoir réflecteur de la vitrinite (d'après NEAVEL R. C. (1976)). Les courbes moyennes sont exprimées d'après VAN KREVELEN (1).

## I Le Charbon.

Dans ce paragraphe seront abordées les données fondamentales utiles au lecteur pour la compréhension de cet exposé. Pour une étude plus approfondie des sujets traités, il est recommandé de consulter des ouvrages spécialisés tels ceux cités en référence (1-3).

### I.1 Pétrographie du Charbon.

Le charbon est une roche sédimentaire organo-détritique ayant pour origine des dépôts en milieu aquatique de plantes diverses (végétaux supérieurs, fougères, champignons, algues ....) mêlées à des matières minérales. L'enfoncement ultérieur du bassin sédimentaire formé de ces dépôts, appelé subsidence, entraîne par augmentation de température et de pression une évolution de la matière organique (catagénèse).

Cette évolution se caractérise par des transformations physico-chimiques conduisant de la tourbe à l'anhracite, en passant par des charbons à degrés de houillification croissants (Figure I.1).

Par observation du charbon à l'oeil nu, plusieurs couches d'aspect plus ou moins brillant peuvent être distinguées, c'est ce que le pétrographe appelle des *lithotypes*.

L'observation de ces lithotypes, par l'intermédiaire d'un microscope optique à réflexion en immersion d'huile, révèle une hétérogénéité de constitution due à la présence de structures organiques de base, ayant individuellement un aspect plus ou moins homogène. On les désigne sous le terme de *macéraux* (Tableau I.1).

Ceux-ci sont classés en trois groupes principaux : - la *vitritinite* - l'*exinite* - l'*inertinite*, au sein desquels existe une certaine analogie de propriétés.

L'évaluation des pourcentages relatifs de chacun de ces trois groupes définit la *composition macérale* d'un charbon. Dans la plupart des charbons le groupe constitutif prédominant est la vitritinite (70 à 80%). De ce fait le *pouvoir réflecteur de la vitritinite* (PRV) (mesuré par microscopie optique) est devenu une mesure du degré de houillification des charbons ou *rang* qui va croissant lorsqu'on passe de la tourbe à l'anhracite.

De nombreux paramètres de rang ont été définis (cf. Figure I.2). Les plus couramment utilisés, indépendamment du PRV, sont la teneur en carbone et l'*indice de matières volatiles*. Toutefois, le taux de matières volatiles dépendant de la composition macérale, le PRV est considéré comme le paramètre le plus fiable.

Microscopique			Macroscopique
Constituants élémentaires ou Macéraux suffixe "inite"	Groupe de macéraux analogues	Mélanges de macéraux de lits microscopiques ou Microlithotypes suffixe "ite"	Lits visibles à l'oeil nu ou Lithotypes suffixe "ain"
Collinite Télinite Vitrodétrinite	Vitrinite (V)	Vitrite Vitrinertite	Vitrain ou lit brillant
Sporinite (spores) Cutinite (cuticule) Alginite (algues) Résinite (résines) Liptodétrinite etc.	Exinite (E)	Clarite Clarodurite Duroclarite	Clarain ou lit semi-brillant
Fusinite Semifusinite Sclérotinite Micrinite Macrinite Inertodétrinite	Inertinite (I)	Durite Microïte Fusite	Durain ou lit mat Fusain ou lit fibreux

Tableau I.1: Nomenclature pétrographique dite "en lumière réfléchie".

## I.2 Composition et Structure Chimique du Charbon.

Compte tenu de cette hétérogénéité des charbons, le problème de la détermination de la constitution chimique, du moins en ce qui concerne la matière organique qui nous intéresse plus particulièrement ici, se pose comme étant des plus ardues.

En effet, un échantillon de charbon est un mélange de macéraux qui eux mêmes ne sont pas des corps purs. De plus le degré de houillification variable vient accroître la complexité de la structure du fait des phénomènes physico-chimiques qu'il induit sur chacun des macéraux.

Il en résulte que le modèle structural que l'on pourra présenter n'est en fait qu'une représentation statistique moyenne s'appuyant sur les principales simplifications suivantes :

- les macéraux de même aspect sont très semblables pour des charbons de même rang
- la houillification est un phénomène continu en cela qu'un charbon de rang supérieur est issu de transformations progressives d'un charbon de rang inférieur.

Pour la détermination de la composition chimique des charbons, l'analyse élémentaire de la structure organique permet de mettre en évidence la présence continue de **cinq éléments** principaux : le **carbone**, l'**hydrogène** et l'**oxygène** d'une part, dont les teneurs sont variables suivant le rang, et d'autre part le **soufre** et l'**azote** organiques dont les proportions sont indépendantes du rang.

On pourra également préciser que la teneur en matières minérales des charbons utilisés en cokerie s'élève dans la plupart des cas à des valeurs situées entre 15 et 20 % (8 et 12 % après lavage).

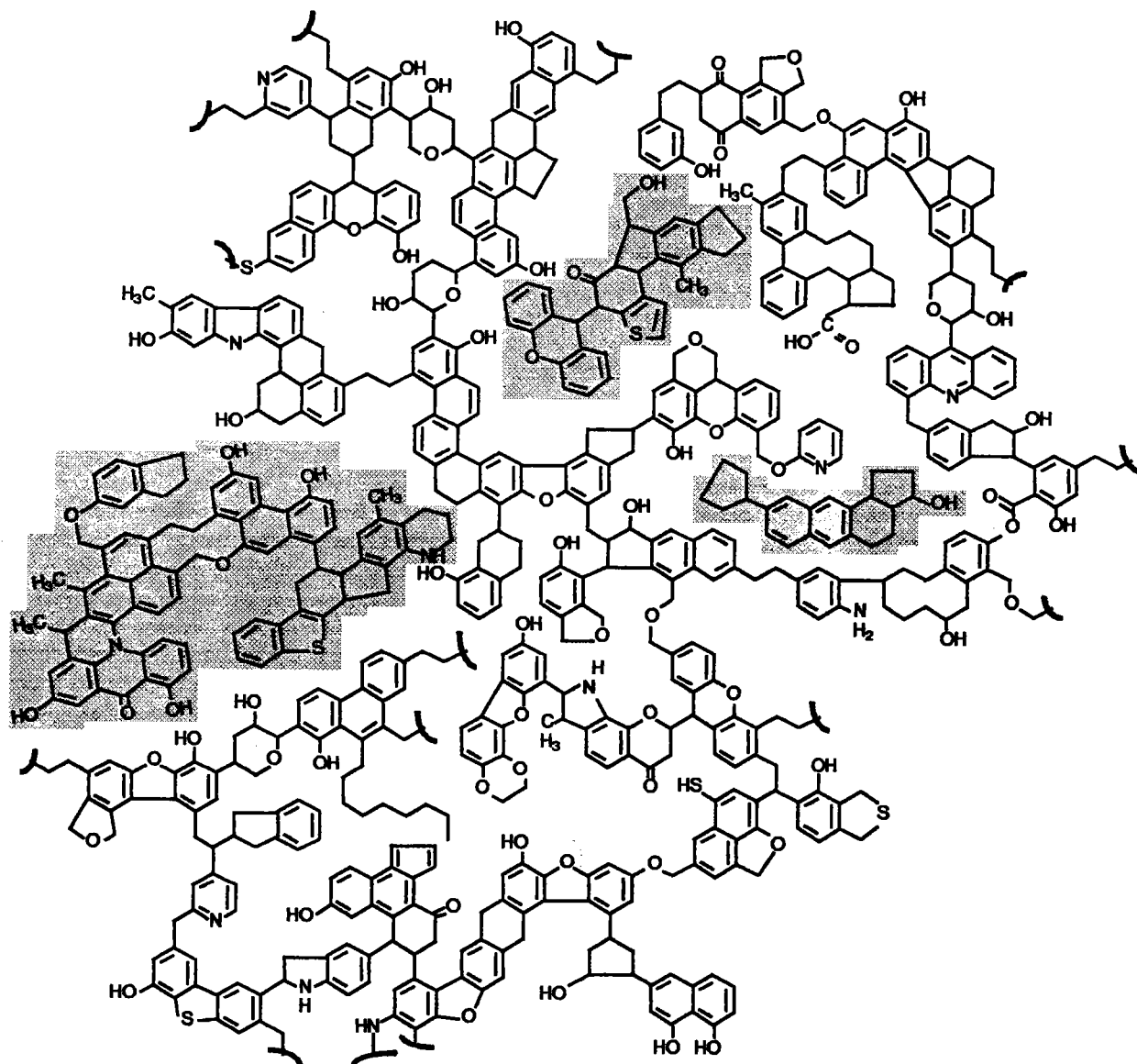
Parmi les différents types de charbons que l'on peut rencontrer, celui qui nous intéresse plus particulièrement est le type **bitumineux** dont certaines caractéristiques sont présentées Tableau I.2. Un tel choix est justifié par le fait qu'il s'agit là du charbon utilisé dans l'industrie en raison de ses qualités intrinsèques le rendant apte à la cokéfaction. Ainsi pour la suite de l'exposé, sauf cas particulier que nous préciserons, toutes les données présentées se référeront implicitement au type bitumineux

A l'heure actuelle, bien que le débat ne soit pas clos, un large consensus a pu être établi quant à la structure chimique du charbon. Ainsi, le modèle qui s'est imposé au cours des trois dernières décennies, après les travaux de Van Krevelen (1), suggère l'existence d'une structure à deux composantes (4-31).

La première de ces composantes est un vaste **réseau macromoléculaire tridimensionnel** dans lequel sont piégées

Dénomination	Pouvoir réflecteur de la vitrinite (%)	Matières Volatiles sur pur (%)	Indice de Gonflement	Température de resolidification (° C)	Dilatométrie Internationale (%)	Classification Internationale	Classification ASTM
Flambant sec	0.60-0.70	39-42	1			711	
Flambant gras B	0.70-0.75	38-40	2 - 3	< 460		721	High volatile Bituminous B
Flambant gras A	0.75-0.85	37-39	3 1/2 - 5	460 - 470	-30 à -10	632	
Gras B	0.85-0.95	37-39	7 - 7 1/2	470 - 480	+20 à +60	633	
Gras A	0.95-1.05	33-38	7 1/2 - 8 1/2	480 - 490	+100 à +230	634 - 635	High volatile Bituminous A
Gras à coke B	1.00-1.25	26-33	7 1/2 - 9	490 - 505	+140 à +250	435	Medium volatile Bituminous
Gras à coke A	1.25-1.50	21-26	8 - 9	495 - 510	+40 à +100	434	
Trois quart gras	1.50-1.70	18-20	6 - 8 1/2	500 - 515	0 à +20	333	Low volatile Bituminous
Demi-gras	1.70-1.90	13-18	2 - 5			321	
Quart gras	1.80-2.00	12-16	1			200 - 300	
Maigre	2.00-2.80	8-14	0			100b	Semi-anthracite
Anthracite	> 2.80	<8	0			100a	Anthracite

Tableau I.2 : Classification des charbons (Centre de Pyrolyse de Marienau).



**Figure I.3:** Modèle de la structure moléculaire d'un charbon bitumineux d'après Shinn (9).  
 La structure a été reconstituée à partir de produits issus de la liquéfaction de charbons et de données analytiques et spectroscopiques.  
 La fraction moléculaire mobile est représentée en grisé.

des molécules de plus faibles dimensions, formant ainsi une seconde composante plus communément appelée la *phase moléculaire* ou encore *la phase mobile* (Figure I. 3 d'après (9)).

### I.2.1 La Composante Macromoléculaire.

Cette composante est organisée en un réseau macromoléculaire tridimensionnel divisé en "unités structurales de base" (USB), elles mêmes composées d'empilements de plans polyaromatiques (ou lamelles (7, 29)).

Une synthèse des travaux effectués en diffraction X ainsi qu'en Microscopie Electronique en Transmission (MET) (1, 3, 7, 29, 30) confirme l'existence de ces USB de tailles allant de 10 à 20 angströms et dont les orientations mutuelles varient avec le rang du charbon concerné (Figure I.4 et I.5).

Les liaisons impliquées dans ces empilements de plans aromatiques ainsi que dans la connection entre USB (ou micelles (7)) sont de deux types :

- d'une part, des liaisons non covalentes (interactions de transfert de charge, interactions aromatiques  $\pi$ - $\pi$ , interactions ioniques dipôle-dipôle, liaisons hydrogène et de Van der Waals).

- d'autre part, des liaisons covalentes formant des "ponts" de plus grande stabilité comme les liaisons éthers et (poly)méthyléniques. C'est notamment ce dernier type de liaison qui est considéré comme prépondérant pour la cohésion structurale de la macromolécule.

Aux structures aromatiques sont également liés en proportions variables certains groupes fonctionnels (C=O, -COOH, -OH, alkyles, -NH<sub>2</sub> etc. . . .). La présence de structures plus ou moins saturées (alicycliques, noyaux hydroaromatiques) a également été observée.

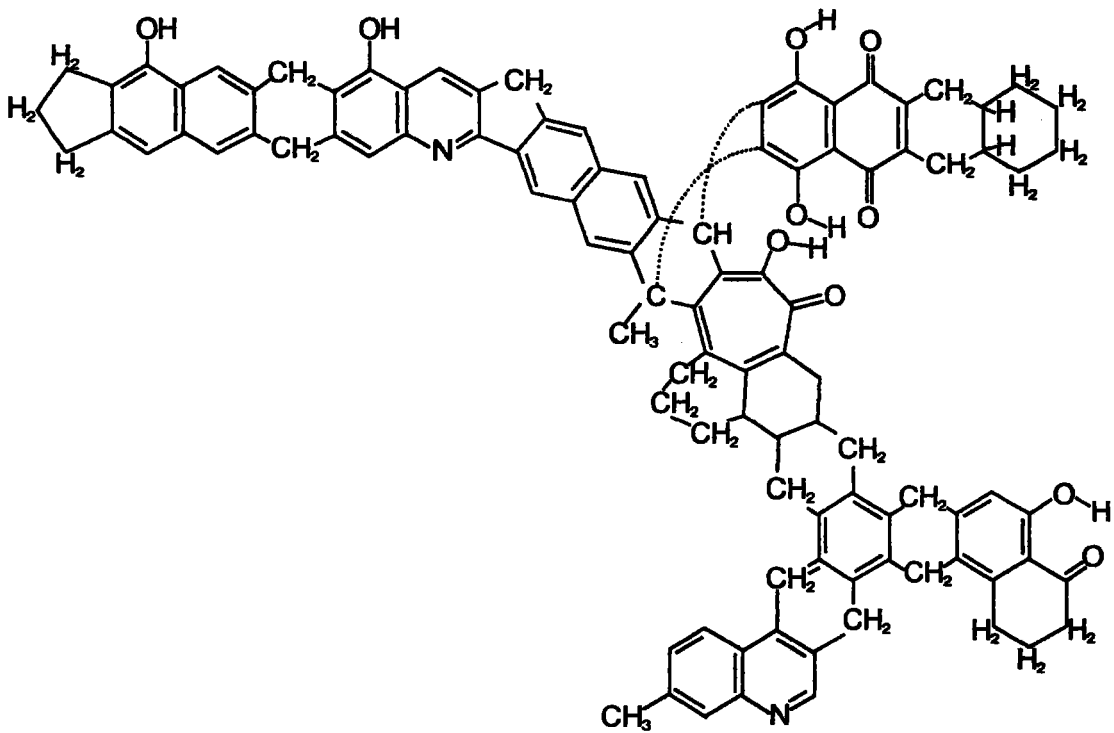
La mise en évidence des différents types de liaisons formant la structure macromoléculaire est réalisée principalement par des études de **gonflement aux solvants** (32-57) méthodes utilisées par ailleurs dans la science des polymères.

En effet, par ce type d'expérimentation un relâchement des structures ou dilatation est provoqué par la pénétration d'un solvant dans le système.

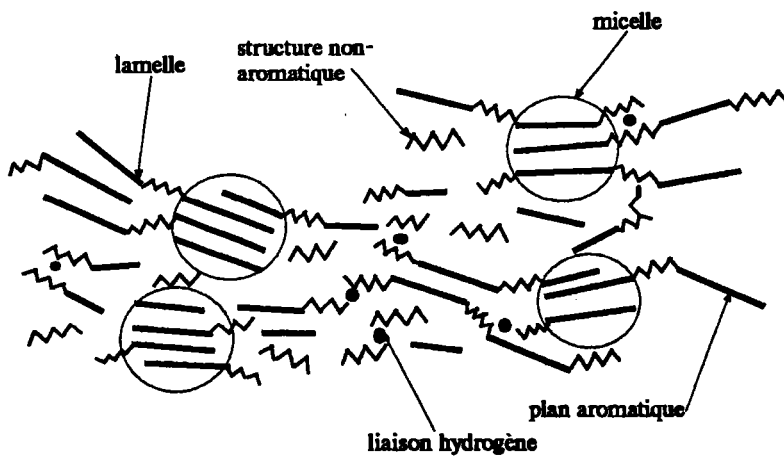
L'intensité de cette dilatation est inversement proportionnelle au nombre de liaisons covalentes intermoléculaires et de plus, le degré de gonflement parfois élevé que l'on peut observer est en accord avec l'hypothèse d'une structure en réseau.

Par contre, un système organisé en structure à liaisons non covalentes serait préférentiellement amené à se dissoudre dans le solvant et non à se dilater dans des proportions telles qu'on les observe (45).

Certains auteurs (37) ont attribué au phénomène de



(a)



(b)

Figure I.4 : Représentation idéalisée de la structure moléculaire d'une particule de vitrinite.

- (a) unité moléculaire ou couche d'après GIVEN (1960) (vue de dessus)
- (b) alignement composite de couches d'après NEAVEL (vue transversale)



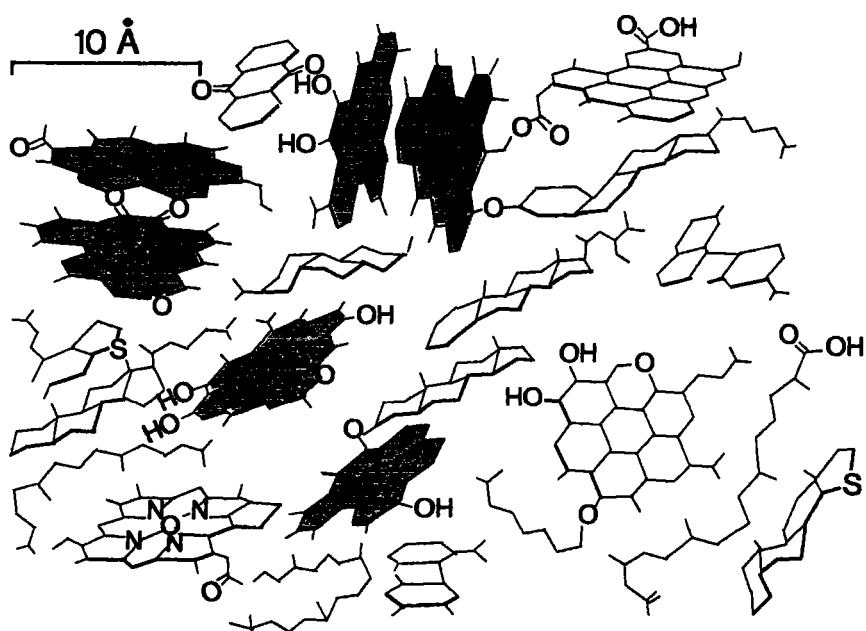


Figure I.5 : Modèle d'une structure carbonée de charbon de bas rang ou de kérogène d'après Oberlin (29).  
On peut y remarquer les orientations aléatoires des USB (en grise).

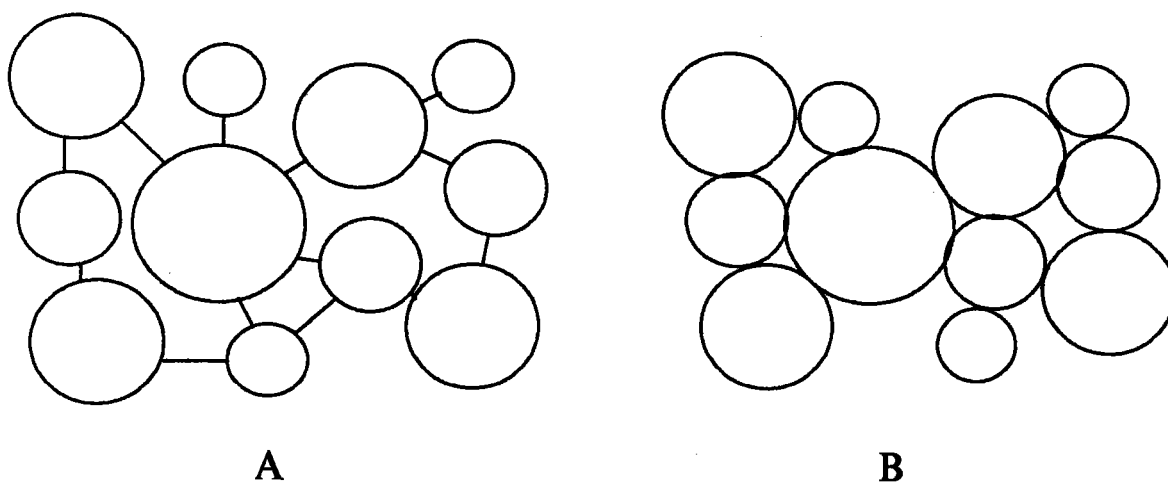


Figure I.6: Modèles comparés de la structure des charbons :  
A -réseau macromoléculaire conventionnel  
B -modèle en "unités associées" (d'après NISHIOKA (50)).

gonflement aux solvants une origine liée à une pression interne analogue à la pression osmotique.

En considérant le réseau poreux interne de la structure macromoléculaire, due notamment à des imperfections d'empilement des unités aromatiques, certaines molécules peuvent y être piégées. De ce fait, une concentration moléculaire interne aux pores supérieure à la concentration moléculaire externe à ceux-ci serait capable d'entraîner le développement d'une telle pression osmotique. Par conséquent, un relâchement de la cohésion structurale en résulterait et donnerait lieu au phénomène de gonflement.

On pourra cependant noter que des travaux récents de Nishioka (49-52, 55-57), mettant en oeuvre cette technique de gonflement aux solvants, ont suggéré l'existence d'une structure essentiellement associée dans le réseau macromoléculaire.

Les liaisons, de nature physique, seraient dues, entre autres, à des complexes de transfert de charge induits par la présence d'hétéroatomes dans les couches aromatiques.

Sur de telles bases et s'appuyant notamment sur l'irréversibilité du gonflement au solvant constaté chez des charbons bitumineux de bas rang (51), Nishioka a émis des doutes quant à la nature "biphasique" de la structure du charbon.

Le nouveau modèle de structure proposé serait apparenté à un modèle continu, "monophasique", d'unités structurales associées entre elles par de fortes interactions secondaires de nature physique. Contrairement au modèle précédent et comme déjà proposé par ailleurs (27), les liaisons covalentes ne seraient pas majoritaires.

Ainsi, la "mobilité" de la composante moléculaire du modèle conventionnel serait essentiellement due à une fraction d'unités associées entre elles par des interactions faibles. La composante macromoléculaire quant à elle, serait construite à partir d'unités fortement associées favorisant sa cohésion (Figure I.6).

D'autres travaux (32), basés sur des extractions aux solvants effectuées sur certains charbons bitumineux, ont également soutenu cette hypothèse de continuité de la structure du charbon.

C'est en observant une similarité de structure entre extraits et résidus, ainsi que de forts taux d'extraction à basse température (liaisons covalentes non rompues) que les auteurs de ces travaux en sont arrivés à des conclusions similaires à celles de Nishioka.

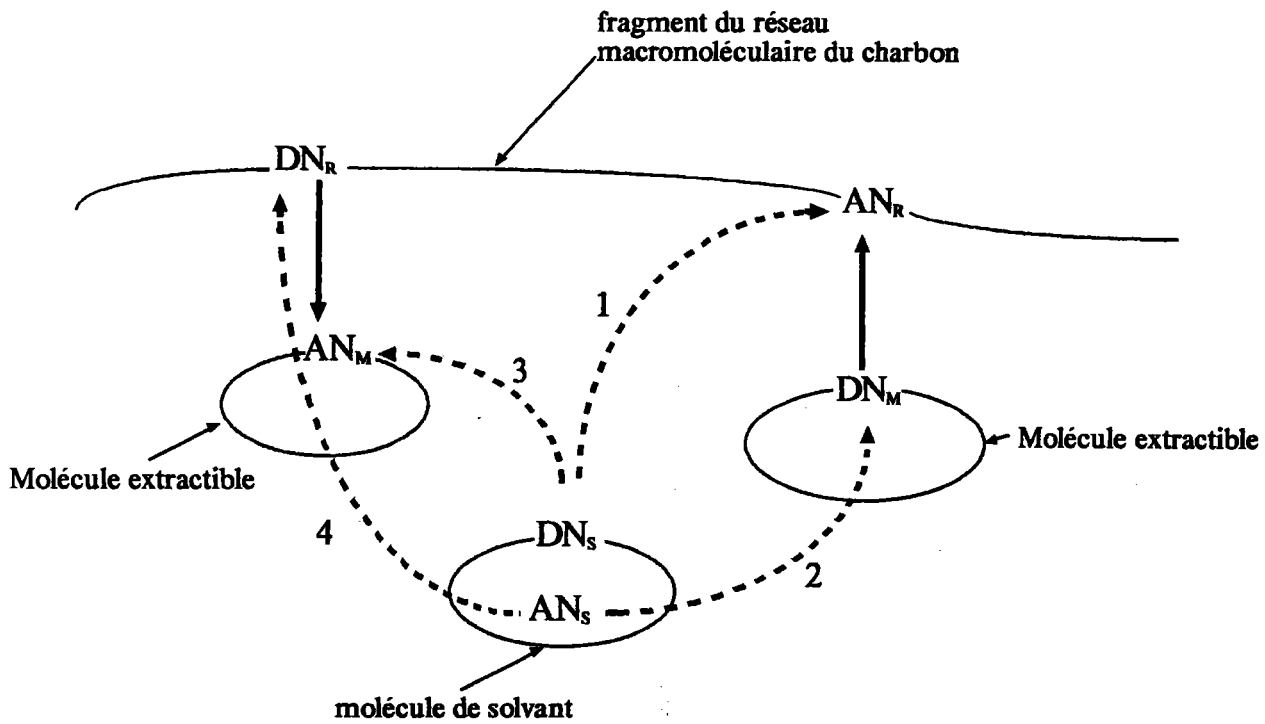


Figure I.7: Modèle d'extraction du charbon d'après (60) :  
 $DN_R \leftrightarrow AN_M$  et  $DN_M \leftrightarrow AN_R$  sont deux types de complexes accepteur-donneur présents dans le charbon.  
 1, 2, 3 et 4 sont des voies possibles pour la formation de centres donneur-accepteur.

### I.2.2 La Composante "Moléculaire"

La composante moléculaire ou phase mobile est définie comme étant un système formé de molécules de tailles relativement petites, faiblement liées ou piégées au sein de la structure macromoléculaire (4-6, 8, 12, 13, 20-22).

On remarquera également que les propriétés de la phase mobile de même que celles de la composante macromoléculaire sont dépendantes du rang.

Le concept de mobilité de la composante moléculaire fait surtout appel à des notions de Résonance Magnétique Nucléaire RMN. Lorsqu'on fait référence à des propriétés de solvation et d'extraction par solvants de cette phase, on parlera surtout de composante extractible (36, 37, 58-61).

Le développement assez récent de techniques appropriées en RMN du proton et du carbone 13 (RMN  $^1\text{H}$ , RMN  $^2\text{H}$  et RMN  $^{13}\text{C}$ ) (5, 6, 8, 12, 13, 19, 58), ainsi qu'en spectrométrie de masse avec des procédés tels la pyrolyse sous vide avec ionisation de champs (Py-FIMS) ou la pyrolyse au point Curie avec ionisation par électrons basse tension (Py-EIMS) (20) ont apporté des précisions notables quant aux caractéristiques structurales de cette phase.

Si on se réfère à un article de Derbyshire et al. (21), la fraction de phase moléculaire contenue dans un charbon était à l'origine quantifiée par le taux d'extraction au chloroforme.

Par la suite, l'utilisation d'autres types de solvants ainsi que le traitement préalable des échantillons ont permis d'augmenter sensiblement le rendement des extractions.

Par fractionnement ultérieur des extraits obtenus suivi de l'analyse de ces derniers, il a été montré que la phase moléculaire contient des structures plus riches en hydrogène et possède un caractère aliphatique plus prononcé que les résidus d'extraction (assimilés à la phase macromoléculaire).

Afin de préciser le type d'interactions pouvant exister entre la phase moléculaire et la phase macromoléculaire des notions de pouvoir électro-donneur et électro-accepteur ont été utilisées (59, 60).

En faisant appel au nombre Electro-Donneur (DN) et au nombre Electro-Accepteur (AN) tels qu'ils ont été définis et mesurés par Gutmann (59) (respectivement caractères nucléophile et électrophile), le mécanisme réactionnel de l'extraction par solvants suivant a été proposé (60, 61) :

Si un solvant se caractérise par un nombre électro-donneur  $\text{DN}_s$  important ou un nombre électro-accepteur  $\text{AN}_s$  important, les molécules de ce solvant peuvent former un complexe moléculaire  $\text{DN}_s \rightarrow \text{AN}_c$  (ou  $\text{DN}_c \rightarrow \text{AN}_s$ ) avec des sites électro-donneur  $\text{DN}_c$  ou électro-attracteur  $\text{AN}_c$  de la matière

Valeurs des taux d'extrait % massiques sur pur	Solvants	Valeurs des nombres électro	
		donneur	accepteur
0 - 0.2	Hexane, Benzène, acetonitrile, Nitromethane	0 - 14	0 - 20
	Formamide, acide acétique, alcools C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> , Eau	19 - 33	33 - 65
1 - 8	Dioxane, Acetone, Tetrahydrofurane, Methylformamide	15 - 25	8 - 32
13 - 35	Pyridine, Dimethylsulfoxyde, Dimethylformamide, Ethylène-diamine, N-Methyl Pyrrolidinone-2	27 - 55	13 - 21

Tableau I.3 : Valeurs des nombres électro-donneur et électro-accepteur de quelques solvants avec leurs taux d'extraction (d'après (60)).

<b>Electro-donneurs</b>	Oxygène	dans : Phénol, Carbonyle, Ethers et Noyaux Furaniques
	Azote	dans : Pyridine, Noyaux Pyrrols, Amines
	Cycles Pi excédentaires	Pyrrols, Furane, Noyaux Thiophéniques
<b>Electro-attracteurs</b>	Cycles Pi déficients	Hydrocarbures Aromatiques, Noyaux Pyridiniques
	Protons	dans : Phénols-OH, Pyrrol-NH, Amines

Tableau I.4 : Groupements fonctionnels responsables des propriétés "électro-donneur" et "électro-accepteur" des solvants (d'après (60)).

organique du charbon (Figure I.7 et Tableaux I.3 et I.4).

D'après ces considérations, pour qu'un solvant ait des propriétés extractives sur un charbon, il est nécessaire que ses nombres  $DN_S$  et  $AN_S$  soient supérieurs aux nombres  $DN_C$  et  $AN_C$  de ce charbon.

De même, une extraction complète ne peut être envisagée que si la condition d'accessibilité à tous les sites pouvant induire la formation de complexes Donneur-Accepteur (DA) est remplie. Dans ce cas, les configurations stériques et topologiques du réseau macromoléculaire s'opposent à la réalisation d'un tel processus.

Les solvants les plus efficaces peuvent être classés en deux groupes :

Le premier se caractérise par des valeurs  $DN_S$  supérieures à toutes les valeurs  $DN_C$  ainsi que des valeurs  $AN_S$  inférieures à toutes les valeurs  $AN_C$  du charbon. On y trouve des solvants tels l'Ethylène Diamine ou la N-Méthyl-2-Pyrrolidinone (NMP).

Le second groupe remplit les conditions réciproques à savoir des valeurs  $AN_S$  supérieures aux  $AN_C$  et des valeurs  $DN_S$  inférieures aux  $DN_C$  du charbon. A l'heure actuelle, aucun solvant de ce type n'est connu.

D'après ces données, le procédé d'extraction d'un charbon peut être assimilé à une réaction d'échange où les composés moléculaires contenus dans la porosité de la structure macromoléculaire sont remplacés par des molécules de solvant au niveau des sites de liaison électro-donneur-accepteur.

Cependant, comme il l'a été précisé plus haut, de telles réactions sont tributaires de l'accessibilité aux sites réactionnels et les conditions optimales ne sont jamais remplies.

Des expérimentations en RMN  $^1H$  (6, 8, 12, 13, 21) notamment ont montré que la fraction de phase mobile est nettement plus importante que ne le laissent supposer les quantités d'extraits obtenues.

La part de phase moléculaire non extractible par les solvants est considérée comme une phase piégée ou occluse, telle qu'on la trouve dans des clathrates, inaccessible pour des raisons d'étroitesse de porosité notamment.

La structure chimique qui a été retenue pour l'étude des charbons en tant que matière première du procédé de cokéfaction est celle d'un système biphasique ; composante macromoléculaire-composante moléculaire.

Ce choix est justifié par le fait que toutes les données de la littérature scientifique et surtout industrielle rassemblées pour cette étude sont basées sur ce concept.

## II La Cokéfaction : Processus et Produits.

La mise en oeuvre de la cokéfaction nécessite la maîtrise d'une multitude de paramètres liés d'une part à la nature complexe du matériau charbon et d'autre part, au procédé industriel.

Ayant pour objectif de préciser les différents phénomènes liés à la cokéfaction, les paragraphes qui vont suivre s'attacheront à faire un descriptif des différents aspects aussi bien phénoménologiques que physico-chimiques de ce procédé. Il y sera notamment développé la caractérisation du domaine plastique avec ses implications au niveau du phénomène de poussée qui est le but de cette étude.

### II.1 Caractérisation d'un Charbon pour la Cokéfaction.

#### **II.1.1 Analyse Élémentaire et Immédiate**

Etant donné les hétérogénéités de constitution des charbons, des variations aléatoires au niveau des quantités de matières minérales et d'humidité sont fréquentes.

Afin de faire abstraction de ces variations les résultats d'analyses sont souvent exprimés pour des échantillons secs et sans cendres (sur pur, d.a.f. (dry, ash free) dans la littérature anglo-saxonne).

Les méthodes d'analyse utilisées pour ces caractérisations sont décrites en Annexe 1. Elles ne sont représentatives que d'un nombre limité de paramètres qui nous ont paru essentiels. Le lecteur désireux d'approfondir le sujet pourra se référer à certaines parties d'ouvrages spécialisés dans le domaine (62-72)

#### **II.1.2 Analyse Pétrographique - Réflectogramme**

Nous avons vu précédemment que la vitrinite était le groupe macéral le plus représentatif d'un charbon bitumineux et que l'évaluation de son aptitude à réfléchir ou à absorber la lumière est un des moyens les plus fiables pour la détermination du rang.

La mesure du pouvoir réflecteur d'une vitrinite (PRV), sur un charbon broyé et enrobé dans une résine dont la surface est polie, est effectué à l'aide d'un microscope. Par observation de l'échantillon une analyse macérale peut être obtenue et un réflectogramme de la vitrinite établi. Selon le type de réflectogramme obtenu, il est également possible de déterminer si on a affaire à un charbon de veine ou à un mélange (Figure I.8).

Une analyse pétrographique complète est rendue possible

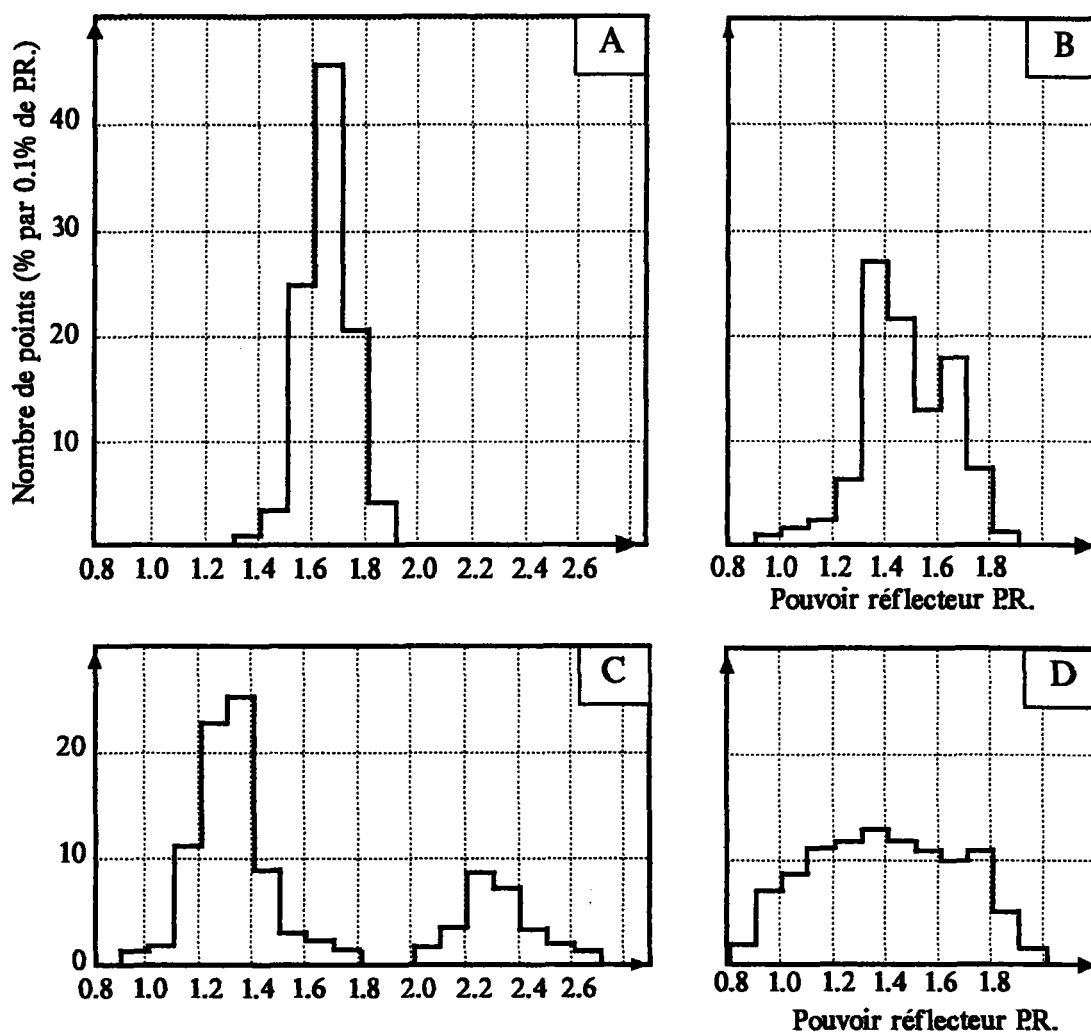


Figure I.8: Réflectogrammes de types divers :

- (A) charbon prélevé en veine
- (B) mélange de deux charbons de qualités voisines
- (C) mélange de deux charbons de qualités différentes
- (D) mélange de plusieurs charbons pratiquement impossibles à distinguer



par la mesure des compositions relatives d'au moins cinq constituants tels la vitrinite, l'exinite, l'inertinite, la semi-fusinite et la fusinite. Le nombre de constituants déterminés est variable suivant l'usage recherché et peut également servir d'indicateur d'aptitude à la cokéfaction en complément des méthodes qui vont être décrites ci-après.

### II.1.3 Détermination de l'Aptitude à la Cokéfaction

Les paramètres mesurés par analyse pétrographique, analyses élémentaire et immédiate permettent, outre la détermination du rang, d'avoir indirectement un premier indice des propriétés cokéfiantes d'un charbon. Cependant, une évaluation directe de l'aptitude à la cokéfaction est nécessaire étant donné que l'influence de certaines propriétés ne peut être prévue par les méthodes citées ci-dessus.

On pourra donner en exemple le cas de l'oxydation accidentelle qui, bien que modifiant les propriétés cokéfiantes, n'est pas prévisible par analyse préalable.

Afin de résoudre un tel problème des essais de pyrolyse à l'échelle du laboratoire ont été mis au point à l'aide d'appareillages simulant le processus de cokéfaction. Quatre types de tests sont actuellement utilisés : ce sont les essais de gonflement libre, de dilatométrie, de plastométrie et les essais au pénétromètre.

#### II.1.3.a Le Gonflement Libre

Un échantillon de charbon finement broyé est introduit dans un creuset munie d'un couvercle, puis est soumis à un chauffage à l'aide d'une flamme. Au cours de l'échauffement le charbon passe par un état pâteux ou "plastique" au cours duquel les matières volatiles, naissant dans le milieu visqueux, provoquent un gonflement de l'échantillon. En fin d'expérimentation lorsque la température a atteint une valeur d'environ 800-820°C l'échantillon se présente comme une masse solide, bulleuse ; il s'agit du coke.

Suivant le charbon utilisé la forme du "culot" que l'on retire du creuset est variable (voir Figure I.9). Le profil de ce culot est comparé à des profils de références numérotés de 1 à 9 qui définissent l'indice de gonflement ou I.G. ainsi que l'aptitude à la cokéfaction du charbon considéré.

La procédure expérimentale est définie par la norme française NF M 11-001 (73).

On peut remarquer que si ce test définit l'aptitude à la cokéfaction par les termes "bonne", "médiocre" ou "moyenne", il ne permet pas de distinguer entre eux de bons charbons à coke.

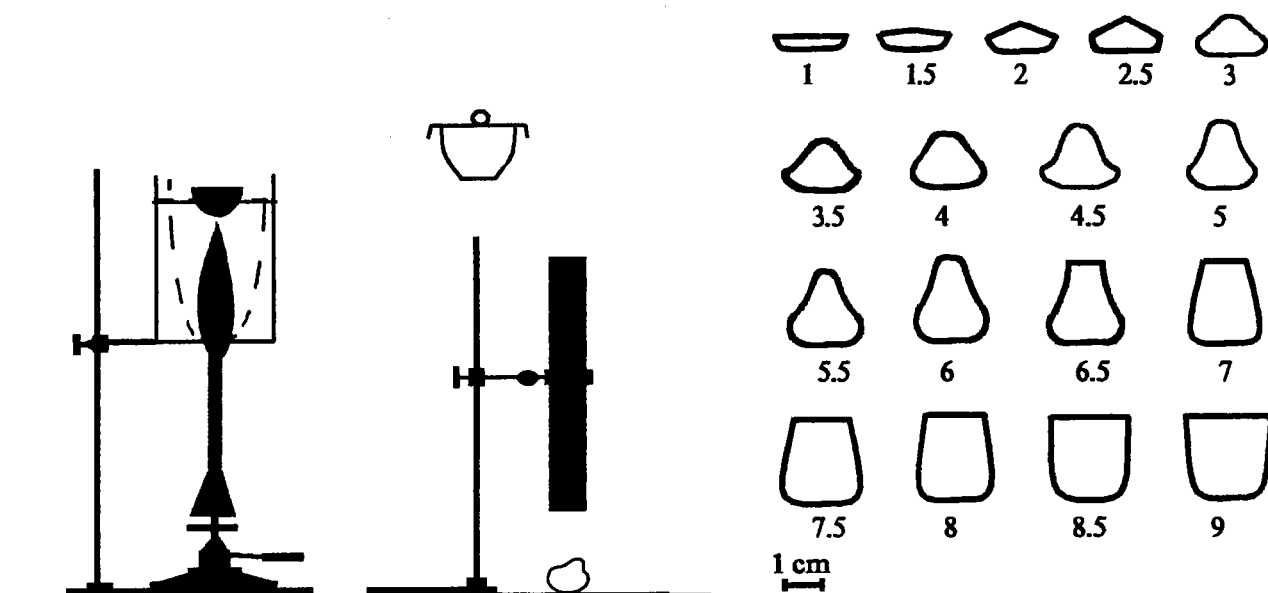


Figure I.9: Test de gonflement au creuset : Appareillage et profils des culots de référence.

