CHAPITRE IV :

DEVELOPPEMENT DU MODELE THERMOCHIMIQUE DYNAMIQUE

Les données expérimentales obtenues à partir des feux de savane reconstitués en chambre de combustion nous ont permis de mieux caractériser les produits des deux modes spécifiques de combustion que sont le flaming et le smoldering. La spécificité de la composition chimique des espèces produites montre que les caractéristiques physico-chimiques de ces modes constituent le principal facteur qui influe sur la formation des composés issus des feux de savane. Pour décrire la formation de leurs produits, il est donc nécessaire de documenter quels sont les paramètres physiques et chimiques de ces feux. Au cours de nos expériences en chambre de combustion, nous avons pu identifier et quantifier les principaux : par exemple, la température à laquelle est porté le combustible pendant le brûlage, la composition du végétal à brûler, les composés produits par des modes "purs".

Toutefois, il ne nous a pas été possible, par cette démarche uniquement expérimentale, d'aboutir à une explication suffisamment quantitative sur la spécificité des produits formés. En effet, certains paramètres propres à chaque mode de combustion ne sont pas accessibles expérimentalement. Pour un flaming, par exemple, nous n'avons pu déterminer ni la quantité d'oxygène nécessaire, ni la température maximale atteinte au sein de la flamme. D'autre part, nos mesures ne nous ont pas permis d'établir le bilan global de matière des gaz et des particules émis. Il en résulte que leurs facteurs d'émission spécifiques aux différents modes de combustion n'ont pu être déterminés.

Pour étudier la relation existant entre les caractéristiques physico-chimiques de combustion et la composition des produits formés, nous avons donc

développé une modélisation théorique. Elle a pour but, à terme, d'une part de décrire quantitativement les observations sur les émissions des feux de végétation (reconstitués en laboratoire ou de terrain), et d'autre part de permettre la quantification des flux de gaz et de particules émis. Dans cet objectif, il est nécessaire que le modèle développé soit capable de tenir compte des transformations chimiques impliquées, ainsi que de la variabilité des conditions de formation des produits observés.

Or, pour un système réactionnel dont on connaît la composition des réactifs et les conditions thermodynamiques de l'état final, et si l'équilibre chimique est supposé atteint, il est possible de déterminer la composition des produits, sachant que le bilan de matière se conserve au cours de la transformation chimique qui conduit le système de l'état initial à l'état final. Les études menées sur la combustion des hydrocarbures en phase gazeuse ont souligné que ces hypothèses sont adéquates pour prédire la composition des produits de combustion (Van Tiggelen et al., 1967 ; Hucknall, 1985 ; Kanury, 1985 ; Haupais, 1992). De plus, le travaux sur les émissions des volcans, une autre source régie par un processus chimique à haute température, ont montré qu'un modèle uniquement basé sur les hypothèses d'équilibre thermochimique, pouvait qualitativement et quantitativement expliquer la formation des gaz et des particules émis (Symonds et al., 1987 ; Quisefit, 1988 ; Quisefit et al., 1989). Pour développer notre modèle, nous avons donc choisi de nous baser sur les hypothèses d'équilibres thermochimiques des réactions mises en jeu. Autrement dit, nous supposons que l'équilibre thermochimique de toutes les réactions impliquées dans la formation des composés produits est atteint, et ce à n'importe quelle température considérée.

Les systèmes réactionnels à traiter sont a priori des systèmes chimiquement complexes, puisqu'ils contribuent à la formation de nombreux produits : cendres, gaz et particules. Ainsi, pour effectuer les calculs du modèle,

nous avons utilisé le code GEMINI 1, conçu pour calculer la composition d'équilibres chimiques multiphasiques et multicomposantes.

Pour construire ce modèle, nous nous sommes servis des données expérimentales acquises lors des reconstitutions des feux de savane en chambre de combustion, afin de :

1/ ajuster les paramètre d'entrée du modèle ;

2/ tester les réelles capacités de ce type de modèle pour décrire la formation des produits issus des feux de biomasse végétale ;

3/ définir ses limitations.

Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord décrire les principes de base et les outils nécessaires pour élaborer le modèle. Nous présenterons ensuite les principales simulations permettant de tester son adéquation à notre problématique d'étude, par confrontation des compositions simulées avec les données expérimentales sur les produits des feux de savane. Cette étape est indispensable pour qu'à terme le modèle développé devienne un outil capable de prévoir la composition des émissions des combustions de biomasse végétale : feux de forêt, de bois domestiques, etc.

1. Approche générale :

1. 1. Principales étapes de formation des composés produits :

Pour développer un modèle, il est nécessaire de représenter le phénomène, de le paramétrer, et d'élaborer une formulation théorique qui permette de le quantifier.

Or, afin de caractériser expérimentalement les produits formés à la source, nous avons prélevé les cendres, les gaz et les particules à un point dans

l'espace où la température de ces composés est inférieure à celle du feu. Au cours des expériences en chambre de combustion, les gaz et les particules, par exemple, sont échantillonnés après qu'ils soient transférés dans le tuyau de la cheminée, ou dans la chambre de mélange. De même, durant des feux de terrain, les produits émis sont prélevés au niveau des panaches de fumée. Phénoménologiquement les composés observés ont donc été formés suivant deux étapes successives :

1/ la combustion du combustible végétal ;

2/ le refroidissement au contact de l'atmosphère des produits issus de l'étape précédente.

Les deux étapes sont en fait physico-chimiquement dynamiques. En effet, pour une combustion suivant le mode flaming par exemple, les réactions initiales se produisent dans le corps même du combustible solide, donnant suite à une série de transformations chimiques en phase gazeuse, observable sous forme de flamme. De même, un refroidissement conduit à une diminution progressive de température du système chimique produit à haute température, au fur et à mesure qu'il est mis au contact ou dilué avec l'air atmosphérique. Pour modéliser chaque étape, il est par conséquent nécessaire de définir des sous-étapes dont l'association en chaîne permettrait de rendre compte de la dynamique globale. Comme le modèle développé a été basé sur les lois d'équilibres thermochimiques, il en résulte que chaque sous-étape doit être thermodynamiquement paramétrable.

1. 2. Paramétrisations des principales étapes :

a/ Chimie de la combustion du combustible végétal :

a. 1. Caractéristiques physico-chimiques des réactions de combustion :

La combustion est en fait un ensemble de réactions chimiques mettant en jeu les constituants du combustible avec l'oxygène. En effet, celui-ci est capable d'oxyder la plupart des éléments, de par son affinité pour ces derniers, en particulier pour le carbone et l'hydrogène, principales composantes des combustibles organiques. La réaction de combustion correspond ainsi à une réaction d'oxydation, qui peut être schématisée d'une manière simple comme suit :

Combustible + Oxygène → Produits de combustion

La réaction de combustion est une réaction irréversible, puisqu'il est impossible de reformer directement, en prenant le chemin réactionnel inverse, les réactifs à partir des produits (Van Tiggelen et al., 1967 ; Sonntag et Wylen, 1993). Pour qu'une telle réaction se produise, il est généralement nécessaire de la déclencher par un apport extérieur en énergie (Kanury, 1985). En ce qui concerne la combustion de biomasse végétale, celle-ci est fournie sous forme thermique : par exemple, par allumage. Il en résulte que, dans une combustion, le combustible et le comburant sont d'abord portés à une haute température (température du déclenchement de la réaction : T_d) avant de réagir ensemble.

Compte tenu de leur affinité pour l'oxygène, une oxydation des constituants du combustible est une réaction exothermique (Sonntag et Wylen,

1993). D'où, plus la quantité d'oxygène est importante, plus l'oxydation est favorisée, et plus l'énergie thermique dégagée est élevée. Pour une combustion de combustible solide, cette dernière contribue d'une part à la poursuite de la réaction afin de consumer le combustible restant, et d'autre part à l'augmentation de la température du système réactionnel (Van Tiggelen et al., 1967 ; Kanury, 1985). La quantité d'oxygène détermine donc le mode de combustion (flaming ou smoldering), qui spécifie les transformations chimiques mises en jeu au sein du feu.

Il découle de ces observations que les principaux paramètres d'une réaction de combustion comme un feu naturel de végétation sont : la composition du combustible, la quantité de l'oxygène comburant et la température à laquelle se produit la réaction.