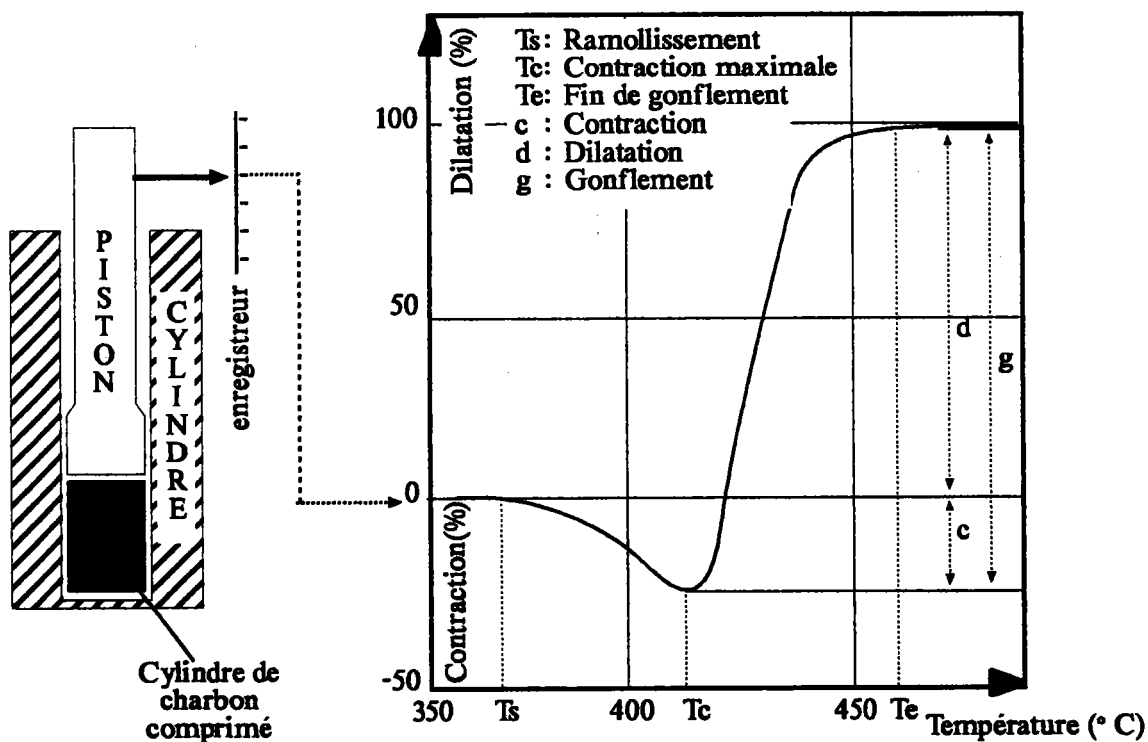


Figure I.10: Schéma de principe du dilatomètre Audibert-Arnu, avec courbe type et températures caractéristiques.

### II.1.3.b Dilatométrie

Ce test permet de mesurer les variations de volume engendrées par la fusion des grains de charbon et leur agglutination au cours de la pyrolyse, ainsi que le gonflement qu'entraîne la formation des matières volatiles dans ce milieu visqueux. **Ce phénomène transitoire de fusion-agglutination propre aux charbons à coke a été défini comme l'état plastique.** Il est important de noter que le passage par cet état est nécessaire à la formation d'un coke cohérent.

Le domaine de température dans lequel l'état ou phase plastique se manifeste se situe entre 350 et 550°C, au delà de 550 et jusqu'à 1000°C se situent les domaines du semi-coke et du coke.

A l'origine, l'utilisation du dilatomètre en tant qu'instrument de prévision pour l'aptitude à la cokéfaction s'est répandue en France avec la mise au point du dilatomètre Audibert-Arnu. Par la suite, ce système a été adopté comme une référence dans le Système de Classification Internationale des charbons bitumineux. Actuellement une version développée parallèlement au dilatomètre Audibert-Arnu est plus couramment utilisée, il s'agit du dilatomètre Ruhr.

L'essai consiste à agglomérer par compression un "crayon" de charbon, finement broyé au préalable, pour le placer dans un tube inséré dans l'appareil. Sur ce crayon est appliqué un piston relié à un enregistreur de déplacements (Figure I.10). Au cours de l'essai, l'échantillon est soumis à une loi de chauffe de 3 °C par minute et les déplacements verticaux du piston sont enregistrés (74).

Les données apportées par ces mesures sont regroupées Figure I.10. Elles permettent de définir trois étapes :

- dans un premier temps, il y a affaissement du crayon sous le poids du piston, cette étape correspond au début du ramollissement du charbon à la température  $T_s$ . Ceci se matérialise par une période de contraction qui se prolonge tant que l'interstice entre le tube et le crayon ainsi que les interstices intergranulaires ne sont pas totalement colmatés par la masse pâteuse de charbon ramolli.

- lorsque la température de contraction maximale  $T_c$  est atteinte, débute la période de gonflement. Ce phénomène se produit sous l'effet du dégagement de matières volatiles au sein de la phase plastique avec formation de bulles. On considère qu'il y a dilatation de l'échantillon uniquement lorsque le déplacement vertical du piston a dépassé sa position initiale. Le gonflement se poursuit jusqu'à  $T_e$  (température de fin de gonflement) où la masse plastique est resolidifiée et forme le semi-coke.

Les paramètres de contraction, dilatation et gonflement, respectivement  $c$ ,  $d$  et  $g$  sont exprimés en pourcentages. Ils permettent, avec les températures  $T_s$  et  $T_e$  exprimées en degrés Celsius, de calculer le paramètre d'aptitude à la cokéfaction  $G$  selon l'équation :

$$G = \frac{T_s + T_e}{2} \times \frac{c + d}{T_e \times c + T_s \times d}$$

D'autres types de dilatomètre travaillant dans le même domaine de température que le dilatomètre Ruhr ont également été mis au point ce sont notamment les dilatomètres Sheffield et Hoffmann (63, 64). La différence essentielle caractérisant ces derniers est que l'échantillon introduit dans le creuset n'est pas un cylindre compressé ou "crayon" mais une masse de charbon non tassée.

Un dilatomètre, capable de travailler à haute température pour permettre le suivi du comportement des phases resolidifiées, est le dilatomètre Haute Température Chévenard-Journier. L'utilité de travailler à des températures avoisinant les 1000°C est de pouvoir mettre en évidence le phénomène de contraction qui caractérise la transition du semi-coke au coke.

Ce dernier type de mesure permet de calculer le coefficient de contraction  $\alpha$  selon la formule suivante :

$$\alpha = \frac{1}{L_0} \times \frac{dL}{dT}$$

on définit par  $L_0$  la longueur initiale de l'échantillon en mètre et  $dL/dT$  la variation de longueur avec l'accroissement de température.

### II.1.3.c Plastométrie

Les appareils utilisés pour les mesures de plastométrie ont été mis au point afin d'évaluer le degré de fluidité ou de viscosité que peut atteindre un charbon durant sa phase plastique.

Le principe général de tels procédés est basé sur une mesure de résistance opposée par le milieu visco-fluide à la rotation d'un équipage mobile plongé dans sa masse.

Le système le plus largement utilisé est le **plastomètre Gieseler** dont le mode opératoire a été normalisé pour devenir un standard ASTM (75). Les différentes parties constituant ce plastomètre sont :

- un creuset dans lequel est introduit puis compacté un échantillon de charbon de granulométrie bien définie (Figure I.11 B).

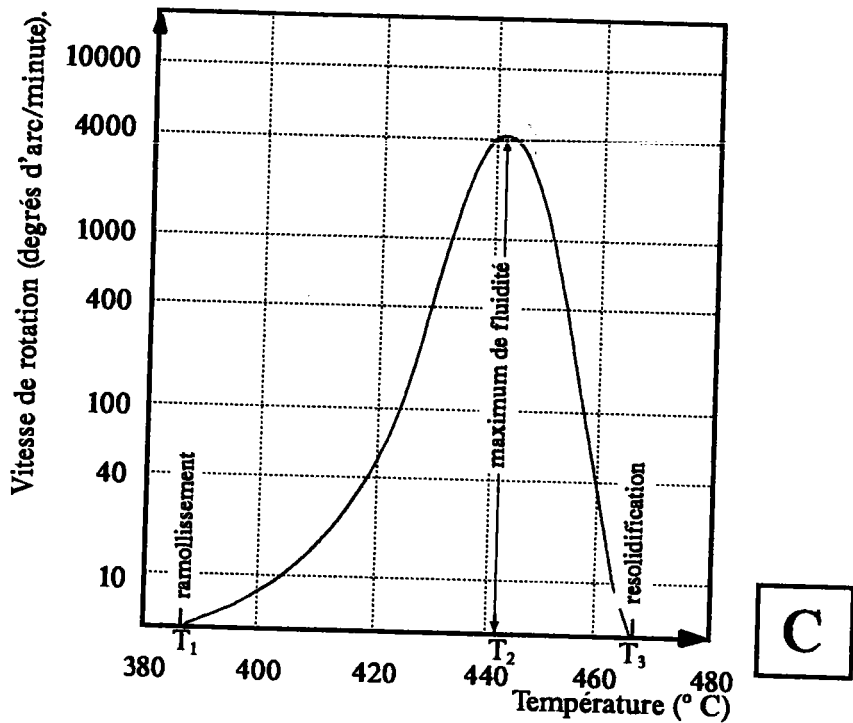
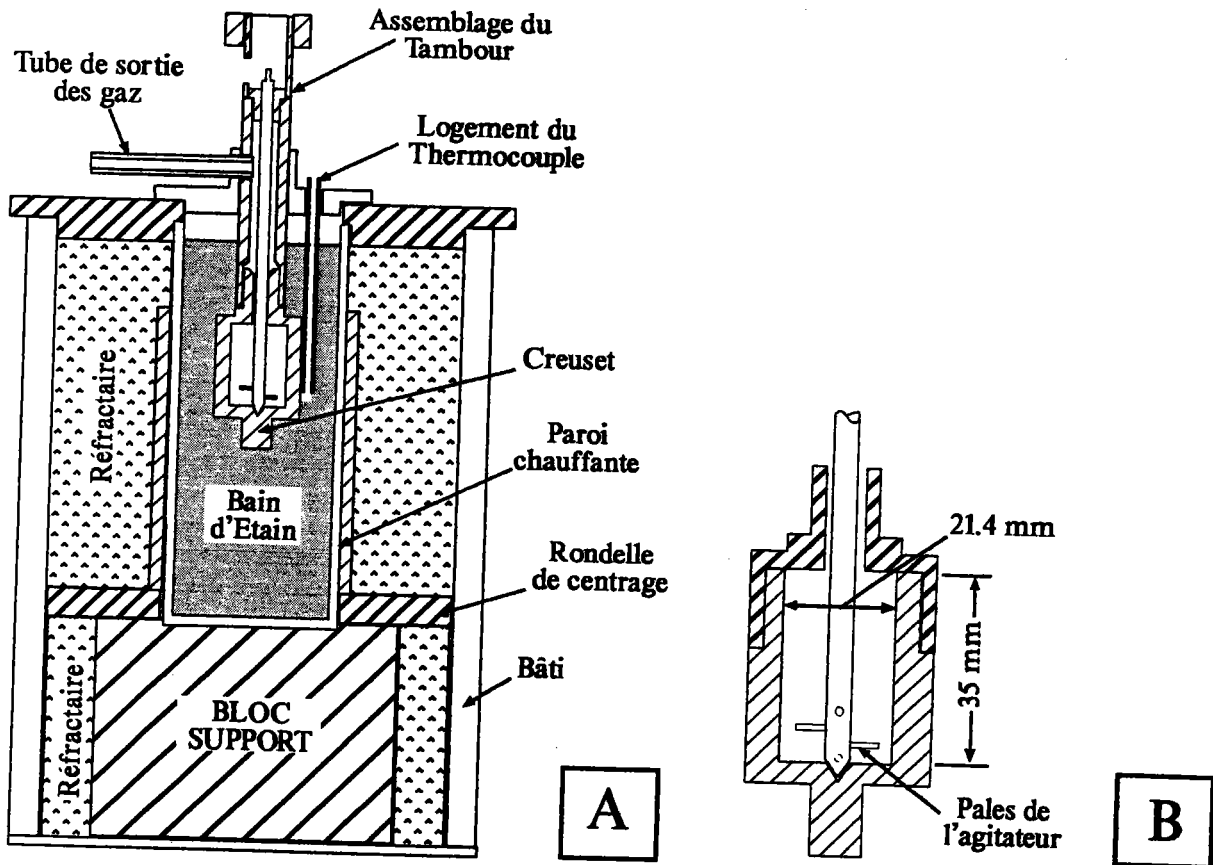


Figure I.11: Plastométrie Gieseler : A : Four et creuset  
 B : Détail du creuset  
 C : Courbe type et températures caractéristiques

- un agitateur muni de quatre pales placé dans la masse de charbon
- un système de chauffage constitué de parois chauffant un bain d'étain dans lequel est immergé le creuset (Figure I.11 A)
- un mécanisme d'entraînement pour la rotation de l'agitateur couplé à un dispositif d'enregistrement (non représentés). Par l'intermédiaire de ce mécanisme un couple constant est appliqué à l'agitateur au cours de l'expérimentation.

Le couple de rotation est calculé de telle façon qu'au début de l'essai l'agitateur soit immobile dans l'échantillon.

Lorsque la température de ramollissement  $T_1$  est atteinte, si la fluidité du charbon étudié le permet, une rotation de l'agitateur est amorcée en raison d'une diminution de la résistance du milieu.

Avec la montée en température la fluidification se poursuit jusqu'à atteindre une valeur maximale à la température  $T_2$  au delà de laquelle la viscosité de l'échantillon augmente.

La fluidité décroît tant que la température de resolidification  $T_3$  n'est pas atteinte. A partir de cette valeur la fluidité est nulle, l'échantillon forme une masse solide cohérente : le semi-coke.

En raison d'une corrélation avec une vitesse de rotation, la fluidité telle qu'on la mesure au plastomètre Gieseler est exprimée en degrés d'arc par minute (le ddpm ou dial division per minute est l'unité normalisée, 1 degré d'arc = 3.6 ddpm). Un exemple de courbe caractéristique pour un charbon fusible est représenté Figure I.11 C, où la fluidité (en degrés d'arc par minute) est reportée sur une échelle logarithmique en fonction de la température (en degrés Celsius).

Si en dilatométrie les limites inférieure et supérieure du domaine de plasticité d'un charbon sont définies par les températures de ramollissement  $T_s$  et de resolidification  $T_e$ . En plastométrie les mêmes températures caractéristiques sont utilisées sous les dénominations respectives  $T_1$  et  $T_3$ .

En faisant un parallèle dilatométrie-plastométrie pour ces domaines de températures une bonne corrélation peut être mise en évidence, comme dans le cas de la Figure I.12. Cependant, certains écarts sont observés. Ils sont dus principalement à une différence de méthodologie (mesures de fluidité, de gonflement), ainsi qu'aux conditions opératoires où des paramètres tels le couple initial de rotation du plastomètre et le poids du piston du dilatomètre ne permettent pas une corrélation rigoureuse. Généralement, le maximum de fluidité Gieseler se situe juste avant le maximum de dilatation.

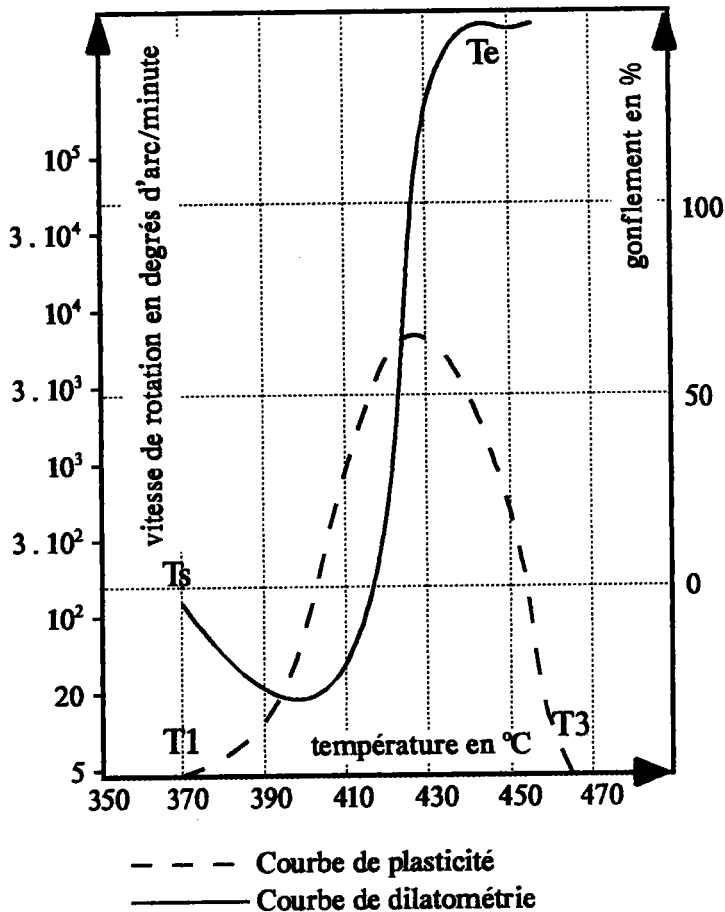


Figure I.12: Plasticité et gonflement d'un charbon D25 chauffé à 2°C/min (d'après (64)).

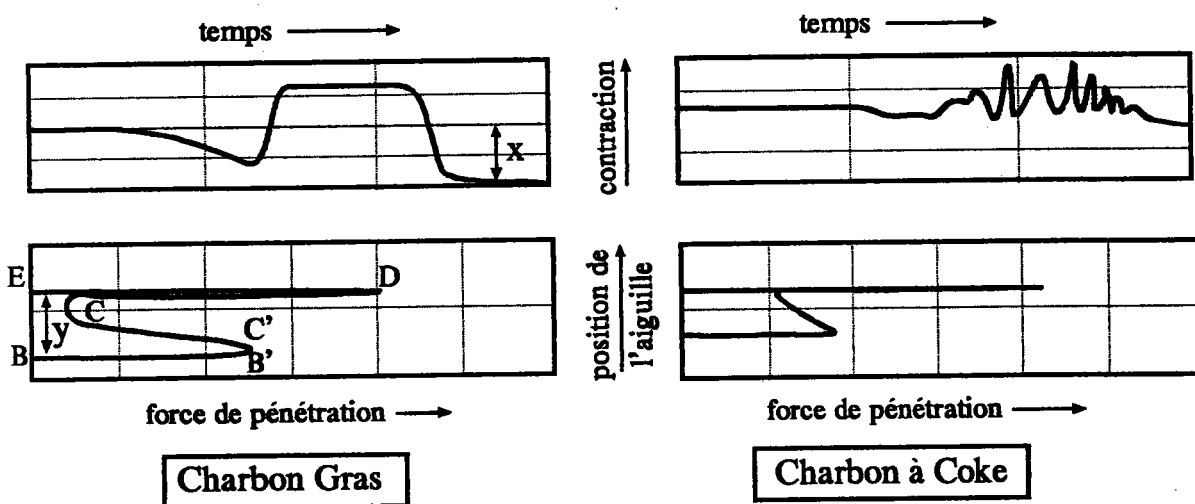


Figure I.13: Courbes de plasticité typiques au Pénétromètre Sapojnikov pour deux charbons.  
 Figures du haut : courbes de contraction  
 Figures du bas : courbes de pénétration  
 B-B'-C' : domaine préplastique (ramollissement)  
 C'-C : couche plastique  
 C-D : transition vers le semi-coke

### II.1.3.d Pénétrromètre de Sapojnikhov

Cet appareil, apparenté à un plastomètre, permet d'avoir accès à l'épaisseur de la couche plastique ( $y$ ) ainsi qu'à l'amplitude de la contraction finale ( $x$ ). De plus il permet d'enregistrer la force nécessaire à la pénétration d'une aiguille dans la couche plastique ; force qui est proportionnelle à la viscosité de cette phase. La particularité essentielle de cet appareil réside dans le fait qu'il existe un gradient thermique dans la charge pyrolysée, alors que dans les plastomètres décrits plus haut, la totalité de la charge est à une même température.

Par cette méthode (surtout utilisée dans les pays de l'Est), le phénomène de gonflement - contraction est suivi au moyen des déplacements d'un piston appliqué sur la charge en cours de pyrolyse, seule l'intensité de la contraction finale  $x$  est retenue.

La mesure de l'épaisseur de la couche plastique est obtenue par l'intermédiaire d'une aiguille que l'on fait pénétrer à intervalles de temps définis dans l'échantillon durant le test. Une première résistance à la pénétration est constatée à l'interface charbon-couche plastique et une deuxième, plus importante, au niveau du semi-coke. La différence de hauteur entre ces deux niveaux permet de calculer l'épaisseur de la couche plastique,  $y$ . Un exemple de courbes obtenues est représenté Figure I.13.

On peut mentionner que par cette méthode les aptitudes à la cokéfaction peuvent également être déterminées.

## II.2 La Cokéfaction : Aspect Technique

Au cours des paragraphes précédents les différents aspects du charbon, aussi bien du point de vue purement structurel que du point de vue d'une matière première destinée à l'élaboration de cokes ont été examinés. Aussi, à la lueur des données relatives au matériau charbon sur le plan de l'aptitude à la cokéfaction et en fonction des objectifs poursuivis, il s'agit pour un exploitant de cokerie de définir au mieux les paramètres de fonctionnement à utiliser pour optimiser son procédé.

Les différentes étapes qu'englobe la cokéfaction, de l'arrivée du charbon sur le site jusqu'à l'obtention du coke en tant que produit fini, requièrent la mise en oeuvre de toute une succession d'"ateliers" dont les principaux intermédiaires sont sommairement décrits en Annexe 2 (64, 76-78).



### II.3 La Cokéfaction : Phénoménologie

La cokéfaction est un phénomène de pyrolyse, c'est à dire une décomposition thermique en l'absence de toute source d'oxydation externe. Les grains de charbons constituant une pâte à coke sont soumis lors du phénomène à des gradients thermiques allant de la température ambiante jusqu'à un maximum de 1200°C. Dans de telles conditions, des transformations physico-chimiques de la structure des charbons engendrent une succession d'états ou phases caractéristiques dont le stade final est le coke.

#### II.3.1 Evolution du Processus

Si on se place à l'échelle "millimétrique" du grain, on peut suivre l'évolution morphologique de celui-ci avec la montée en température selon les étapes caractéristiques schématisées Figure I.14.

Sur ce schéma, un parallèle avec une courbe de dilatométrie permet une visualisation des variations volumiques globales entraînées par le processus, bien qu'une frontière nette ne puisse être établie entre les étapes D et E. De même, les évolutions volumétriques relatives aux dimensions initiales du grain peuvent se déduire par comparaison entre le volume occupé par la matière charbonneuse et l'unité arbitraire de volume représentée sous la forme d'un cube virtuel.

A : Les deux grains, vus en coupe, sont dans leur état initial à la température ambiante, leurs contours sont nets

B : Début de ramollissement, les contours s'estompent en s'arrondissant

C : L'étape de ramollissement ou "pseudo-fusion" s'accroît, les contours continuent à s'estomper. Les grains présentant des surfaces de contact entrent en "coalescence", des bulles de gaz naissent au sein de la masse des grains.

D : Les grains continuent à fusionner de telle sorte qu'il est difficile de les discerner entre eux, il y a croissance des bulles de gaz formées à l'étape précédente et naissance de nouvelles bulles (germination-croissance des bulles).

E : Il y a fusion totale des grains, on est en quelque sorte en présence d'un "continuum visco-fluide" où les espaces intergranulaires ont disparu. Les vides intergranulaires étant comblés, une contraction de la masse n'est plus possible, le milieu gonfle sous l'effet de la croissance des bulles.

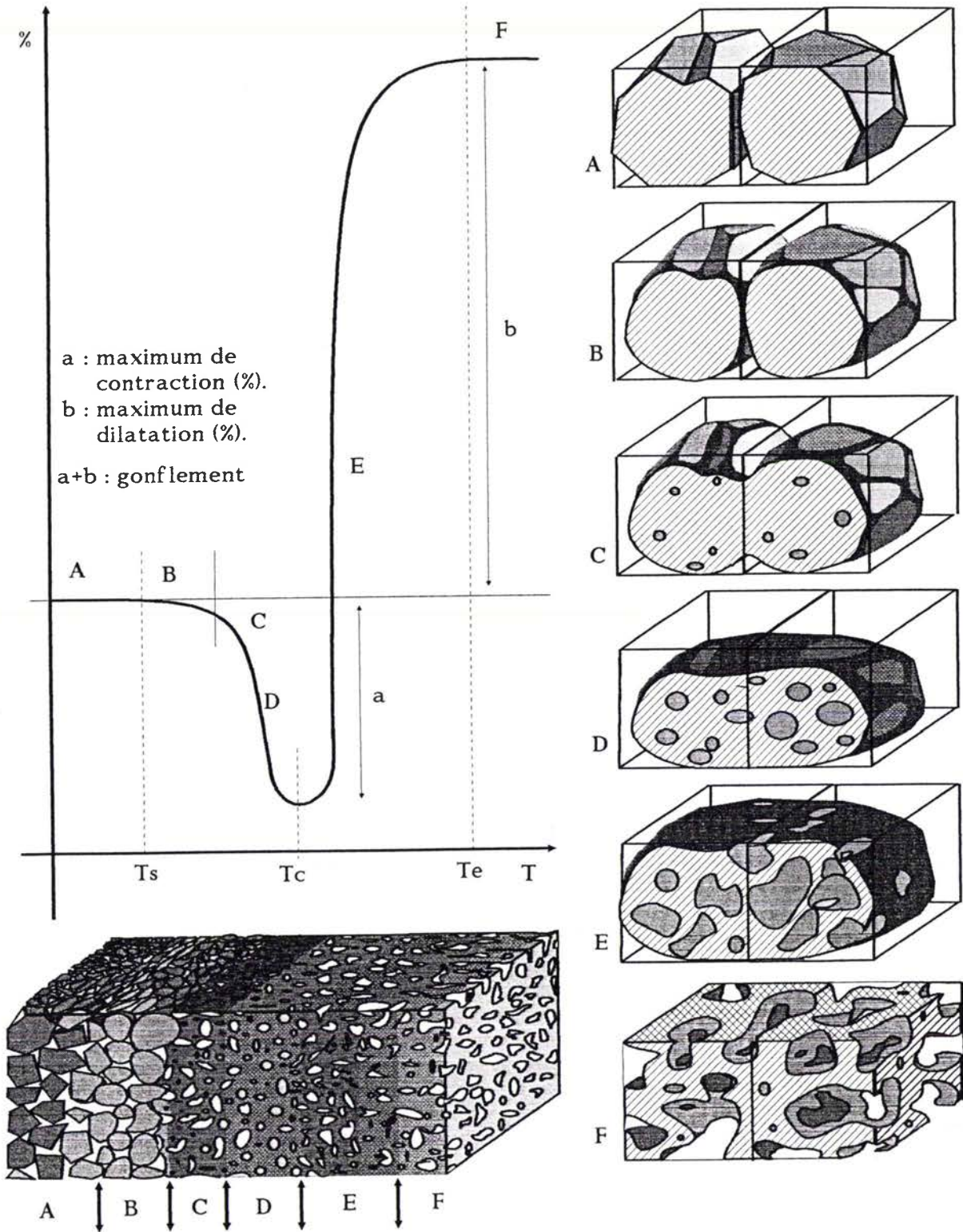


Figure I.14 : Evolution morphologique de grains de charbon au cours de la pyrolyse. Parallèle avec les paramètres caractéristiques déterminés en dilatométrie.

F : Etape de resolidification, le gonflement est ralenti puis stoppé par une viscosité devenue trop importante pour permettre la croissance de bulles de gaz.

Les étapes présentées ci-dessus sont celles que l'on peut rencontrer chez un charbon très fluide, il s'agit en quelque sorte d'un cas idéal. En réalité, le processus est beaucoup plus complexe en raison des hétérogénéités de constitution des charbons qui font notamment intervenir les proportions relatives des groupes de macéraux.

Si on se place à une échelle microscopique, où la visualisation des différents types de macéraux est possible, l'étude des mécanismes des transitions de phases peut être approfondie en faisant intervenir entre autres des données issues de déterminations cinétiques et thermodynamiques.

### II.3.1.a Notion de "Métaplaste"

Le concept de métaplaste (64, 77, 79) peut être explicité au moyen des réactions chimiques dues au gradient thermique induit par la pyrolyse. Le métaplaste se caractérise par une phase liquide, ayant des propriétés d'agent de plasticité, dont l'origine repose sur la formation de molécules de 300 à 600 unités de masse atomique (u.m.a.). La taille de ces molécules est suffisamment importante pour qu'elles n'entrent pas en phase vapeur et assez petite pour que celles-ci demeurent à l'état liquide à une température de 450°C.

Deux types principaux de réactions chimiques déterminent la formation et la destruction du métaplaste, ce sont respectivement les réactions de dépolymérisation - craquage et d'aromatisation - condensation.

Un type secondaire de réactions existe également, il s'agit des réactions de dégazéification.

Ces réactions de craquage et de condensation aux effets antagonistes sont respectivement responsables du maintien et de la destruction du métaplaste. C'est leur équilibre qui, étant déplacé en faveur d'un des deux mécanismes, conditionne et le degré de fluidité et le domaine d'existence de la phase plastique.

### II.3.1.b Evolution des Macéraux avec la Pyrolyse - La Mésophase.

Les concentrations relatives en groupes de macéraux prennent une importance capitale en cours de pyrolyse puisqu'elles déterminent la fluidité d'une pâte à coke. Seuls les groupes possédant le caractère de fusibilité (vitrinite, exinite) permettent la formation du métaplaste et l'absence d'un de ces constituants peut

avoir un effet inhibiteur ou bloquant pour la fluidification.

En plus d'autres techniques, l'étude microscopique, par observation directe ou sur des charges trempées à différentes températures de pyrolyse, est un des moyens qui a été utilisé pour décrire les transformations caractéristiques des transitions de phases (29, 64, 77, 80-86).

Les étapes suivantes ont pu être différenciées :

- *dans le domaine des températures inférieures à 200°C*, les charbons perdent leur humidité superficielle, de même les gaz occlus tels que le méthane (CH<sub>4</sub>), l'oxygène, l'azote et le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) se dégagent de la particule

- *de 200 à 300°C*, certains auteurs (15, 16, 34, 54) parlent de l'existence d'une étape de transition vitreuse au cours de laquelle une relaxation de structure est observée

- *de 300 à 425°C*, plusieurs stades sont mis en évidence, il s'agit d'un domaine clé.

Dans un premier temps, les surfaces anguleuses des particules s'arrondissent, puis la formation de bulles est observée. Il faut cependant remarquer que cette chronologie n'est pas toujours respectée, une étude statistique (85) effectuée sur un certain nombre d'échantillons ayant montré une succession inversée de ces étapes.

D'après certaines observations (80, 81), seules les particules de vitrinites sont le siège de la formation de bulles, ce sont notamment ces vitrinites qui les premières montrent des signes de fusion alors que les particules d'exinite ne deviennent fusibles qu'à plus haute température (425-445°C) et que les particules d'inertinite demeurent inchangées.

L'inertinite mise à part, le caractère relatif de fusibilité des groupes de macéraux reste cependant lié au rang (% de carbone). Ainsi, une synthèse récente mentionnée dans la littérature (64) précise que pour des charbons à 80-85% de carbone, l'exinite est le plus plastique alors qu'au dessus de 87-88% de carbone, exinite et vitrinite ont des propriétés plastiques similaires.

De ceci il faut essentiellement retenir que c'est l'association des macéraux réactifs qui conditionne les propriétés plastiques du charbon, la dissolution d'un constituant dans un autre favorisant sa fusion. En tout état de cause, on ne peut parler de fusion homogène.

Avec la fusion des particules de macéraux réactifs (groupes de la vitrinite et de l'exinite), le dégagement de goudrons et d'huiles se développe entraînant la genèse du métaplaste. En même temps, il y a agglomération des particules de charbon.

Certaines études de cinétique d'agglomérations ont montré (83, 84) qu'il y a intervention de plusieurs types de liaisons interparticulaires. La mise en jeu d'une phase liante comme l'exinite ou la vitrinite requiert des interactions physiques du type forces de

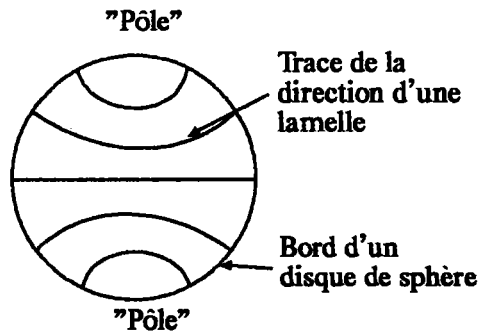


Figure L15 : Structure d'une sphérule de mésophase déterminée par diffraction électronique et absorption en lumière polarisée. Les sphérules sont sectionnées selon l'axe de symétrie principal. (d'après Brooks et Taylor (82)).

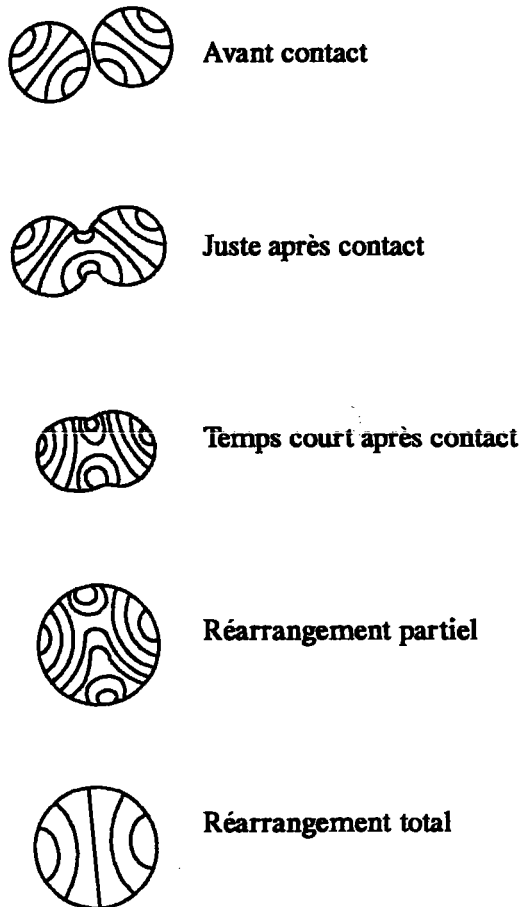


Figure I.16 : Représentation schématique des étapes de collision et coalescence de sphérules de mésophase. (Brooks et Taylor 1965 (82), complété par Singer 1981).

Van der Waals et des forces électrostatiques. Ce mécanisme d'agglomération par phase liante est dépendant des propriétés de mouillabilité, de tension de surface du liquide, souvent très visqueux, qui s'adsorbe en surface ou pénètre les particules par capillarité. Il faut également mentionner que les interactions interparticulaires sont renforcées par des interventions externes comme la gravité ou des pressions de contact.

- de 425 à 500°C : dans la plupart des cas (charbons bien fusibles) le maximum de plasticité est atteint à 450 voire 425°C.

Dans ce domaine de températures est observée la formation de sphères creuses ou **cénosphères** dues à l'expansion de gaz piégés dans des bulles. La taille finale d'une cénosphère peut atteindre jusqu'à 40 fois celle de la bulle initiale formée souvent à une température de 350°C.

A ce stade, on voit également apparaître dans le métaplaste un état liquide intermédiaire proche de celui des cristaux liquides, c'est ce que l'on nomme la **mésophase**.

Cette mésophase est due à un accroissement avec la montée en température de la concentration en grosses molécules polyaromatiques planes de plus de 1000 u.m.a. Lorsqu'une concentration limite est atteinte, il y a formation, par interactions de Van der Waals, d'amas de structures planes organisées.

Ces amas ordonnés de formes sphéroïdes, dont Brooks et Taylor (82) ont décrit la structure, vont donner naissance par fusions successives à des gouttelettes de mésophase (Figure L15 et L16).

Lors de leur formation, les sphérules de mésophase se caractérisent en microscopie optique à lumière polarisée par leur anisotropie. Leur densité supérieure à celle du métaplaste isotrope est à l'origine de la demixtion des deux liquides lorsque la concentration en structures anisotropes augmente.

Le mécanisme de formation de la mésophase met en jeu aussi bien la taille des molécules polyaromatiques que leur planéité. Une taille trop faible empêche une association solide par l'intermédiaire des forces de Van der Waals, alors que des défauts de planéité, dus notamment à la présence d'hétéroatomes, n'offrent pas une configuration stérique optimale pour une forte densité d'interactions (densité de sites proches faible).

De telles considérations expliquent le fait que des charbons à haute teneur en matières volatiles (molécules polyaromatiques de petites tailles) ou des charbons de bas rang à forte teneur en oxygène présentent des sphérules de mésophase de plus petites tailles que celles des bons charbons à coke.

Avec la progression de la pyrolyse et la destruction graduelle du métaplaste, il y a fusionnement des gouttelettes de mésophase avec diminution de mobilité des molécules, on s'achemine vers la phase de resolidification. C'est au cours de cette transformation que se développe la structure du semi-coke avec ses orientations moléculaires.

Initialement associées entre elles par des liaisons mettant en jeu des fonctions non aromatiques, les unités structurales de bases formées d'empilements de plans polyaromatiques se désolidarisent progressivement à température croissante par scission de ces liaisons.

Par la suite, un rapprochement de ces unités de base tangentiellement aux parois des bulles qui se sont développée dans le métaplaste (cf. § II.3.2.d) favorise la création de domaines d'orientation moléculaire (DOM). Les bulles par coalescences successives forment le réseau poreux après resolidification, d'où l'observation de zones moléculaires orientées parallèles à la paroi des pores de la phase solide.

- *de 500 à 600°C* : avec la disparition du métaplaste, la phase de resolidification s'amorce. A ce stade, il y a blocage de la mobilité moléculaire, à l'exception des macéraux non fondus du groupe de l'inertinite, le milieu présente une forte anisotropie.

Jusqu'à 600°C, voire au delà, une évacuation de matières volatiles de poids moléculaires moins importants se poursuit, on est en présence du semi-coke.

- *de 600 à 1000°C* : étape de formation du coke.

L'évacuation des matières volatiles cesse, au-dessus de 700°C il y a dégagement d'hydrogène en grandes quantités. Par contraction du matériau, le semi-coke se transforme en coke et les fissures apparaissent. A 1000°C, la structure finale du coke est obtenue.

## II.3.2 Les Phases de la Carbonisation

Dans ce paragraphe nous étudierons les transformations successives entraînées par la pyrolyse et caractériserons chaque étape de transformation induite par ce processus.

### II.3.2.a Le Charbon non Transformé

On nomme "charbon non transformé" la partie de la charge demeurant dans l'état pré-plastique antérieur au ramollissement, c'est à dire avant toute modification de structure interne mettant en jeu un processus chimique.

En raison de la configuration géométrique particulière d'un four de cokéfaction (cf. Annexe 2), toutes les particules de charbon d'une même charge ne sont pas soumises à des lois de chauffe identiques. Si chaque grain est chauffé par une seule face, celle parallèle à la paroi la plus proche, la quantité de chaleur qu'il reçoit en un temps donné sera proportionnelle à la proximité de cette paroi.

De telles constatations sont clairement démontrées si on se réfère aux courbes de températures représentées Figure I.17.

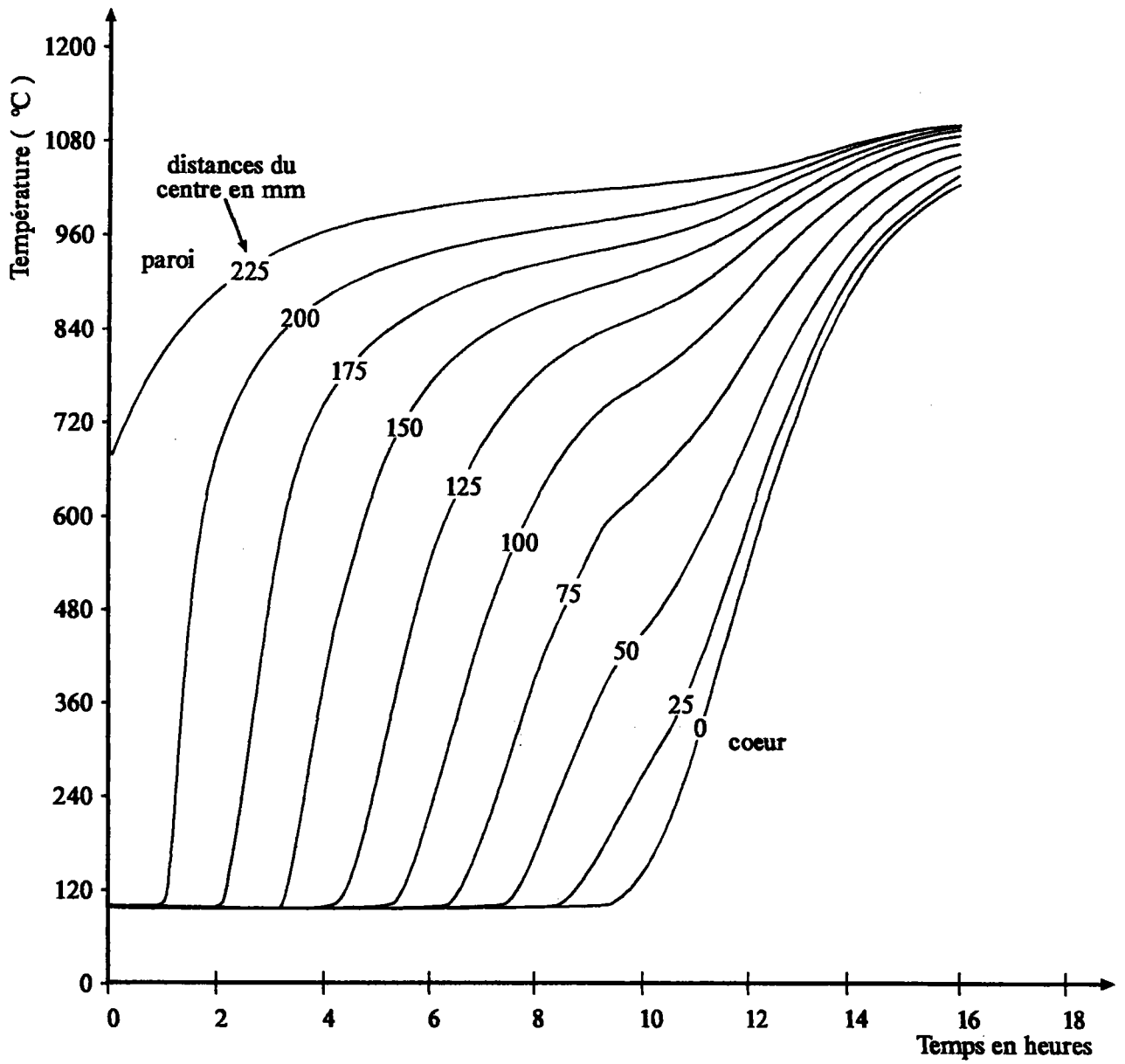


Figure I.17 : Courbes de montée en température (source CPM).



Ces courbes, enregistrées à l'aide de thermocouples enfoncés jusqu'à mi-hauteur de la charge et disposés à intervalles égaux, (en allant des parois vers le centre du four), mettent en évidence des inégalités de distributions thermiques.

Le premier stade dans l'évolution d'une charge avant l'état plastique est la période pendant laquelle l'humidité est évacuée. Visualisée sur les courbes de températures par un palier à 100°C, cette période, inexistante au niveau des parois, gagne en durée lorsqu'on s'approche du centre où l'humidité n'est évacuée qu'au bout de 9 heures sur une durée de cuisson totale de 16 heures. Cette augmentation de durée est due au fait que l'eau vaporisée au delà de 100°C se dégage en grande partie vers le centre de la charge où, en raison d'un gradient thermique négatif elle va se recondenser. Ainsi débute un cycle de vaporisation-condensation qui entraîne une accumulation d'eau vers le côté froid. Ce type de cycle existe également pour des vapeurs de composés chimiques prenant naissance au sein de la couche plastique et circulant dans la charge. La superposition de ces phénomènes a tendance à modifier les propriétés initiales d'une pâte à coke, en agissant notamment sur sa densité et sa perméabilité aux flux gazeux créés en cours de pyrolyse. Ces modifications de propriétés ne seront pas détaillées ici. Elles feront l'objet d'un paragraphe ultérieur, en raison de l'intervention simultanée des caractères propres de chaque phase de carbonisation.

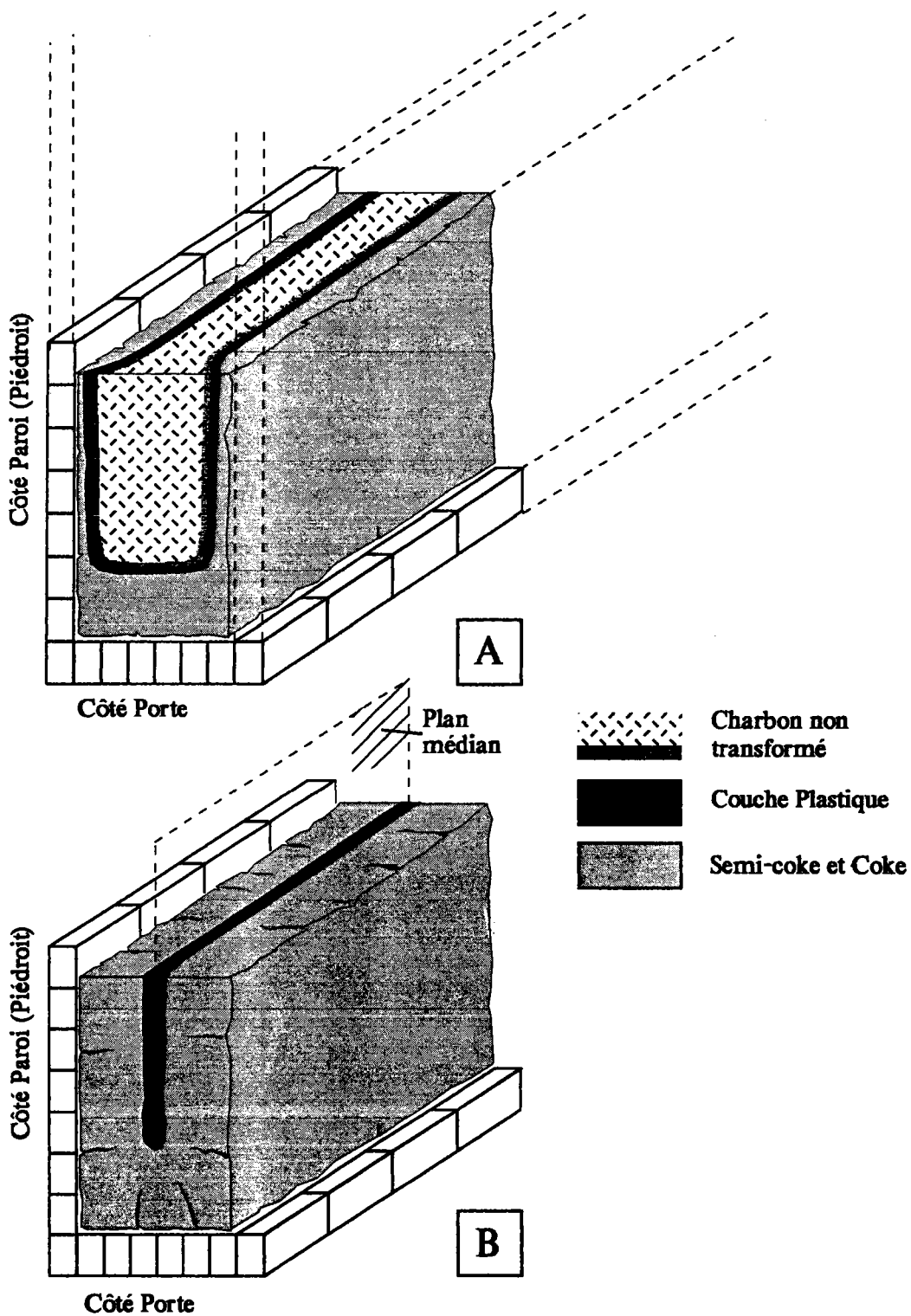
### II.3.2.b La Couche Plastique

Domaine clé dans le déroulement de la cokéfaction, la couche plastique, de par sa dynamique de formation et de progression, est une phase en constante évolution. Ses caractéristiques physico-chimiques sont intimement liées, non seulement aux conditions de carbonisation, mais également à la nature de la pâte à coke pyrolysée. En conséquence, la maîtrise du procédé passe par la connaissance de paramètres dont l'ajustement est déterminant pour la qualité des produits obtenus.

#### *i) Progression de la Couche Plastique (87-89)*

Dès l'enfournement, une charge de charbon subit dans la chambre de carbonisation un chauffage bilatéral. Les parties de cette charge directement en contact avec les piédroits, du fait de la température élevée de ces derniers, évoluent rapidement pour former une couche plastique parallèle à la paroi en quelques minutes. De même, il y a formation de couches plastiques parallèles l'une à la sole et l'autre à la voûte. Ces deux dernières couches voient leur formation retardée par rapport aux couches latérales en raison d'un gradient thermique moins prononcé.

Ainsi au cours de la pyrolyse, quatre couches plastiques



**Figure I.18 : Visualisation schématique de la progression des couches plastiques en cours de carbonisation**  
**A - peu après l'enfournement**  
**B - à la jonction au centre du four**

(deux horizontales et deux verticales) forment une sorte de manchon parallélépipédique qui progresse en se rétrécissant vers le centre du four (Figure I.18). Il est à noter qu'il n'existe pas de couches plastiques parallèles aux portes : les pertes de chaleur ne le permettent pas et de surcroît, provoquent un léger évasement des autres couches à ce niveau. La progression des différentes couches s'effectue en fonction des gradients thermiques présents dans la charge. Sachant que le gradient horizontal est plus important que le gradient vertical, les vitesses de progression dans chacune des directions seront différentes. Pour cette raison, en fin de pyrolyse il y aura jonction au centre du four des couches latérales uniquement, avec cependant une réduction de leurs surfaces due à la progression verticale.

C'est suite à cette jonction, qu'une couche plastique unique d'épaisseur double est formée. Celle-ci va se transformer en semi-coke puis en coke pour disparaître complètement ; à ce moment intervient le défournement.

## *ii) Structure et Morphologie de la Couche Plastique*

L'état "pâteux" associé à la couche plastique est une donnée fondamentale de la carbonisation qui, en raison de la sévérité du procédé, n'a pu être observée directement dans un four de cokéfaction. Seules des études en radiographie X (90, 91) en ont révélé l'existence sans pour autant pouvoir en déterminer les propriétés intrinsèques. Les déterminations de laboratoire seules ne peuvent donner accès à l'aspect global de la couche plastique lorsqu'elle progresse dans un four industriel, seuls des recoupements avec des données issues d'expérimentations sur site permettent d'établir des hypothèses sur la structure de cette dernière.

Certains auteurs (91, 92) ont ainsi proposé une **structure subdivisée en trois zones** : une **zone centrale** de grande fluidité prise en sandwich entre **deux zones périphériques** plus visqueuses et moins perméables. De plus, la zone centrale étant le siège de la formation de gaz et de vapeurs, la présence de discontinuités dans les zones externes est supposée expliquer les dégagements gazeux vers les phases adjacentes.

Ces discontinuités seraient matérialisées par des fissures (côté chaud) ou des canaux transitoires (côté froid) apparaissant selon une distribution aléatoire dans les masses périphériques de la couche plastique.

D'après les auteurs cités, la partie externe de la couche plastique située du côté froid (centre de la charge) est un conglomérat de particules de charbon ramollies ayant partiellement fusionnées (88, 90) ; sa nature visqueuse et son épaisseur contribuent à la faire considérer comme la partie la plus imperméable dans la structure ternaire.

Côté chaud (piédroits), la couche externe forme une zone continue à fine porosité, une structure plastique sur le point de se resolidifier.

Bien que la couche plastique soit considérée comme un assemblage de trois zones de natures différentes, il n'existe pas de limites franches entre chaque domaine, il est en fait question d'un continuum passant d'un milieu visqueux à un milieu "pré-solide" via un système fluide.

### *iii) Influences des Conditions de Carbonisation sur la Géométrie et la Nature Physique de la Couche Plastique*

Dans la pratique industrielle, l'ajustement des paramètres de carbonisation ainsi que des propriétés physiques de la charge enfournée permet d'accéder aux qualités de coke désirées en agissant sur les caractéristiques de la couche plastique. Ceci peut aussi s'avérer être un moyen nécessaire à l'obtention de cokes aux propriétés mécaniques acceptables à partir de charbons peu aptes à la cokéfaction en conditions normales.

Les paramètres qui seront discutés dans ce paragraphe sont essentiellement ceux ayant une répercussion directe sur les propriétés macroscopiques de la couche plastique ; les paramètres ayant une influence essentiellement chimique seront décrits ultérieurement.

#### *- Humidité de la charge :*

L'effet de la présence d'eau dans une pâte à coke est important en raison notamment de la circulation de vapeur qu'elle induit. Celle-ci pouvant provoquer des discontinuités dans le processus de cokéfaction (93-95). Ainsi, des circulations de vapeurs, dirigés de l'intérieur de la charge vers les piédroits, amènent d'une part des ruptures dans la couche plastique et d'autre part des variations locales de gradients thermiques entraînant des déformations ultérieures de la couche plastique (perte de planéité).

A l'inverse, lorsque des charges séchées ou préchauffées sont enfournées, les phénomènes cités plus haut ne sont pas observés. La surface de la couche plastique reste plane (93), mais cependant une augmentation de son épaisseur est constatée (96, 97) en raison d'un gradient thermique plus faible qu'en exploitation classique, à 8-10% d'humidité (Figure I.19).

Des études récentes conduites en laboratoire ont en outre montré des baisses de fluidité et de dilatation après préchauffage (99).

Les variations d'épaisseur ont toujours été déduites des profils de gradients thermiques mesurés dans les charges en cours de cokéfaction. L'épaisseur de la couche plastique est caractérisée par le domaine de températures compris entre les isothermes respectives de température de ramollissement et de resolidification

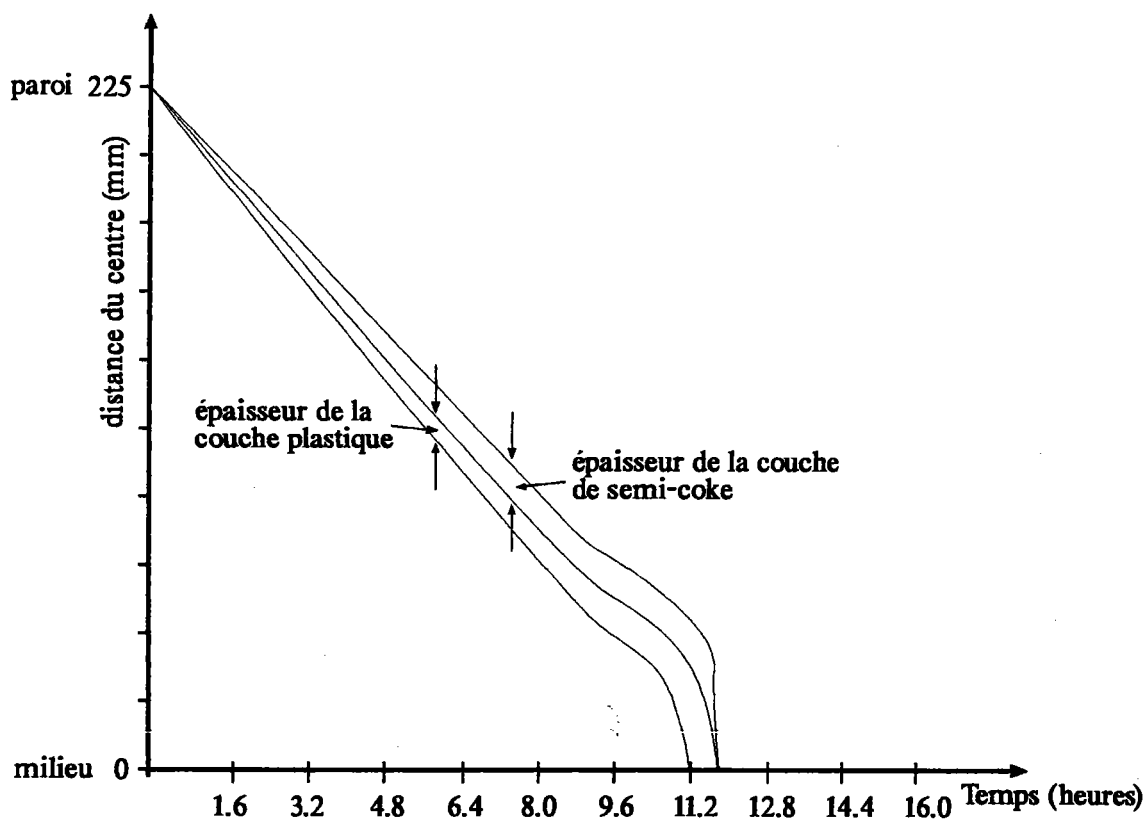


Figure I.19 : Position et épaisseur de la couche plastique et du semi-coke primaire. Résultats obtenus par formes simplifiées des profils thermiques (document CPM).

déterminées en plastométrie. De ce fait, un suivi de l'épaisseur et de la position de cette couche peut être effectué par l'enregistrement des gradients thermiques au moyen de thermocouples placés en différentes positions dans la charge (Figure I.19). Il a ainsi pu être démontré que l'épaisseur de la couche plastique avait tendance à augmenter en allant des piédroits vers le centre du four (87, 96, 98). Cet épaississement est dû à un gradient thermique plus faible au centre (environ 50°C/cm.) qu'au niveau des parois (200°C/cm.) (Figure I.17 et I.19).

*- Vitesse de chauffage :*

L'augmentation de la vitesse de carbonisation accroît le domaine de plasticité d'un charbon sans pour autant déplacer la température de ramollissement (64, 87, 100). Cette augmentation d'épaisseur de couche plastique s'accompagne également d'un gain de fluidité (Figure I.20).

Un des mécanismes proposé (87) fait intervenir une augmentation du nombre de décompositions de structures métaplastiques avec la vitesse de chauffe. Les décompositions, séquentielles en vitesse de chauffe lente, deviennent simultanées à vitesse plus élevée, en conséquence la fluidité évolue dans le même sens du fait d'une production accrue de matériau liquide.

*- Carbonisation sous pression, granulométrie :*

Une pression mécanique ou gazeuse appliquée sur une charge en cours de carbonisation entraîne en général une augmentation de l'étendue du domaine de température de la phase plastique par abaissement de la température de ramollissement (101-104) (Figure I.21). Il faut noter cependant que ces influences sont variables selon le rang du charbon.

Les phénomènes observés ont été attribués à l'action de la pression sur la température d'ébullition des liquides formant la phase plastique. Sous haute pression, cette température est augmentée et l'état liquide est maintenu à plus haute température.

Lorsqu'on fait varier la granulométrie d'une charge, on constate que la fluidité diminue avec la proportion en grains de grandes tailles. Cette caractéristique est due à la plus grande facilité qu'ont les goudrons de s'échapper d'une particule de petite taille. Cependant, cet effet est moindre chez les charbons présentant une bonne fusibilité puisque l'agglutination par fusion des grains estompe la morphologie initiale des particules (64).

*iv) Chimie de l'Etat Plastique*

Lors du développement de la phase plastique, différents types de mécanismes (105-116) sont mis en jeu et leurs influences mutuelles conditionnées par la température ont permis de distinguer trois stades successifs :

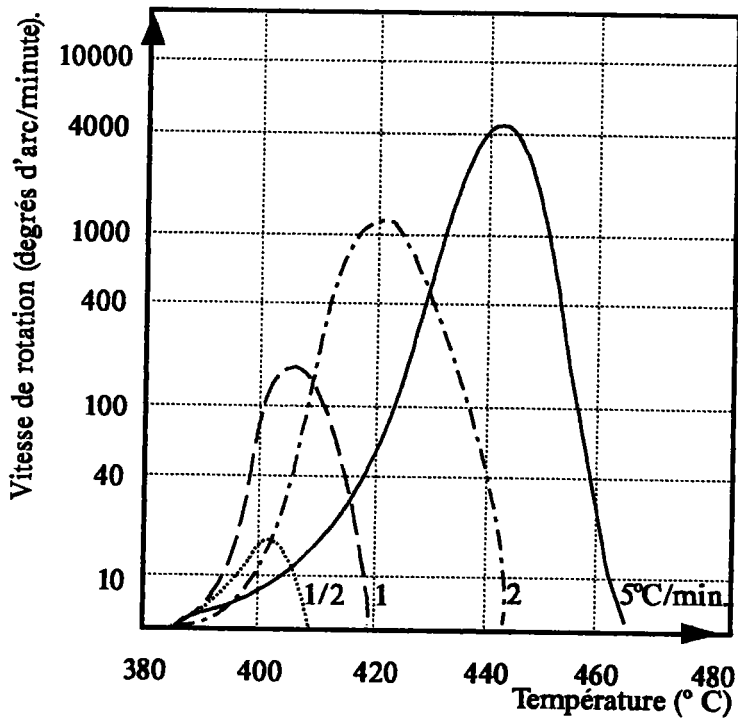


Figure I.20 : Variation de la plasticité d'un charbon gras en fonction de la vitesse de chauffage (64).

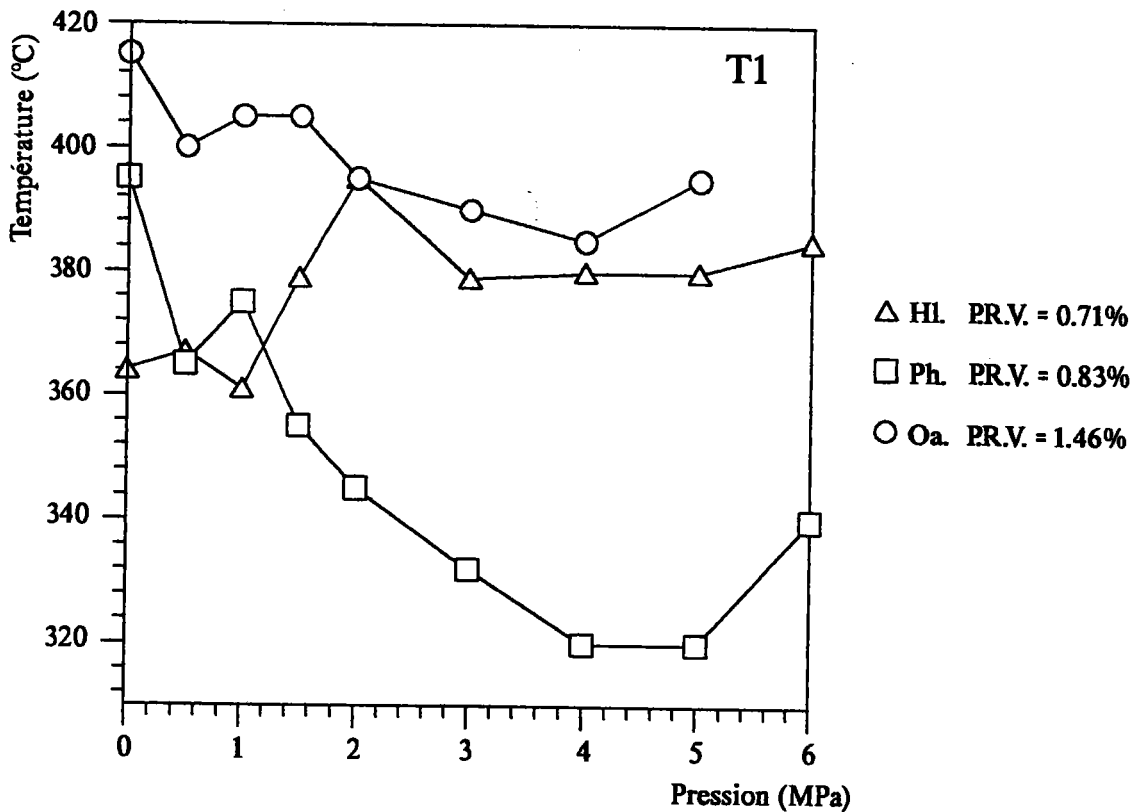


Figure I.21 : Evolution de la température T1 Gieseler des charbons Hl., Ph. et Oa. (respectivement 38.7, 32.1 et 18.9 %MV) en fonction de la pression de carbonisation (Vitesse de chauffe 3°C/min.). Courbes tracées d'après les données de (102).

– *la phase de ramollissement* :

Lors de l'étape de ramollissement, située généralement à une température allant de 350 à 400°C, il y a mobilisation dans un premier temps de substances existant à l'état natif dans la matrice carbonée (109). Ces composés ont la particularité de subir la transition solide-liquide sans modification de leur nature chimique. On pourra parler dans ce cas de **fusion physique** puisqu'il a pu être démontré par des manipulations de chauffage et de trempes successives que cette étape était réversible (105), la température de ramollissement demeurant invariable.

Très vite avec la montée en température, vient se superposer puis se substituer à ce premier stade une **phase de "dépolymérisation"** correspondant à la formation du métaplaste tel que l'a défini Neavel (7). Au cours de cette phase, il y a fragilisation des liaisons hydrogènes et des interactions de Van der Waals.

**Les structures responsables de la fluidité aux basses températures sont celles qui composent la phase moléculaire du charbon.** Leur importance en tant que facteur de plasticité a été démontrée notamment à l'aide d'extractions aux solvants (117-122). La phase moléculaire considérée comme étant la phase extractible varie en quantité et en qualité (composition chimique) selon le type de charbon et de solvant utilisé ce qui a une répercussion évidente sur la fluidité de la phase plastique. Il a été démontré que fluidité et quantité d'extrait varient dans le même sens et que la température de ramollissement ( $T_1$  Gieseler) se déplace vers les hautes températures lorsque le pourcentage d'extrait décroît (120).

De même, il y a intervention de la nature chimique des composés mis en jeu dans la phase plastique notamment du point de vue de leur degré d'aromaticité. Des expérimentations en RMN  $^1\text{H}$  (113) ont révélé qu'en début de fluidification les structures les plus aliphatiques interviennent préférentiellement, alors que les structures à caractère aromatique plus prononcé ne sont mobilisées que plus tard.

– *la fluidification ( $T_1$  à  $T_2$  Gieseler)* :

Le premier stade de ramollissement dépassé, avec la montée en température, il y a intervention de différents processus chimiques qui viennent se superposer voire se substituer aux précédents.

A partir de ce moment et jusqu'à la température de maximum de fluidité ( $T_2$  Gieseler), le rôle essentiel joué par les composés libérés lors de la phase de ramollissement est mis en exergue. Le développement de la fluidité est favorisé par la désolidarisation des structures polyaromatiques due à la scission des liaisons réticulaires de nature covalente. Cette décomposition thermique du matériau carboné est mise en évidence par l'apparition



de composés de bas poids moléculaires dès les premiers instants de la phase de fluidification.

Cependant, les réactions de ruptures de liaisons covalentes s'accompagnant de la formation de radicaux libres, des réactions de condensation et de polymérisation viennent s'ajouter au processus et une compétition scission-réticulation s'installe.

Les liaisons impliquées dans le processus de clivage thermique sont d'une part des liaisons covalentes "faibles" du type  $C(sp^3)-C(sp^3)$  (liaisons méthyléniques) et  $C(sp^3)-O$  (ponts éthers) et d'autre part, des liaisons covalentes fortes  $C(sp^3)-C(sp^2)$  (liaisons alkyl-aryl) (116) dont la scission peut résulter de l'intervention d'un radical médiateur (112, 115).

Les radicaux libres issus de ces décompositions nécessitent d'être stabilisés pour éviter une recondensation qui conduirait à une diminution de fluidité. Cette stabilisation est apportée par les molécules environnantes libérées lors de la phase de ramollissement, ainsi que lors des processus de clivage. De ce point de vue, le pouvoir donneur d'hydrogène de ces molécules (110, 111) conditionne leur rôle stabilisateur.

On peut donner en exemple le cas de certains composés tels des hydrocarbures diaromatiques substitués (115) qui sont stables dans le domaine de température de la fluidification. Leur degré de substitution ainsi que la longueur de leurs chaînes alkylées ont une influence positive sur la fluidité.

Le rôle du transfert d'hydrogène comme facteur de fluidité a été confirmé par des expérimentations effectuées sur des charbons où une fluidité accrue a été mise en évidence suite à une hydrogénation des échantillons (123-126) (Figure I.22 et I.23).

La phase fluide est également entretenue par le potentiel de solvation que présentent les structures hydroaromatiques et aliphatiques de la composante moléculaire. Ces dernières structures, en solubilisant les entités produites par clivages thermiques, forment une sorte de milieu écran empêchant la recondensation des sites radicalaires et les interactions  $\pi-\pi$  et de Van der Waals. De plus, il y a favorisation des mouvements des plans polyaromatiques par "lubrification" (108) avec alignement de ces derniers pour la genèse de structures mésophasiques anisotropes.

On pourra également remarquer qu'au niveau des plans polyaromatiques les défauts de planéité, engendrés par la présence de structures hydroaromatiques, sont corrigés par la destruction de ces sites suite aux clivages des liaisons C-C.

Une des évidences expérimentales de la nécessité d'une solvation des structures libérées par clivage thermique a été apportée par les études de pyrolyse de charbon en présence de brais de pétrole ou d'autres dérivés provenant de la thermolyse ou de la solvolysse du charbon (127-135).

Dans la majorité des essais de co-carbonisation, la fluidité de la phase plastique est déduite indirectement de l'étendue

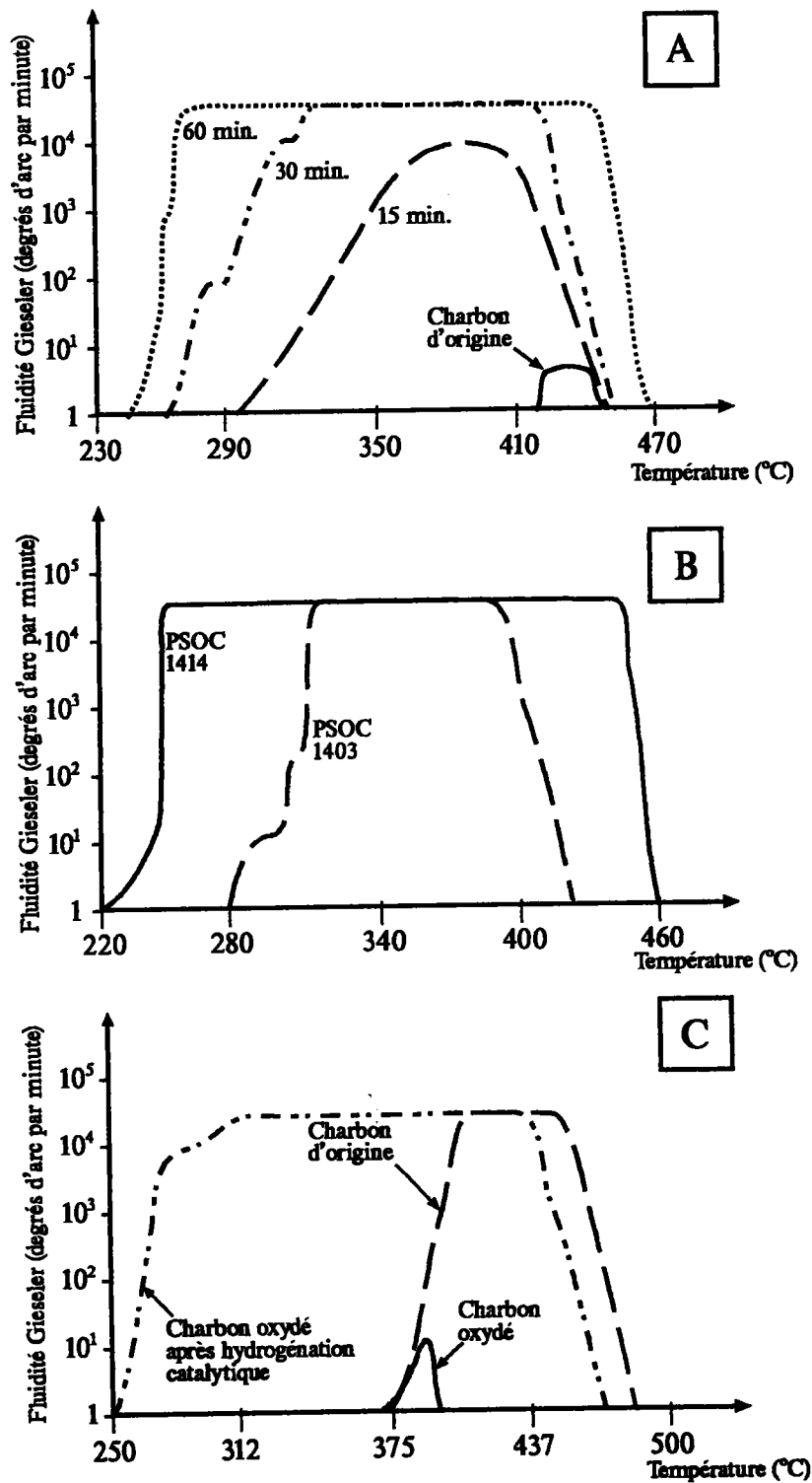


Figure I.22 : Variations de fluidité mesurées en plastométrie Gieseler sur des charbons oxydés et hydrogénés (d'après (126)) :

- A : Variations de fluidité après hydrogénations catalytiques progressives à 400 °C d'un charbon PSOC 1266 (Flambant gras A)
- B : Variations de fluidité de charbons traités par hydrogénation catalytique. Les charbons PSOC 1403 et 1414 (respectivement Subbitumineux et Lignite) ne sont pas fluides
- C : Variations de fluidité d'un charbon PSOC 1296 (Gras B) préalablement oxydé en conditions douces puis traité par hydrogénation catalytique.

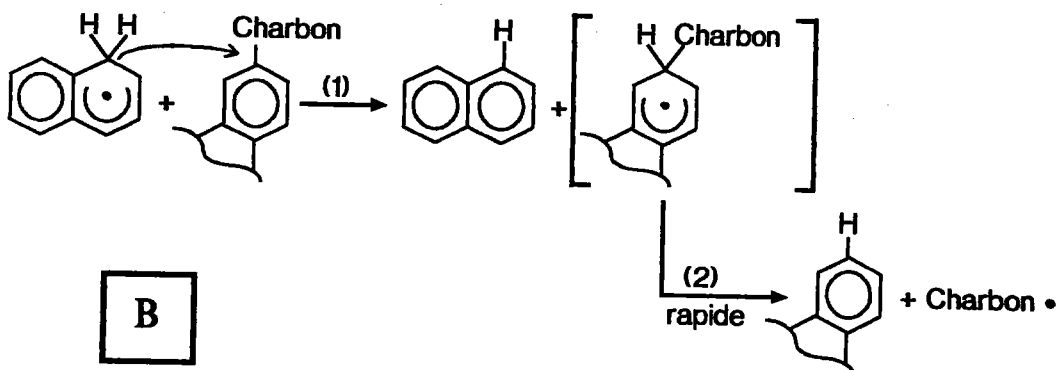
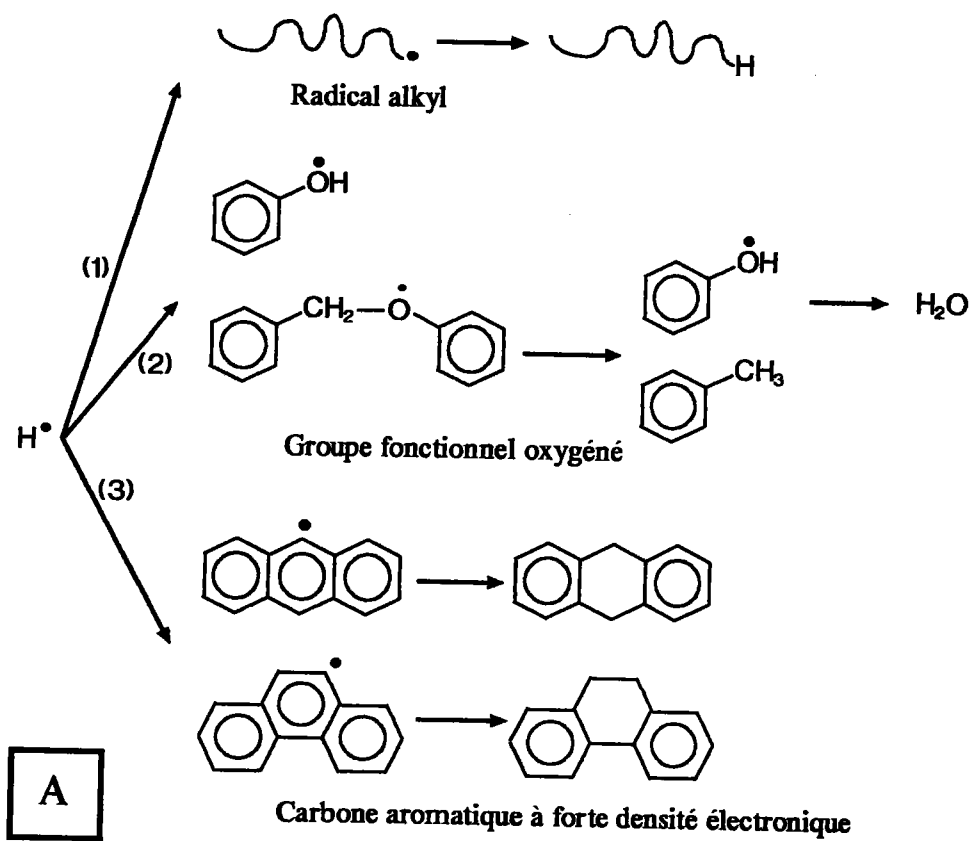


Figure I.23 : Chemins réactionnels possibles du transfert d'hydrogène  
 A - par radical hydrogène libre sur différents sites réactifs (d'après (110))  
 B - par mécanisme bimoléculaire avec un radical médiateur cyclohexadiényle (d'après (112))

des domaines d'anisotropie observée dans les cokes ; **une forte anisotropie étant synonyme de bonne fluidité de la phase plastique.**

Lorsque l'additif pyrolysé avec le charbon a été bien choisi (compatibilité par recouvrement des domaines plastiques de l'additif et du charbon), une extension des domaines d'anisotropie par rapport à ceux du charbon carbonisé seul est observée. Ceci est l'indice non seulement d'un accroissement de la fluidité de la phase plastique, mais également d'un élargissement du domaine de températures caractéristique de cette phase.

Le mécanisme d'action de l'additif au cours de la phase plastique qu'on a pu en déduire est basé sur des propriétés de "retardateur" de condensation-polymérisation. Ces propriétés sont induites par des activités accrues de transferts d'hydrogène, de solvatation avec effets d'écran ainsi que de pénétration du matériau non transformé.

Ces données de co-carbonisation, par recoupement avec les données des essais d'extractions (118), confirment l'intervention des structures planaires polyaromatiques dans l'extension du domaine de fluidité. La présence nécessaire de structures hydrocarbonées à caractère aliphatique en tant que facteur de stabilisation n'est pas occultée.

En outre, si on fait intervenir le paramètre de rang dans le développement de la plasticité, le degré d'aromaticité s'avère encore être un facteur déterminant. Par extraction, il a été démontré en effet que dans la phase moléculaire initiatrice de la phase plastique, la proportion en structures polyaromatiques condensées augmentait avec le rang.

De même, au niveau de la température de maximum de fluidité, une croissance de l'aromaticité de la phase fluide due au rang entraîne un déplacement de ce maximum vers les hautes températures.

Les diminutions de fluidité en fonction du rang sont également liées aux structures polyaromatiques planes (86, 108), qui dans les charbons de haut rang possèdent une préorientation parallèle trop étendue et trop rigide. De plus le caractère aliphatique de ces charbons est trop peu développé pour que des mouvements interplanaires suivis de réarrangements soient possibles.

*- du maximum de fluidité à la resolidification :*

La fluidité, entretenue par la production d'une phase liquide sous forme de goudrons et d'huiles, est conditionnée par la prépondérance des réactions de clivage. Cependant, lorsque la température de maximum de fluidité est atteinte, la compétition scission-recondensation se déplace en faveur des réactions de polymérisation et de réticulation. Ceci va se traduire par une diminution progressive de la fluidité jusqu'à la resolidification.

La température de **maximum de fluidité est**

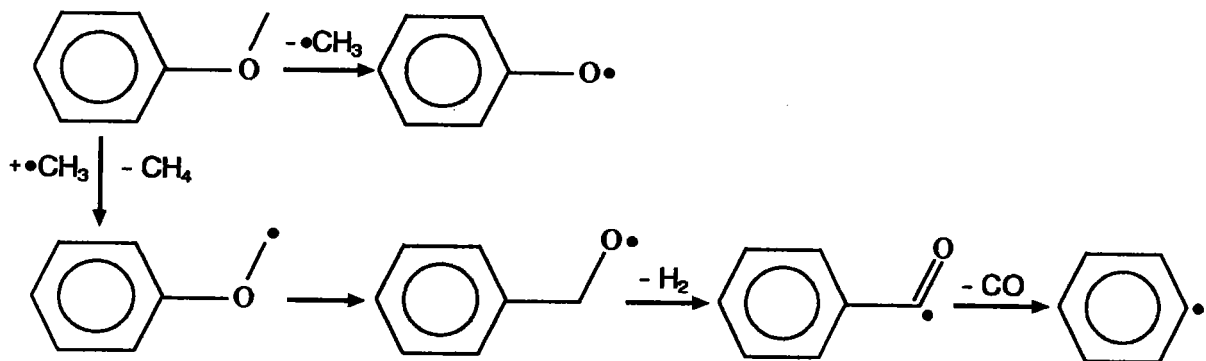
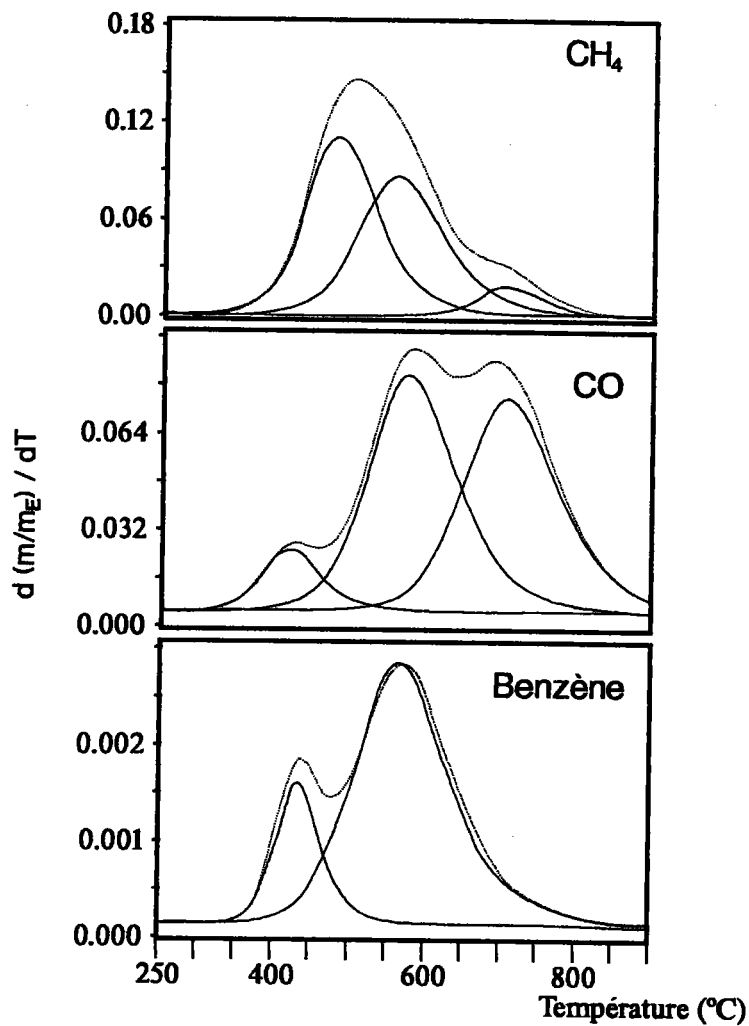


Figure I.24 : Méthane , monoxyde de carbone et benzène évacués lors de la pyrolyse d'un charbon bitumineux à 38.3% de matières volatiles (figures du haut) et mécanismes réactionnels mis en jeu. Les mécanismes ont été étudiés sur des polymères modèles (d'après (149)).

**fonction du rang du charbon.** Son influence est notable aussi bien sur la qualité que sur la quantité des goudrons formés et de ce fait sur la fluidité.

Si le processus de réticulation devient majoritaire à une température trop basse (charbons de bas rang type lignite) la production de goudrons va s'en trouver affectée (138, 141). Ces produits seront en faibles quantités avec de bas poids moléculaires et la fluidité sera diminuée. Initiée à plus haute température (charbons bitumineux), la réticulation aura une influence moindre sur les goudrons produits (quantité plus importante, masses moléculaires élevées et bonne fluidité).

Deux facteurs principaux sont responsables du processus évolutif menant à la resolidification et le rang peut jouer un rôle actif non négligeable dans leurs importances relatives.

Le premier de ces facteurs est l'aptitude des composants présents dans le milieu fluide à devenir des centres de sites réactifs ou radicalaires. Ce paramètre est directement fonction de la stabilité des entités chimiques qui met en jeu la nature des liaisons entre atomes et le type d'atomes constitutifs. Si le type de liaisons impliquées a déjà été discuté plus haut, la présence d'hétéroatomes et principalement d'oxygène dans le squelette carboné est une donnée qu'il convient de préciser.

Parmi les composés hydrocarbonés proprement dits, les molécules aromatiques méthylées ou non substituées à trois noyaux condensés ainsi que celles formées d'au moins cinq noyaux avec un degré de substitution faible (pas plus de trois carbones par chaîne) ont été identifiées comme étant le siège de décompositions thermiques (115). La voie réactionnelle de réassociation susceptible d'être suivie dans ce cas est une condensation avec élimination d'hydrogène.

Le facteur de réactivité lié à la présence d'oxygène a été mis en évidence au cours d'études effectuées dans les domaines de l'oxydation (143-150) et de la liquéfaction des charbons (139, 141). Dans la plupart des expérimentations, le processus de réticulation a été suivi à l'aide des mesures de gonflement aux solvants (136-139, 141-144, 146, 147).

Ainsi, il a pu être établi que chez les charbons de bas rang et les charbons oxydés le phénomène de réticulation est initié à basse température (138, 139, 141, 145). Cette réticulation (en dessous de 400°C) est accompagnée d'un dégagement de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O (116, 136-139, 141, 142). Dans le domaine des températures modérées (400-500°C), un dégagement de CO et de CH<sub>4</sub> est observé (116, 138, 141, 149) (Figure I.24 haut).

C'est à l'aide de ces premières observations, que la contribution des structures oxydées dans les phénomènes de

réticulation et de polymérisation a clairement été révélée (136-149).

Les groupements oxygénés impliqués dans le processus ont pu être identifiés en observant les modifications de structure après oxydation à l'air (143-148) et en étudiant la pyrolyse de composés modèles (116, 149). Ceci a permis de montrer la participation des groupes hydroxyles (phénoliques), carbonyles, carboxyles ainsi que des liaisons éthers (141, 149).

A basse température (inférieure à 400 °C), les mécanismes réactionnels induits par la présence des groupes oxygénés mettent essentiellement en jeu la décomposition des groupes carboxyles (leur concentration est dépendante du rang) avec libération de CO<sub>2</sub>.

Entre 400°C et 600°C, les dégagements de CO et CH<sub>4</sub> observés peuvent être attribués à la rupture des liaisons éthers alkyl-aryl et biaryl qui libère du méthane et aux mécanismes de réarrangements subséquents qui forment du monoxyde de carbone (149) (Figure I.24 bas).

Le deuxième facteur qui intervient dans une chronologie quasi simultanée avec la formation de sites réactifs, est la stabilité des structures radicalaires, tributaire dans une large mesure de la disponibilité en hydrogène dans le milieu fluide. Un tel phénomène a été démontré par l'identification de composés de poids moléculaires plus importants apparaissant à partir de la température de maximum de fluidité (115). A l'inverse, une diminution de réticulation a été observée en présence de solvant H donneur (141).

La nécessité d'une disponibilité en hydrogène radicalaire pour le maintien de la fluidité a été démontrée en modifiant les structures à potentiel H donneur. Comme précédemment, c'est encore l'oxydation (143-148, 150) qui, du fait des interactions entre le transfert d'hydrogène et le processus de réticulation, s'est révélée être un support d'étude bien adapté : dans tous les cas, les transformations subies ont amené la perte de liaisons C-H (144-148) avec une réduction du caractère donneur d'hydrogène (111).

**Remarque :** On pourra également faire mention des effets de réduction de fluidité qu'engendre la présence de matières minérales (141, 151). Ce groupe de constituants influence par leur propriétés catalytiques les mécanismes déjà cités : réactions de déshydrogénation, réticulations par liaisons méthyléniques. Bien que ces effets soient admis, les mécanismes impliqués restent hypothétiques et l'utilisation de ces propriétés en pratique industrielle relève surtout de lois empiriques.

### II.3.2.c Le Semi-Coke

La couche plastique, dont la formation a permis l'agglutination et le fusionnement des grains de charbon, entraîne par resolidification la genèse de la masse cohérente qu'est le semi-coke, étape transitoire avant le passage au coke.

Le domaine de température caractéristique de cette phase de carbonisation s'étend de la température de resolidification de la couche plastique jusqu'à 600°C.

La structure du semi-coke est liée aux caractéristiques de la couche plastique et plus particulièrement à sa fluidité. Il a ainsi été observé par plastométrie Gieseler, qu'un semi-coke issu d'un charbon non cokéfiable présentait une structure non fondue, isotrope avec une porosité peu développée. Dans les mêmes conditions expérimentales, des charbons ayant de bonnes propriétés plastiques permettent d'obtenir des semi-cokes anisotropes. Dans ce dernier cas cependant, le développement de la porosité varie avec la fluidité ; si celle-ci est importante le semi-coke présente une structure bulleuse et dans le cas contraire, une structure compacte (152).

Une des propriétés fondamentales du semi-coke est d'être le siège du processus de contraction (64). Celui-ci est lié au départ des matières volatiles occluses dans les bulles de la phase plastique lors de la resolidification et en est cinétiquement dépendant. Dans les dégagements gazeux accompagnant ce phénomène, on identifie principalement du monoxyde de carbone et du méthane (Figure I.24 haut).

Etant donné son incidence sur la structure du coke en formation, mais également sur les conditions d'exploitation, la contraction est devenue un paramètre analytique de caractérisation des charbons pour la cokéfaction.

Mesurée à l'aide de la dilatométrie aux hautes températures (voir à ce sujet § II.1.3.b), la contraction peut se résumer en une réduction homothétique de la taille des bulles formées au cours de l'état plastique. Elle va déterminer l'aptitude à la fissuration du coke résultant ainsi que l'amplitude du retrait latéral d'une charge (création d'un interstice entre le coke et la paroi facilitant le défournement).