En général, la combustion d'un solide conduit, à haute température, à la formation d'une part des résidus solides ou cendres, et d'autre part des gaz. Pour une telle combustion, le siège de la réaction peut être en phase solide ou gazeuse. A haute température, l'oxydation en phase solide se produit théoriquement à la surface du combustible, qui est en interaction avec l'oxygène gazeux (Kanury, 1985). Le degré d'avancement d'une telle réaction dépend fortement de la diffusion de l'oxygène vers l'intérieur du corps combustible, et de la température à laquelle est porté ce dernier. En ce qui concerne la combustion en phase gazeuse (flamme), elle est plus favorisée comparativement à celle en phase solide, compte tenu de la réactivité élevée entre les gaz. Si les conditions d'oxygénation le permettent, elle conduit généralement à une combustion proche des proportions stoechiométriques (Kanury, 1985).

a. 2. Forme de l'oxygène nécessaire à la combustion :

Pour la plupart des réactions de combustion, l'oxygène est fourni sous forme d'air atmosphérique, et non pas en tant qu'oxygène pur. Il en est de même en ce qui concerne les feux de biomasse végétale, et ce d'autant plus que ces derniers s'effectuent au contact direct avec l'atmosphère.

En conséquence, pour définir le bilan global de matière des réactifs de la réaction de combustion, nous devons connaître la composition de l'air atmosphérique. Les principaux composés de ce dernier sont présentés dans le Tableau 23. Leurs teneurs respectives sont exprimées sur une base molaire sèche. Nous avons exclu la teneur de la vapeur d'eau, qui varie suivant l'humidité relative atmosphérique, et qui n'interviendra donc d'une manière significative que très en dessous de 100°C. On peut par conséquent estimer qu'elle n'interviendra que très minoritairement dans le processus de combustion.

Composés	Teneurs (%)
N_2	78,084%
O_2	20,946%
CO_2	0,033%
Ar	0,934%

Tableau 23 : Composition globale de l'air atmosphérique, exprimée sur base molaire sèche, (d'après Handbook of Chemistry and Physics, 52nd Edition).

Les études concernant la réaction de combustion (Van Tiggelen et al., 1967 ; Hucknall, 1985 ; Kanury, 1985 ; Sonntag et Wylen, 1993) ont montré que l'argon et le dioxyde de carbone n'influent pas significativement sur la

composition des produits de combustion. De plus, elles ont souligné que l'azote atmosphérique quitte le mélange réactionnel à la même température que les autres produits de combustion, et que sa quantité est la même que celle initialement introduite. Il est par conséquent légitime de supposer que l'azote atmosphérique ne subit pas de modification chimique par la réaction de combustion. Toutefois, il faut signaler qu'à de très hautes températures, généralement atteintes à l'intérieur des moteurs d'automobiles (>1300°C), il peut y avoir une réaction entre l'azote et l'oxygène atmosphériques, produisant des oxydes d'azote (Flamme, 1989 ; Sonntag et Wylen, 1993). Compte tenu de ces observations, nous avons simplifié dans le modèle la composition de l'air comburant : il sera constitué de 79% d'azote et 21% d'oxygène.

b/ Refroidissement des produits de combustion :

Phénoménologiquement, la combustion d'un combustible solide tel qu'un végétal génère, à haute température, d'une part des gaz et d'autre part des condensés solides (cendres). La réactivité entre gaz-gaz étant très supérieure à celle entre gaz-solides, on supposera que la composition des condensés solides ne subira pas de modification chimique au cours du refroidissement.