Les coefficients de contraction de quelques charbons mesurés en fonction de la température (Figure I.25) montrent que les valeurs maximales des charbons de bas rang ( $8 \cdot 10^{-4}/K$  pour un Flambant sec) sont plus importantes que celles des charbons de haut rang ( $4 \cdot 10^{-4}/K$  pour un Gras à coke). On précisera que les maxima interviennent juste après la température de resolidification.

Une autre approche de la structure du semi-coke a été abordée en considérant sa porosité. La resolidification amenant un tassement de la texture bulleuse préexistant dans la couche



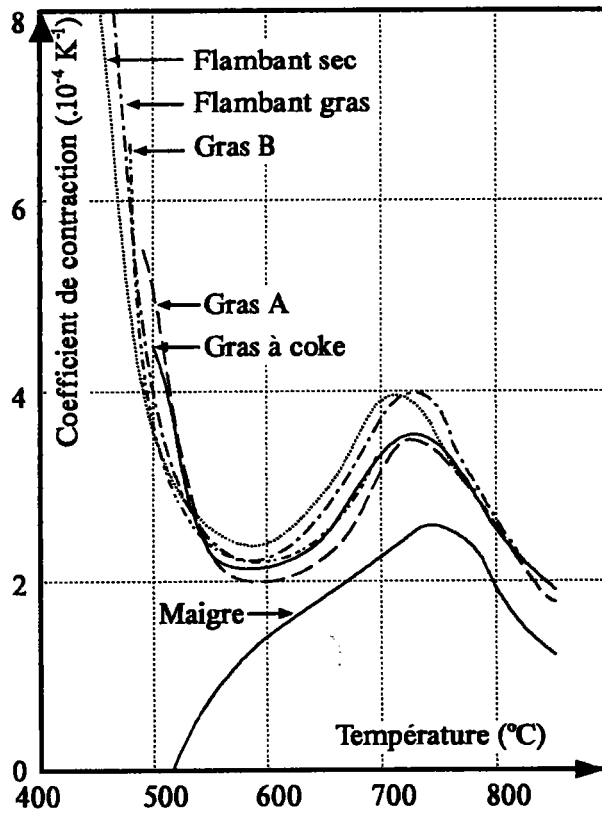


Figure I.25 : Coefficients de contraction de six charbons (d'après (64)).

plastique, le réseau poreux issu de coalescences entre bulles reste à déterminer. Un descriptif des études s'y rapportant sera fait ultérieurement puisque ce domaine relève surtout de la perméabilité aux gaz circulant dans la charge au cours de la carbonisation.

#### II.3.2.d Le Coke

A sa sortie du four et après extinction, le coke se présente comme un matériau poreux d'aspect grisâtre. Considéré dans son ensemble, c'est à dire avant son démantèlement dû aux opérations de transit après défournement, le saumon de coke est une masse parallélépipédique, de dimensions sensiblement inférieures à celle de la charge enfournée, parcourue par des fissures majoritairement perpendiculaires aux faces ayant été chauffées.

Ces fissures, très élargies au niveau des plans ayant été en contact avec les parois, sont responsables de l'aspect en chou-fleur des faces externes du saumon. Dans le plan médian de la masse de coke, les fissures les plus larges se rejoignent ; à ce niveau, où les deux couches plastiques ont fusionné, on constate une faible cohésion de l'ensemble Figure I.26).

La **fissuration**, dont la formation est initiée aux environs de 700°C (température coïncidant avec une forte élimination de H<sub>2</sub>), trouve principalement son origine dans les contraintes mécaniques engendrées par l'existence de tensions internes dues à la contraction du semi-coke, ainsi qu'aux gradients thermiques (64).

L'**aspect poreux** de la masse de coke est, quant à lui, issu de la texture bulleuse qui s'est établie au dernier stade de la phase plastique. C'est la resolidification des bulles formées à ce stade qui détermine l'extension du réseau poreux ; seule la contraction intervenant dans le semi-coke en entraîne une légère réduction avant que la structure définitive ne soit constituée.

**Fissuration et porosité sont les propriétés essentielles du coke**, elles en déterminent à la fois les caractéristiques mécaniques et la réactivité qui sont des facteurs de sélection pour une utilisation ultérieure (coke de haut fourneau, de fonderie, d'électrode . . .)(3, 29, 64, 86, 153-158).

Ce tour d'horizon des propriétés et comportements de chacune des phases issues de la pyrolyse des charbons met en évidence leur interdépendance. Dans cette séquence d'états, **le rôle principal est détenu par la couche plastique** ; tous les phénomènes qui s'y produisent influencent non seulement le devenir des phases post-plastiques (semi-coke et coke) mais sont également liés à la nature de la phase pré-plastique (charbon non transformé). Parmi ces phénomènes, un rôle important est dévolu aux

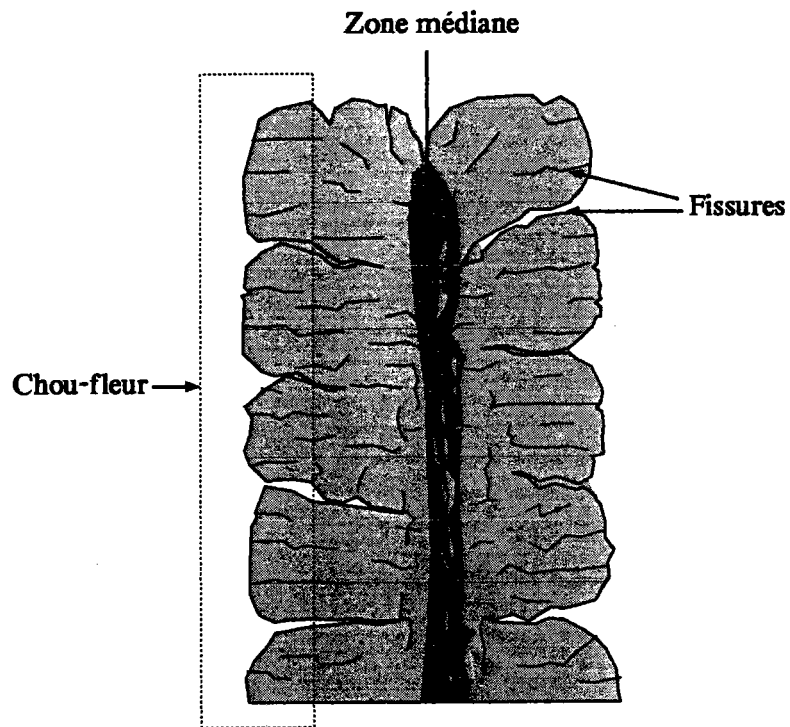


Figure I.26 : Représentation schématique partielle d'un saumon de coke.

composés volatils.

Les goudrons sont en effet une des composantes essentielles de la pyrolyse. On pourra à ce titre citer Erkin (90) considérant que si la couche plastique est le coeur du procédé de cokéfaction, les goudrons en assurent la circulation sanguine.

En effet, la circulation des matières volatiles intervient dans le déroulement de la pyrolyse avec des répercussions sensibles sur la qualité du coke final et sur les conditions d'exploitation.

### II.3.3 Pyrolyse et Transfert de Masse

Avant de s'intéresser aux mouvements des matières volatiles dans la charge, il est utile de décrire les mécanismes qui permettent à ces entités de s'échapper d'une particule de charbon.

Lors de la dévolatilisation, il y a conversion de la matière organique des grains de charbons en gaz et vapeurs. Les matières volatiles sont composées de gaz permanents à hauts pouvoirs calorifiques, d'huiles légères et de goudrons à hauts points d'ébullition.

Les **goudrons** constituent un mélange de composés aromatiques dont les masses moléculaires varient de 100 à plus de 1000 u.m.a. et leur structure est très semblable à celle des charbons dont ils proviennent (159). Le coke est dans ce processus le matériau carboné résiduel formant un solide poreux à structures polyaromatiques condensées

La **dévolatilisation** a fait l'objet d'études intensives en raison de son importance non seulement dans la cokéfaction, mais également dans les domaines de la liquéfaction ou de la gazéification. C'est notamment pour la modélisation des procédés, en vue d'une évaluation des quantités de sous-produits, que ces études ont été menées (159-180). De plus, par comparaison avec la science des polymères, une similitude de comportement peut être observée, aussi bien au niveau des caractéristiques physiques des composés que des conditions opératoires appliquées. Néanmoins, si dans les charbons (181-184), les mesures sont difficilement réalisables en raison de l'hétérogénéité du matériau, dans les polymères, de tels obstacles sont levés et une approche plus aisée en résulte (185, 186).

#### II.3.3.a Formation des Matières Volatiles

Nous rappelons qu'avec la fluidification du milieu au delà du point de ramollissement, le charbon se décompose pour former des gaz, du métaplaste et des matériaux carbonés stables qui n'évolueront plus par la suite.

### *i) les Gaz*

Formés dans les premiers stades (de 450°C à 650°C), les gaz sont issus de la décomposition de groupes fonctionnels. Ce sont des produits non condensables tels CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et des hydrocarbures légers en C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> et C<sub>4</sub>, ainsi que H<sub>2</sub>O. Les origines les plus probables de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>O seraient les réactions de réticulation (116, 149, 160, 168, 173, 179), alors que les composés en C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> et également CH<sub>4</sub> seraient générés par des ruptures de chaînes aliphatiques (160, 168, 179).

Au cours des stades suivants, il y a encore formation de CO (provenant de ponts éthers), de CH<sub>4</sub> (à partir de groupes méthyles), de HCN et N<sub>2</sub> (issus de composés hétérocycliques azotés) ainsi que de H<sub>2</sub> dû à des condensations et des déshydrogénations de cycles (116, 149, 168, 179).

### *ii) Méta-plaste et Goudrons*

Issu de la décomposition du charbon, le méta-plaste est à son tour le siège de dépolymérisations successives générant des gaz, des goudrons et des résidus carbonés (Figure I.27), les goudrons étant considérés comme des composés condensables à température ambiante.

Malgré ces dépolymérisations, la formation du méta-plaste se poursuit tant que les réactions de réticulation ne sont pas prépondérantes (voir à ce sujet le paragraphe concernant la chimie de la phase plastique § II.3.2.b). De ce fait, la production de goudrons est reliée à celle du méta-plaste. Ceci a d'ailleurs pu être vérifié en montrant que la production de goudrons à une température donnée n'était pas affectée si des évaporations et des extractions d'une partie du méta-plaste avaient été effectuées à des températures plus basses (163). C'est à ce titre que le **méta-plaste est assimilé à un mélange de goudrons de pyrolyse non évaporés.**

En ce qui concerne l'origine des goudrons, il faut distinguer les **primaires**, provenant aussi bien de la dépolymérisation du charbon que du méta-plaste, et les **secondaires** résultant du craquage des premiers.

La formation des gaz et goudrons est également tributaire de la pression (116, 160, 161, 164, 167, 168, 174, 180), de la vitesse de chauffe (161-163, 167), du diamètre des particules (164, 171, 179) et du rang (160, 162, 172, 174, 178).

Le tableau I.5 résume l'intervention de ces facteurs.

Les sites de formation des goudrons ne sont pas distribués de façon homogène dans les grains de charbons. Si on se réfère aux courbes données Figure I.28, une dépendance entre types de macéraux et quantités de goudrons produits est mise en évidence (149). Un classement de ces sites par importance croissante est établi dans l'ordre Inertinite Vitrinite Exinite, en accord avec le caractère

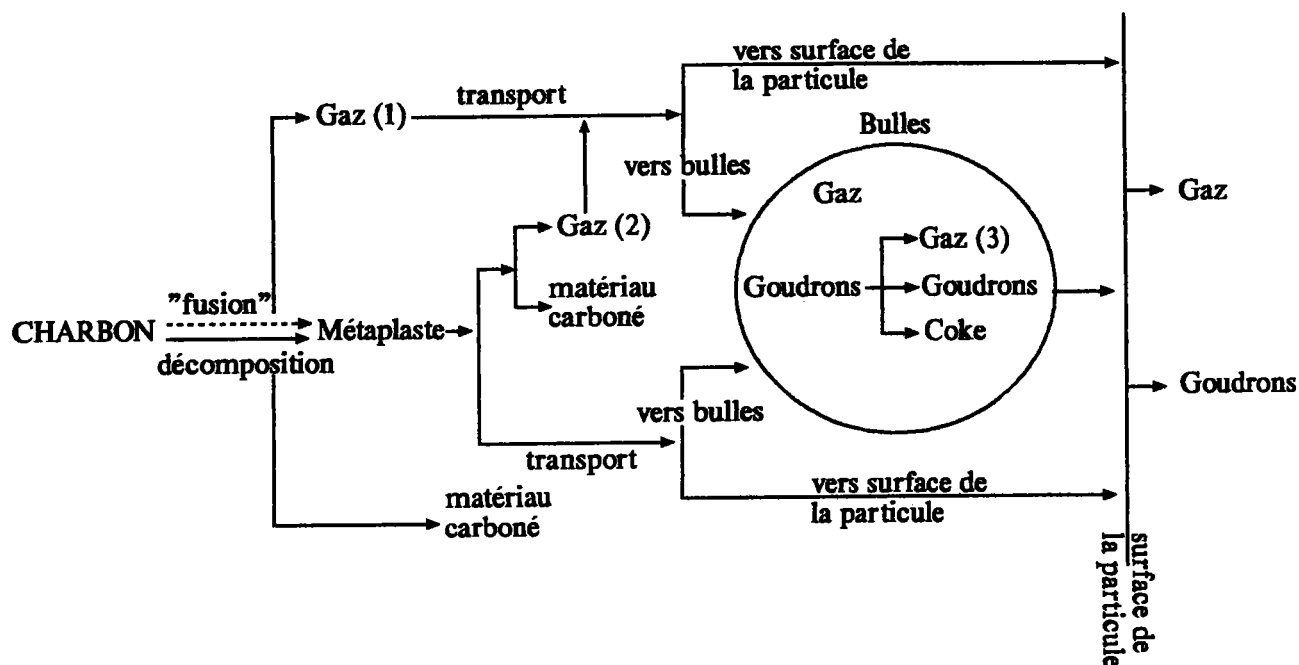


Figure I.27 : Processus chimiques et modes de transport impliqués dans l'évolution des matières volatiles au cours de la pyrolyse d'une particule de charbon (d'après (171)).

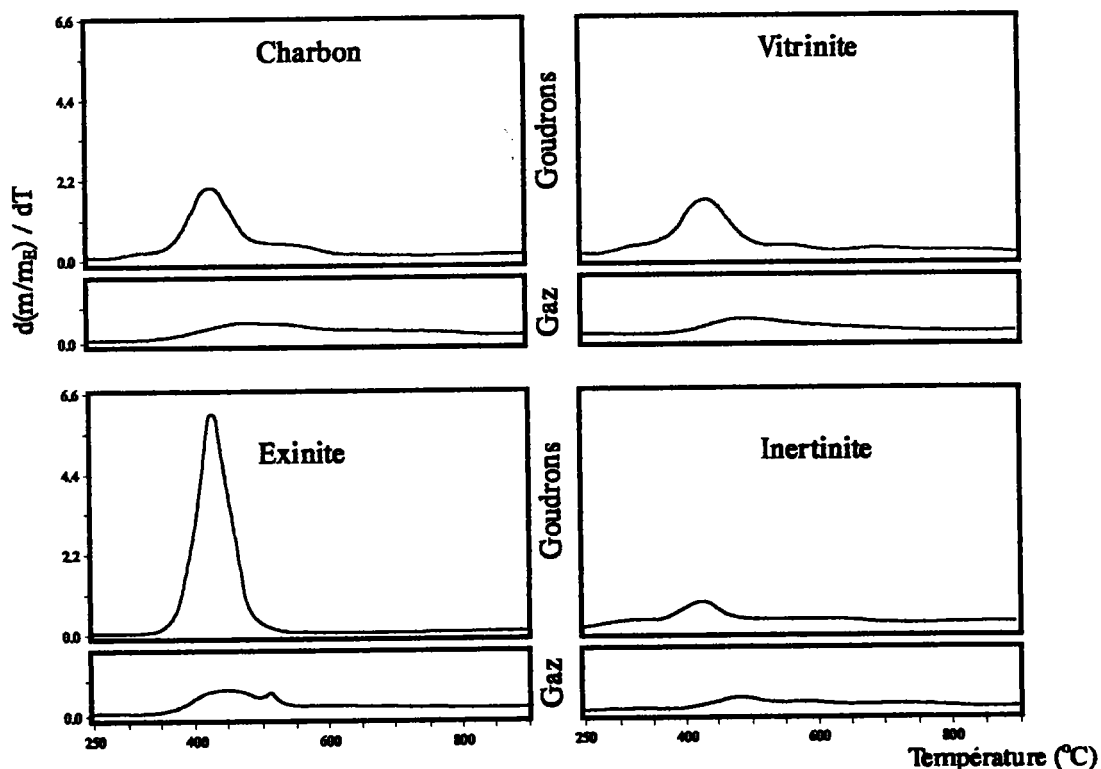


Figure I.28 : Formation des gaz et goudrons en cours de pyrolyse d'un charbon bitumineux à 38.2% de matières volatiles et de ses macéraux (d'après (149)).

VARIABLE	OBSERVATIONS	INTERPRÉTATIONS
Pression	basse (vide)	production de goudrons augmentée
	haute	production et masses moléculaires des goudrons abaissées, mais quantités de gaz légers et coke accrues
Vitesse de Chauffe	lente (1-3 °C/min.)	production de gaz et goudrons faible relation linéaire entre température et masses moléculaires
	rapide (flash pyrolyse)	forte production de gaz et goudrons, pas de lien entre masse moléculaire et température
Granulométrie	fine	forte production de goudrons
	forte	faible production de goudrons
Rang	bas	température de maximum de production et masses moléculaires des goudrons faibles
	haut	température de maximum de production et masses moléculaires augmentées

Tableau I.5 : Influence des paramètres de cokéfaction sur le transfert de masse.

de fusibilité des macéraux tel qu'il a été observé en microscopie optique (cf. § II.3.1).

### II.3.3.b Le Transport de Matière Intraparticulaire

Les différentes voies empruntées par les matières volatiles pour migrer de leurs lieux de formation vers la surface de la particule sont représentées Figure I.27.

Les modes de transport utilisés font appel à des phénomènes de diffusion et convection soit vers des bulles, soit exclusivement par le métaplaste, soit au travers de la porosité (160, 164, 168, 169, 171, 177).

**i) La voie majoritaire de circulation se fait par l'intermédiaire des bulles** (164, 168, 169, 171, 177). Celles-ci sont générées en début de ramollissement soit par transformation de la porosité du charbon en petites cavités fermées, soit par une nucléation spontanée due aux gaz et vapeurs saturant le charbon ramolli. La granulométrie de la particule peut cependant freiner le développement des bulles (164).

Les bulles formées croissent sous l'effet :

- d'un apport continu par diffusion de matières volatiles provenant de la masse en fusion
- de réactions chimiques à l'intérieur et à la surface des bulles, y compris de réactions secondaires des vapeurs de goudrons
- de variations des forces physiques comme les pressions internes et externes
- de la coalescence avec d'autres bulles

Le **mouvement des bulles** à l'intérieur de la couche plastique peut être considéré comme négligeable en raison de la viscosité du milieu, seule la croissance est observée. Cependant si on suppose que la distribution spatiale des bulles à l'intérieur d'une particule est uniforme, la rupture des bulles à la surface avec libération de leur contenu amène une redistribution des bulles résiduelles et de ce fait, génère un mouvement.

On peut également noter qu'un **mécanisme explosif de rupture de bulles** existe. Celui-ci est lié à un développement de pression intrabulle dû à une viscosité du milieu trop importante pour permettre une croissance de bulle (169). Cette viscosité peut être due, soit à une forte concentration en entités non fondues de masses moléculaires élevées, soit à un domaine de température spécifique dans lequel on approche de la resolidification (181-183). Dans ce dernier cas, le transport par bulles est ralenti, certains gaz peuvent se redissoudre et d'autres rester piégés s'il n'y a pas rupture.



*ii)* Si on s'intéresse à la **diffusion intraparticulaire via le métaplaste**, on admet qu'elle est tributaire de l'existence de deux phénomènes régulateurs. Il s'agit d'une part de courants de molécules gazeuses pouvant entraîner d'autres composants dans leur déplacement et d'autre part, de la proportion de bulles existant dans le métaplaste (164, 168, 171). L'importante viscosité du milieu est un obstacle au premier phénomène et **les molécules légères (< 100 u.m.a.) auront tendance à diffuser vers des bulles.**

Par contre, la plupart des molécules lourdes (> 1000 u.m.a.) ne peuvent être présentes sous forme de vapeur dans les bulles (171, 176). Pour ce type de composés, la diffusion moléculaire vers la surface serait majoritaire. Les entités de masses moléculaires intermédiaires (entre 100 et 1000 u.m.a.) ont quant à elles une pression de vapeur leur permettant de diffuser vers la surface par l'intermédiaire des bulles.

*iii)* **C'est dans le cas des charbons peu fusibles que la porosité initiale du charbon est la plus utilisée pour le transport.** Chez les charbons bien fluides, cette porosité rémanente est refermée et disparaît avec la fluidification. Cependant, un tel transport, par diffusion et convection dans les pores, n'est pas exclu au cours des premiers stades lorsque le milieu n'est pas totalement fluide (160, 164, 168).

### II.3.3.c Le Transport de Matière Extraparticulaire

Les liquides et gaz arrivant à la surface d'une particule soit par diffusion, soit par rupture des bulles, peuvent s'échapper en suivant différentes voies.

L'évacuation des gaz et des vapeurs à partir de la surface d'une particule ne pose pas de problème majeur, seul le devenir des substances liquides reste soumis à l'influence de paramètres tels la tension de surface ou la pression de vapeur. Si les conditions de la dévolatilisation ne sont pas remplies ces composés non évaporés seront réintégrés dans la matrice carbonée.

Deux mécanismes de dévolatilisation sont mis en jeu. Il s'agit soit d'un **entraînement** par les flux gazeux de gouttelettes de liquide sous forme d'**aérosols** (163, 173, 176), soit d'une **évaporation de ces liquides** avec une diffusion à travers une couche de gaz (163-165, 168, 173, 175, 176). Dans les deux cas, le phénomène de convection intervient dans la circulation des entités.

Des deux mécanismes, le transport par aérosols est le plus faible, une correspondance entre les maxima de dégagement de goudrons et de gaz n'ayant pu être constatée (149, 163). Par contre, en ce qui concerne l'évaporation, ce mode d'évacuation reste majoritaire et son intensité est uniquement modulée par la nécessité pour les composants d'avoir une pression de vapeur supérieure à la

pression du milieu (proportionnalité entre pression de vapeur et vitesse de dévolatilisation) (168, 176, 184).

### II.3.4 Circulation des Gaz et Goudrons dans le Volume du Four

Les matériaux générés par dévolatilisation du charbon au cours de la phase plastique sont susceptibles de circuler dans les différentes zones d'une charge enfournée. Cette circulation est conditionnée par les propriétés du milieu traversé. Ici interviennent essentiellement le profil thermique et la perméabilité qui, en orientant le cheminement des matières volatiles, exercent une influence déterminante sur le déroulement de la carbonisation (187-202).

#### II.3.4.a Mesures de la Perméabilité

Pour l'évaluation de la perméabilité dans le charbon non transformé, la couche plastique et le coke, la loi de Darcy (187) est appliquée car celle-ci est valable en régime laminaire et dans des conditions telles qu'on les rencontre en cours de pyrolyse.

Par cette loi, on calcule la perméabilité  $K$  à partir de la perte de charge  $\Delta P$  créée aux limites d'un milieu d'épaisseur  $L$  traversé par un fluide de viscosité  $\mu$  à une vitesse  $U$ .

$$K = (L / \Delta P) \times U \times \mu$$

unités :	$K$	( $m^2$ )
	$L$	( $m$ )
	$P$	( $kg/m^2$ )
	$U$	( $m/s$ )
	$\mu$	( $kg \cdot s/m^2$ )

La méthode de laboratoire la plus utilisée consiste à mesurer la pression qu'il est nécessaire d'appliquer pour qu'un flux gazeux puisse s'écouler à débit constant à travers le milieu considéré. On peut ainsi accéder à des valeurs de perméabilité à l'aide de la relation ci-dessus.

A l'échelle du pilote ou du four industriel, c'est par l'intermédiaire de sondes enfoncées dans la charge à différents endroits que sont mesurées les pressions gazeuses se développant localement. En extrapolant, on considère que les zones où sont constatées de fortes pressions correspondent à une accumulation de gaz dans des couches peu perméables.

### II.3.4.b Facteurs responsables des Variations de Perméabilité des Phases de Pyrolyse

Si on considère la perméabilité d'une charge, la couche plastique est la zone opposant le plus de difficulté à la circulation gazeuse, puis suivent par ordre de résistance décroissant le charbon non transformé et le coke.

En mettant en parallèle les mesures de perméabilité effectuées à l'échelle du laboratoire et les observations à plus grande échelle, il a pu être démontré que les facteurs responsables de la diminution de perméabilité de la couche plastique pouvaient être liés non seulement aux conditions de carbonisation, mais également à la nature de la pâte à coke pyrolysée.

#### *i) la Fluidité*

D'une façon générale, c'est l'homogénéité du domaine fluide qui exerce une influence déterminante. En effet, **une forte fluidité est synonyme d'imperméabilité** (87, 180, 197, 201) et tout élément pouvant contribuer à la fluidification, comme la vitesse de chauffe (196) ou certains facteurs cités antérieurement (cf. Chimie de la phase plastique § II.3.2.b), auront un effet néfaste sur la perméabilité.

Si on considère la couche plastique comme une structure ternaire (cf. II.3.2.b), la couche la moins perméable se situe juste avant la resolidification (90, 201). Au cours de la fluidification la perméabilité ne diminue que progressivement et lors de la resolidification, une augmentation rapide de cette dernière est observée (Figure I.30).

Les pics de minimum de perméabilité de la couche plastique (de faible intensité chez les charbons peu cokéfiant) se déplacent vers les hautes températures avec une augmentation de leur intensité lorsqu'il y a croissance du rang chez les bons charbons à coke (87, 195). De plus, des essais en laboratoire ont mis en évidence que les pics de faible perméabilité, mesurés au niveau de la resolidification chez les charbons de haut rang, pouvaient être ramenés à des températures plus basses si des additions d'huile anthracénique par doses croissantes étaient effectuées (195).

La partie centrale de la charge située entre les couches plastiques, en raison des températures qui y règnent, n'est pas encore le siège de modifications chimiques. De ce fait, les variations de perméabilité qui y sont mesurées sont indépendantes de la nature du charbon. Seules interviennent à ce niveau les conditions d'exploitation et la circulation des matières volatiles générées dans la phase plastique.

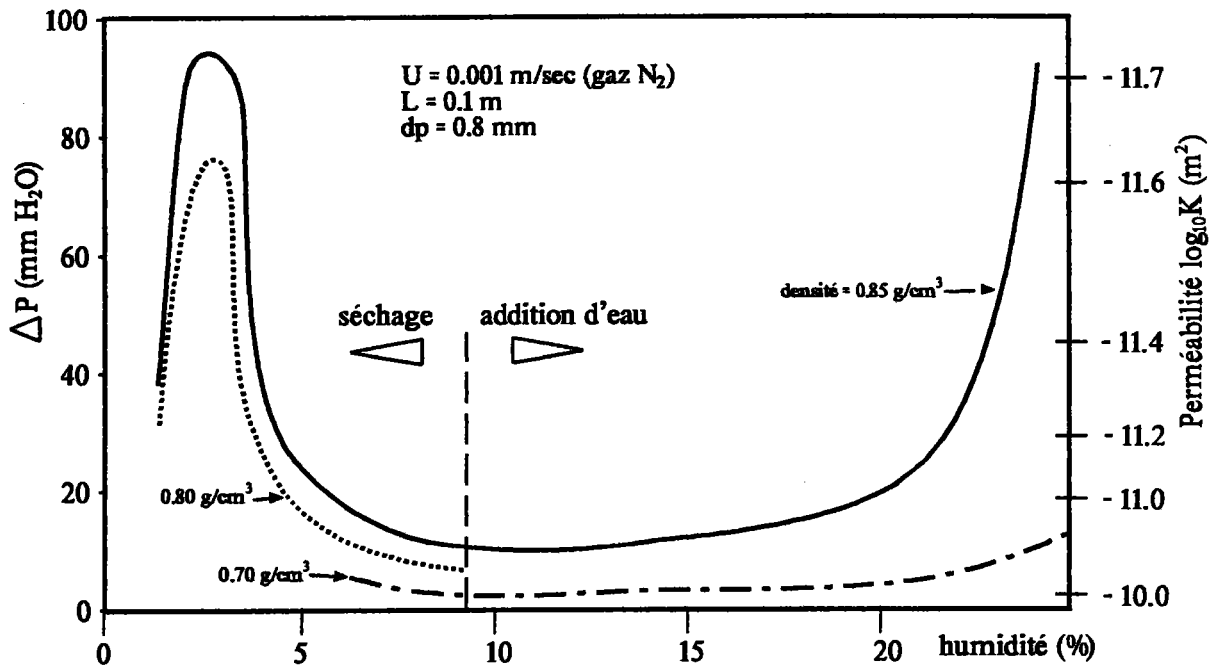


Figure I.29 : Effet de l'humidité sur la résistance opposée à un flux gazeux dans le charbon non transformé (201).

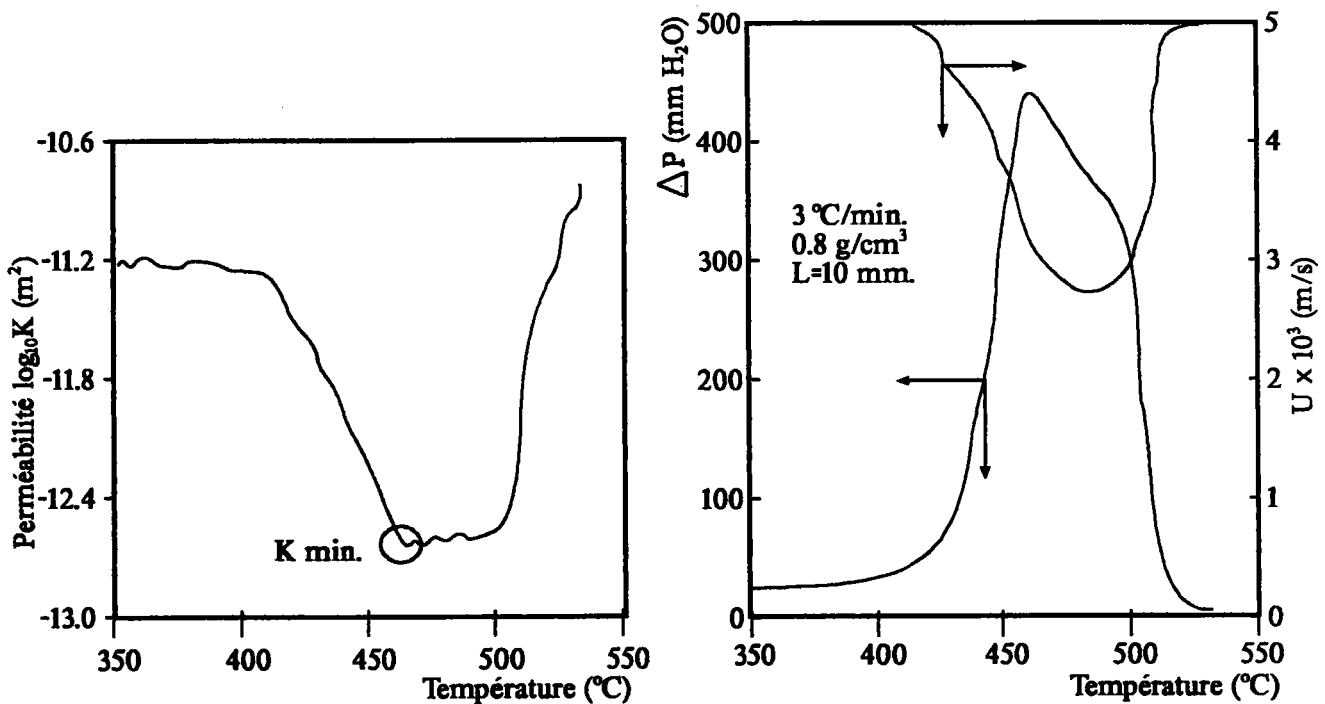


Figure I.30 : Exemple de perméabilité de couche plastique obtenue sur un mélange de charbons (26.5% MV) en cours de pyrolyse (d'après (201)).

### *ii) l'Humidité*

L'humidité de la charge enfournée joue un rôle non négligeable dans les variations de perméabilité (188, 196, 201). D'après la figure L29, à un taux d'humidité supérieur à 9 %, pour une densité de charge donnée, la perméabilité diminue avec l'addition d'eau. Lors du séchage d'une charge, un pic de faible perméabilité a pu être mesuré aux environs de 2,5 % d'humidité. A taux d'humidité élevé, l'eau aurait tendance à remplir les interstices intergranulaires et ainsi provoquer une difficulté de circulation des gaz.

### *iii) la Granulométrie*

Il a été démontré que lorsque la granulométrie d'une charge est abaissée, la perméabilité de celle-ci est diminuée (64, 87, 188, 193, 201).

C'est notamment lors du séchage que la distribution des particules de faible diamètre ou "fines" est modifiée, celles-ci viennent combler les vides laissés entre les grains de diamètres plus élevés.

### *iv) la Densité de Chargement*

Du point de vue de la densité de chargement, la perméabilité évolue négativement si cette densité s'accroît (87, 193, 195, 196) (Figure L29). On peut noter qu'en enfournement gravitaire, la densité est plus élevée sous les orifices de chargement, ce qui provoque des irrégularités non seulement dans la carbonisation mais également dans les flux gazeux (191).

La proximité d'une source de dégagements importants de matières volatiles telle la couche plastique est un facteur de modifications notables de l'état physique de la charge non transformée. En effet, un fort dégagement de produits gazeux peut engendrer une augmentation de perméabilité par relâchement de la cohésion intergranulaire (196). Mais d'un autre côté, un dégagement de produits sous forme vapeur peut amener un effet contraire si ceux-ci se recondensent (193). **On parle dans ce dernier cas d'imprégnation.** Ce phénomène peut, par colmatage des interstices intergranulaires, provoquer une diminution de perméabilité qui sera d'autant plus prononcée que la fraction recondensée sera lourde (pression de vapeur décroissante et viscosité croissante).

### *v) la Porosité, la Fissuration*

Lorsqu'elle est mesurée directement au niveau des phases resolidifiées, la perméabilité se révèle être uniquement dépendante du développement de la porosité et de la fissuration (90, 92, 201) :

- prise dans sa globalité, la porosité diminue avec l'avancement de la carbonisation (192). Par contre, si une étude par zones est effectuée, on remarque que le diamètre des pores

augmente en allant des parois vers le centre du four (90, 192).

- le développement de la **fissuration** et du même coup de la perméabilité est également fonction du degré d'avancement de la cokéfaction. Inexistante pendant les deux premières heures de cokéfaction, la création de fissures nécessite un début de contraction de la couche de semi-coke et de ce fait une faible perméabilité est mesurée au niveau des parois au cours de ce laps de temps. Ce stade dépassé, il y a une croissance parallèle de la perméabilité et des fissures dans le coke.

#### *vi) le Degré d'Avancement de la Carbonisation*

Les variations de perméabilité dans le coke en fonction de l'avancement de la carbonisation mettent l'accent sur la nécessité de tenir compte du paramètre temps lorsqu'on considère les flux de matières volatiles dans une charge. **Les perméabilités relatives de chacune des phases variant au cours des heures, le cheminement des espèces dégagées va s'en trouver modifié.** De même, la nature des composés libérés localement va évoluer avec le temps et le profil thermique qui y est associé. Ceci amène à faire une étude chronologique où interviennent trois types de dégagement de matières, types coexistant dans la charge en proportions variables selon l'endroit considéré : vapeur d'eau, goudrons et espèces gazeuses (Figure I.31).

Une telle étude a pour point de départ l'enfournement et pour stade final la jonction des couches plastiques. Trois localisations y sont considérées : la zone interne située entre les couches plastiques, la couche plastique et la zone externe allant des couches plastiques jusqu'aux parois.

Au cours des premiers instants de la carbonisation (environ deux heures), une imperméabilité est détectée au niveau des parois. Cette caractéristique peut être attribuée à la formation de la couche plastique et de la couche de coke non fissurée qui la suit (87, 191).

Cette zone de faible perméabilité entraîne des dégagements de vapeurs d'eau et de goudrons dirigés vers la partie interne (87, 90, 190, 192, 197, 200) avec une recondensation dans les zones les plus froides. Le dégagement des gaz s'effectue également, pour une large part, dans la même direction (87). Cependant un flux gazeux minoritairement dirigé vers les parois est amorcé (200).

Dans les heures qui suivent, c'est à dire la période au cours de laquelle coexistent charbon non transformé, coke et couche plastique, la circulation des matières volatiles dans la charge devient plus complexe.

**Les goudrons peuvent emprunter deux voies de circulation.**

- après éclatement des bulles, **du matériau très fluide est expulsé vers les parois** à travers les phases solides via les fissures (87, 193, 199). Il est possible que ce phénomène soit aussi accompagné d'un colmatage de la porosité du semi-coke avec augmentation de la densité du coke obtenu (95).

- par ailleurs, une **migration de vapeurs vers le centre** est mise en évidence en se basant soit sur les indices de matières volatiles résiduelles, soit sur l'analyse des cokes. En effet, certaines mesures ont montré que les indices de matières volatiles augmentaient de la paroi vers le centre (192) et du centre vers la couche plastique (90). De même, si un coke est issu des zones centrales, il a pour origine principale la pyrolyse de goudrons (% de cendres diminués et forte porosité) (90).

Il faut également rappeler qu'un dégagement de vapeurs vers le centre s'accompagne, au fur et à mesure de la progression de la carbonisation, de phénomènes de recondensations et distillations par vagues successives.

De même, on peut relever que les volumes relatifs de gaz évacués dans une direction donnée sont fonction du temps.

La plus grande partie est évacuée vers les parois à travers le coke (189, 199, 200), le passage s'effectuant par décompression au niveau de l'interface fissures-couche plastique (192, 193).

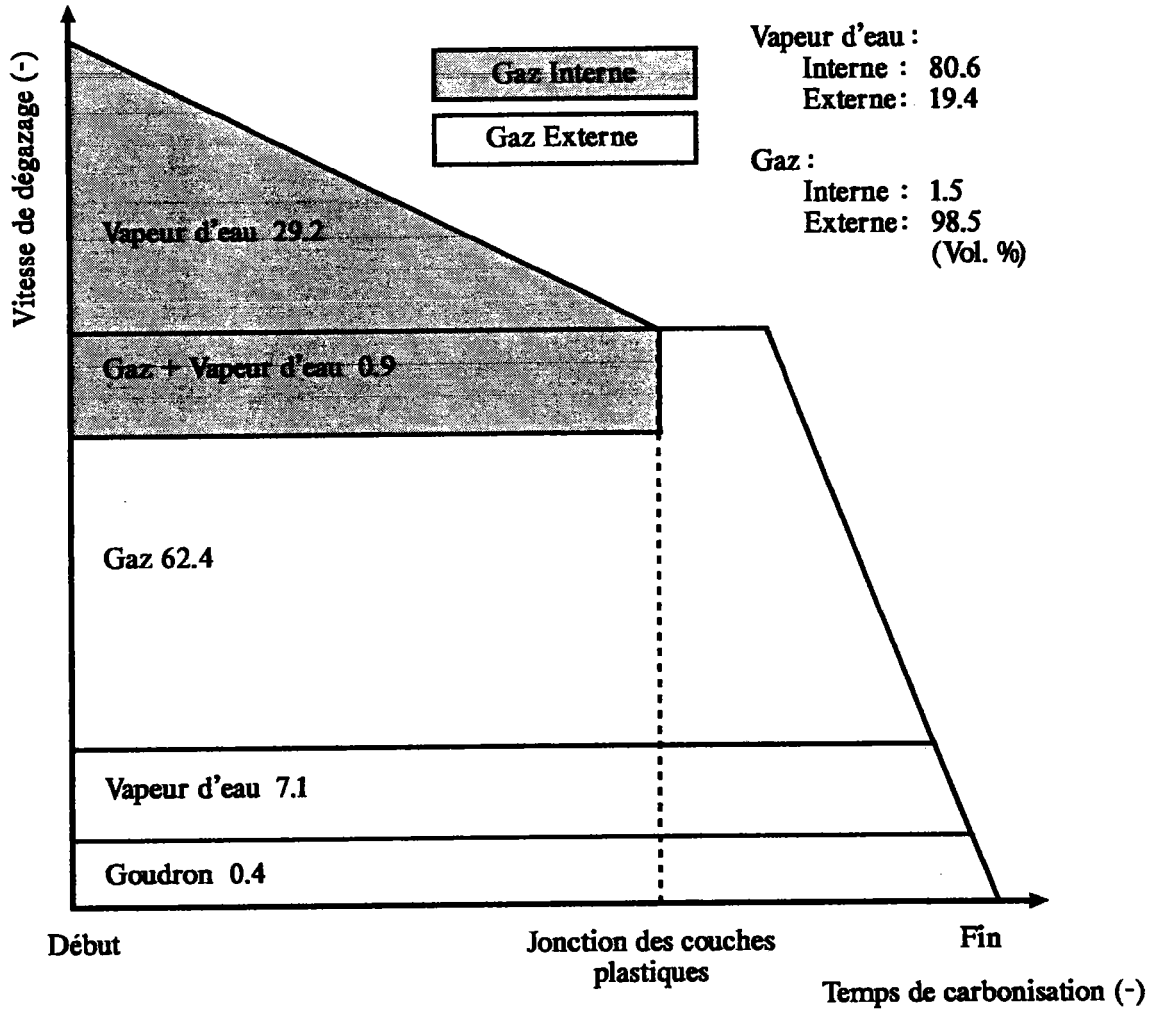
En mesurant les proportions relatives de certains gaz à proximité des parois, il a pu être établi que la concentration en hydrogène  $H_2$  y augmentait, alors que celles du méthane et des mono- et di- oxydes de carbone y diminuaient (200).

Par ailleurs, en utilisant une méthodologie analogue, il a été montré au moyen d'une quantification des gaz jusqu'aux  $C_3$ , que le dégagement gazeux orienté vers le centre n'excédait pas 8 à 10 % (189).

La vapeur d'eau, contrairement aux gaz est expulsée majoritairement vers la partie interne, un flux dirigé vers les parois à travers des discontinuités de la couche plastique existant toutefois (92, 93, 95, 192, 197-199, 202).

Cette vapeur d'eau peut également devenir une source de pression interne lorsque la température est trop importante pour qu'une recondensation puisse avoir lieu (92). De plus, l'entraînement de ces vapeurs avec les gaz peut engendrer des discontinuités dans le processus de carbonisation (cf. Structure et morphologie de la couche plastique, § II.3.2.b) (198).

Dans le même intervalle de temps, **des différences de densité locales** entraînent une circulation de vapeurs et gaz dans la charge suivant un gradient de densité négatif. Un tel processus est surtout perceptible dans le plan médian de la charge où les parties situées sous les orifices de chargement ont une densité supérieure à celles des parties intermédiaires. **Ceci amène à prendre en considération des directions de**



Charge de Charbon (300 kg.)	Eau 30	Gaz Internes 38.5	Vapeur d'eau 37.3
	Charbon 270		Gaz + Vapeur d'eau 1.2
Gaz Externes 89.3		Vapeur d'eau 9.0	
Gaz 79.8		Goudrons 0.5	
			Coke

Produits (Nm<sup>3</sup>)

Figure I.31 : Evolution des produits de carbonisation en fonction du temps et leur distribution dans le four à coke (d'après (198)). Cas d'un charbon à 25 % de MV.



**circulation supplémentaires orientées parallèlement aux plans des parois** (89, 191). En outre, il a pu être montré que parmi les flux gazeux empruntant ces dernières directions, ceux naissant du côté chaud de la couche plastique sont évacués majoritairement vers la voûte, alors que les gaz s'échappant par le côté froid de la couche plastique transitent principalement vers les portes (198).

La jonction des couches plastiques, matérialisée par le développement d'une zone de forte imperméabilité dans le plan médian de la charge (92, 191), entraîne la disparition de la couche interne de charbon non transformé. A ce stade, tous les gaz et goudrons, à moins de rester piégés, sont évacués dans les parties externes vers les parois et la voûte. Mesurées au centre, les concentrations en hydrogène augmentent alors que celles en méthane diminuent. Au niveau des parois, une tendance opposée est observée puisque la concentration en hydrogène décroît et celle des espèces carbonées croît (200). Ce dernier phénomène est caractéristique d'une décomposition des goudrons dans le coke (cf. § II.3.2.b).

**En conclusion** : les espèces volatiles sont, du fait de leur circulation dans la charge, une composante active dans le déroulement du processus de cokéfaction. Cette action se situe sur deux niveaux principaux.

- le premier met en jeu le **phénomène de distillation-recondensation** propre aux goudrons dégagés vers les parties froides d'une charge avec pour conséquence une modification physico-chimique de la pâte à coke (qui va se répercuter sur la qualité des produits issus du procédé).

- le deuxième concerne directement le **cheminement des matières évacuées au travers de la charge**. La perméabilité des milieux susceptibles de former des voies de passage est un facteur essentiel qui détermine non seulement les directions suivies, mais également le **développement de pressions locales**.

Ces pressions internes, peu gênantes à faible intensité, peuvent cependant devenir une source de difficultés d'exploitation si elles deviennent trop importantes. Dans ce dernier cas, elles sont à l'origine d'un phénomène décrit en terme de cokerie comme la "poussée".

### III La Poussée : Phénomène et Causes - Cas des Charbons dits "Dangereux"

Apparue avec la mise en service des fours à chauffage latéral (four Coppée, 1861), la poussée se manifeste dans la pratique industrielle sous la forme d'une force exercée sur les parois ou piédroits des chambres de carbonisation.

Ce phénomène trouve son origine dans le développement de pressions internes à la charge et en particulier à la couche plastique. Son intensité maximale se situe dans la plupart des cas à la jonction des couches plastiques au centre du four. Afin d'éviter toute confusion, il convient cependant de distinguer la pression interne d'une charge de la poussée proprement dite.

La pression interne mesurée dans une charge est une pression liée à la présence de gaz libérés en cours de pyrolyse, alors que la poussée est l'effet résultant de la transmission de cette pression vers les parois via le semi-coke et le coke.

Très tôt, la poussée s'est révélée être d'une importance économique considérable pour les exploitants de cokerie. En effet, une intensité excessive de cette dernière peut engendrer des dégâts irréversibles par déformations progressives, voire destruction des parois et ainsi raccourcir notablement la durée de vie d'une batterie de fours (Figure I.32) (charbons dangereux).

Pour cette raison, la prévision aussi bien que l'élucidation de ce phénomène ont fait l'objet de nombreux travaux (64, 80, 89, 92, 93, 193, 195, 203, 205-237).

NOTA : Les caractéristiques des charbons cités dans les figures du paragraphe III sont fournies Tableau I.6.

#### III.1 Méthodes de Caractérisation

Le premier indice révélateur du phénomène de poussée apparaît lors du défournement du saumon de coke. Alors qu'en conditions normales la charge est légèrement "décollée" de la paroi du fait du retrait latéral (235-237), lors de la pyrolyse d'une pâte à coke "poussante" cette dernière reste appliquée sur les parois et entraîne ainsi des difficultés de défournement. Celles-ci se traduisent par des frottements du coke contre la maçonnerie des piédroits lors de l'extraction du four avec les dégradations que cela peut impliquer dans un procédé cyclique.

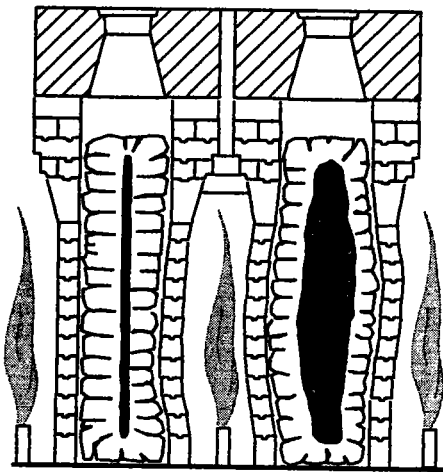
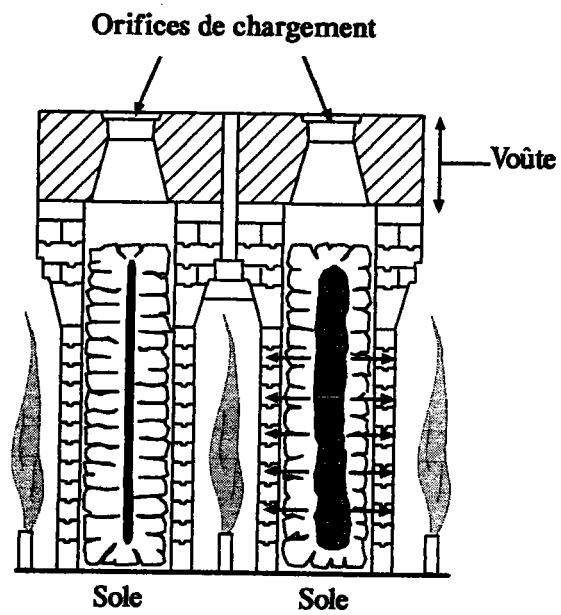


Figure I.32 : Système à chambres multiples :  
Schéma de développement de la poussée sur les parois ;  
Pression interne (flèches) et déformations des piédroits  
(d'après (93)).

Charbons	Origine	% M.V. (sur pur)	Pouvoir Réflecteur de la Vitrinite (%)		Poussée (mbar)
			Moyenne	Ecart-type	
Drocourt	France	24.1	1.43	0.19	440
Carmaux	France	30.4	1.37	0.13	25
Michon	France	19.0	1.61	0.12	135
Wendel III	France	38.2			
Blumenthal	Allemagne	22.7	1.51	0.24	520
Carolus Magnus	Allemagne	19.4			
Camphausen	Allemagne	36.7	0.97	0.08	
Carl Alexander	Allemagne	19.3	1.70	0.13	50
Bergmannsglück	Allemagne	19.5	1.68	0.13	205
Pluto	Allemagne	26.7	1.38	0.14	90
Pocahontas	Etats Unis	20.8	1.53	0.13	700

Tableau L.6 : Principales caractéristiques des charbons cités au paragraphe III (d'après (64)).

### III.1.1 Mesures sur Site et à l'Echelle Pilote

#### III.1.1.a Mesures de Pression Interne

En se basant sur des hypothèses de développement de pressions internes, l'évaluation de ces dernières en cours de carbonisation est devenue la méthode la plus largement utilisée pour l'analyse du phénomène (64, 89, 92, 193, 214, 216-224, 227, 229-233).

Effectuées à l'aide de sondes disposées parallèlement aux parois en différents points d'une charge, ces essais ont montré que le développement de pressions pouvait être associé aussi bien aux paramètres de carbonisation qu'à la nature de la charge.

Les tendances générales mises en évidence peuvent être résumées comme suit :

#### *i) Mesures dans le Plan Médian du Four à la Jonction des Couches Plastiques :*

- augmentation de la pression avec la granulométrie des charbons (64, 193, 214, 233)
- augmentation de la pression avec la densité de chargement (64, 207, 214, 216, 217, 223, 231). On peut également noter à ce propos qu'un gradient de pression négatif est constaté lorsqu'on se déplace verticalement de la sole vers la voûte (217, 223)
- augmentation de la pression avec la vitesse de chauffe (64, 233)

#### *ii) Mesures selon une Direction Piédroits-Centre :*

visualisée Figure L33, une croissance de pression est observée lorsqu'on se déplace des parois vers le centre du four. Les pics de pression coïncident avec la présence de la couche plastique. Cependant, une faible augmentation de pression est également détectée dans le charbon non transformé juste avant le passage de la couche plastique (64, 89).

Considérées du point de vue de la fiabilité, les mesures de pression interne dans une charge poussante donnent d'assez bons résultats. Quelques écarts de mesures d'un enfournement à l'autre ont toutefois été relevés lorsque des sondes étaient placées dans le plan médian. Ils sont en général imputés à de mauvais positionnements de sonde, à la non coïncidence entre le centre géométrique et le centre thermique du four, à la proximité de fissures ou encore à des variations locales de densité de charge (89, 229, 232). Par ailleurs, si les mesures sont effectuées avec des sondes disposées perpendiculairement au plan des parois, les résultats

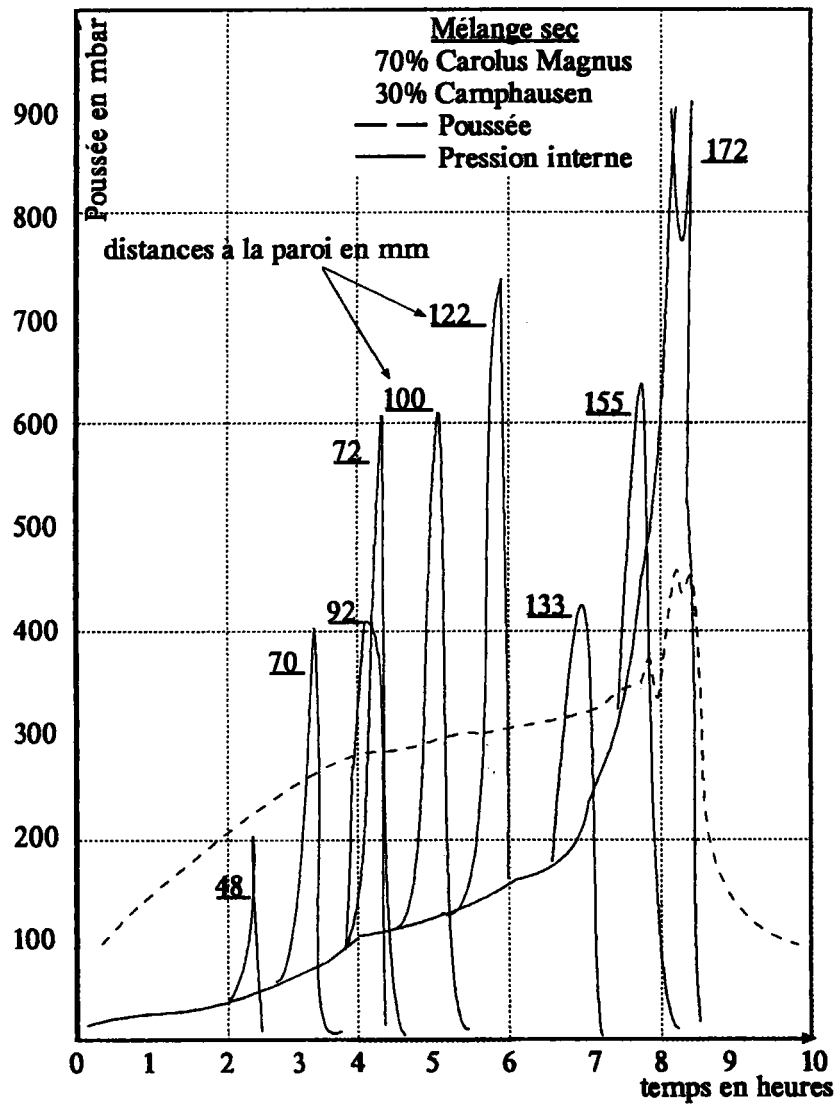


Figure I.33 : Mesures de la pression interne de la couche plastique à différentes distances de la paroi en cours de pyrolyse (d'après (89)).

obtenus sont peu probants (230).

### III.1.1.b Mesures de Poussée

Si les mesures de pressions, telles qu'elles ont été décrites, permettent de proposer certaines hypothèses quant aux mécanismes de la poussée, elles n'ont cependant aucune valeur prédictive. Afin de pallier un tel inconvénient, des fours pilotes d'une capacité de plusieurs centaines de kilogrammes ont été élaborés.

Ces dispositifs, dont la description d'un des premiers modèles a été relevée dans la littérature dès 1939 (212), ont la particularité d'être équipés d'une paroi mobile. Une telle technologie a l'avantage de donner directement accès aux contraintes subies par les piédroits, autrement dit à la poussée, par l'intermédiaire des déplacements de paroi enregistrés tout au long d'un cycle de carbonisation (Figure I.34).

**Les courbes de poussée** obtenues au moyen des fours à paroi mobile peuvent être classées en quatre types principaux (89). Chacune de ces courbes met en évidence deux phases (Figure I.35):

- la première, correspondant à une température à coeur inférieure à 350°C, est une période au cours de laquelle subsiste une quantité plus ou moins importante de charbon non transformé. On y observe une croissance plus ou moins importante de la poussée.
- la deuxième (température à coeur supérieure à 350°C) correspond à l'intervalle de temps pendant lequel les deux couches plastiques fusionnent au centre de la chambre de carbonisation. Une brusque augmentation de la poussée en résulte.

*Le type 1* présente un premier maximum dans un intervalle de temps assez proche de celui de la jonction des couches plastiques. Au cours de la deuxième phase un pic très prononcé est détecté. Globalement la progression de la poussée est assez régulière. Cette forme de courbe se rencontre surtout chez les charbons très poussants enfournés par gravité avec une densité de chargement élevée.

*Le type 2* correspond à une première phase à maximum assez plat située bien avant la jonction des couches plastiques. Lors de la deuxième phase, sa forme est comparable à celle du type 1 avec cependant un léger creux juste avant la jonction. Ce type est caractéristique de charbons poussants enfournés secs ou humides par gravité.

Les courbes de *type 3* ont une première phase importante où la poussée se manifeste peu de temps après

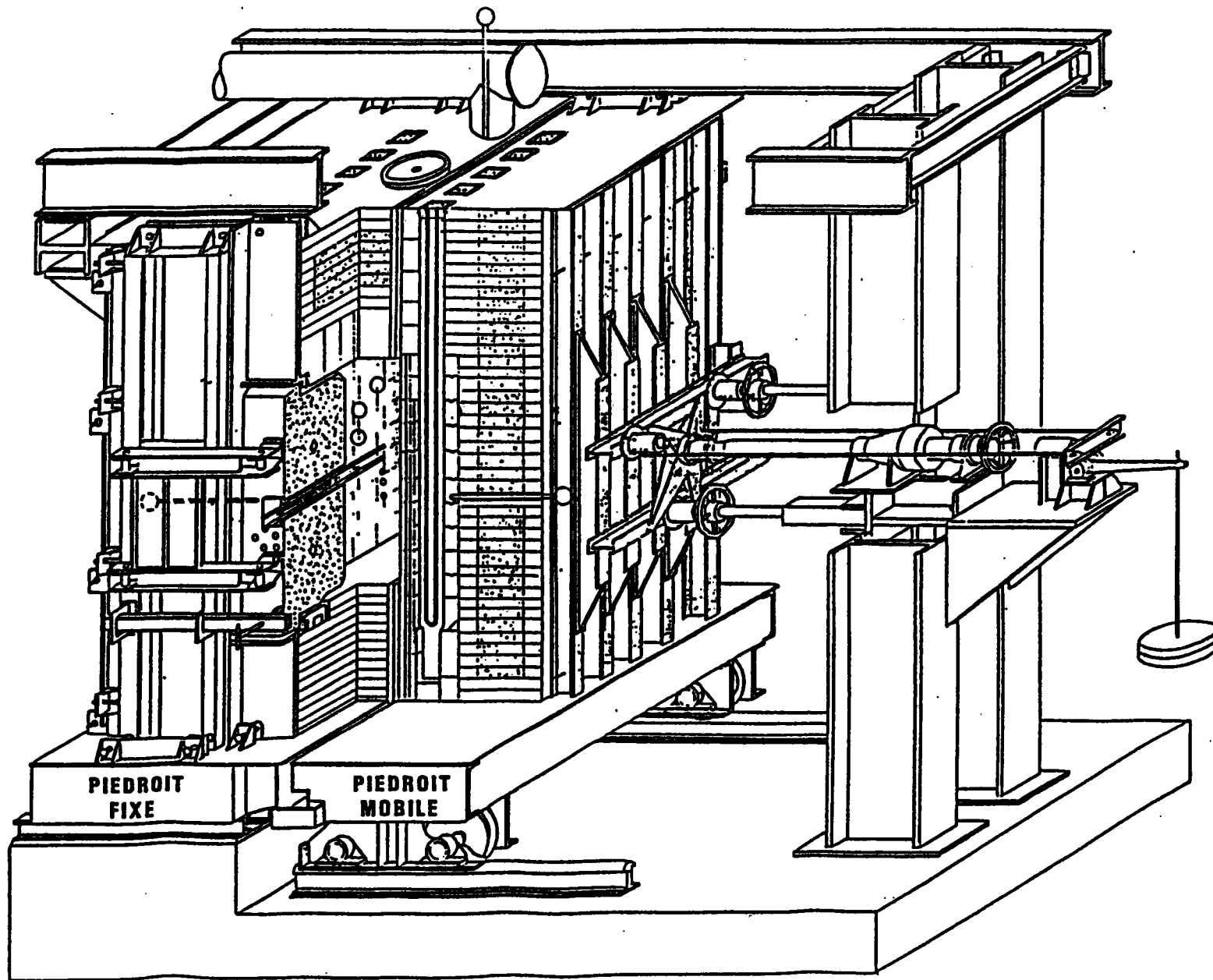


Figure I,34 : Four à paroi mobile CPM. Capacité 400 kg.



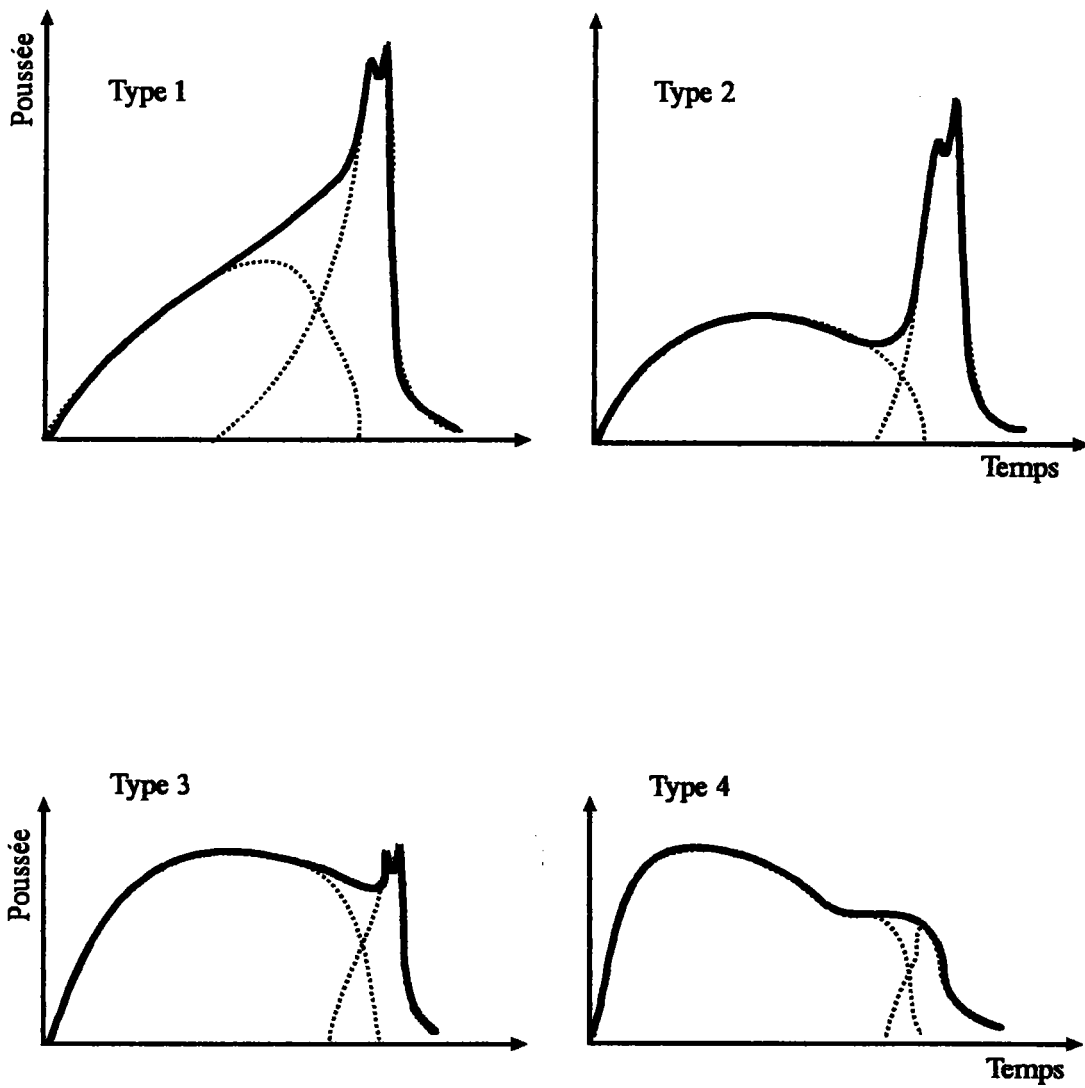


Figure I.35 : Types de courbes de poussée les plus communément rencontrés (d'après (89)).

l'enfournement. L'intensité maximale du pic de deuxième phase est souvent comparable à celle du pic de la première phase. Les courbes de ce type se rencontrent le plus souvent en technique pilonnée indépendamment de l'importance de la poussée. Observées dans les autres techniques, la poussée y est alors modérée.

Dans le *type 4*, une poussée très prononcée est observée pendant la première phase. Dans la deuxième phase, le maximum de poussée est plus faible que dans la précédente. Ce type est spécifique aux enfournements pilonnés où il remplace souvent le type 3. S'il est observé dans les autres techniques, il concerne des mélanges faiblement poussants.

Il faut noter qu'aux fours à paroi mobile ont également été adjoints des systèmes de mesures de pressions internes, de retrait latéral du coke, de perte de charge ainsi que de gradients de température. Avec un tel équipement, ceux-ci sont devenus non seulement des bans d'essais pour pâtes à coke "suspectes", mais aussi des outils de choix pour l'étude de l'influence des conditions de carbonisation dans le développement de la poussée (Figure I.34).

### III.1.1.c Relation entre Pression Interne et Poussée

En comparant les facteurs influençant le développement de pressions internes à ceux agissant sur la poussée, une similarité évidente peut être observée du fait d'un lien de cause à effet entre les deux paramètres. Si on observe le cas représenté Figure I.33, on constate un écart entre poussée et pression et celui-ci est d'autant plus prononcé qu'on se rapproche de la jonction des couches plastiques.

Cet écart est attribué à la diminution de surface de la couche plastique lors de sa migration des parois vers le centre (voir à ce propos le paragraphe II.3.2.b i). Au four à paroi mobile, cette diminution de surface est de l'ordre de 30 à 40%, alors qu'en four industriel elle ne dépasse guère 5 à 10% (89). Ainsi, pour établir une liaison entre poussée et pression interne et pouvoir transposer les résultats obtenus en four à paroi mobile à l'échelle industrielle, il a été fait appel au concept de poussée équivalente *P<sub>équi</sub>*.

$$P_{équi} = P_{max} / k$$

avec :

$$\text{le coefficient } k = S_j / S$$

où sont définis :

- $S$  : surface latérale de la charge en contact avec un piédroit
- $S_j$  : surface de la couche plastique, supposée parallèle à la surface latérale de la charge lors de la jonction

On a également :  $P_i \cdot S_i = P_s \cdot S$  ou  $P_s / P_i = S_i / S$   
avec :

- $P_i$  : pression interne mesurée dans les couches plastiques lors de leur jonction
- $P_s$  : poussée mesurée au même moment

Cette relation a pu être vérifiée en procédant à des défournements précoces de charges, suivis de mesures de la surface de la couche plastique (89).

Par cet intermédiaire, la poussée qui s'exercerait sur les parois de fours industriels peut être calculée en s'affranchissant des caractéristiques propres au four à paroi mobile. Seules les conditions de carbonisation doivent rester identiques.

### III.1.2 Mesures à l'Echelle du Laboratoire

Parallèlement aux mesures à grande échelle et dans le but de décrire au mieux le phénomène, des recherches à l'aide de méthodes de laboratoire ont été entreprises.

Une large part de ces mesures se rapproche de celles effectuées en four industriel ou en four pilote, comme la contraction, la dilatation ou la pression interne.

D'autres essais ont eu pour objectif d'établir une corrélation entre les paramètres habituellement utilisés lors d'un contrôle d'aptitude à la cokéfaction (plastométrie, dilatométrie) et la poussée engendrée par la carbonisation de l'échantillon.

Enfin, une approche prenant en considération un phénomène moteur de la poussée, à savoir l'existence de domaines de faible perméabilité, a également fait l'objet de tests destinés à établir des différences entre charbons non poussants et charbons poussants.

#### III.1.2.a Contraction - Dilatation - Pression Interne

Les essais axés sur des mesures de contraction et dilatation des charges, mettent en oeuvre des fours équipés de deux types de dispositifs :

- les dispositifs effectuant des mesures à pression constante où l'échantillon peut se dilater ou se contracter librement sous le poids d'un piston. Le pouvoir poussant est évalué en considérant le degré final d'expansion (203, 208, 210-213, 218-220, 226, 234)
- les dispositifs fonctionnant à volume constant où l'expansion de l'échantillon est entravée. Le pouvoir poussant est assimilé à la pression qu'il est nécessaire d'appliquer pour empêcher la dilatation de l'échantillon (205-207, 209, 212, 219).

En ce qui concerne les méthodes de mesures de pression interne, une étude comparative de la plupart d'entre elles a permis d'en tirer les conclusions suivantes (219) :

- les appareils utilisant un chauffage unilatéral pour la pyrolyse de l'échantillon ne permettent pas la détection du pic de pression relatif à la jonction des couches plastiques
- dans le cas d'un chauffage bilatéral de l'échantillon, ce pic est surestimé (234)
- les essais utilisant 10 à 20 kg d'échantillon semblent appropriés pour des mesures de pression interne au centre de la charge. Cependant, des lacunes persistent au niveau de la sensibilité des mesures.

### III.1.2.b Données Plastométriques et Dilatométriques : Essai de Corrélation

Les propriétés plastiques des charbons, telles qu'elles sont évaluées au laboratoire, sont principalement utilisées pour caractériser des aptitudes à la cokéfaction (cf. § II.1.3). Compte tenu des phénomènes se développant dans la phase plastique et notamment les dégagements gazeux, relier les propriétés de cette phase à la poussée est une approche rationnelle. En effet, les fortes pressions rencontrées chez les charbons poussants ont pour origine des difficultés d'évacuation de la masse gazeuse. De ce fait, des propriétés telles que la fluidité du milieu sont des facteurs devant intervenir dans la poussée (88, 215, 219).

Cependant, à ce jour, les recherches entreprises dans ce sens n'ont pu mettre en évidence de corrélation nette entre niveau de poussée et tout autre paramètre caractéristique de la plastométrie et de la dilatométrie comme les températures de ramollissement, de fluidité maximale, de resolidification, de contraction, de dilatation ou les amplitudes de contraction et de dilatation (215, 219).

### III.1.2.c Domaines de faible Perméabilité

Déjà mentionnée au paragraphe II.3.4, une étude, destinée à évaluer les domaines de températures dans lesquels les zones de faible perméabilité étaient détectées, a été menée sur des charbons de rangs différents (195). Les températures servant de référence étaient celles déterminées en plastométrie Gieseler pour caractériser l'étendue de la phase plastique.

Les charbons de haut rang, connus pour être poussants, ont montré une zone de minimum de perméabilité située au niveau du domaine de températures de la resolidification.

Les charbons d'un rang inférieur, non poussants, possèdent

une telle zone dans un intervalle de températures allant du ramollissement au maximum de fluidité.

Les hypothèses avancées, suite à ces observations, font état d'un **dégagement de matières volatiles majoritairement dirigé vers le centre de la charge dans le cas des charbons poussants**. Cette direction de migration est justifiée par une résistance rencontrée au niveau des phases resolidifiées.

**En conclusion**, si on considère toutes les méthodes destinées à décrire et surtout à prévoir la poussée que peut engendrer une pâte à coke, on peut faire les constatations suivantes :

- les méthodes de laboratoire sont utiles lorsqu'il est question de détecter *a priori* une charge susceptible de présenter un risque de poussée. Cependant, elles ne sont pas à même de fournir des indications sur le niveau absolu de danger que peut entraîner la carbonisation d'une telle charge en four industriel.

- les essais en four à paroi mobile sont les mieux adaptés pour évaluer un niveau de danger. Toutefois, ils présentent l'inconvénient de nécessiter de lourdes charges et de requérir au moins deux essais.

### **III.2 Facteurs intervenant dans la Poussée**

De multiples essais effectués à l'aide des appareillages décrits précédemment, ainsi que sur des batteries de fours en fin d'exploitation (93), ont permis de décrire plus précisément le phénomène avec ses implications sur les conditions d'exploitation et son évolution en fonction de divers paramètres. Un certain nombre d'influences mettant en jeu d'une part la nature de la charge enfournée et d'autre part les conditions de carbonisation ont ainsi pu être constatées.

#### **III.2.1 Poussée et Nature de la Charge**

##### **III.2.1.a Influence du Rang**

La poussée est une caractéristique des charbons de **haut rang**. Bien que les inertinites soient généralement peu présents dans les charbons de haut rang, on peut cependant signaler qu'un pourcentage croissant de ce groupe de macéraux tend à faire diminuer le caractère poussant (217).

### III.2.1.b Effets de l'Oxydation

Une **oxydation du charbon** accentue la poussée jusqu'à une certaine limite, variable selon les charbons, au delà de laquelle un effet contraire de réduction de poussée se manifeste. Malheureusement, à partir de cette valeur limite l'oxydation provoque une perte de cohésion du coke. Ceci exclut toute utilisation d'une oxydation volontaire pour obtenir une régulation de la poussée (64, 218).

### III.2.1.d Teneur en Matières Volatiles

L'**indice de matières volatiles (%MV)** ne peut être considéré comme révélateur du caractère poussant d'un charbon. Cependant, on peut avancer un certain nombre de constatations :

- $18 < \%MV < 22$  : le charbon risque d'être dangereux
- $22 < \%MV < 25$  : le risque demeure mais à un degré moindre

### III.2.1.e Incorporation d'Additifs

Les additifs que l'on intègre à une pâte à coke manifestent différentes interactions directement liées à leur nature.

Les additifs peuvent être classés en plusieurs catégories selon leur stabilité thermique :

- dans la première sont répartis ceux dont la décomposition s'amorce en phase préplastique.
- dans la deuxième, le domaine de décomposition thermique de l'additif et la phase plastique se chevauchent.
- dans la troisième, l'additif est assez stable pour subsister au delà du domaine de plasticité.

*i)* Additif entrant dans la première catégorie, l'**huile anthracénique**, incorporée à une pâte à coke, entraîne une réduction de poussée d'un facteur 2 avec un taux d'addition d'à peine 6 %. Les températures des pics de maximum de pression et de poussée sont également abaissées et se situent avant la jonction des couches plastiques. Aucune dégradation de la qualité du coke n'est observée (228).

*ii)* Bien qu'elle ne soit pas ou peu pratiquée à l'échelle industrielle, l'adjonction de **brais de houille** (deuxième catégorie) peut permettre de rehausser les propriétés cokéfiantes par une augmentation de la fluidité. Ce type d'addition s'accompagne d'une augmentation de poussée (64, 228) (Figure L36). Trois mécanismes d'action sont invoqués pour expliquer ces observations :

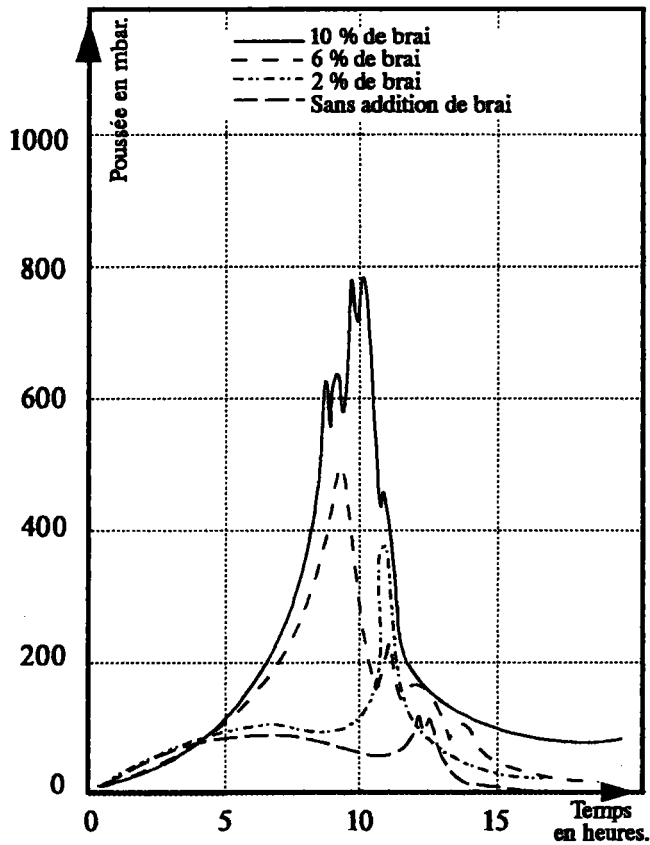


Figure I.36 : Déformation de la courbe de poussée en fonction du taux d'addition de brai au charbon Michon (d'après (64)).

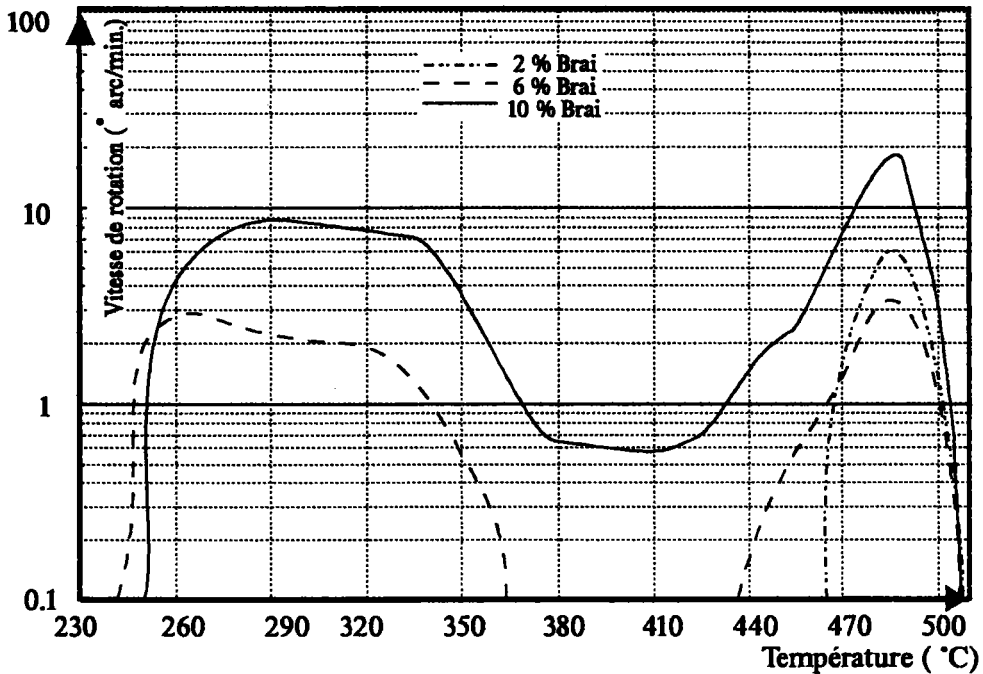


Figure I.37 : Déformation de la courbe plastométrique en fonction du taux de brai ajouté au charbon Michon (d'après (64)).

- *modification de l'état plastique par un effet dissolvant* ou augmentation de fluidité avec amélioration de la cohésion du coke
- *élargissement du domaine de plasticité* ; le brai se fluidifie à une température plus basse créant sa propre phase plastique précédant celle du charbon (Figure I.37). L'effet attendu serait une jonction plus étanche des couches plastiques impliquant une imperméabilité accrue du milieu
- *augmentation du dégagement gazeux au sein de la phase plastique* ce qui induit une augmentation de la pression interne.

*iii)* des incorporations d'**écorces**, destinées à créer des ruptures dans la couche plastique, ont pour effet des réductions de poussée jusqu'à un facteur 6 (228). Malheureusement une dégradation de la qualité du coke en résulte. L'effet attribué à un tel additif serait une dilution entraînant une diminution de densité de la charge.

*iv)* La troisième catégorie d'additifs, fréquemment utilisée en pratique industrielle, regroupe des composés "**inertes**" tels les semi-cokes et le poussier de coke (Figure I.38). Incorporés à une charge, ceux-ci provoquent une réduction de poussée tout en permettant de récupérer un coke de qualité acceptable. L'interprétation de ces résultats repose simplement sur un effet de dilution par une réduction de la densité de la charge "active" (64).

*v)* En se basant sur les spécifications relatives à un brevet belge cité dans la littérature sans références précises, l'utilisation de **sulfate d'ammonium** en tant qu'additif est également un moyen de réduire la poussée. Toutefois, bien que celui-ci soit économiquement rentable (le sulfate d'ammonium est un sous-produit de cokéfaction), la perte de qualité du coke produit est trop importante pour que ce moyen soit une alternative envisageable à un taux d'addition supérieur à 0.5%. Des mesures supplémentaires en laboratoire ont montré que ce composé entraînait une perte des propriétés cokéfiantes des charges auxquelles il était incorporé (228).

*vi)* En ayant recours à des **mélanges de charbons** de natures différentes, notamment des mélanges binaires non poussant-poussant (64, 93, 218, 222, 231), on peut également moduler la poussée développée par une pâte à coke.

Si on se réfère aux courbes de la Figure I.39, issues de travaux répertoriés dans la bibliographie (64), des inégalités de comportements liées aux différences de nature des charbons mélangés sont mises en évidence.



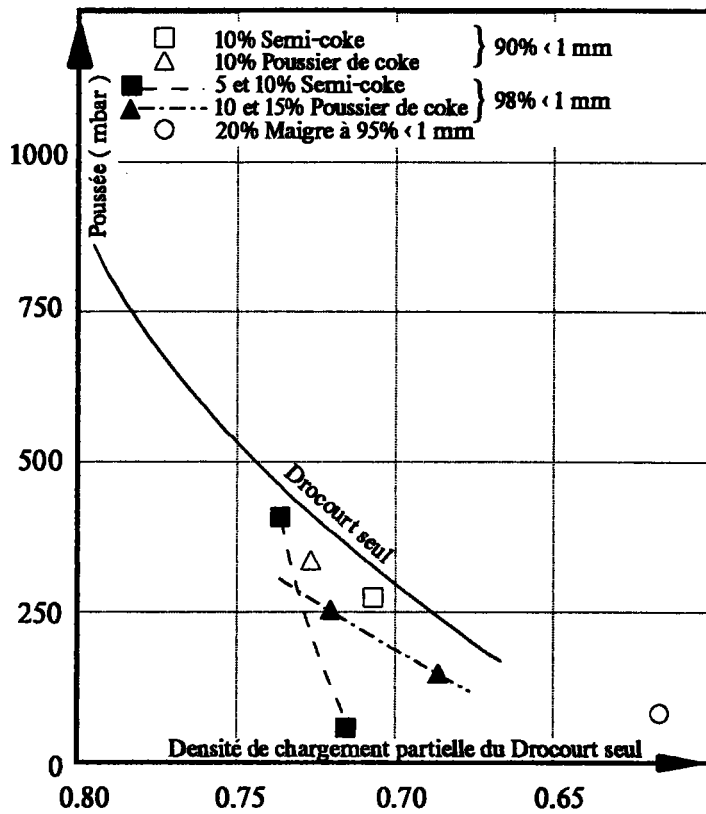


Figure I.38 : Effet de l'addition d'inertes sur la poussée d'après (64)).

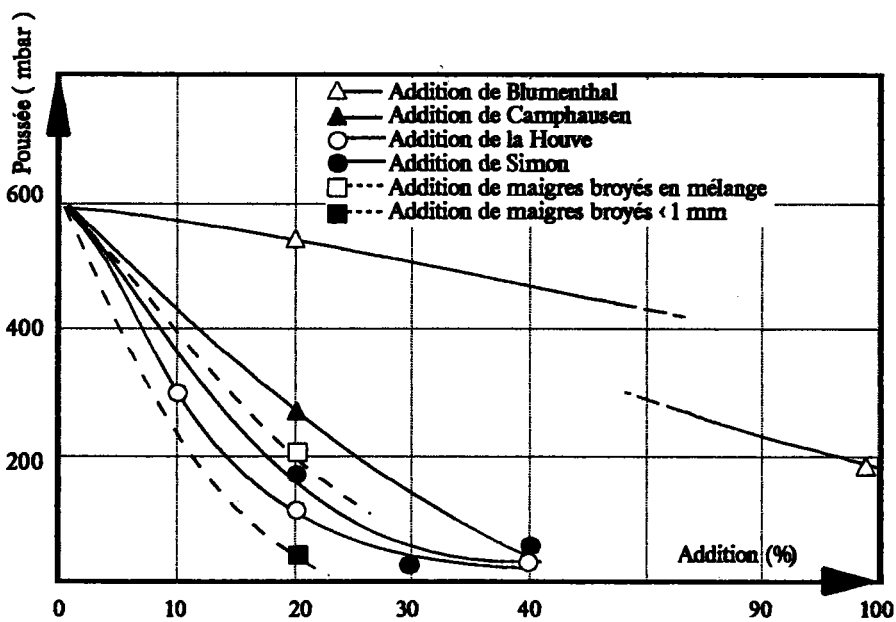


Figure I.39 : Addition de charbons divers à un charbon poussant Drocourt (d'après (64)).

Ainsi, l'addition d'une gamme de charbons (allant des maigres aux riches en matières volatiles) à un gras à coke poussant permet de relever les effets suivants :

- de manière générale, un mélange de gras à coke poussants donne lieu à une réduction linéaire de la poussée initiale en fonction de la proportion d'addition
- les charbons riches en matières volatiles, non poussants, réduisent plus significativement la poussée et l'efficacité est d'autant plus grande que le rang est bas. De plus il n'y a pas de dégradation importante de la qualité du coke
- les charbons maigres, également non poussants, réduisent la poussée tout aussi significativement que les précédents. Cependant, une dégradation du coke est observée si le broyage de tels charbons est trop grossier.

On peut également citer un test intéressant effectué dans un autre contexte et mettant en oeuvre une charge composite poussant-non poussant (193, 214). Au cours d'un enfournement en four pilote, des pains pilonnés de charbon poussant ont été disposés aux parois alors qu'au centre était intercalé un pain de charbon non poussant. Les mesures de pression interne ainsi obtenues ont montré, à la jonction des couches plastiques, un maximum deux fois supérieur à celui détecté lorsqu'un pain pilonné du charbon non poussant était carbonisé seul. L'interprétation proposée invoquait une contamination du charbon central par les charges périphériques. **Cette contamination serait liée à la recondensation de goudrons évacués vers le centre de la charge.** On retrouve ici la notion d'imprégnation introduite plus haut (§ II.3.4 *ii*).

### III.2.2 Poussée et Conditions de Carbonisation

#### III.2.2.a Humidité de la Charge :

**Avec l'enfournement d'une charge préchauffée**, une intensité de poussée jusqu'à quatre fois supérieure à celle d'un charbon humide a pu être mesurée dans certains cas. Ces résultats, représentés Figure I.40, seraient dus au fait qu'en enfournement préchauffé, les couches plastiques conservent leur planéité tout au long de leur progression dans le four. Un tel cas de figure entraîne une jonction simultanée sur toute la surface des couches avec création d'une zone très imperméable. Par contre, **en absence de préchauffage**, les défauts de planéité créés par l'évacuation de l'humidité provoquent une jonction par points dispersés et légèrement décalée dans le temps. La poussée qui en résulte serait atténuée (93). On peut mettre ces

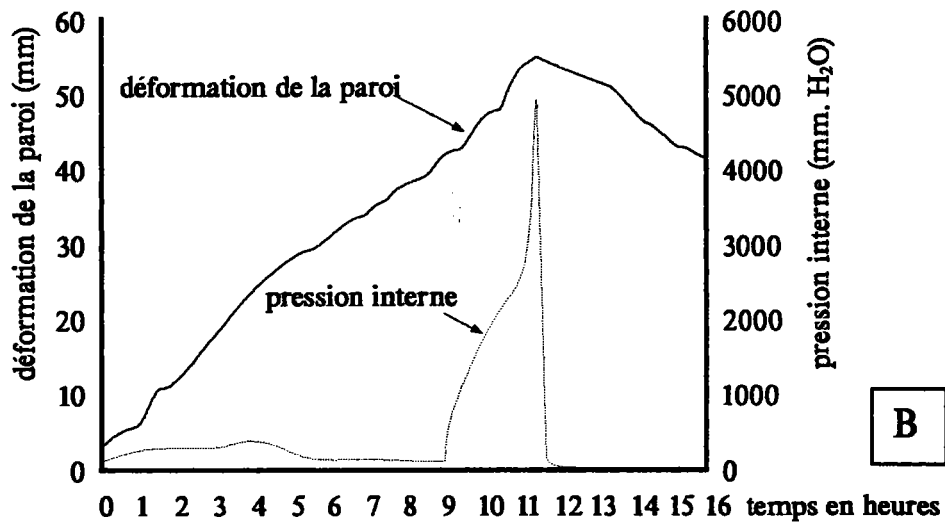
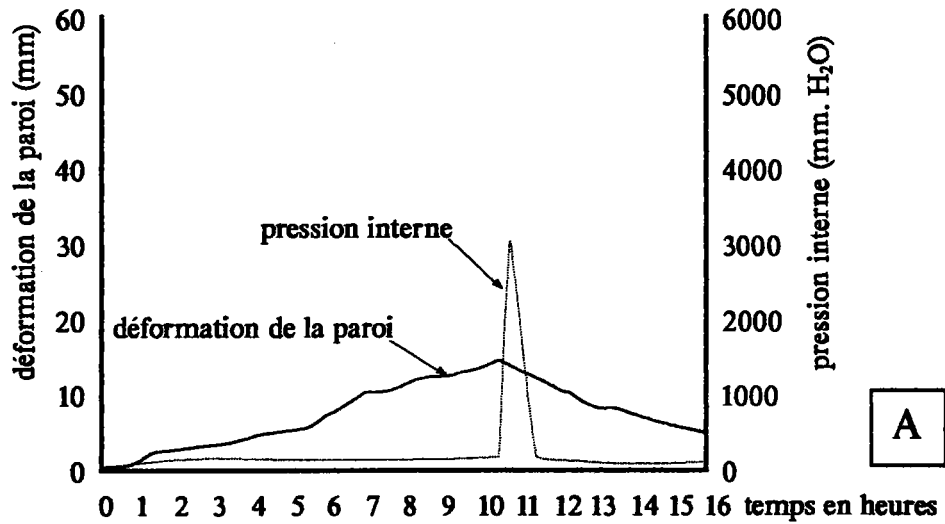


Figure I.40 : Déformations de parois et pressions internes lors de la pyrolyse d'un charbon Beckley (type Pocahontas)  
 A - enfournement humide B - enfournement préchauffé (93).

résultats en parallèle avec des observations d'autres auteurs (89), où la formation de cavités, dues à une rencontre des couches plastiques étalée dans le temps, avait été signalée. Ces cavités, remplies de charbon en fusion, seraient par dégazages successifs à l'origine des profils en dents de scie que l'on observe sur certaines courbes de poussée.