D'autre part, suivant l'intensité du feu, en particulier celui régi par un flaming, les composés gazeux et solides peuvent être éjectés dans l'atmosphère. D'après les observations, la majeure partie est constituée de gaz qui se condensent au fur et à mesure qu'on s'éloigne du foyer, formant un panache de fumée (Lobert et Warnatz, 1993). Pour simplifier notre représentation du phénomène, nous avons donc supposé que la combustion n'émet que des espèces gazeuses dans l'atmosphère. Au cours de leur refroidissement, les composés émis sont susceptibles de subir des transformations chimiques liées à la diminution de leur température. Thermodynamiquement, ce refroidissement se produira

inéluctablement lorsque les gaz émis par la combustion ne sont plus soumis à l'oxydation avec l'oxygène atmosphérique. Ceci n'est possible que :

- si l'énergie emmagasinée par les gaz n'est plus suffisante pour augmenter leur température et accroître leur vitesse de transformation avec l'oxygène atmosphérique ;
- si le mélange de gaz oxydables est totalement oxydé ;
- si la vitesse de l'échange thermique est largement supérieure à celle de l'échange de matière ;
- si toute ou partie des conditions précédentes est réunie ;

(Van Tiggelen et al., 1967 ; Kanury, 1985).

Dès lors, seule la diminution de température explique les transformations qui se produisent. Nous avons par conséquent supposé qu'au cours du refroidissement, il n'y a plus d'échange de quantité de matière entre les gaz issus de la combustion, mais un échange uniquement de quantité de chaleur. Cette hypothèse a d'ailleurs été confirmée par les résultats de Quisefit (Quisefit, 1988), qui a étudié à l'aide d'un modèle basé sur les lois d'équilibres thermochimiques, le refroidissement des émanations volcaniques de haute température par l'air atmosphérique. En effet, en calculant la quantité d'air nécessaire au refroidissement des gaz émis, on trouve que la consommation d'oxygène reste toujours inférieure à 2% de la quantité ajoutée. Il est donc convenable de considérer dans notre modèle qu'au cours du refroidissement, l'air n'est plus un comburant ou un réactif vis-à-vis du système à refroidir, mais un absorbant de chaleur. En conséquence, nous tiendrons compte pour nos simulations uniquement de la variation de température. Autrement dit, on ne calculera pas la quantité d'air de dilution qui contribue à faire baisser la température au cours du refroidissement.

Comme le modèle développé est basé sur les lois d'équilibres thermochimiques, nous avons supposé que durant le refroidissement, les équilibres chimiques des réactions impliquées sont toujours satisfaits. Néanmoins, cette hypothèse n'est acceptable que si le refroidissement n'est pas une chute brutale ou une diminution discontinue de température. En effet, dans ce cas, la réactivité chimique des gaz de combustion serait cinétiquement bloquée. Dès lors, les composés gazeux n'évolueraient plus malgré le changement de leurs conditions thermodynamiques, et la composition des produits à l'issue du refroidissement serait celle obtenue à haute température. Dans le modèle, nous avons donc considéré que le refroidissement s'effectue par diminution dynamique mais continue de température. Or, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, nos mesures de températures des principaux processus de combustion à l'aide des thermocouples ne peuvent être meilleures que ± 50°C, soit un intervalle de température de 100°C. Afin d'avoir un nombre suffisamment significatif de sous-étapes de calcul intermédiaire qui rend compte du dynamisme global de températures dans cet intervalle, l'étape du refroidissement a été modélisée comme étant une succession de sous-étapes de diminution de température dont la variation dT entre chaque étape est égale à 25°C.

Par ailleurs, si la composition chimique du système réactionnel le permet, il peut se former au cours du refroidissement des espèces solides par changement de phase de certains gaz, suite à la diminution de température (Sonntag et Wylen, 1992). Etant donné que cette conversion gaz-solides s'effectue au sein de l'atmosphère, nous avons assimilé les condensés formés aux particules d'aérosols (Whitby, 1978).

La réactivité chimique entre gaz-gaz étant supérieure à celle entre gaz-solides, et ce d'autant plus que la température décroît, nous avons supposé qu'à chaque sous-étape de refroidissement, les gaz et les condensés solides formés ne

réagissent plus ensemble. Il est alors nécessaire, compte tenu de la procédure de calcul utilisée, de soustraire ces condensés du bilan de matière des composés produits, afin de ne garder que les gaz qui vont eux potentiellement réagir ensemble dans la suite du refroidissement. Pour déterminer la quantité finale de chaque condensé formé, il nous faudra donc sommer toutes les quantités trouvées successivement au cours des différentes sous-étapes.