D'après d'autres études (97), le **préchauffage** d'une charge entraîne un **doublé de l'épaisseur de la couche plastique**. Une confirmation de cette hypothèse est apportée par les mesures de gradients dans la charge en cours de carbonisation. De plus, le gain en qualité du coke obtenu est synonyme d'une meilleure agglutination du charbon provoquée par une épaisseur de couche plastique augmentée. De même, l'augmentation de poussée observée à la jonction des couches plastiques est compatible avec cette hypothèse.

### III.2.2.b Densité de Chargement :

Tel qu'on peut le voir Figure I.41 et I. 42, il apparaît clairement qu'une densité de charge croissante exalte la poussée (64, 89, 223). On peut également remarquer à ce propos que les différentes techniques de préparation de charge entraînent des variations de densité initiale (Figure I.41). Ces différences de densité, liées aux procédés de conditionnement des pâtes à coke, soulignent la nécessité pour un cokier de disposer d'un maximum d'informations sur les charbons à sa disposition.

### III.2.2.c Granulométrie :

L'influence de la granulométrie se dégage de façon très nette, puisqu'à broyage plus fin une diminution de poussée est observée à densité équivalente (64) (Figure I.43). L'interprétation avancée concerne un gonflement de grain accru à diamètre croissant.

### III.2.2.d Vitesse de Carbonisation :

L'augmentation de la vitesse de chauffe, obtenue par élévation de la température de piédroit, ne donne pas toujours des résultats significatifs selon les charbons utilisés. La croissance du gradient thermique dans la charge provoque à la fois une augmentation du débit de gaz libérés et une réduction de l'épaisseur de la couche plastique. Ces deux effets étant antagonistes le résultat global est faible. Cependant, en tenant compte d'autres essais, il semblerait qu'une augmentation de poussée accompagne une élévation de température de piédroit (64) (Figure I.44).

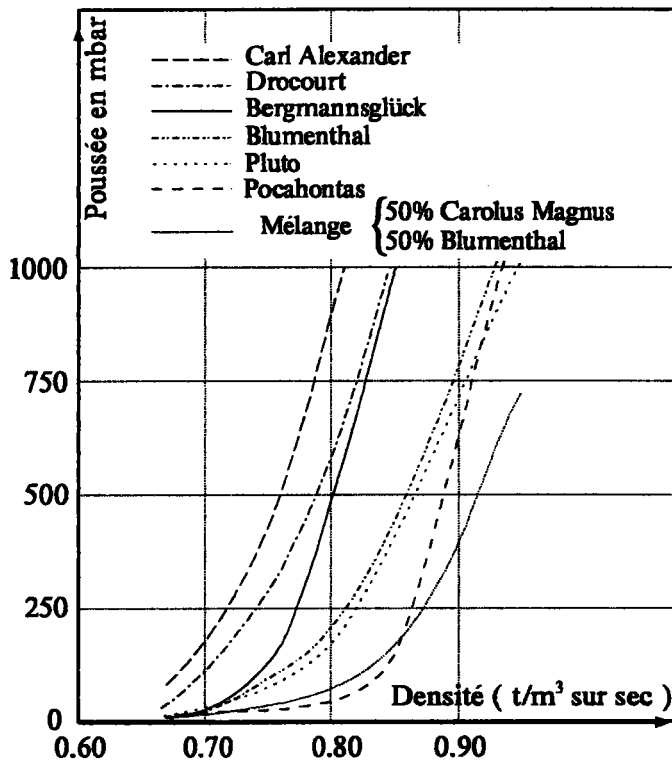


Figure I.41 : Variation de la poussée en fonction de la densité de chargement (d'après (64)).

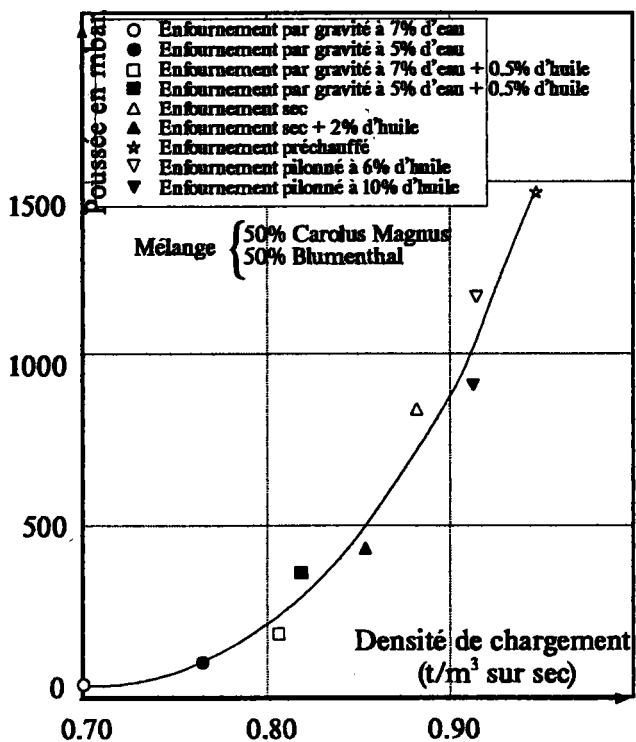


Figure I.42 : Influence de la densité de chargement sur la poussée (d'après (64)).

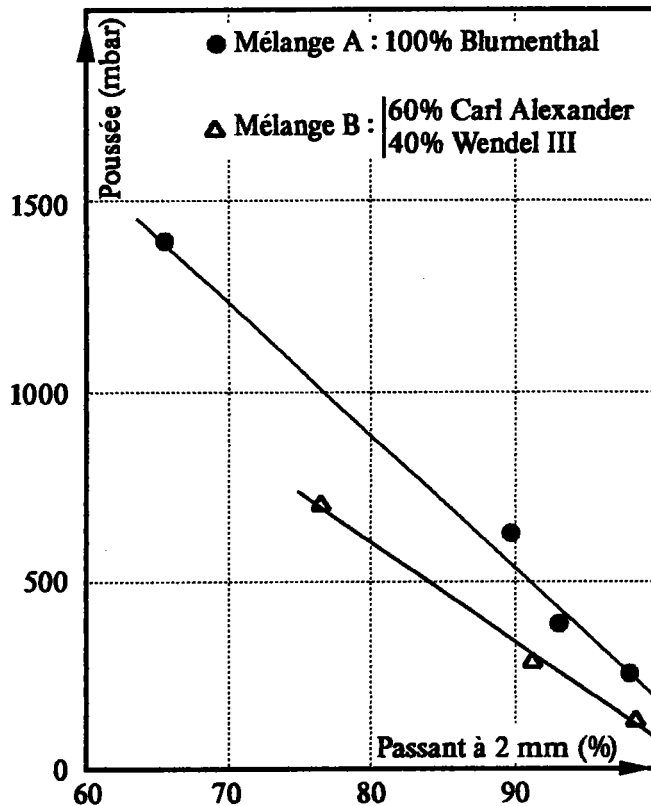


Figure I.43 : Variation de la poussée en fonction du pourcentage de grains inférieurs à 2 mm (d'après (64)).

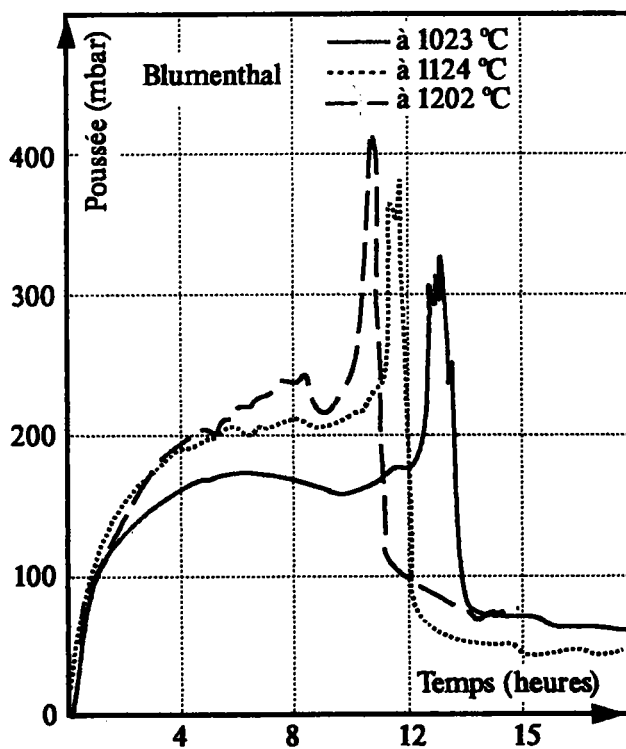


Figure I.44 : Déformation de la courbe de poussée en fonction de la température des piedroits (d'après 64).

### III.3 Seuil de Danger présenté par la Poussée

Avec la transposition aux fours industriels des résultats obtenus en four à paroi mobile, l'accent avait été mis sur la nécessité de disposer d'une méthode d'adéquation des mesures.

Résolu avec la définition de la poussée équivalente, le problème est de savoir si le niveau de poussée évalué pourra ou non être supporté par le four auquel est destiné la charge.

Il est clair que tous les types de four ne possèdent pas le même seuil de résistance et que celui-ci est dépendant de la stabilité des parois.

Cette stabilité est conditionnée par son épaisseur, par le poids s'exerçant sur celle-ci au niveau de la voûte et par la hauteur du four. De ce fait, à épaisseur de paroi égale un four de grande hauteur sera plus fragile qu'un four de dimensions plus réduites (93).

De plus, les parties des parois les plus proches de la sole sont plus résistantes que celles situées au niveau de la voûte en raison du poids plus important qui leur est appliqué.

Cependant, on considère dans certains cas que la poussée que subie une paroi est uniforme sur toute sa hauteur. En effet les contraintes exercées sur les parties inférieures sont plus fortes en raison d'une densité de charge plus élevée à ce niveau, à l'inverse des parties supérieures (217).

A défaut d'expérimentations de déformations, on estime que les parois des fours modernes de grande hauteur (supérieure à 4 mètres) peuvent tolérer une pression maximale de 7 à 8 kPa. Sur les fours plus anciens d'une hauteur de 4 mètres, des mesures de déformations, effectuées sur des batteries avant arrêt définitif, ont montré que le seuil de danger se situait vers 20 kPa. Au delà de cette valeur, des déformations irréversibles sont constatées.

### III.4 Synthèse – Mécanisme de la Poussée

A la lumière des résultats expérimentaux obtenus en considérant les différents aspects de la carbonisation d'une charge poussante, un mécanisme de la poussée a été proposé. Celui-ci fait appel dans une large mesure aux notions de perméabilité de charge, telles qu'elles ont été définies au paragraphe II.3.4, et se décompose de la façon suivante :

– avec la formation de la couche plastique et les décompositions thermiques qui lui sont propres débute le dégagement des matières volatiles. Cette couche plastique étant peu perméable, une pression interne se développe du fait d'une perte de charge importante.

- Une partie des gaz piégés dans des bulles va provoquer l'expansion de ces dernières et par conséquent un gonflement de la couche plastique. Au cours des premières heures de la cokéfaction, cette expansion de couche plastique est compensée par la contraction du semi-coke et le tassement de la couche de charbon non transformé. Cependant, si la pression interne est trop importante, cette compensation n'est plus suffisante et cette pression se transmet sur les parois.

- La fraction de matières volatiles évacuée de la phase plastique se dirige principalement vers le centre de la charge en raison d'une trop faible perméabilité de la couche plastique du côté chaud. Les goudrons ainsi expulsés vont se recondenser au contact de couches de charbon encore froid. Il en résulte une augmentation progressive de la concentration en matières volatiles dans la partie centrale au fur et à mesure de la progression des couches plastiques. Cette accumulation de composés organiques aura pour conséquence d'augmenter le dégagement gazeux pendant la phase plastique, tout en abaissant la température de ramollissement de la pâte à coke. Si à cette diminution globale de la température de distillation des goudrons, on ajoute le gradient thermique moins élevé dans les couches centrales, un épaissement conséquent de la couche plastique en sera le résultat.

Tous ces effets conjugués (débit gazeux et épaissement croissants) vont entraîner une auto-intensification du phénomène avec l'avancement de la carbonisation. De plus, la poussée sera d'autant plus sensible que la valeur limite de compressibilité du charbon non transformé aura été abaissée (e.g. forte densité de chargement, enfournement pilonné).

- A la jonction des couches plastiques, le phénomène atteint son point culminant. A ce moment, le débit gazeux est maximal et tout site potentiel pour la recondensation a disparu. La seule voie d'évacuation pour les matières volatiles, générées dans la partie la plus interne de la couche plastique, est le milieu plastique lui-même dont l'épaisseur a doublé. Pour les zones externes, un dégagement est possible vers les parois si la configuration des fissures s'y prête.

L'étendue de la surface de jonction contribue pour une large part à l'intensité de la poussée exercée. Si elle est maximale dans le cas d'une rencontre simultanée sur toute la surface (charge préchauffée), un décalage dans le temps, créé par des irrégularités de chauffage, permet par contre de l'atténuer. Ce dernier cas de figure est d'ailleurs le plus représentatif des conditions industrielles.



## CONCLUSION

Si on examine les différents aspects de la cokéfaction pour aboutir à la compréhension des **mécanismes de la poussée**, un certain nombre de considérations essentielles sont à prendre en compte.

Parmi celles-ci, l'**interdépendance des nombreux paramètres** qui interviennent au cours de la pyrolyse d'une charge est une donnée nécessitant une attention particulière.

Pour arriver à une meilleure compréhension des mécanismes physico-chimiques contribuant au développement de la poussée, il convient d'approfondir l'étude des liens entre ces mécanismes et les paramètres dont l'intervention est connue.

En effet, on ne peut, lors de l'étude d'un domaine défini, négliger les interactions qui lui sont extérieures et liées, entre autres, aux conditions de carbonisation. Ceci est notamment vérifié dans le cas de la **couche plastique**. Cette **phase clé** détermine le devenir d'une pâte à coke. Une perturbation subie par une charge, pendant ou préalablement à ce domaine plastique, entraîne des irrégularités de cuisson dont les répercussions se manifestent de façons diverses.

Parmi les phénomènes générés dans l'intervalle de températures de la zone plastique, le **dégagement et la circulation de matières volatiles** sous forme de goudrons et de gaz a une influence certaine sur le développement de la poussée. L'écoulement de ces matières dans la charge, s'il est gêné, peut mener à la formation de **pressions internes sources de poussée**.

Parmi les méthodologies de laboratoire utilisées jusqu'à présent, aucune n'a été en mesure d'évaluer le niveau absolu d'intensité de poussée que pouvait provoquer la pyrolyse d'une charge donnée. Cependant, elles ont le mérite d'avoir permis de résoudre une grande partie du problème de la formation de la poussée.

A l'heure actuelle, le moyen de prédiction de poussée le plus fiable reste malgré tout le four à paroi mobile, et cela en dépit de son coût élevé et de sa lourdeur d'utilisation.

**Références  
Bibliographiques**

- (1) VAN KREVELEN D. W., "Coal", Elsevier, Amsterdam (1961).
- (2) ELLIOT M. A. (ed), "Chemistry of Coal Utilization : Second Supplementary Volume", Wiley, New York (First Supplementary Volume), ed. LOWRY H. H., Wiley, New York (1963).
- (3) CHICHE P., "Aspects fondamentaux de la science du charbon", CODETEC-CERCHAR "Cahiers de l'utilisation du charbon (12)", Editions TECHNIP (1989).
- (4) HAYATSU R., WINANS R. E., SCOTT R. G. MOORE L. P. and STUDIER M. H., "Trapped Organic Compounds and Aromatic Units in Coals", Fuel, 57, p. 541 (1978).
- (5) BODZEC D. and MARZEC A., "Molecular Components of Coal and Coal Structure", Fuel, 60, p. 47 (1981).
- (6) JURKIEWICZ A., MARZEC A. and IDZIAK S., "Immobile and Mobile Phases of Bituminous Coal detectable by Pulse Nuclear Magnetic Resonance and their Chemical Nature", Fuel, 60, p. 1167 (1981).
- (7) NEAVEL R. C., "Coal Plasticity Mechanisms: Inferences from Liquefaction Studies", Coal Science, ed. Gorbaty M. L., Larsen J. W. and Wender I., Academic Press, 1, p. 1 (1982).
- (8) MARZEC A., JURKIEWICZ A. and PISLEWSKI N., "Application of  $^1\text{H}$  Pulse NMR to the Determination of Molecular and Macromolecular Phases in Coal", Fuel, 62, p. 996 (1983).
- (9) SHINN J. H., "From Coal to Single Stage and Two Stage Products / a Reactive Model for Coal Structure", Fuel, 63, p. 1187 (1984).
- (10) BRENNER D., "The Macromolecular Nature of Bituminous Coal", Fuel, 64, p. 167 (1985).
- (11) LARSEN J. W., GREEN T. K. and KOVAC J., "The Nature of the Macromolecular Network Structure of Bituminous Coals", J. Org. Chem., 50, p. 4729 (1985).
- (12) MARZEC A., "Macromolecular and Molecular Model of Coal Structure", Fuel Processing Technology, 14, p. 39 (1986).
- (13) GIVEN P. H., MARZEC A., BARTON W. A., LYNCH L. J. and GERSTEIN B. C., "The Concept of a Mobile or Molecular Phase within the Macromolecular Network of Coals. A Debate.", Fuel, 65, p. 155 (1986).
- (14) NIKSA S. and KERSTEIN A., "On the Role of Macromolecular Configuration in Rapid Coal Devolatilization", Fuel, 66, p. 1389 (1987).

- (15) LUCHT L. M., LARSON J. M. and PEPPAS N. A.,  
*"Macromolecular Structure of Coals. 9-Molecular Structure and Glass Transition Temperature"*, Energy & Fuels, 1, p. 56 (1987)
- (16) LARSEN J. W., *"Macromolecular Structure and Coal Pyrolysis"*, Fuel Processing Technology, 20, p. 13 (1988).
- (17) WINANS R. E., HAYATSU R., Mac BETH R. L., SCOTT R. G. and BOTTO R. E., *"Aromatic Structures in Whole Coals and Coal Macerals"*, A.C.S. Div. Fuel Chemistry Preprint, 33, p.407 (1988).
- (18) LARSEN J. W., *"The Macromolecular Structure of Bituminous Coals : Macromolecular Anisotropy, Aromatic-Aromatic Interactions, and other Complexities"*, 195th. Meeting A.C.S., Toronto, 33, 1, p. 400 (1988).
- (19) LYNCH L. J., SAKUROVS R., WEBSTER D. S. and REDLICH P. J., *"<sup>1</sup>H NMR Evidence to Support the Host / Guest Model of Brown Coal"*, Fuel, 67, p. 1036 (1988).
- (20) MEUZELAAR H. L. C., YUN N., SIMMLEIT H. R. and SCHULTEN H. R., *"The Mobile Phase in Coal viewed from a Mass Spectrometric Perspective"*, A.C.S. Div. Fuel Chemistry Preprint, 34, 3, p 693 (1989).
- (21) DERBYSHIRE F. et al., *"Molecular Structure of Coals. A Debate"*, Fuel, 68, p. 1091 (1989).
- (22) DERBYSHIRE F., DAVIS A. and LIN R., *"Experimental Observations concerning the Two-Component Concept of Coal Structure"*, A.C.S. Div. Fuel Chemistry Preprint, 34, 3, p. 676 (1989).
- (23) NISHIOKA M., *"A Study of the Proposed Two-Phase Model for High-Volatile Bituminous Coals"*, A.C.S. Div. Fuel Chemistry Preprint, 34, 3, p. 685 (1989).
- (24) NISHIOKA M. and GORBATY M. L., *"Test of the Proposed Two Phase Model for High Volatile Bituminous Coal"*, Energy & Fuels, 4, p. 70 (1990).
- (25) NISHIOKA M. and LARSEN J. W., *"Association of Aromatic Structures in Coals"*, Energy & Fuels, 4, p. 100 (1990).
- (26) RUS'IANOVA N. D., MAKSIMOVA N. E., JDANOV V. S. and BUTAKOVA V. I., *"Structure and Reactivity of Coals"*, Fuel, 69, p. 1448 (1990).
- (27) KRICHKO A. A. and GAGARIN S. G., *"New Ideas of Coal Organic Matter Chemical Structure and Mechanism of Hydrogenation Processes"*, Fuel, 69, p. 885 (1990).

- (28) SFIHI H. and LEGRAND A. P., *"Qualitative and Quantitative Aspects of Solid-State Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy Measurement in Coal"*, Coal Science and Technology, ed. Charcosset H., 15, "Advanced Methodologies in Coal Characterization", Elsevier, Amsterdam (1990).
- (29) ROUZAUD J. N. and OBERLIN A., *"The Characterization of Coals and Cokes by Transmission Electron Microscopy"*, Coal Science and Technology, ed. Charcosset H., 15, "Advanced Methodologies in Coal Characterization", Elsevier, Amsterdam (1990).
- (30) GRIGORIEW H., *"Diffraction Studies of Coal Structure"*, Fuel, 69, p. 840 (1990).
- (31) CAGNIANT D., *"The molecular Components of Coals, their Contribution to the Plastic Stage during Coking Coal Pyrolysis"*, International Conference on: Structure and Properties of Coals Proceedings, Wroclaw (Poland), p. 1 (1991).
- (32) IINO M., LIU H. T., ISHIZUKA M., FUJIWARA M. and TAKANOHASHI T., *"Nature of Cross-Link Bonds for some Bituminous Coal"*, A.C.S. Div. Fuel Chemistry Preprint, 38, 4, p. 1297 (1993).
- (33) MACKINNON A. J., ANTXUSTEGI M. M. and HALL P. J., *"Glass Transitions and Enthalpy Relaxation in Coals"*, Fuel, 73, p. 113 (1994).
- (34) NELSON J. R., MAHAJAN O. P. and WALKER P., *"Measurement of Swelling of Coals in Organic Liquids: A New Approach"*, Fuel, 59, p. 831 (1980).
- (35) NELSON J. R., *"Determination of Molecular Weight between Crosslinks of Coals from Solvent Swelling Studies"*, Fuel, 62, p. 112 (1983).
- (36) MARZEC A. and KISIELOW W., *"Mechanism of Swelling and Extraction and Coal Structure"*, Fuel, 62, p. 977 (1983).
- (37) PAJAK J. and MARZEC A., *"Influence of Preswelling on Extraction of Coal"*, Fuel, 62, p. 979 (1983).
- (38) SZELIGA J. and MARZEC A., *"Swelling of Coal in Relation to Solvent Electron-Donor Numbers"*, Fuel, 62, p. 1229 (1983).
- (39) BRENNER D., *"In Situ Microscopic Studies of the Solvent Swelling of Polished Surfaces of Coal"*, Fuel, 62, p. 1347 (1983).
- (40) GREEN T. K., KOVAC J. and LARSEN J. W., *"A Rapid and Convenient Method for Measuring the Swelling of Coals by Solvents"*, Fuel, 63, p. 935 (1984).

- (41) BRENNER D., "*Microscopic In Situ Studies of the Solvent-Induced Swelling of Thin Sections of Coal*", Fuel, 63, p. 1324 (1984).
- (42) SHIBAOKA M., "*Microscopic Observation of the Swelling and Dissolution of Coal by Tetralin during the Early Stage of Hydrogenation*", Fuel, 64, p. 606 (1985).
- (43) LARSEN J. W. and LEE D., "*Steric Requirements for Coal Swelling by Amine Bases*", Fuel, 64, p. 981 (1985).
- (44) FUJII Y., AKEZUMA M., ESUMI K., MEGURO K. and HONDA H., "*Swelling of Coals Using Binary Vehicles Containing THQ*", Fuel, 65, p. 1616 (1986).
- (45) LUCHT L. M. and PEPPAS N. A., "*Macromolecular Structure of Coals: III Equilibrium Swelling of Coal Particles in Various Solvents*", Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie, 40, p. 483 (1987).
- (46) DENG C.-R., NIO T., SANADA Y. and CHIBA T., "*Relationship between Swelling of Coal Particles and Apparent Viscosity of Slurry during Coal Liquefaction for Akabira Coal/Creosote Oil Slurry System*", Fuel, 68, p. 1134 (1989)
- (47) MASTRAL A. M., IZQUIERDO M. T. and RUBIO B., "*Network Swelling of Coals*", Fuel, 69, p. 1134 (1990).
- (48) RINCON J. M. and MORENO G., "*Swelling Rate of Coal with Different Solvents*", Proceedings to the International Conference on Coal Science, Newcastle upon Tyne (UK), p. 215 (1991).
- (49) NISHIOKA M., GEBBHARD L. A. and SILBERNAGEL B. G., "*Evidence for Charge-Transfer Complexes in High-Volatile Bituminous Coal*", Fuel, 70, p. 341 (1991).
- (50) NISHIOKA M., "*The Associated Molecular Nature of Bituminous Coal*", Fuel, 71, p. 941 (1992).
- (51) NISHIOKA M., "*Irreversibility of Solvent Swelling of Bituminous Coals*", Fuel, 72, p. 997 (1993).
- (52) NISHIOKA M., "*Dependence of Solvent Swelling on Coal Concentration*", Fuel, 72, p. 1001 (1993).
- (53) PAINTER P. C. and SHENOY S. L., "*A New Model for the Swelling of Coal*", A.C.S. Div. Fuel Chemistry Preprint, 38, 4, p. 1304 (1993).
- (54) YUN Y. and SUUBERG E. M., "*New Applications of Differential Scanning Calorimetry and Solvent Swelling for Studies of Coal Structure: Prepyrolysis Structural Relaxation*", Fuel, 72, p. 1245 (1993).

Références Bibliographiques

- (55) NISHIOKA M., "Evidence for the Associated Structure of Bituminous Coal", *Fuel*, 72, p. 1719 (1993).
- (56) NISHIOKA M., "The Associative Nature of Lower Rank Coal", *Fuel*, 72, p. 1725 (1993).
- (57) NISHIOKA M., "Molecular Mobility of High-Volatile Bituminous Coals Accompanying Drying", *Fuel*, 73, p. 57 (1994).
- (58) YANG X., SILBERNAGEL B. G. and LARSEN J. W., "Phase Behavior and Macromolecular Structure of Swollen Coals: A Low Temperature  $^1\text{H}$  and  $^2\text{H}$  NMR Study", *Energy & Fuels*, 8, p. 266 (1994).
- (59) GUTMANN V., "The Donor - Acceptor Approach to Molecular Interactions", Plenum Press, New York (1978).
- (60) MARZEC A., JUZWA. M., BETLEJ K. and SOBKOWIAK M., "Bituminous Coal Extractions in Terms of Electron-Donor and -Acceptor Interactions in the Solvent / Coal System", *Fuel Processing Technology*, 2, p. 35 (1979).
- (61) MARZEC A. and SOBKOWIAK M., "Chemical Structure of Coal and Mechanism of its Extraction", *Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie vereinigt mit Brennstoff Chemie*, 34, p. 38 (1981).
- (62) GLUSKOTER H. J., SHIMP N. F. and RUCH R. R., "Coal Analyses, Trace Elements, and Mineral Matter", "Chemistry of Coal Utilization : Second Supplementary Volume", ed. Martin A. E., Wiley-Interscience, p. 369 (1981).
- (63) HABERMEHL D., ORYWAL F. and BEYER H.D., "Plastic Properties of Coal", "Chemistry of Coal Utilization : Second Supplementary Volume", ed. Martin A. E., Wiley-Interscience, p. 317 (1981).
- (64) LOISON R., FOCH P. and BOYER R., "Le Coke - Qualité et Production", IRSID-CERCHAR, (1990).
- (65) Norme Française Homologuée NF M 03-002, "Combustibles Minéraux Solides : Détermination de l'Humidité", ed. Association Française de Normalisation (AFNOR), Septembre 1973.
- (66) Norme Française Homologuée NF M 03-003, "Combustibles Solides : Détermination du Taux de Cendres des Houilles", ed. Association Française de Normalisation (AFNOR), Juillet 1962.
- (67) Norme Française Homologuée NF M 03-004, "Combustibles Minéraux Solides : Détermination de l'Indice de Matières Volatiles du Charbon", ed. Association Française de Normalisation (AFNOR), Juillet 1974.

- (68) Norme Française Homologuée NF M 03-005, "Combustibles Solides : *Détermination du Pouvoir Calorifique Supérieur et Calcul du Pouvoir Calorifique Inférieur*", ed. Association Française de Normalisation (AFNOR), Mai 1982.
- (69) Norme Française Homologuée NF M 03-032, "Combustibles Minéraux Solides : *Dosage du Carbone et de l'Hydrogène dans les Combustibles Solides par la Méthode à Haute Température*", ed. Association Française de Normalisation (AFNOR), Juillet 1969.
- (70) Norme Française Homologuée NF M 03-018, "Combustibles Minéraux Solides : *Dosage de l'Azote par la Méthode Kjeldahl*", ed. Association Française de Normalisation (AFNOR), Juillet 1967.
- (71) Norme Française Enregistrée NF M 03-041, ISO 1994, "Combustibles Minéraux Solides : *Houille - Dosage de l'Oxygène*", ed. Association Française de Normalisation (AFNOR), Décembre 1982.
- (72) Norme Française Homologuée NF M 03-038, "Combustibles Minéraux Solides : *Dosage du Soufre Total par la Méthode d'Incinération à Haute Température*", ed. Association Française de Normalisation (AFNOR), Juillet 1979.
- (73) Norme Française Homologuée NF M 11-001, ISO 501, "Combustibles Minéraux Solides : *Charbon - Détermination de l'Indice de Gonflement au Creuset*", ed. Association Française de Normalisation (AFNOR), Juillet 1983.
- (74) Norme Française NF M 11-006, "Combustibles Solides : *Essai du Charbon au Dilatomètre Audibert-Arnu*", ed. Association Française de Normalisation (AFNOR), Juillet 1965.
- (75) ASTM Designation D 2639-74, "Standard Test Method for: Plastic Properties of Coal by the Constant-Torque GIESELER Plastometer", 1974 (reapproved 1980).
- (76) EISENHUT W., "High-Temperature Carbonization", "Chemistry of Coal Utilization : Second Supplementary Volume", ed. Martin A. E., Wiley-Interscience, p. 847 (1981).
- (77) GRAY R.J., "Coal to Coke Conversion", "Introduction to Carbon Science", ed. Marsh H., Butterworths, p. 285 (1989).
- (78) GROSICK H. A. and KOVACIC J. E., "Coke-Oven Gas and Effluent Treatment", "Chemistry of Coal Utilization : Second Supplementary Volume", ed. Martin A. E., Wiley-Interscience, p. 1085 (1981).
- (79) FITZGERALD D. and VAN KREVELEN D. W., "Chemical Structure and Properties of Coal", *Fuel*, 38, p. 17 (1959).



- (80) RITTER H. and JURANEK G., "*Über das Erweichungsverhalten von Kohlen im Bereich der Oberen Eßkohlen bis Unteren Fettkohlen*", Brennstoff-Chemie, 42, 1, p. 17 (1961).
- (81) JURANEK G, BUßMANN B. and SEIFERT G., "*Über das Erweichungsverhalten von Kohlen Verschiedener Inkohlung*", Brennstoff-Chemie, 44, 4, p. 19 (1963).
- (82) BROOKS J. D. and TAYLOR G. H., "*The Formation of Graphitizing Carbons from the Liquid Phase*", Carbon, 3, p. 185 (1965).
- (83) KLOSE W. and LENT M., "*Agglomeration Kinetics of Coking Coal Particles during the Softening Phase*", Fuel, 64, p. 193 (1985).
- (84) BARGE J. and KLOSE W., "*Adhesion of Coal and Semicoke Particles in the Presence of Bituminous Matter*", Fuel, 68, p. 1394 (1989).
- (85) ROYCE A. J., READYHOUGH P. J. and SILVESTON P. L., "*Plastic Range of Coking Coals – Results of Studies Using the Plastofrost Technique*", Preprint to the 2nd International Rolduc Symposium on Coal Science "Coal Characterization for Conversion Processes", Rolduc (The Netherlands), p. 1 (1989).
- (86) FORTIN F., "*Mécanismes de la Cokéfaction des Charbons*", Thèse de l'Université d'Orléans (1991).
- (87) FOXWELL G. E., "*The Plastic State of Coal*", Fuel in Science and Practice, 3, pp. 122, 174, 206, 227, 276, 315, 371 (1924).
- (88) SOTH G. C. and RUSSELL C. C., "*Sources of Pressure during Carbonization of Coal*", Transactions AIME – Coal Div., 157, p. 281 (1944).
- (89) MELTZHEIM C. et BUISINE M., "*Etude de la Poussée sur les Parois des Fours à Coke*", Revue Générale de Thermique, 7, 74, p. 147 (1968).
- (90) ERKIN L. I., "*On the Movement of Gases and Vapors in the Plastic Layer Region*", Koks I Khimiya, 7, p. 17 (1987).
- (91) SAKAWA M., HARAGUCHI H. and SHIRAISHI K., "*Observation of Swelling Behavior during Carbonization by Coke Oven with X-ray Computerized Tomographic Scanner*", International Conference on Coal Science Proceedings, Newcastle upon Tyne (UK), p. 536 (1991).

- (92) OSINSKI E. J., BRIMACOMBE J. K., BARR P. V. and KHAN M. A., *"Mathematical Modelling of the Coking Process – The Mechanism of Coking Pressure Generation"*, 2nd International Cokemaking Congress Proceedings, London, 2, p. 374 (1992).
- (93) ROHDE W., HABERMEHL D. and KOLITZ V., *"Coking Pressure and Coal Moisture – Effects during Carbonization – Implications for a New Coking Reactor Design"*, Ironmaking Conference Proceedings, p. 135 (1988).
- (94) MIURA K., INOUE K., TAKATANI K. and NISHIOKA K., *"Analysis of Steam Flow in Coke Oven Chamber by Test Coke Ovens and a Two-dimensional Mathematical Model"*, ISIJ International, 31, 5, p. 458 (1991).
- (95) ASADA S., NISHIMURA M. and UEMURA N., *"The Mechanism of Formation of Density – Distribution in Lump Coke Made from Wet Coal Charge"*, Cokemaking International, 5, 1, p. 23 (1993).
- (96) B.C.R.A., *"A Consideration of the Plastic-layer Thickness Developed within a Coke-oven Charge"*, Carbonization Research Report 32, Chesterfield (1976).
- (97) PRUDHON G., *"Préchauffage"*, Rapport CECA – EUR 6449fMF, CPM, Marienau (1979).
- (98) ISLER D., *"Etude de la Couche Plastique – Evolution de la Position et de l'Epaisseur de la Couche Plastique et de la Couche de Semi-coke Primaire au cours de la Carbonisation"*, Etude 161 – P.V. n°4, CPM, Marienau (1989) (Document interne).
- (99) ALVAREZ R., DIEZ M. A., MENENDEZ J. A., SUAREZ C., PIS J. J., RUAU O. and KISTER J., *"Modification of Coking Coal Properties as a Consequence of Preheating"*, International Conference on Coal Science Proceedings, Banff Alberta (Canada), p. 481 (1993).
- (100) FONG W. S., KHALIL Y. F. and PETERS W. A., *"Plastic Behaviour of Coal under Rapid-heating High-temperature Conditions"*, Fuel, 65, p. 195 (1986).
- (101) KHAN R. and JENKINS R.G., *"Thermoplastic Properties of Coal at Elevated Pressures – 1. Evaluation of a High-pressure Microdilatometer"*, Fuel, 63, p. 109 (1984).
- (102) KHAN R. and JENKINS R.G., *"Swelling and Plastic Properties of Coal Devolatilized at Elevated Pressures: an Examination of the Influence of Coal Type"*, Fuel, 65, p. 725 (1986).

- (103) CHAN M.-L., PARKYNS N. D. and THOMAS K. M.,  
*"Thermoplastic Behaviour of Coal and Its Relationship to Coke Structure during High Pressure Carbonization"*, Fuel, 70, p. 447 (1991).
- (104) NDAJI F. E., BUTTERFIELD I. M. and THOMAS K. M.,  
*"Coal Swelling and Thermoplasticity under High Pressure"*, Cokemaking International, Special Volume "Coking Pressure Seminar", p. 5 (1992).
- (105) WATERS P. L., *"Rheological Properties of Coal during the Early Stage of Thermal Softening"*, Fuel, 41, p. 3 (1962).
- (106) GRYAZNOV N. S. and KOPELIOVICH L. V. *"Diffusion-Kinetic Theory of the Caking of Coals. Theory of the Plastic State"*, Koks I Khimiya, 6, p. 1 (1975)
- (107) GRYAZNOV N. S. and KOPELIOVICH L. V. *"Diffusion-Kinetic Theory of the Caking of Coals. Theory of Free and Forced Caking of the Disperse Coal Material"*, Koks I Khimiya, 7, p. 2 (1975).
- (108) SPIRO C. L., *"Space-filling Models for Coal: a Molecular Description of Coal Plasticity"*, Fuel, 60, p. 1121 (1981).
- (109) MAKAROV G. N., POVALYAEV A. N., MALINOVA N. V., DATSKO T. and BRONSHTEIN A. P., *"On the Phase Conversions and Caking Properties of Certain Coal Components during Coking"*, Koks I Khimiya, 11, p. 11 (1984).
- (110) YOKONO T., UNO T. and SANADA Y., *"Hydrogen Transfer Reaction during Carbonization of Coal and Pitch"*, Transactions ISIJ, 26, p. 512 (1986).
- (111) YOKONO T., TAKAHASHI N. and SANADA Y., *"Hydrogen Donor Ability (Da) and Acceptor Ability (Aa) of Coal and Pitch. 1. Coalification, Oxidation, and Carbonization Paths in the Da-Aa Diagram"*, Energy & Fuels, 1, p. 360 (1987).
- (112) MacMILLEN D. F., MALHOTRA R. and NIGENDA S. E., *"The Case for Induced Bond Scission during Coal Pyrolysis"*, A.C.S. Div. Fuel Chemistry Preprint, 32, 3, p. 180 (1987).
- (113) LYNCH L. J., WEBSTER D. S., SAKUROVS R., BARTON W. A. and MAHER P., *"The Molecular Basis of Coal Thermoplasticity"*, Fuel, 67, p. 579 (1988).
- (114) ZANDER M., *"Towards a Deeper Understanding of Coal-tar Pitch Structure and Its Relation to Thermally Induced Pitch Reactivity"*, A.C.S. Div. Fuel Chemistry Preprint, 34, 4, p. 1218 (1989).

- (115) SCHULTEN H. R., MARZEC A. and CZAJKOWSKA S., "Mass Spectrometric and Chemometric Studies of Thermoplastic Properties of Coals. 2. Field Ionization Mass Spectrometry of Coals", *Energy & Fuels*, 6, p. 103 (1992).
- (116) van HEEK K. H. and HODEK W., "Structure and Pyrolysis Behaviour of Different Coals and Relevant Model Substances", *Fuel*, 73, p. 886 (1994).
- (117) OUCHI K., TANIMOTO K., MAKABE M. and ITOH H., "Relation Between Fluidity and Solvent Extraction Yield of Coals", *Fuel*, 62, p. 1227 (1983).
- (118) GRINT A., MEHANI S., TREWHELLA M. and CROOK M. J., "Role and Composition of the Mobile Phase in Coal", *Fuel*, 64, p. 1355 (1985).
- (119) OUCHI K., ITOH S., MAKABE M. and ITOH H., "Pyridine Extractable Material from Bituminous Coal, Its Donor Properties and Its Effect on Plastic Properties", *Fuel*, 68, p. 735 (1989).
- (120) SEKI H., KUMAGAI J., MATSUDA M., ITO O. and IINO M., "Fluidity of Coal Residues after Extraction with Mixed Solvents", *Fuel*, 68, p. 978 (1989).
- (121) LLOYD W., REASONER J. W., HOWER J. C. and YATES L. P., "Estimates of Fluid Properties of High Volatile Bituminous Coals", *Fuel*, 69, p. 1257 (1990).
- (122) MARZEC A., CZAJKOWSKA S., MOSZYNSKI J. and SCHULTEN H. R., "Mass Spectrometric and Chemometric Studies of Thermoplastic Properties of Coals. 1. Chemometry of Conventional, Solvent Swelling, and Extraction Data of Coals", *Energy & Fuels*, 6, p. 97 (1992).
- (123) DAVIS A., DERBYSHIRE F. J., FINSETH D. H., LIN R. STANSBERRY P. G. and TERRER M.-T., "Catalytic Hydrogenation of Coals in the Absence of Solvent", *Fuel*, 65, p. 500 (1986).
- (124) DERBYSHIRE F. J., DAVIS A., EPSTEIN M. and STANSBERRY P. G., "Temperature-Staged Catalytic Coal Liquefaction", *Fuel*, 65, p. 1233 (1986).
- (125) DERBYSHIRE F. J., TERRER M.-T., DAVIS A., and LIN R., "Dry Catalytic Liquefaction of a Subbituminous Coal: Structural Inferences", *Fuel*, 67, p. 1029 (1988).
- (126) DERBYSHIRE F. J., DAVIS A., and LIN R., "Considerations of Physicochemical Phenomena in Coal Processing", *Energy & Fuels*, 3, 4, p. 431 (1989).

- (127) MOCHIDA I. and MARSH H., "Carbonization and Liquid -Crystal (Mesophase) Development. 10. The Co-carbonization of Coals with Solvent-refined Coals and Coal Extracts", Fuel, 58, p. 790 (1979).
- (128) MOCHIDA I., MARSH H. and GRINT A., "Carbonization and Liquid-Crystal (Mesophase) Development. 12. Mechanisms of the Co-carbonization of Coals with Organic Additives", Fuel, 58, p. 803 (1979).
- (129) MARSH H. and NEAVEL R. C., "Carbonization and Liquid -Crystal (Mesophase) Development. 15. A Common Stage in Mechanisms of Coal Liquefaction and of Coal Blends for Coke Making", Fuel, 59, p. 511 (1980).
- (130) YOKONO T., MARSH H. and YOKONO M., "Carbonization and Liquid-Crystal (Mesophase) Development. 19. Co-carbonization of Oxidized Coals with Model Organic Compounds", Fuel, 60, p. 507 (1981).
- (131) GRINT A. and MARSH H., "Carbonization and Liquid -Crystal (Mesophase) Development. 20 Co-carbonization of a High-volatile Caking Coal with several Petroleum Pitches", Fuel, 60, p. 513 (1981).
- (132) CLEMENS A. H. and MATHESON T. W., "The Effect of Decacyclene on Coal Fluidity", Fuel, 66, p. 1009 (1987).
- (133) JENKINS R. J., ZHA Q. F. and LEE C. W., "Effects of Addition of Coal Tar and Petroleum Pitches on the Thermoplastic Properties of Coals", Proceedings to the International Conference on Coal Science, Newcastle upon Tyne, p. 532 (1991).
- (134) KRASULYA M. A. and SHUSTIKOV V. I., "Influence of Composition on Bituminous Coal Resin Viscosity", Khimiya Tverdogo Topliva, 25, 3, p. 77 (1991).
- (135) DARIF M., "Contribution à l'Etude de la Phase Plastique", Thèse d'Université de Metz (1991).
- (136) SUUBERG E. M., LEE D. and LARSEN J. W., "Temperature Dependence of Crosslinking Processes in Pyrolysing Coals", Fuel, 64, p. 1668 (1985).
- (137) SUUBERG E. M., OTAKE Y. and DEEVI S., "The Macromolecular Structure of Coal - Its Relationship to Diffusion and Reaction Processes in Coals", A.C.S. Div. Fuel Chemistry Preprint, 33, 1, p. 387 (1988).

- (138) DESHPANDE G. V., SOLOMON P. R. and SERIO M. A.,  
*"Crosslinking Reactions in Coal Pyrolysis"*,  
A.C.S. Div. Fuel Chemistry Preprint, 33, 2, p. 310 (1988).
- (139) SOLOMON P. R., SERIO M. A., DESHPANDE G. V., and KROO E,  
*"An Investigation of the Chemistry of Catalytic Preliquefaction"*,  
A.C.S. Div. Fuel Chemistry Preprint, 34, 3, p. 803 (1989).
- (140) SOLOMON P. R., BEST P. E., YU Z. Z. and DESHPANDE G. V.,  
*"A Macromolecular Network Model for Coal Fluidity"*,  
A.C.S. Div. Fuel Chemistry Preprint, 34, 3, p. 895 (1989).
- (141) SOLOMON P. R., SERIO M. A., DESHPANDE G. V., and KROO E,  
*"Cross-Linking Reactions during Coal Conversion"*,  
Energy & Fuels, 4, p. 42 (1990).
- (142) IBARRA J. V., MOLINER R. and GAVILAN M. P. *"Functional Group Dependence of Cross-linking Reactions during Pyrolysis of Coal"*, Fuel, 70, p. 408 (1991).
- (143) MALONEY D. J., JENKINS R.G. and WALKER P. L., *"Low Temperature Air Oxidation of Caking Coals. 2. Effect on Swelling and Softening Properties"*, Fuel, 61, p. 175 (1982).
- (144) LIOTTA R., BRONS G. and ISAACS J., *"Oxidative Weathering of Illinois N<sup>o</sup>.6 Coal"*, Fuel, 62, p. 781 (1983).
- (145) RHOADS C. A., SENFTLE J. T., COLEMAN M. M., DAVIS A. and PAINTER P. C., *"Further Studies of Coal Oxidation"*, Fuel, 62, p. 1387 (1983).
- (146) LARSEN J. W., LEE D., SCHMIDT T. and GRINT A., *"Multiple Mechanisms for the Loss of Coking Properties Caused by Mild Air Oxidation"*, Fuel, 65, p. 595 (1986).
- (147) SCHWARTZ D., HALL P. J. and MARSH H., *"Macromolecular and Chemical Changes Induced by Air-Oxidation of a Medium Volatile Bituminous Coal"*, A.C.S. Div. Fuel Chemistry Preprint, 33, 2, p. 343 (1988).
- (148) JOSEPH J. T. and MAHAJAN O. P., *"Effect of Oxidative Weathering on Aliphatic Structure of Coal"*,  
A.C.S. Div. Fuel Chemistry Preprint, 34, 3, p. 931 (1989).
- (149) HODEK W., KIRSCHSTEIN J. and van HEEK K. H., *"Reactions of Oxygen Containing Structures in Coal Pyrolysis"*, Fuel, 70, p. 424 (1991).
- (150) THOMAS K. M., TYTKO A. P., MULLIGAN M. J. and GRINT P. D.,  
*"The Effect of Oxidation on Thermoplastic and Coking Properties of Coal at Elevated Pressures."*, Fuel, 71, p. 169 (1992).

- (151) BEXLEY K., GREEN P. D. and THOMAS K. M., "*Interaction of Mineral and Inorganic Compounds with Coal*", Fuel, 65, p. 47 (1986).
- (152) BUJNOWSKA B., JASIENKO S and ZIELINSKA-BLAJET M., "*The Relationship between Plastic Properties of Coals and Structures of Semi-coke*", International Conference on: Structure and Properties of Coals Proceedings, Wroclaw (Poland), p. 75 (1991).
- (153) Norme Française homologuée NF M 03-046, "*Combustibles Minéraux Solides : Coke - Dimension supérieure à 20 mm. - Détermination de la cohésion*", ed. Association Française de Normalisation (AFNOR), Juillet 1983.
- (154) Norme Française homologuée NF M 03-039, "*Combustibles Minéraux Solides : Coke - Détermination de la Densité Relative Vraie, de la Densité Relative Apparente et de la Porosité*", ed. Association Française de Normalisation (AFNOR), Janvier 1982.
- (155) PATRICK J. W. and WALKER A., "*Macroporosity in Cokes: Its Significance, Measurement, and Control*", Carbon, 27, 1, p. 117 (1989).
- (156) PATZELT W. J., "*Microscopie en Polarisation - Théorie, Instruments, Applications*", Leitz - Wetzlar (1974).
- (157) LIN M.-F. and HONG M.-T., "*The Effect of Coal Blend Fluidity on the Properties of Coke*", Fuel, 65, p. 307 (1986).
- (158) ROUZAUD J. N., DUVAL B. and LEROY J., "*Coke Microtexture : One Key for Coke Reactivity*", "Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity", eds. Lahaye J. and Ehrburger P., Kluwer Academic Publishers, p. 257 (1991).
- (159) HOWARD H. C., "*Pyrolytic Reactions of Coal*", "Chemistry of Coal Utilization, Supplementary Volume", ed. Lowry H. H., Wiley, New York, p. 340 (1963).
- (160) STOCKLI J., "*Kinetische und Analytische Untersuchungen der Vakuumpyrolyse von Steinkohlen*", Dissertation, Technischen Universität Claustahl (1971).
- (161) HOWARD J. B. "*Fundamentals of Coal Pyrolysis and Hydrolysis*", "Chemistry of Coal Utilization: Second Supplementary Volume", ed. Elliot M. A., Wiley, New York, p. 665 (1981).
- (162) SOLOMON P. R. and KING H.-H., "*Tar Evolution from Coal and Model Polymers: Theory and Experiments*", Fuel, 63, p. 1302 (1984).

- (163) SUUBERG E. M., UNGER P. E. and LILLY W. D., "*Experimental Study on Mass Transfer from Pyrolysing Coal Particles*", Fuel, 64, p. 956 (1985).
- (164) SUUBERG E. M., "*Mass Transfer Effects in Pyrolysis of Coals: A Review of Experimental Evidence and Models*", "Chemistry of Coal Conversion", ed. Schlosberg R. H., Plenum, New York (1985).
- (165) FONG W. S., PETERS W. A. and HOWARD J. B., "*Kinetics of Generation and Destruction of Pyridine Extractables in a Rapidly Pyrolysing Bituminous Coal*", Fuel, 65, p. 251 (1986).
- (166) NIKSA S. and KERSTEIN A. R., "*On the Role of Macromolecular Configuration in Rapid Coal Devolatilization*", Fuel, 66, p. 1389 (1987).
- (167) NIKSA S., "*Rapid Coal Devolatilization as an Equilibrium Flash Distillation*", AIChE Journal, 34, 5, p. 790 (1988).
- (168) SOLOMON P. R., HAMBLÉN D. G. CARANGELO R. M., SERIO M. A. and DESHPANDE G. V., "*General Model of Coal Devolatilization*", Energy & Fuels, 2, p. 405 (1988).
- (169) GRAY V. R., "*The Role of Explosive Ejection in the Pyrolysis of Coal*", Fuel, 67, p. 1298 (1988).
- (170) GRANT D. M. and PUGMIRE R. J., "*Chemical Model of Coal Devolatilization Using Percolation Lattice Statistics*", Energy & Fuels, 3, p. 175 (1989).
- (171) OH M. S., PETERS W. A. and HOWARD J. B., "*An Experimental and Modeling Study of Softening Coal Pyrolysis*", AIChE Journal, 35, 5, p. 775 (1989).
- (172) PUGMIRE R. J., SOLUM M. S., GRANT D. M., CRITCHFIELD S. and FLETCHER T. H., "*Structural Evolution of Matched Tar-char Pairs in Rapid Pyrolysis Experiments*", Fuel, 70, p. 414 (1991).
- (173) CARANGELO R. M., SERIO M. A., SOLOMON P. R., CHARPENAY S., YU Z.-Z. and BASSILAKIS R., "*Coal Pyrolysis Measurements and Modeling of Product Evolution Kinetics and Char Properties*", A.C.S. Div. Fuel Chemistry Preprint, 36, 1, p. 796 (1991).
- (174) FREIHAUT J. D. and PROSCIA W. M., "*Investigation of the Rank Dependence of Tar Evolution*", Final Report, DOE/PC/89759-T8, Contract No. AC22-89PC89759, United Technologies Research Center, East Hartford, Connecticut (1991).
- (175) NIKSA S., "*FLASHCHAIN Theory for Rapid Coal Devolatilization Kinetics. 1. Formulation*", Energy & Fuels, 5, p. 647 (1991).



- (176) FLETCHER T. H. and KERSTEIN A., "*Chemical Percolation Model for Devolatilization. 3. Direct Use of  $^{13}\text{C}$  NMR Data to Predict Effects of Coal Type*", Energy & Fuels, 6, p. 414 (1992).
- (177) GERJARUSAK S., PETERS W. A. and HOWARD J. B., "*Coal Plasticity at High Heating Rates and Temperatures*", 8<sup>th</sup> Technical Report, DOE/PC/89773-8, Contract No. DE-FG22-89PC-89773, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts 02139 (1992).
- (178) NIKSA S. and KERSTEIN A. R., "*Modeling Devolatilization Rates and Yields from Various Coals with FLASHCHAIN*", A.C.S. Div. Fuel Chemistry Preprint, 38, 4, p. 1346 (1993).
- (179) MORRIS R. M., "*Effect of Particle Size and Temperature on Evolution Rate of Volatiles from Coal*", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 27, p. 97 (1993).
- (180) GRIFFIN T. P., HOWARD J. B. and PETERS W. A., "*Pressure and Temperature Effects in Bituminous Coal Pyrolysis: Experimental Observations and a Transient Lumped-parameter Model*", Fuel, 73, p. 591 (1994).
- (181) SCHILLER J. E., FARNUM B. W. and SONDRAL E. A., "*Viscosity of Coal Liquids - The Effect of Character and Content of the Non-distillable Portion*", A.C.S. Div. Fuel Chemistry Preprint, 22, p. 33 (1977).
- (182) BOCKRATH B. C., LaCOUNT R. B. and NOCETI R. P., "*Viscosity of Coal-derived Liquids*", Fuel Processing Technology, 1, p. 217 (1977/1978).
- (183) HWANG S.-C., TSONOPOULOS C., CUNNINGHAM J. R. and WILSON G. M., "*Density, Viscosity and Surface Tension of Coal Liquids at High Temperatures and Pressures*", Ind. Eng. Chem. Des. Dev., 21, p. 127 (1982).
- (184) FLETCHER T. H., GRANT D. M. and PUGMIRE R. J., "*Predicting Vapor Pressure of Tar and Metaplast during Coal Pyrolysis*", A.C.S. Div. Fuel Chemistry Preprint, 36, 1, p. 250 (1991).
- (185) BIESENBERGER J. A. and LEE S.-T., "*A Fundamental Study of Polymer Melt Devolatilization: III More Experiments on Foam-enhanced DV*", Polymer engineering and Science, 27, 7, p. 510 (1987).
- (186) SHEARD E. A., "*Removing Bubbles from Castable Liquid Polyurethane Raw Materials*", Elastomerics, October, p. 49 (1990).
- (187) DARCY H., "*Les fontaines Publiques de Dijon*", Dalmont Editions, Paris (1856)

- (188) FOXWELL G. E., *"The Path of Travel of the Gases in the Coke Oven"*, Transactions, 40, 17, p. 193 (1921).
- (189) BECKMANN R. SIMONIS W. and WESKAMP W., *"Die Kohlenwertstoffe im Verlauf der Abgarung bei Verschiedenen Heizzugtemperaturen"*, Brennstoff – Chemie, 43, 8, p. 241 (1962).
- (190) GRYAZNOV N. S., *"The Viscosity, Gas Permeability and Swelling Capacity of the Coal Mass"*, Coke and Chemistry, 4, 16, p. 6 (1969).
- (191) SUKHORUKOV V. I., BEZDVERNYI G. N. and GRYAZNOV N. S., *"Movement of Gases in the Charge during Coking"*, Koks I Khimiya, 9, p. 16 (1981).
- (192) AKSENIN N. P., KRYUKOV A. N. and MAL'KO N. I., *"Change in Physicochemical Properties of Coke by Oven Width during Coking"*, Koks I Khimiya, 12, p. 18 (1986).
- (193) HAUTKAPPE G., *"Untersuchungen über den Gasdruck in der Plastischen Zone"*, Dissertation, Technischen Universität Clausthal (1986).
- (194) ROHDE W., HABERMEHL D. and KOLITZ V., *"Einfrieren von Koksofenchargen"*, Haus der Technik, Vortragsveröffentlichungen 537, Kokereitechnik, p. 3 (1989).
- (195) GENY J. F., *"Etude de la Couche Plastique"*, Rapport Final, Convention 7220-EB/328, CPM, Marienau (1990) (Document interne).
- (196) HECKMANN H., *"Über die Permeabilitätsänderung von Kokskohlen während des Pyrolyse- und Erweichungsvorgangs"*, Dissertation, Gesamthochschule – Universität, Kassel (1991).
- (197) MIURA K., INOUE K., TAKATANI K. and NISHIOKA K., *"Analysis of Steam Flow in Coke Oven Chamber by Test Coke Ovens and a Two-dimensional Mathematical Model"*, ISIJ International, 31, 5, p. 458 (1991).
- (198) ARAMAKI T., EDAKUNI T., SEKINE H., KOMAKI I. and KOJIMA T., *"Study of Gas Flow Pattern in Coke Oven Chamber and Its Effect on Coking Process"*, 50th. Ironmaking Conference Proceedings, Washington, 50, p. 147 (1991).
- (199) KOJIMA T., IKEZAWA T., ARAMAKI T., EDAKUNI T. and SEKINE H., *"Determination of Gas Flow Pattern in a Test Coke Oven Charge and Its Time Variations by Tracer Technique"*, ISIJ International, 32, 9, p. 972 (1992).

- (200) KOJIMA T. and TAKEDA A., "*Flow Direction and Resistance of Produced Gas in a One-dimensional Carbonization Apparatus*", ISIJ International, 32, 9, p. 980 (1992).
- (201) MIURA K and NISHIOKA K., "*Measurement of Permeability of Coal, Plastic and Coke Layers*", Cokemaking International, 4, 1, p. 45 (1992).
- (202) INOUE K., MIURA K., YOSHIDA S., KONDOU T and NISHIOKA K., "*Development of the Steam Exhaust Carbonisation Method in Coke Oven*", 2nd International Cokemaking Congress, London, 2, p. 122 (1992).
- (203) KORTEN F., "*Ueber Blähungserscheinungen bei Kokskohlen*", Stahl und Eisen, 33, p. 1105 (1920).
- (204) LAYNG E. T. and HATHORNE W. S., "*Determination of Temperatures of Plasticity, Maximum Pressures, and Solidification of Coking Coals*", Industrial and Engineering Chemistry, 17, 2, p. 165 (1925).
- (205) DAMM P., "*Die Eigenschaften der Kokskohlen und die Vorgänge bei ihrer Verkokung*", Glückauf, 64, 32, p. 1073 (1928).
- (206) HOFMEISTER B., "*Das Treiben der Steinkohlen bei der Verkokung*", Glückauf, 66, 10, p. 325 (1930)
- (207) BAUM K. and HEUSER P., "*Das Treiben der Steinkohlen bei der Verkokung*", Glückauf, 66, 44, p. 1497 (1930)
- (208) KOPPERS H. and JENKNER A., "*Determination of the Expansion Pressure Exerted in Laboratory and Large Scale Coking Tests*", Fuel, 10, 5, p. 232 (1931).
- (209) NEDELMANN H., "*Treibdruckbestimmung von Kohlen*", Brennstoff – Chemie, 12, 3, p. 42 (1931).
- (210) ALTIERI V. J., "*Measurement of the Expansion of Coal during Carbonization*", American Gas Association Proceedings, Technical section, p. 812 (1935).
- (211) BROWN W. T., "*Coal Expansion*", American Gas Association Proceedings, Technical section, p. 640 (1938).
- (212) FOXWELL G. E., "*Dangerous Swelling Pressures in Carbonisation Practice*", Journal of the Institute of Fuel, 12, p. 281 (1939).
- (213) MOTT R. A. and SPOONER C. E., "*The Assessment of Coals Liable to Damage Oven Walls*", Fuel in Science and Practice, 18, 11, p. 329 (1939).

- (214) HAUTKAPPE G., ABEL O., ROHDE W. and BECK K.-G.,  
*"Untersuchung über den Gasdruck in der plastischen Zone beim Verkoken"*, Glückauf – Forschungshefte, 48, 2, p. 95 (1987).
- (215) DUCHENE J. M., *"Essais Divers en Laboratoire – Recherche d'un Critère de Détection des Caractères Poussant des Charbons à partir des Analyses de Laboratoire"*, Etude 121 – PV 45, CPM, Marienau (1988) (Document interne).
- (216) GRANSDEN J. F., PRICE J. T. and KHAN M. A., *"Coking Pressure and Coke Quality at Different Locations in an Industrial Oven"*, Ironmaking Conference Proceedings, 47, p. 155 (1988).
- (217) LATSHAW G. M., Mac COLLUM H. R. and STANLEY R. W.,  
*"Wall Pressure Determination by Measurement and Interpretation of Internal Gas Pressure in a Six-Meter Coke Battery"*,  
*"Coke Oven Wall Pressures"*, ISS, p. 51 (1990).
- (218) ALVAREZ R., MIYAR E. A., CANGA C. S. and PIS J. J.,  
*"Application of a Laboratory Test to Resolve the Problem of Coking a Dangerous Coal"*, Fuel, 69, p. 1511 (1990).
- (219) COAL RESEARCH ESTABLISHMENT, *"The Development of a Small Scale Technique for Assessing the Carbonisation Behaviour of Coking Charges"*, Final Report, ECSC Project No 7220-EB/833, British Coal, Cheltenham Gloucestershire UK (1990).
- (220) JORDAN P., PATRICK J. W. and WALKER A., *"A Study of the Plastic Layer in Relation to Coking Pressures in the Carbonisation of Coals"*, International Conference on Coal Science Proceedings, I.E.A. Coal Research Ltd., Newcastle upon Tyne (1991).
- (221) TUCKER J. and EVERITT G., *"Coking Pressure – Its Causes, Measurement and Control"*, 2nd International Cokemaking Congress Proceedings, London 2, p. 40 (1992).
- (222) RADLEY C. E., *"The Effect of Coal Blend Composition on Coke Oven Coking Pressure"*, 2nd International Cokemaking Congress Proceedings, London 2, p. 117 (1992).
- (223) GRANSDEN J. F., PRICE J. T. and KHAN M. A., *"Wall Pressure during Cokemaking"*, 2nd International Cokemaking Congress Proceedings, London 2, p. 134 (1992).
- (224) MONSON J. R., *"Hypothesis on Generation and Effects of Coking Pressure"*, Cokemaking International, Special Volume "Coking Pressure Seminar", p. 3 (1992).

- (225) JORDAN P., PATRICK J. W. and WALKER A., "A Laboratory Study of Internal Gas Pressures Generated During the Coking of Coals", Cokemaking International, Special Volume "Coking Pressure Seminar", p. 12 (1992).
- (226) ALVAREZ R., PIS J. J., BARRIOCANAL C. and SIRGADO M., "Practical Application of a Laboratory Test to Measure Expansion and Contraction During Carbonization", Cokemaking International, Special Volume "Coking Pressure Seminar", p. 16 (1992).
- (227) Te LINDERT M. and SCHELVIS R. P. A., "Internal Gas Pressure Measurements with Thin Probes", Cokemaking International, Special Volume "Coking Pressure Seminar", p. 19 (1992).
- (228) GENY J. F. and DUCHENE J. M., "Effect of Selected Additives on the Wall Pressure", Cokemaking International, Special Volume "Coking Pressure Seminar", p. 21 (1992).
- (229) SZURMAN E., SIEBERT W. and ROHDE W., "Reproducibility of Internal Gas Pressure and Swelling Force Measurements in Semitechnical Scale", Cokemaking International, Special Volume "Coking Pressure Seminar", p. 26 (1992).
- (230) STEYLS D., "Results of Pilot Oven Tests using Different Kinds of Internal Gas Pressure Probes", Cokemaking International, Special Volume "Coking Pressure Seminar", p. 31 (1992).
- (231) COLLETTA A. and DI SANTE L., "Gas Pressure Measurements in Industrial Coke Ovens", Cokemaking International, Special Volume "Coking Pressure Seminar", p. 34 (1992).
- (232) HUHN F., STRELOW F. and EISENHUT W., "Internal Gas Pressure Distribution within an Industrial Coke Oven Charge", Cokemaking International, Special Volume "Coking Pressure Seminar", p. 12 (1992).
- (233) ROMAS'KO V. S., "Measurement and Calculation of Maximum Pressure of a Coal Charge on the Wall of an Oven Chamber during Coking", Koks I Khimiya, 3, p. 21 (1992).
- (234) PATRICK J. W., "A Study of the Behaviour of Coals in their Plastic Layer and Its Influence on Coking Pressure and Coke Structure", Final Report, Research Project 7220 – EB/835, Carbon Research Group, Loughborough University of Technology (1993).
- (235) ADES V. I. and BARZAN D. R., "Coal Charge Contraction and Its Relevance to Coke Oven Pushing Performance", ISS-AIME Ironmaking Proceedings, 45, p. 459 (1986).

- (236) ADES V. I., "*Study of Coal Charge Lateral Contraction Related to Its Pushing Performance*", 2nd International Cokemaking Congress Proceedings, London 2, p. 70 (1992).
- (237) DUCHENE J. M., "*Etude des Mécanismes conduisant à la Poussée des Charbons dans le Four à Coke*", Rapport Final, Convention 7220-EB/335, CPM, Marienau (1993) (Document interne).

# ANNEXES

# ANNEXE 1

Analyse Immédiate  
Analyse Élémentaire  
des Charbons



Les méthodes d'analyses décrites ci-dessous ne le sont que dans leurs principes généraux, les détails concernant les appareillages ou autres précisions inhérentes aux méthodes utilisées peuvent être obtenus à l'aide des références bibliographiques dont il est fait mention.

## **I Analyse Immédiate**

### **I.1 Détermination de l'Humidité**

L'eau peut être présente sous trois formes au sein du charbon :

- sous forme d'humidité libre elle garde ses propriétés physiques habituelles
- sous forme d'humidité interne absorbée dans la porosité du charbon, sa tension de vapeur est abaissée
- sous forme d'eau de constitution, elle est liée majoritairement aux composés minéraux. Son élimination nécessite des températures plus élevées que lors d'une détermination de l'humidité classique.

Il faut cependant dans ce dernier cas éviter de faire la confusion avec l'eau dite "de carbonisation" qui n'est pas présente initialement dans le charbon, mais résulte de réactions de déshydratation dues à la pyrolyse vers 400-600°C.

Une des méthodes les plus utilisées pour la détermination de l'humidité ne tient pas compte de ces différentes terminologies.

Il s'agit en fait d'une détermination indirecte par évaluation de la perte de masse, assimilée à une perte en eau, de l'échantillon chauffé à 105°C jusqu'à poids constant.

### **I.2 Taux de Cendres**

La combustion totale sous atmosphère oxydante d'un charbon, laisse un résidu constitué de cendres. Il faut noter que les cendres ne sont pas représentatives de la matière minérale initialement présente dans le charbon.

Pendant l'incinération, des processus chimiques divers entrent en jeu.

Parmi ceux ci on trouve la perte en eau de constitution de la matière schisteuse, la perte d'anhydride carbonique des carbonates, la conversion par oxydation des pyrites de fer en oxydes de fer, la volatilisation des chlorures de métaux alcalins ou la

fixation des oxydes de soufre par des bases..

Cette détermination fait l'objet de la norme NF M 03-003. (66).

En bref, il s'agit d'une incinération à l'air en portant dans un premier temps, la température de l'ambiante à 500°C pendant 30 minutes, puis dans un deuxième temps, de 500°C à 815°C en 30 à 60 minutes.

La dernière température est maintenue jusqu'à poids de résidu constant.

### I.3 Indice de Matières Volatiles

On regroupe sous le terme générique de "matières volatiles" d'un combustible les produits dégagés par pyrolyse ou distillation de ce dernier.

Les matières volatiles n'existent pas pour la plupart à l'état natif dans le charbon, mais sont surtout générées par pyrolyse. Pour cette raison on parle "d'indice" de matières volatiles et non de "teneur" en matières volatiles qui serait une désignation inappropriée.

Par définition l'indice de matières volatiles désigne le pourcentage en masse perdu par l'échantillon.

Le mode expérimental est décrit par la norme NF M 03-004 (67).

Le principe consiste en un chauffage de l'échantillon à 900°C à l'abri de l'air pendant 7 minutes.

Les résultats sont exprimés en pourcentages massiques à partir de la perte de masse de la prise d'essai en retranchant la fraction due à la perte en eau (sur sec), ainsi qu'éventuellement la fraction de cendres (sur pur).

### I.4 Chaleur de Combustion - Pouvoir Calorifique

Ce type de mesure consiste à déterminer la chaleur dégagée par la combustion totale en bombe calorimétrique d'une masse de charbon donnée.

La valeur déterminée est basée sur le calcul du pouvoir calorifique rapporté au charbon sans cendres en équilibre dans une atmosphère à 96 % d'humidité relative à 30°C. Dans de telles conditions on considère que le charbon n'a pas perdu son "eau de rétention".

Deux types de pouvoir calorifique sont déterminés, l'un étant déduit du calcul de l'autre :

- le pouvoir calorifique supérieur (PCS) est mesuré à volume constant avec condensation de l'eau formée

- le pouvoir calorifique inférieur mesuré à pression constante, volume variable et sans condensation de la vapeur d'eau formée est calculé à partir du PCS et de la composition élémentaire.

Les procédures de combustion et de calcul sont décrites dans la norme NF M 03-005 (68).

## **II Analyse Élémentaire des Charbons**

Ce type d'analyse destiné à estimer les constituants élémentaires du charbon à savoir : le carbone, l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, le soufre, etc. met en oeuvre des procédures expérimentales analogues à celles utilisées en chimie organique.

Cependant, les hétérogénéités constitutives du charbon nécessitent l'utilisation de quantités plus importantes et d'une granulométrie plus grossière que celles employées en micro analyse organique.

L'étude des éléments qui sera effectuée ici se limitera aux cas du carbone, de l'hydrogène, de l'azote, de l'oxygène et du soufre.

Certains de ces éléments comme le carbone, l'hydrogène et l'oxygène sont des indices de rang très importants étant donné que leurs richesses relatives dans un charbon sont caractéristiques du degré de houillification de ce dernier.

### **II.1 Carbone et Hydrogène**

Ce dosage faisant appel à une méthode haute température est décrit par la norme NF M 03-032. (69)

Le principe repose sur la combustion de l'échantillon dans un courant rapide d'oxygène. L'opération étant effectuée dans un tube étanche aux gaz, tout l'hydrogène est converti en eau et le carbone en dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$ . Ces produits sont absorbés par des réactifs appropriés et pesés.

### **II.2 Azote**

La méthode normalisée NF M03-018 (70) ou méthode Kjeldahl met en oeuvre une méthode semi-micrométrique (0.1 g d'échantillon) ou macrométrique (1 g) si l'échantillon est susceptible de présenter trop d'hétérogénéités.

L'étape initiale consiste en une minéralisation de l'azote par chauffage en présence d'acide sulfurique et d'un mélange de

catalyseurs. Le produit obtenu est du sulfate d'ammonium dont on procède à la distillation.

Par la première méthode, l'ammoniac, libéré par distillation en milieu alcalin et entraîné à la vapeur d'eau, est absorbé par de l'acide borique puis dosé par titrage avec de l'acide sulfurique.

Par la méthode macrométrique, l'ammoniac également libéré par distillation en milieu alcalin, est absorbé par de l'acide sulfurique ; l'acide sulfurique en excès étant par la suite titré au moyen d'hydroxyde de sodium ou de potassium.

### II.3 Oxygène

Paradoxalement cet élément, très influent sur le pouvoir cokéfiant d'un charbon, est des plus délicats à doser surtout si une préparation par broyage de faibles quantités est nécessaire. Son dosage n'est malheureusement pas révélateur des modifications survenues dans un charbon alors que celles-ci affectent le comportement en cours de cokéfaction de ce dernier.

L'oxygène est présent dans le charbon sous forme d'oxydes dans les composés minéraux, ainsi que lié à la matière organique.

La détermination de sa teneur, effectuée dans certains cas par différence d'après les teneurs connues des autres éléments, est réalisée par une méthode directe telle que la décrit la norme NF M 03-041 (71).

Il s'agit en fait d'une pyrolyse du charbon à 1200°C dans un courant d'azote. Les gaz dégagés traversent une couche de carbone réactif à 200°C dans laquelle les produits oxygénés sont transformés en oxyde de carbone. Ce dernier est ensuite oxydé en gaz carbonique qui sera dosé par des méthodes classiques.

### II.4 Soufre

De même que l'oxygène, le soufre est présent dans le charbon dans les composés minéraux et hydrocarbonés. Sa teneur n'est pas relative au rang du charbon mais plutôt à l'origine géographique de celui-ci.

Bien qu'il soit important de distinguer les deux formes de soufre rencontrées on se contente dans la plupart des cas de doser le "soufre total".

L'une des méthodes de dosage décrite par la norme NF M 03-038 (72) consiste en une incinération à haute température en présence d'alumine ou de phosphate de fer. Après absorption dans l'eau oxygénée des anhydrides sulfureux et sulfuriques formés, la teneur en soufre est déterminée par acidimétrie.

# ANNEXE 2

La Cokéfaction  
Le Four à Coke

# I Préparation et Enfournement des Charges (64, 76, 77)

## I.1 Préparation

Au cours des dernières décennies, en raison d'une diminution des réserves en charbons les plus appropriés à la cokéfaction, l'industrie cokière a dû adapter ses procédés de fabrication. C'est notamment dans le domaine de la préparation des charges à enfourner qu'un effort a été effectué pour faire face aux exigences des technologies modernes de production à grande échelle. En effet, le développement de ces nouveaux procédés nécessite une uniformité et une qualité d'une régularité optimale au niveau des charges utilisées.

De plus, la demande en coques de qualités spécifiques nécessite, dans certains pays où l'approvisionnement en charbon est en majorité assuré par l'importation, d'avoir recours à l'utilisation de charges multicomposantes dont les teneurs peuvent être de 15 charbons différents en proportions relatives variables.

Outre la ségrégation primaire effectuée à partir des paramètres analytiques des charbons, des procédés de préparation additionnels de désulfuration et séchage sont également employés dans certains cas.

Ceci est justifié par le fait que la composition en soufre, cendres et humidité joue un rôle primordial dans la pyrolyse étant donné que la composition chimique du coke résultant a une influence déterminante pour son emploi en haut fourneau notamment (cf. Annexe 3). De ce fait, la préparation des mélanges (pâtes à coke) exige une formulation adéquate pour permettre l'obtention d'un coke ayant un degré de cohésion maximal.

La préparation d'une pâte à coke se décompose en plusieurs étapes dont on ne retiendra que les principales, savoir :

- le stockage sur parc
- le transport à partir du parc par bandes transporteuses
- la préparation des mélanges humides au moyen de broyeurs, de trémies avec dispositifs de dosages

## I.2 l'Enfournement

Etape ultime de la préparation, l'enfournement met en jeu deux procédés faisant appel à des technologies différentes :

- l'enfournement gravitaire
- l'enfournement par "pains pilonnés"

dont les incidences sur la qualité du produit final sont notables en raison des différences de densités que présentent les charges.

### **I.2.1 Enfournement Gravitaire**

Technique d'enfournement classique, elle est la plus répandue dans le monde. Le mélange de charbons est, sauf cas particulier (charge séchée, charge préchauffée...), enfourné à l'humidité à laquelle il est stocké sur le site (6 à 10%). Le chargement se fait par des orifices situés sur la partie supérieure du four (Figure I.45). La densité de chargement de l'ordre de 700 à 750 kg/m<sup>3</sup> est fonction de la hauteur de chute, de la granulométrie et de l'humidité du mélange utilisé.

### **I.2.2 Enfournement pilonné**

Le charbon est soumis à un compactage préalable dans un caisson métallique, dont les dimensions sont légèrement inférieures à celles de la chambre de carbonisation du four, puis est enfourné latéralement. L'opération de pilonnage entraîne un accroissement de la densité de chargement jusqu'à des valeurs de l'ordre de 1000 kg/m<sup>3</sup> (poids de charbon sec par unité de volume). Sachant que la densité de chargement exerce une influence favorable sur la cohésion du coke (amélioration de l'indice M10, cf Annexe 2 et § II.3.2.d), l'utilisation d'une telle technique permet de produire de bons cokes. Elle est recommandée pour l'utilisation de charbons à faible pouvoir cokéfiant, mais le coût de l'installation est élevé et n'est rentable qu'à partir du moment où seuls des charbons de ce type sont disponibles. Pour le cas des charbons de bonnes qualités cokéfiantes, utiliser un tel enfournement peut présenter des inconvénients (cf. Chapitre 1, § III).

## **II Le Four à Coke**

Sur le plan historique les premiers essais de cokéfaction de charbons bitumineux ont été menés en 1584 afin de produire un matériau pour la réduction de minerais tels que les schistes cuprifères. A l'origine, le coke était produit dans des meules en briques telles que celles utilisées pour la fabrication du charbon de bois. Ce procédé fut amélioré au fil des années pour parvenir à la mise au point de fours dont la chaleur était fournie, non plus par la combustion partielle du charbon à coke, mais par une source externe.

C'est à partir de 1850 que furent développés les fours à coke qui sont devenus, par modernisations successives, les réacteurs de cokéfaction que nous connaissons aujourd'hui.

## II.1 Description

La production de coke à grande échelle nécessite des cokeries de dimensions adaptées. Pour cette raison, une unité de production est formée de plusieurs batteries de 20 à 80 fours, voire au delà.

Le four proprement dit est composé d'une chambre de carbonisation d'une hauteur utile de 4 à 7 mètres pour une longueur de 12 à 17 mètres et une largeur moyenne de 400 à 500 millimètres (se référer aux Figures I.45 et I.46). D'après ces données, on peut considérer que le volume utile d'une chambre de carbonisation se situe entre 20 et 53 m<sup>3</sup>.

Dans les parois latérales, des carneaux (22 à 36 selon la longueur du four) permettent la combustion des gaz et la circulation des fumées générées, à une température de 1000 à 1400°C. La pyrolyse de la charge de charbons s'effectue par le transfert de chaleur de ces fumées chaudes à travers les parois. Les gaz utilisés pour la combustion sont dans la plupart des cas ceux issus de la carbonisation, le four à coke fonctionnant en circuit fermé.

La circulation des gaz peut se schématiser de la façon suivante.

Lors du chargement d'une pâte à coke en enfournement gravitaire, un espace libre d'environ 300 millimètres de haut est laissé sous les orifices de chargement pour permettre l'évacuation des gaz de pyrolyse. Ces gaz bruts évacués sont récupérés dans un collecteur d'où ils sont acheminés vers une unité chimique de récupération de sous produits tels que l'ammoniac, les huiles légères, les goudrons, les benzols et le soufre (78).

Les gaz ainsi "purifiés" sont redirigés vers la batterie de fours où ils servent de combustible de chauffage en étant mélangés à de l'air chaud.

Les résidus gazeux de la combustion circulant dans les carneaux sont récupérés à une température de 1000°C dans des régénérateurs où ils permettent de réchauffer l'air nécessaire à la combustion. Les régénérateurs sont utilisés alternativement soit pour la circulation des gaz résiduels, soit pour l'air chaud (même principe que les cowpers des hauts fourneaux, cf. Annexe 3). Il faut également noter que par un système de vannes et de clapets les sens des flux de gaz sont périodiquement inversés dans les carneaux, afin d'obtenir une répartition uniforme de la chaleur sur les parois.

Les régénérateurs formant la partie inférieure du four ont des dimensions à peu près équivalentes à celles de la chambre de carbonisation.



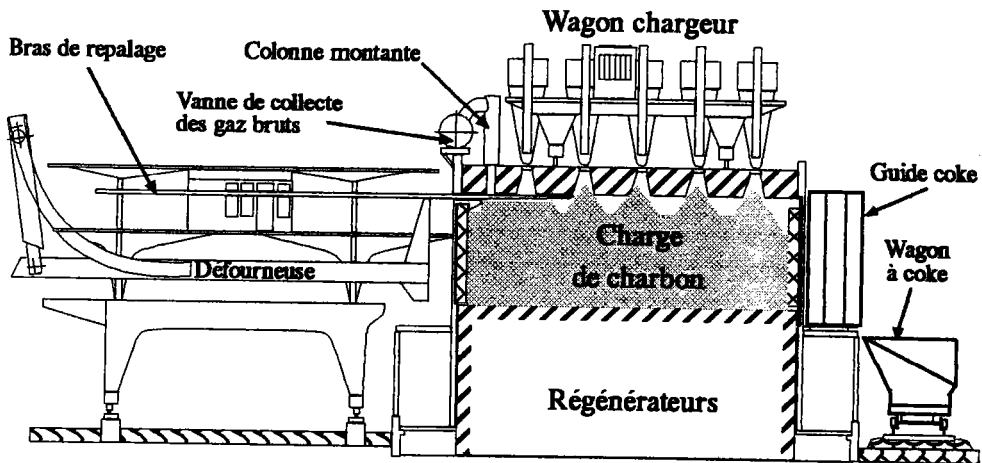


Figure I.45 : Coupe transversale d'une batterie de fours à coke.

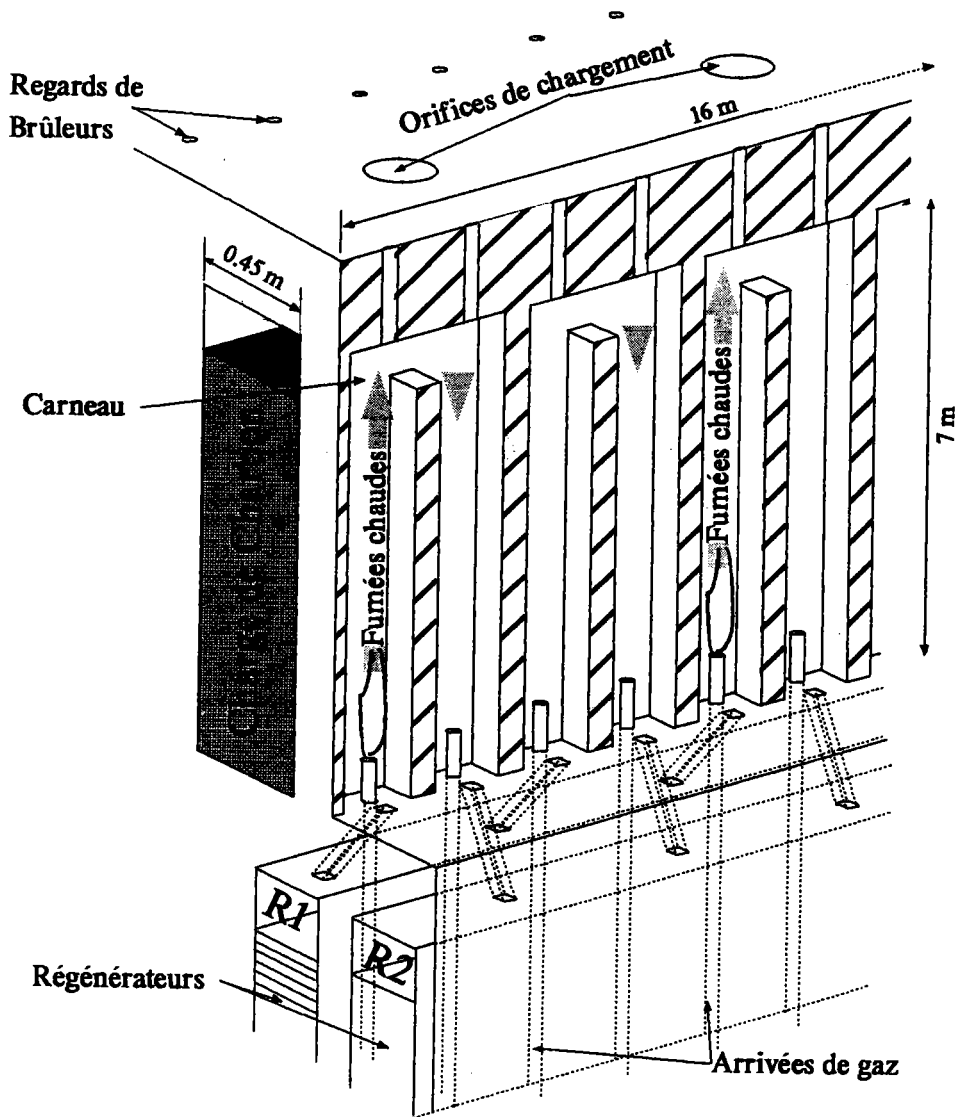


Figure I.46 :Four de cokerie avec voies de cheminement des gaz de chauffage.

## II.2 Mise en Oeuvre du Procédé

Lorsqu'une pâte à coke a été préparée, elle est acheminée par bandes transporteuses vers une tour à charbon (non représentée sur le schéma Figure I.45) où est approvisionné un système mobile de chargement ou "wagon chargeur". Ce système mobile permet le chargement des fours par les orifices de la partie supérieure en se positionnant à la verticale de la chambre de carbonisation. Le chargement effectué, on procède à une mise à niveau de la charge à l'aide du "bras de repalage" de la défourneuse qui est inséré par un orifice prévu à cet effet au dessus des portes. Cette opération permet d'aménager l'espace dévolu à l'évacuation des gaz de pyrolyse via la colonne montante vers le collecteur.

Dès le chargement, la cokéfaction de la pâte à coke est amorcée en raison de la haute température des parois ou piédroits (environ 1000°C). La cuisson d'une pâte à coke peut durer de 12 à 18 heures pour du coke de haut fourneau et jusqu'à plus de 30 heures pour la production de coke de fonderie.

A la fin du cycle de cokéfaction, les portes du four sont ouvertes et le coke incandescent est poussé hors du four à l'aide de la défourneuse. A sa sortie du four le coke est guidé par un équipage mobile vers le "wagon à coke" où il est recueilli, après quoi les portes sont refermées et une nouvelle charge enfournée. Le coke ainsi récupéré est dirigé vers une tour d'extinction (non représentée Figure I.45) où il est refroidi par voie humide ou sèche avant d'être finalement amené à la station de criblage.

## II.3 Bilan Matières

La pyrolyse d'une pâte à coke, bien qu'étant destinée à produire du coke, génère également une somme considérable de sous produits tirés des gaz de pyrolyse (78).

On pourra se référer aux Tableaux I.7 et I.8 pour plus d'informations.

Sachant qu'un enfournement gravitaire unique équivaut à une masse de charbon de 14 à 50 tonnes, on peut juger de l'importance du volume de ces sous produits.

Rendement pour 100 kg de charbon sec carbonisé	5 essais	Ecart type
Coke sec	79.0	0.8
Eau de carbonisation	2.3	0.3
Goudron anhydre sans poussières	2.7	0.4
Divers	0.5	0.0
Huile dans le gaz	0.8	0.1
Gaz épuré	13.5	0.4
Total	98.8	0.8

Tableau I.7 : Bilan matières de la pyrolyse d'un charbon gras à coke Waltropp. Enfournement gravitaire, température de piedroit : 1300 °C (d'après (64)).

Composition du gaz épuré (%)	5 essais	Ecart type
CO <sub>2</sub>	2.2	0.12
C <sub>x</sub> H <sub>m</sub>	1.1	0.20
CO	5.9	0.41
H <sub>2</sub>	64.7	0.32
CH <sub>4</sub>	25.1	0.22
N <sub>2</sub>	1.0	0.00

Tableau I.8 : Composition du gaz épuré du charbon gras à coke Waltropp. Enfournement gravitaire, température de piedroit 1300 °C (d'après (64)).

# ANNEXE 3

**Le Coke et ses Propriétés  
Son Utilisation en Haut Fourneau**

Parmi les installations utilisant le coke, le haut fourneau est majoritaire. Les besoins sont tels que la plupart des sites sidérurgiques intègrent une cokerie à leurs ateliers d'élaboration de fonte.

Le coke utilisé en haut fourneau requiert des qualités spécifiques dictées non seulement par les caractéristiques du procédé mais également par celles du produit obtenu. De ce fait, avant d'énumérer ces qualités, une brève description du procédé est nécessaire d'une part pour justifier celles-ci et d'autre part pour mieux comprendre le rôle du coke dans un haut fourneau.

## I Le Haut Fourneau

### I.1 Le Réacteur

Le schéma synoptique de la figure I.47 représente un modèle typique de haut fourneau. Celui-ci se décompose en plusieurs parties essentielles.

On y distingue de bas en haut :

- le **creuset**, avec un revêtement en graphite, où sont recueillis la fonte et le laitier liquides
- le tronc de cône inférieur ou "**étalages**" à la base desquelles se trouvent les tuyères. Ces dernières sont nécessaires à l'insufflation d'air enrichi en oxygène préchauffé à 1100 °C pour la combustion du coke.
- une partie qui se situe à la jonction des deux troncs de cône ou "**ventre**".
- le tronc de cône supérieur ou "**cuve**"
- la partie supérieure ou "**gueulard**" qui comprend les dispositifs de chargement de minerais et de coke ainsi que les systèmes d'évacuation des gaz.