D'autre part, il est à noter que si la température du refroidissement devient inférieure à 100°C, la vapeur d'eau peut se transformer en eau liquide. Dans ce cas, il serait nécessaire d'intégrer également les réactions chimiques potentielles entre les composés produits et l'eau liquide formée. Nous n'avons pas voulu développer l'évolution chimique des systèmes à partir du moment où l'eau condense, étant donné que cette chimie fait intervenir de nombreux autres facteurs (considérations sur la nature de la solution formée, sa concentration, son activité, etc.) et qu'elle conduirait à une modélisation différente et plus complexe.

1. 3. Schématisation du processus de formation des composés produits :

Pour représenter le processus de formation des composés produits, nous avons adopté le même schéma de base que celui découlant des observations des feux de savane. Il est composé de deux étapes successives : combustion du combustible végétal, et refroidissement au contact de l'atmosphère des produits de combustion. Les caractéristiques du feu varient suivant la quantité d'oxygène comburant, et on observe généralement 2 modes particuliers très distincts l'un de l'autre : le flaming et le smoldering.

Par ailleurs, les observations du déroulement des feux de végétation, que nous avons décrites dans le chapitre II, ont montré que le végétal peut être

décomposé sous l'effet thermique dès qu'il est porté à une température élevée par allumage (Lobert et Warnatz, 1993). Cette décomposition correspond en fait à une pyrolyse du végétal. C'est de toute façon une étape préliminaire à la combustion, que celle-ci se poursuive par un flaming ou un smoldering. Elle contribue donc également aux émissions gazeuses et particulaires des feux de biomasse végétale, même si ce n'est que pour une très faible part.

Phénoménologiquement, les différents modes de combustion sont reliés les uns aux autres. Néanmoins, pour quantifier la contribution de chaque mode, nous les avons considérés comme indépendants. Pour représenter l'étape de combustion dans le modèle, nous avons pris en compte les trois modes principaux : le mode pyrolytique, le smoldering et le flaming. Bien que la contribution de la pyrolyse au flux global d'émission soit faible par rapport à celles des autres modes de combustion, nous ne l'avons pas négligée. En effet, elle constitue l'étape préliminaire à toute combustion du combustible solide, que celle-ci se poursuive par un smoldering ou un flaming. De plus, la simulation des espèces produites à partir de la pyrolyse a constitué l'étude la plus informative sur les réelles capacités du modèle développé. Après l'étape de combustion, la suite de la schématisation correspond à la représentation du refroidissement des produits formés.

a/ Pyrolyse :

Dans le modèle, la formation des composés produits à partir de la pyrolyse est schématisée suivant la Figure 34.