Un certain nombre d'installations annexes nécessaires au fonctionnement du haut fourneau viennent compléter ce dernier. Visualisées Figure I.48, on y distingue principalement :

- une chaîne d'épuration et de lavage des gaz bruts évacués en vue de leur recyclage
  - trois tours (ici deux) métalliques, appelées "**cowpers**", utilisées pour le préchauffage de l'air ou "**vent**" insufflé aux tuyères. Dans deux de ces cowpers des empilages de briques ou "**ruchage**" sont portés à haute température par

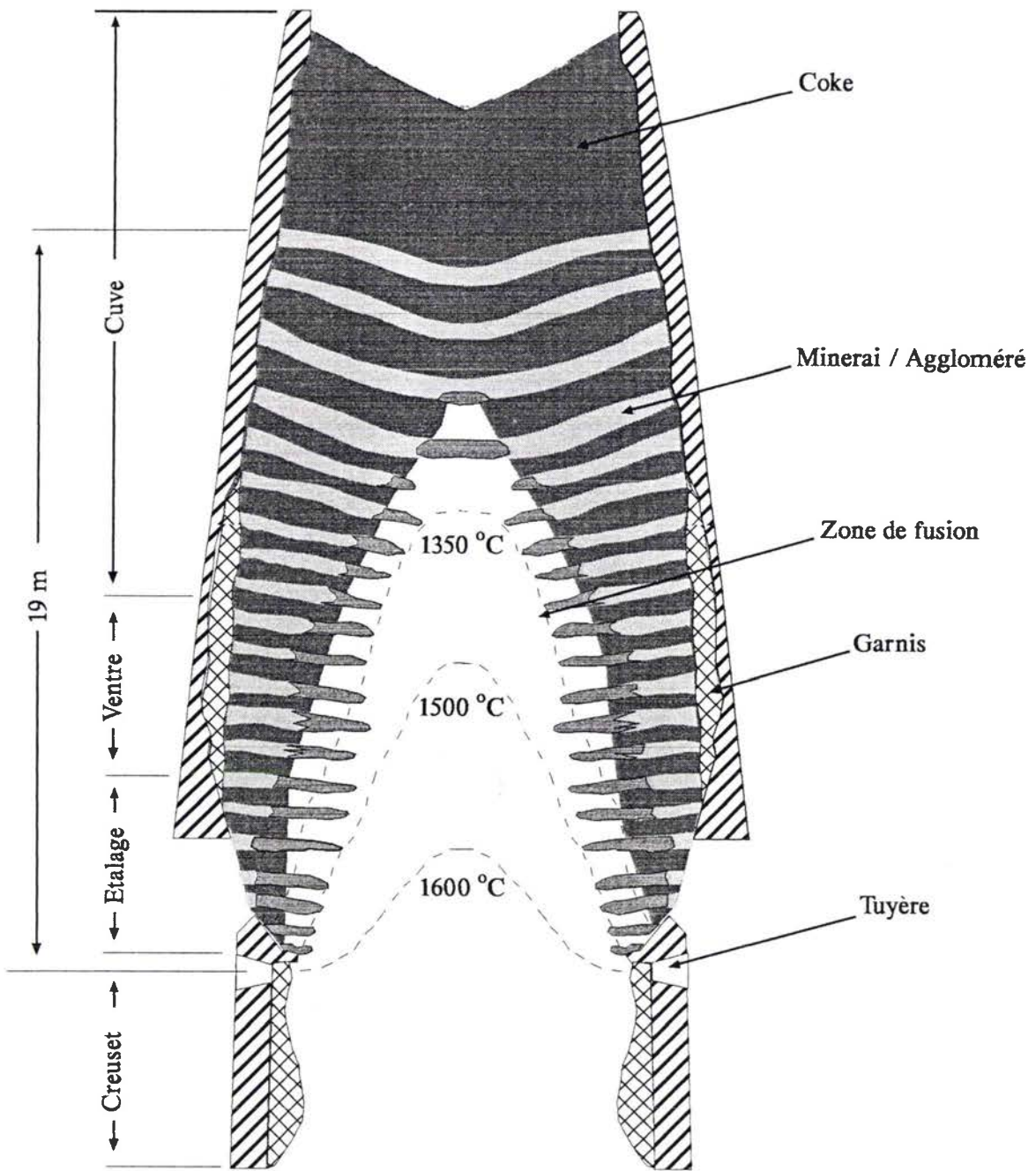


Figure I.47 : Coupe verticale du haut fourneau.

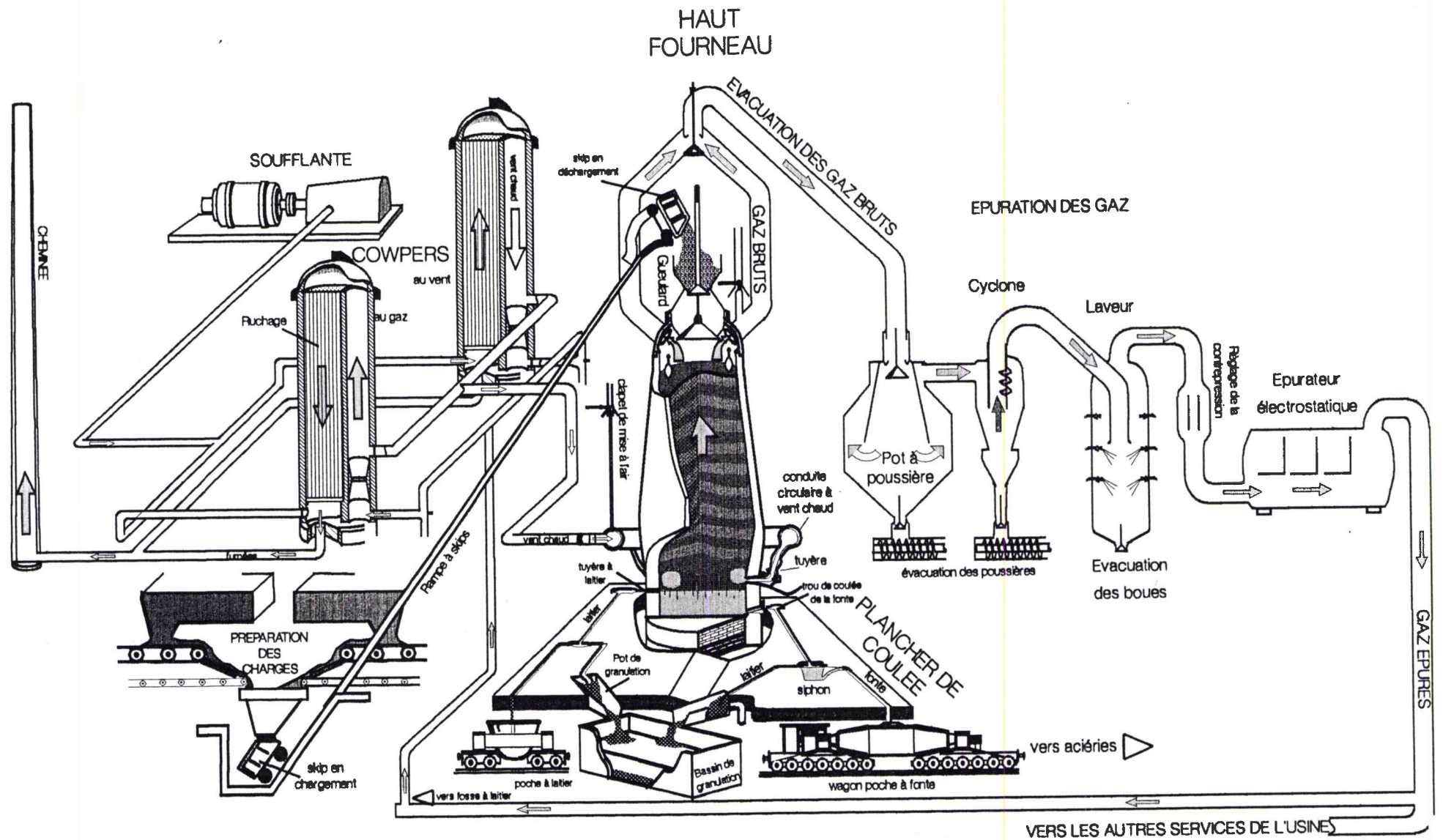


Figure I.48 : Vue d'ensemble d'un haut fourneau et des installations annexes.



combustion d'une partie des gaz épurés. Après quoi, de l'air frais, provenant d'une soufflante, est mis en circulation dans ces ruchages pour être porté à une température de 1100 °C. La circulation des gaz de combustion et du vent chaud se fait en sens contraire. Pendant qu'un cowper sert à chauffer l'air avant soufflage aux tuyères, les deux autres fonctionnent pour le préchauffage des ruchages. Le sens de circulation des gaz est périodiquement inversé.

- une rampe de chargement par laquelle sont montées alternativement une charge de coke et une charge de minerai. Ce chargement au gueulard peut se faire en utilisant soit des "skips" (sorte de wagons autodéchargeables), soit des bandes transporteuses.

## I.2 Principe du Procédé

Le haut fourneau se résume en un échangeur thermique à contre courant. Ceci signifie qu'on y trouve un courant descendant de matières froides et oxydées (minerais et agglomérés) qui s'échauffent et se réduisent au contact d'un courant ascendant de gaz chaud et réducteur. Les matières oxydées ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) se transforment en un produit réduit : la **fonte**, alors que le gaz réducteur ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) se transforme en un gaz partiellement oxydé :  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

Au niveau des tuyères, le coke brûle au contact de l'air chaud en dégageant un volume important de monoxyde de carbone  $\text{CO}$  ayant une température de l'ordre de 2000 °C (à cette température  $\text{CO}_2$  est instable en présence de carbone).

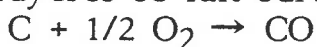
Les gaz produits s'élèvent dans la cuve en transmettant leur chaleur à la charge. Ceci provoque un échauffement progressif de cette charge lors de sa descente dans la cuve. La température de ramollissement du lit de fusion (minerai ou aggloméré) est atteinte dans le bas de la cuve ou dans le ventre. Plus bas, il y a fusion puis écoulement dans le creuset. Finalement, hormis un certain pourcentage de coke, toutes les matières disparaissent, les unes par fusion, les autres par gazéification, le vide laissé provoquant la descente des charges.

En plus de la chaleur de fusion les gaz apportent également la chaleur nécessaire aux réactions chimiques.

En allant de bas en haut, c'est à dire du niveau des tuyères vers le gueulard, les réactions chimiques suivantes sont répertoriées :

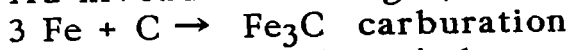
### *Au niveau des tuyères :*

La combustion du carbone du coke en présence du vent chaud des tuyères se fait suivant :

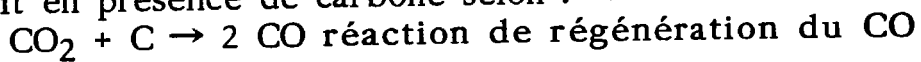




*Au niveau des étalages, dans la zone de fusion :*



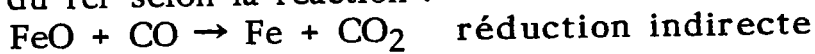
Le dioxyde de carbone à des températures supérieures à 900 °C réagit en présence de carbone selon :



*Dans la partie basse de la cuve (à partir de 750°C) :*

Le fer dans le minerai se présente sous forme d'oxydes chargés en oxygène et en carbonates. Ces carbonates sont rapidement transformés en oxydes en libérant du CO<sub>2</sub>.

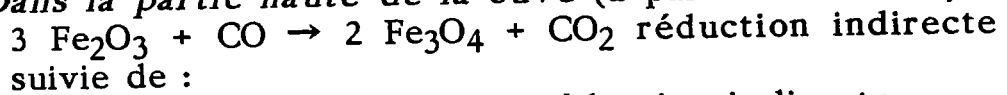
Le monoxyde de carbone, issu de la combustion du coke, réagit en présence d'oxyde de fer pour former du dioxyde de carbone et du fer selon la réaction :



de plus :



*Dans la partie haute de la cuve (à partir de 400 °C) :*



suivie de :



## II Propriétés des Cokes de Haut Fourneau

A la lumière des descriptions apportées sur le procédé de production de la fonte, il s'avère que le coke n'est pas uniquement un combustible dans le haut fourneau, mais il joue également le rôle de réducteur via la production de CO. Il doit donc satisfaire à des besoins liés aux mécanismes réactionnels mis en jeu ainsi qu'à des propriétés mécaniques spécifiques. On définit un bon coke comme étant celui qui, pour produire une fonte de qualité donnée, permet une production optimale avec une grande régularité et avec le meilleur rendement.

Satisfaire à de tels impératifs nécessite des propriétés chimiques et physiques adéquates.

### II.1 Caractéristiques analytiques

Par analyses élémentaire et immédiate les teneurs en eau, cendres, matières volatiles, soufre et carbone sont déterminées.

Mise à part la teneur en carbone, le pourcentage de chacun de ces constituants représente un poids mort qu'il faut d'abord transporter, puis éliminer. En somme, il s'agit d'une dépense énergétique supplémentaire.

Certains éléments, comme le soufre, ont également une influence négative sur la qualité de la fonte produite.

## II.2 Propriétés Physiques et Mécaniques

Les propriétés mécaniques sollicitées par l'usage industriel d'un coke sont la résistance à la fragmentation et à l'abrasion. Elles sont entre autres déterminées par des mesures d'indices spécifiques : M40 et I40 pour la résistance à la fragmentation, M20, M10, I20, I10 pour la résistance à l'abrasion.

Ces indices MICUM (M) et IRSID (I) sont calculés en faisant subir un certain nombre de rotations (variable selon la méthode) à une masse donnée de coke dans un tambour (Figure I.49), après quoi un criblage des fragments est effectué. Les pourcentages de refus aux tamis de 40 et 20 mm. et de passant au tamis de 10 mm. permettent ainsi de préciser si un coke oppose une bonne résistance à la fragmentation (M40 et I40 élevés) et à l'abrasion (M20 et I20 élevés, M10 et I10 faibles) (64, 153). Il est cependant à noter que parmi ces mesures, les indices IRSID sont les plus utilisés aujourd'hui.

Une autre qualité physique non négligeable concerne la porosité du coke. Elle détermine la surface accessible aux gaz et de ce fait la réactivité. Porosité et réactivité sont directement proportionnelles.

En général, un bon coke doit, tout en conservant une cohésion suffisante, présenter une bonne porosité.

Dans le cas majoritaire des réactions en phase gazeuse, le facteur prépondérant est la surface active du coke. C'est à ce niveau qu'intervient la porosité. De son étendue et de son accessibilité dépendent l'importance de la surface de contact et par voie de conséquence les échanges avec les gaz environnants (3).

Une méthode destinée à évaluer la porosité totale d'un coke est basée sur des mesures de densités relatives vraie et apparente, par immersion de coke sec dans l'eau (154), le pourcentage de volume poreux étant estimé à partir du volume d'eau ayant pénétré dans les pores. D'autres méthodes de laboratoire plus évoluées (microscopie optique (155), porosité au mercure, mesures de surface spécifique ...) permettent également de mesurer le volume poreux par catégories de pores.

D'un point de vue plus global, c'est à dire en considérant le parcours réactionnel d'une charge de coke dans le haut fourneau, une ségrégation entre propriétés mécaniques et réactivité ne peut être effectuée. Cette difficulté réside principalement dans l'influence mutuelle qui existe entre ces deux facteurs puisqu'une forte porosité, par exemple, peut être synonyme

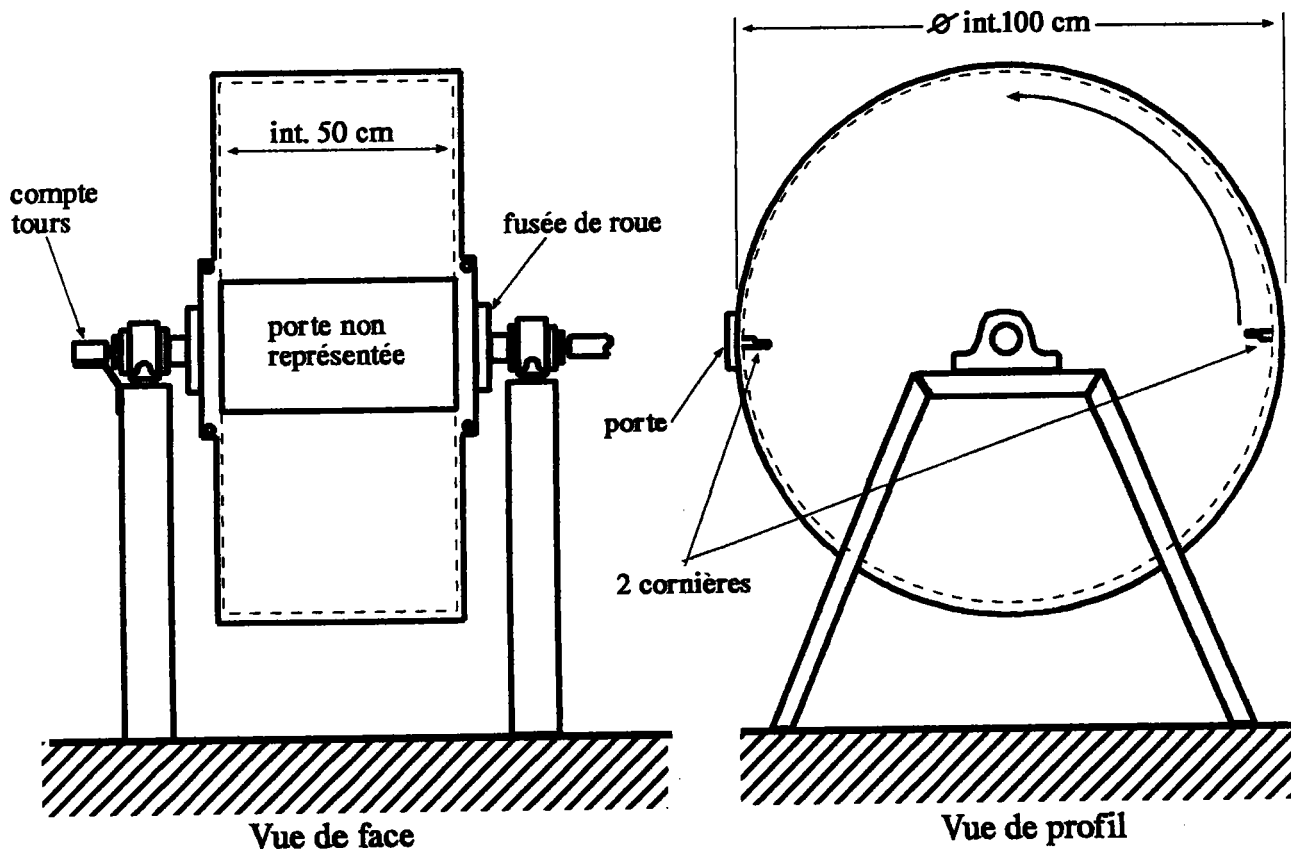


Figure I.49 : Vues de face et de profil du tambour MICUM pour la détermination des indices de fragmentation et d'abrasion.

de faible résistance mécanique et entraîner une perte de réactivité graduelle. Il est ainsi préférable de ne pas totalement dissocier qualité mécanique et réactivité.

Dans un tel objectif, ont été développées des techniques d'observations complémentaires, faisant appel à la microscopie, qui ont permis de mettre en évidence une corrélation entre qualité mécanique et anisotropie optique.

La mise en évidence, par microscopie optique, de l'existence de domaines isotropes et anisotropes a permis de définir le concept de texture optique des coques.

Si on se focalise sur les plages anisotropes, celles-ci se différencient par des organisations plus ou moins prononcées, chacune d'elles étant caractéristique d'une texture donnée. On peut à ce propos se référer au tableau I.9, où les différents types de textures, aussi bien isotropes qu'anisotropes sont définis.

L'anisotropie, générée avec la mésophase, doit sa particularité aux fusionnements successifs d'unités structurales de base selon une même direction jusqu'à former des structures en feuillets polyaromatiques, elle n'est d'ailleurs pratiquement plus modifiée à partir de la resolidification.

Ces structures, orientées selon des directions différentes dans l'espace, sont ainsi regroupées en domaines d'orientations moléculaires (DOM), chaque domaine étant différencié d'un autre par son orientation spatiale propre.

Cette notion de DOM a vu le jour avec la mise au point de techniques en microscopie électronique (29, 86, 157). Sa transposition dans le domaine de la microscopie optique n'est possible que si la taille des DOM dépasse le seuil de résolution de cette dernière technique (environ 1  $\mu\text{m}$ ).

Par association entre taille et répartition de DOM, les textures optiques suivantes ont été définies :

- DOM  $>$  1  $\mu\text{m}$  répartis au hasard : mosaïques
- DOM  $>$  1  $\mu\text{m}$  orientés parallèlement à un plan : fibres, massives
- DOM  $<$  1  $\mu\text{m}$  répartis au hasard : isotropes
- DOM  $<$  1  $\mu\text{m}$  orientés parallèlement à un plan : massives

La distinction entre fibres et massives se fait à l'aide du rapport longueur/largeur de la plage anisotrope ; si ce rapport excède 3, on est en présence d'une fibre, dans le cas contraire il s'agit d'une massive.

Lors de sa formation, son orientation parallèle aux parois des pores fait que chaque DOM, après resolidification, peut être considéré comme une paroi. Leurs tailles permettant de juger des diamètres des pores, une classification des DOM par taille et microtexture (Tableau I.10) a pu être établie pour différencier les

TEXTURES DOMINANTES	ORIGINES	CARACTERISTIQUES
1. Isotropes non fondues	macéraux de bas rang	coke pulvérulent
<u>Mosaïques</u>		longueur < 10 microns
2. fines	charbons à PRV compris entre 0.90 et 1.0 %	longueur < 1 micron
3. moyennes	charbons à PRV compris entre 1.0 et 1.2 % type gras à coke B	longueur : 1 à 5 microns
4. grossières	charbons à PRV compris entre 1.2 et 1.4 % type gras à coke A	longueur > 5 microns
5. Inertes	macéraux du type inertinite	isotrope
6. Massives	charbons de rang élevé	anisotropie globale
7. Isotropes fondues	charbons du type flambant gras A	
<u>Fibres</u>		domaines allongés de longueur > 10 microns
8. fines	charbons à PRV compris entre 1.4 et 1.7 % type 3/4 gras	largeur < 5 microns
9. moyennes		5 < largeur < 10 microns
10. grossières		largeur > 10 microns
11. Divers	carbones pyrolytiques, noirs de carbone	
12. Inertes		anisotrope

Tableau I.9 : Classification des textures optiques des cokes réalisée à l'aide de données de microscopie. Les échantillons sont carbonisés seuls en conditions normales.

CLASSE	STRUCTURE	TAILLE MOYENNE DES DOMAINES (en nanomètres)
1	PORES	5
2		10
3		15
4		20
5		30
6		30 à 40
7		50 à 100
8		200 à 800
9	LAMELLES	environ 1000
10		» 1000

Tableau I.10 : Tailles moyennes des domaines d'orientation moléculaire rencontrés dans les cokes.

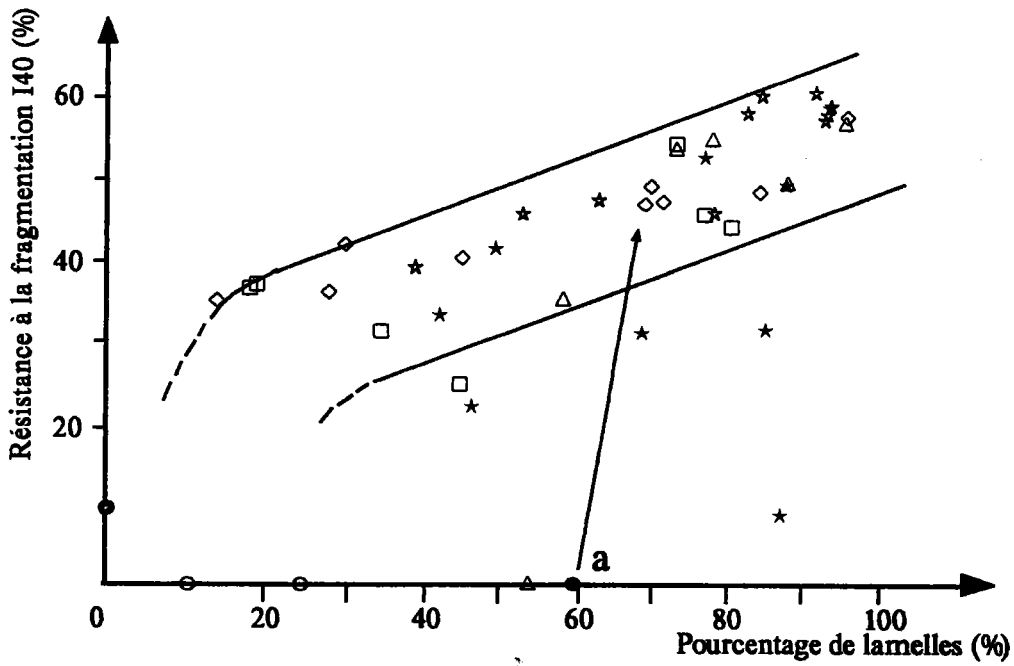
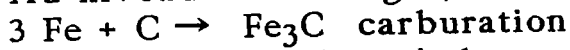
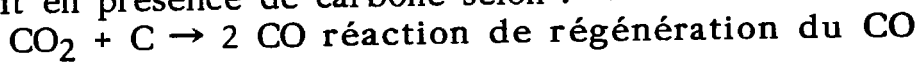


Figure I.50 : Indice de résistance à la fragmentation (IRSID I40) exprimé en fonction du pourcentage de lamelles. La flèche indique l'augmentation du I40 (de 0 à 40 %) d'un coke "a" obtenu par pyrolyse d'un charbon bitumineux à faible indice de MV mélangé à des quantités croissantes de brais de goudrons de houille (d'après (29)).

*Au niveau des étalages, dans la zone de fusion :*



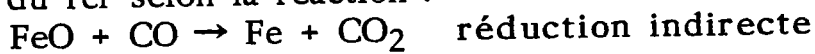
Le dioxyde de carbone à des températures supérieures à 900 °C réagit en présence de carbone selon :



*Dans la partie basse de la cuve (à partir de 750°C) :*

Le fer dans le minerai se présente sous forme d'oxydes chargés en oxygène et en carbonates. Ces carbonates sont rapidement transformés en oxydes en libérant du CO<sub>2</sub>.

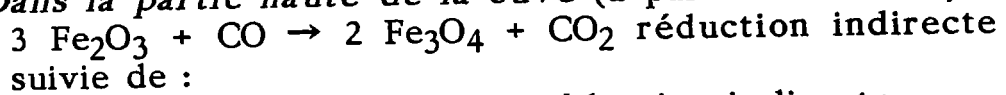
Le monoxyde de carbone, issu de la combustion du coke, réagit en présence d'oxyde de fer pour former du dioxyde de carbone et du fer selon la réaction :



de plus :



*Dans la partie haute de la cuve (à partir de 400 °C) :*



suivie de :



## II Propriétés des Cokes de Haut Fourneau

A la lumière des descriptions apportées sur le procédé de production de la fonte, il s'avère que le coke n'est pas uniquement un combustible dans le haut fourneau, mais il joue également le rôle de réducteur via la production de CO. Il doit donc satisfaire à des besoins liés aux mécanismes réactionnels mis en jeu ainsi qu'à des propriétés mécaniques spécifiques. On définit un bon coke comme étant celui qui, pour produire une fonte de qualité donnée, permet une production optimale avec une grande régularité et avec le meilleur rendement.

Satisfaire à de tels impératifs nécessite des propriétés chimiques et physiques adéquates.

### II.1 Caractéristiques analytiques

Par analyses élémentaire et immédiate les teneurs en eau, cendres, matières volatiles, soufre et carbone sont déterminées.

Mise à part la teneur en carbone, le pourcentage de chacun de ces constituants représente un poids mort qu'il faut d'abord transporter, puis éliminer. En somme, il s'agit d'une dépense énergétique supplémentaire.

Certains éléments, comme le soufre, ont également une influence négative sur la qualité de la fonte produite.

## II.2 Propriétés Physiques et Mécaniques

Les propriétés mécaniques sollicitées par l'usage industriel d'un coke sont la résistance à la fragmentation et à l'abrasion. Elles sont entre autres déterminées par des mesures d'indices spécifiques : M40 et I40 pour la résistance à la fragmentation, M20, M10, I20, I10 pour la résistance à l'abrasion.

Ces indices MICUM (M) et IRSID (I) sont calculés en faisant subir un certain nombre de rotations (variable selon la méthode) à une masse donnée de coke dans un tambour (Figure I.49), après quoi un criblage des fragments est effectué. Les pourcentages de refus aux tamis de 40 et 20 mm. et de passant au tamis de 10 mm. permettent ainsi de préciser si un coke oppose une bonne résistance à la fragmentation (M40 et I40 élevés) et à l'abrasion (M20 et I20 élevés, M10 et I10 faibles) (64, 153). Il est cependant à noter que parmi ces mesures, les indices IRSID sont les plus utilisés aujourd'hui.

Une autre qualité physique non négligeable concerne la porosité du coke. Elle détermine la surface accessible aux gaz et de ce fait la réactivité. Porosité et réactivité sont directement proportionnelles.

En général, un bon coke doit, tout en conservant une cohésion suffisante, présenter une bonne porosité.

Dans le cas majoritaire des réactions en phase gazeuse, le facteur prépondérant est la surface active du coke. C'est à ce niveau qu'intervient la porosité. De son étendue et de son accessibilité dépendent l'importance de la surface de contact et par voie de conséquence les échanges avec les gaz environnants (3).

Une méthode destinée à évaluer la porosité totale d'un coke est basée sur des mesures de densités relatives vraie et apparente, par immersion de coke sec dans l'eau (154), le pourcentage de volume poreux étant estimé à partir du volume d'eau ayant pénétré dans les pores. D'autres méthodes de laboratoire plus évoluées (microscopie optique (155), porosité au mercure, mesures de surface spécifique ...) permettent également de mesurer le volume poreux par catégories de pores.

D'un point de vue plus global, c'est à dire en considérant le parcours réactionnel d'une charge de coke dans le haut fourneau, une ségrégation entre propriétés mécaniques et réactivité ne peut être effectuée. Cette difficulté réside principalement dans l'influence mutuelle qui existe entre ces deux facteurs puisqu'une forte porosité, par exemple, peut être synonyme



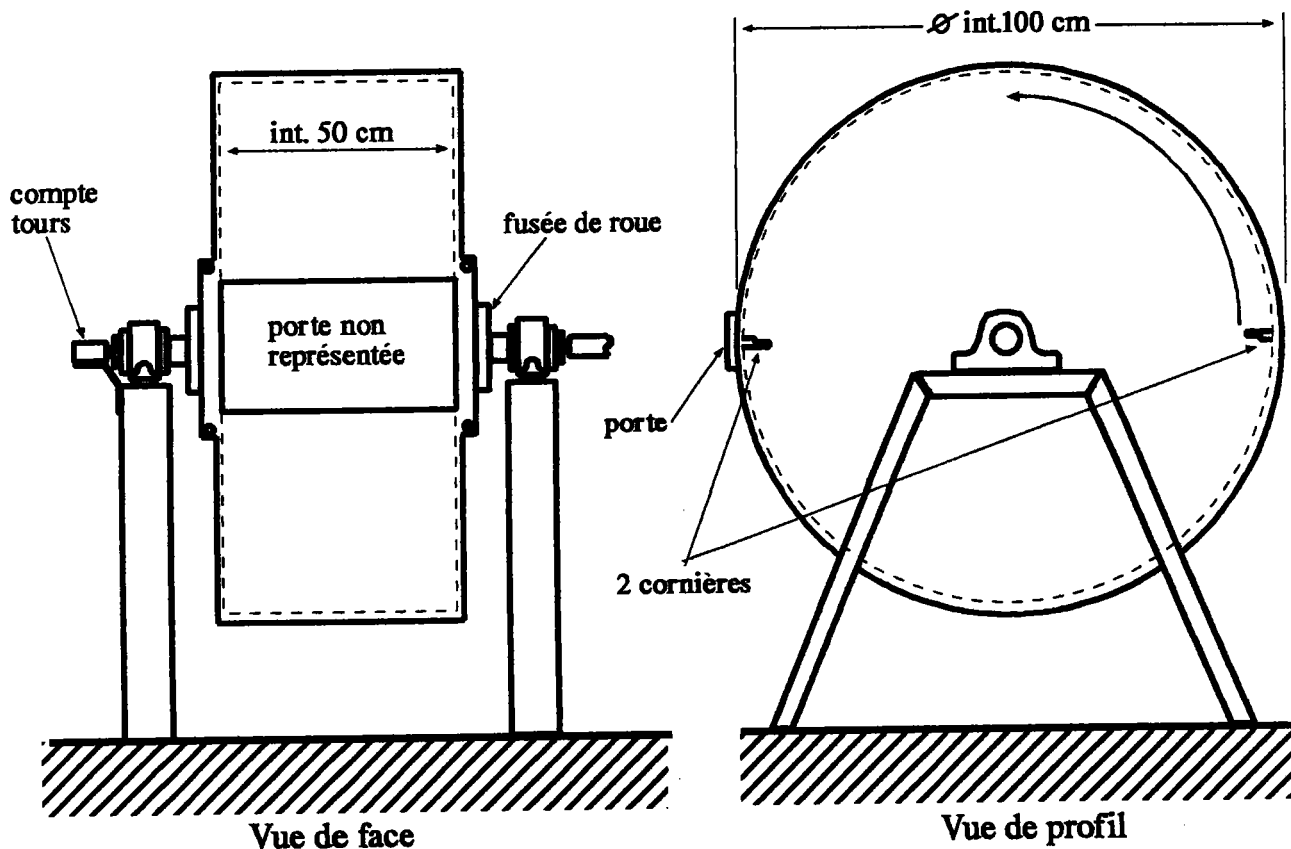


Figure I.49 : Vues de face et de profil du tambour MICUM pour la détermination des indices de fragmentation et d'abrasion.

de faible résistance mécanique et entraîner une perte de réactivité graduelle. Il est ainsi préférable de ne pas totalement dissocier qualité mécanique et réactivité.

Dans un tel objectif, ont été développées des techniques d'observations complémentaires, faisant appel à la microscopie, qui ont permis de mettre en évidence une corrélation entre qualité mécanique et anisotropie optique.

La mise en évidence, par microscopie optique, de l'existence de domaines isotropes et anisotropes a permis de définir le concept de texture optique des coques.

Si on se focalise sur les plages anisotropes, celles-ci se différencient par des organisations plus ou moins prononcées, chacune d'elles étant caractéristique d'une texture donnée. On peut à ce propos se référer au tableau I.9, où les différents types de textures, aussi bien isotropes qu'anisotropes sont définis.

L'anisotropie, générée avec la mésophase, doit sa particularité aux fusionnements successifs d'unités structurales de base selon une même direction jusqu'à former des structures en feuillets polyaromatiques, elle n'est d'ailleurs pratiquement plus modifiée à partir de la resolidification.

Ces structures, orientées selon des directions différentes dans l'espace, sont ainsi regroupées en domaines d'orientations moléculaires (DOM), chaque domaine étant différencié d'un autre par son orientation spatiale propre.

Cette notion de DOM a vu le jour avec la mise au point de techniques en microscopie électronique (29, 86, 157). Sa transposition dans le domaine de la microscopie optique n'est possible que si la taille des DOM dépasse le seuil de résolution de cette dernière technique (environ 1  $\mu\text{m}$ ).

Par association entre taille et répartition de DOM, les textures optiques suivantes ont été définies :

- DOM  $>$  1  $\mu\text{m}$  répartis au hasard : mosaïques
- DOM  $>$  1  $\mu\text{m}$  orientés parallèlement à un plan : fibres, massives
- DOM  $<$  1  $\mu\text{m}$  répartis au hasard : isotropes
- DOM  $<$  1  $\mu\text{m}$  orientés parallèlement à un plan : massives

La distinction entre fibres et massives se fait à l'aide du rapport longueur/largeur de la plage anisotrope ; si ce rapport excède 3, on est en présence d'une fibre, dans le cas contraire il s'agit d'une massive.

Lors de sa formation, son orientation parallèle aux parois des pores fait que chaque DOM, après resolidification, peut être considéré comme une paroi. Leurs tailles permettant de juger des diamètres des pores, une classification des DOM par taille et microtexture (Tableau I.10) a pu être établie pour différencier les

TEXTURES DOMINANTES	ORIGINES	CARACTERISTIQUES
1. Isotropes non fondues	macéraux de bas rang	coke pulvérulent
<u>Mosaïques</u>		longueur < 10 microns
2. fines	charbons à PRV compris entre 0.90 et 1.0 %	longueur < 1 micron
3. moyennes	charbons à PRV compris entre 1.0 et 1.2 % type gras à coke B	longueur : 1 à 5 microns
4. grossières	charbons à PRV compris entre 1.2 et 1.4 % type gras à coke A	longueur > 5 microns
5. Inertes	macéraux du type inertinite	isotrope
6. Massives	charbons de rang élevé	anisotropie globale
7. Isotropes fondues	charbons du type flambant gras A	
<u>Fibres</u>	charbons à PRV compris entre 1.4 et 1.7 % type 3/4 gras	domaines allongés de longueur > 10 microns
8. fines		largeur < 5 microns
9. moyennes		5 < largeur < 10 microns
10. grossières		largeur > 10 microns
11. Divers	carbones pyrolytiques, noirs de carbone	
12. Inertes		anisotrope

Tableau I.9 : Classification des textures optiques des cokes réalisée à l'aide de données de microscopie. Les échantillons sont carbonisés seuls en conditions normales.

CLASSE	STRUCTURE	TAILLE MOYENNE DES DOMAINES (en nanomètres)
1	PORES	5
2		10
3		15
4		20
5		30
6		30 à 40
7		50 à 100
8		200 à 800
9	LAMELLES	environ 1000
10		» 1000

Tableau I.10 : Tailles moyennes des domaines d'orientation moléculaire rencontrés dans les cokes.

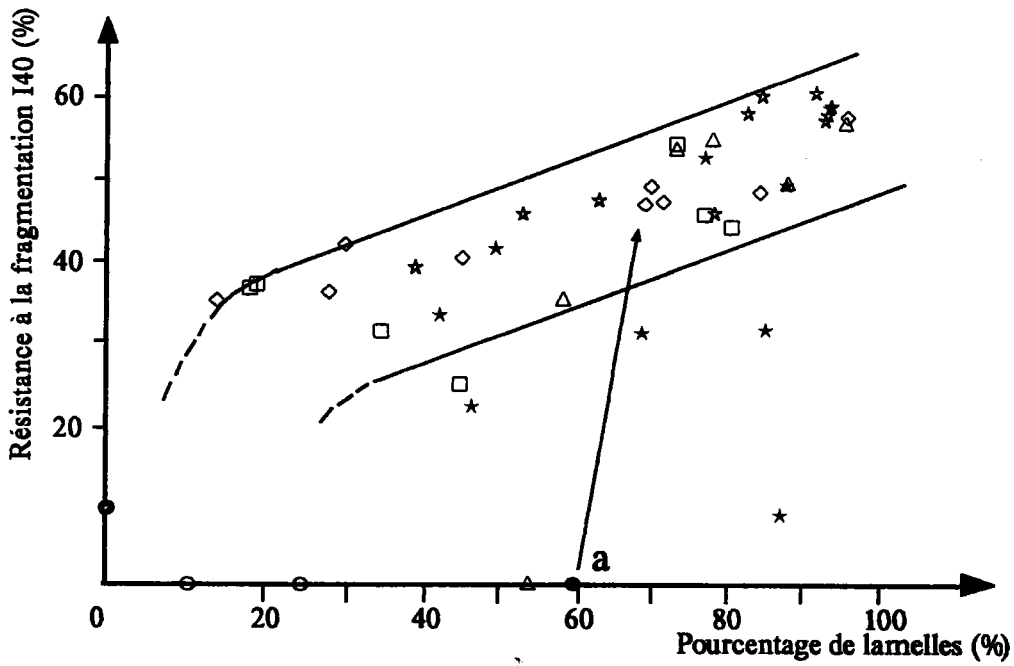


Figure I.50 : Indice de résistance à la fragmentation (IRSID I40) exprimé en fonction du pourcentage de lamelles. La flèche indique l'augmentation du I40 (de 0 à 40 %) d'un coke "a" obtenu par pyrolyse d'un charbon bitumineux à faible indice de MV mélangé à des quantités croissantes de brais de goudrons de houille (d'après (29)).

## RÉSUMÉ

La poussée est un phénomène connu dans l'industrie cokière pour les dommages occasionnés sur les réacteurs de pyrolyse avec les graves répercussions économiques que cela entraîne.

Ce phénomène trouve son origine dans le développement de pressions internes au sein de la charge carbonisée, ces pressions étant liées à des difficultés de circulation des matières volatiles produites au stade caractéristique de la phase plastique.

En étudiant une somme considérable de travaux parus dans la littérature (objet du fascicule I), nous avons pu définir des axes de recherches focalisés sur deux aspects essentiels :

- les différents stades d'évolution du matériau carboné au cours de la pyrolyse avec notamment le passage par la phase plastique
- la circulation des matières volatiles (gaz et goudrons)

Dans un tel objectif, cinq charbons cokéfiabiles couvrant une gamme de différents pouvoirs poussants (non poussant, poussant moyen, poussant) ont été utilisés (fascicule II).

Par des trempes de charges réalisées aussi bien à l'échelle laboratoire (four plan CPM) qu'au stade pilote (four 400 kg CPM), les chemins privilégiés pour la circulation des matières volatiles ont pu être identifiés par analyse de chacune des phases de carbonisation (charbon brut, charbon non transformé, couche plastique et semi-coke).

Au moyen de l'extraction par solvant (N-Méthyl-2-Pyrrolidinone), une importante imprégnation du charbon non transformé contigüe à la couche plastique a pu être constatée chez les charbons poussants. En plus des rendements d'extraction, cette imprégnation, due à la condensation de vapeurs de goudrons circulant dans la charge en cours de pyrolyse, a également été confirmée par différentes techniques (spectroscopie Infrarouge, transfert d'hydrogène, analyse élémentaire).

Ainsi, un cheminement préférentiel des goudrons, orienté majoritairement vers le semi-coke chez les charbons non poussants et majoritairement vers le charbon non transformé chez les charbons poussants, a pu être mis en évidence. Ce sens de migration pourrait être dû, chez les charbons poussants dangereux, à un colmatage de la porosité du semi-coke par des goudrons à forte viscosité.

Une étude complémentaire, menée sur des mélanges de charbons non poussants et poussants, a permis de montrer l'existence d'un lien direct entre taux d'imprégnation et niveau de poussée.

Par ce moyen, un test utilisable pour la prédiction de l'intensité de la poussée a pu être proposé.

**MOTS CLÉS :** CHARBON, COKÉFACTION, POUSSÉE, PHASE PLASTIQUE, IMPRÉGNATION, GOUDRONS, PERMÉABILITÉ, EXTRACTION PAR SOLVANT.

---

## ABSTRACT

Coking pressure is known in coke industry as a phenomenon responsible for coke oven damages and consequently for having serious economic repercussions.

This phenomenon is due to the development of internal gas pressures during carbonization of coal, these pressures being induced by difficulties in volatile matter circulation.

By studying numerous papers (fascicule I), research axis were defined, these being focused on two essential aspects :

- the different evolution stages undergone by carbonaceous material during pyrolysis, and especially the plastic phase stage
- the circulation of volatile matter (gases and tars)

In this way, five coals representative of a series of different coking pressures (safe, fairly dangerous and dangerous) were selected (fascicule II).

By quenching of coal charges at laboratory as well as at pilot scale (Centre de Pyrolyse de Marienau), the preferential ways taken by circulating volatile matter during coking were identified. This was achieved by analysing each of the carbonization phases.

By using solvent extraction (N-methyl-2-pyrrolidinone), impregnation of non coked coal contiguous to the plastic layer was noted in the case of dangerous coal. Besides extraction yields, this impregnation, due to condensation of tar vapors circulating in the charge during coking, was also confirmed by other analytical techniques (Infrared spectroscopy, hydrogen transfer, elemental analysis).

Thus, tar circulation is mainly directed from the plastic layer to semi-coke in the case of safe coals, and from the plastic layer to non coked coal in the case of dangerous coals. This way of circulation could be due, for dangerous coals, to the choking of porous media (semi-coke) by tars of high viscosity.

Complementary studies carried out on blends of safe and dangerous coals have shown a direct relation between impregnation level and coking pressure intensity.

By this means, a predictive test for coking pressure was proposed.

**KEYWORDS :** COAL, COKING, COKING PRESSURE, PLASTIC PHASE, IMPREGNATION, TARS, PERMEABILITY, SOLVENT EXTRACTION.