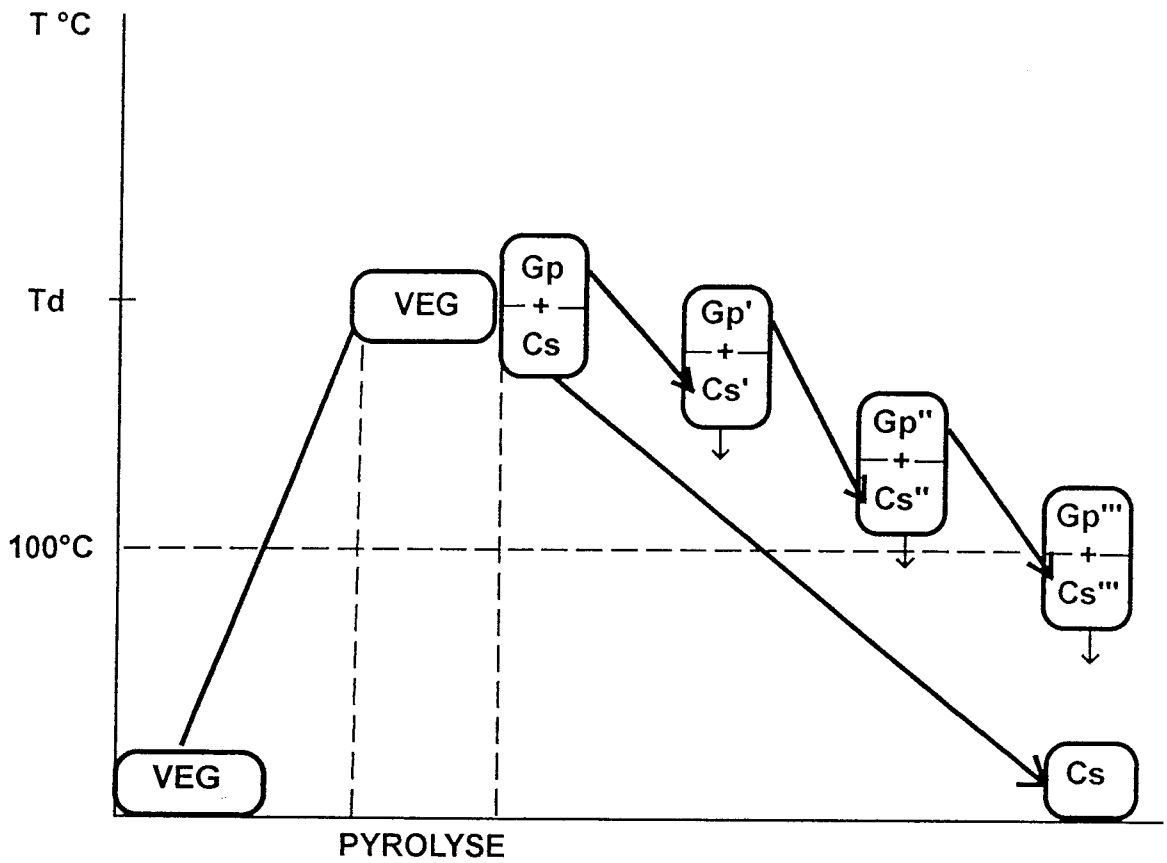

Figure 34 : Schématisation de la formation des composés produits à partir de la pyrolyse.

Lors de la pyrolyse, le végétal combustible est porté à une haute température pour se décomposer. La température de décomposition T_d (Figure 34) est approximativement celle que nous avons mesurée dans le lit du combustible (700°C-800°C) lors de nos reconstitutions des feux de savane en chambre de combustion. En effet, le processus pyrolytique se produit au sein même du combustible. Par ailleurs, une pyrolyse ne nécessite pas la présence d'oxygène autre que celui du combustible lui-même. Il en découle que les

composés produits subiront ensuite directement un refroidissement. Celui-ci s'effectue de la température des produits pyrolytiques jusqu'à 100°C, température à laquelle la vapeur d'eau se transforme en eau liquide.

A la sortie de la pyrolyse, il se forme d'une part des gaz pyrolytiques (G_p) qui se dégagent du lit du combustible, et d'autre part des condensés solides (C_s) qui, de par leur forme physique, remplacent le végétal dans le lit du combustible de départ (Figure 34). Ces derniers ne subiront plus de transformations chimiques lors du refroidissement. C'est pourquoi dans la Figure 34, nous avons considéré que les condensés solides formés gardent la même composition lors du refroidissement.

En ce qui concerne les gaz pyrolytiques (G_p), ils sont mis au contact avec l'air atmosphérique. Comme nous l'avons signalé précédemment, le refroidissement dans le modèle s'effectue par une suite de sous-étapes. La variation de température dT pour passer de l'une à l'autre est de 25°C. A la fin de chaque sous-étape, il se forme de nouveaux composés gazeux ($G_p^i = G_p^{'}, G_p^{''}, G_p^{'''}, ...$), et condensés solides assimilés à des particules d'aérosol ($C_s^i = C_s^{'}, C_s^{''}, C_s^{'''}, ...$) (Figure 34). Ces derniers sont soustraits du bilan de matière de la sous-étape à laquelle ils se forment, pour ne laisser que des composés gazeux qui vont potentiellement réagir ensemble pour passer à la sous-étape suivante. La quantité de condensés solides formés en finale C_s^f sera par conséquent égale à la somme de toutes celles trouvées pour chaque sous-étape. Autrement dit, on aura : $C_s^f = \Sigma C_s^i$.

b/ Smoldering :

La schématisation du modèle de la formation des composés produits à partir de ce mode de combustion est présentée par la Figure 35.

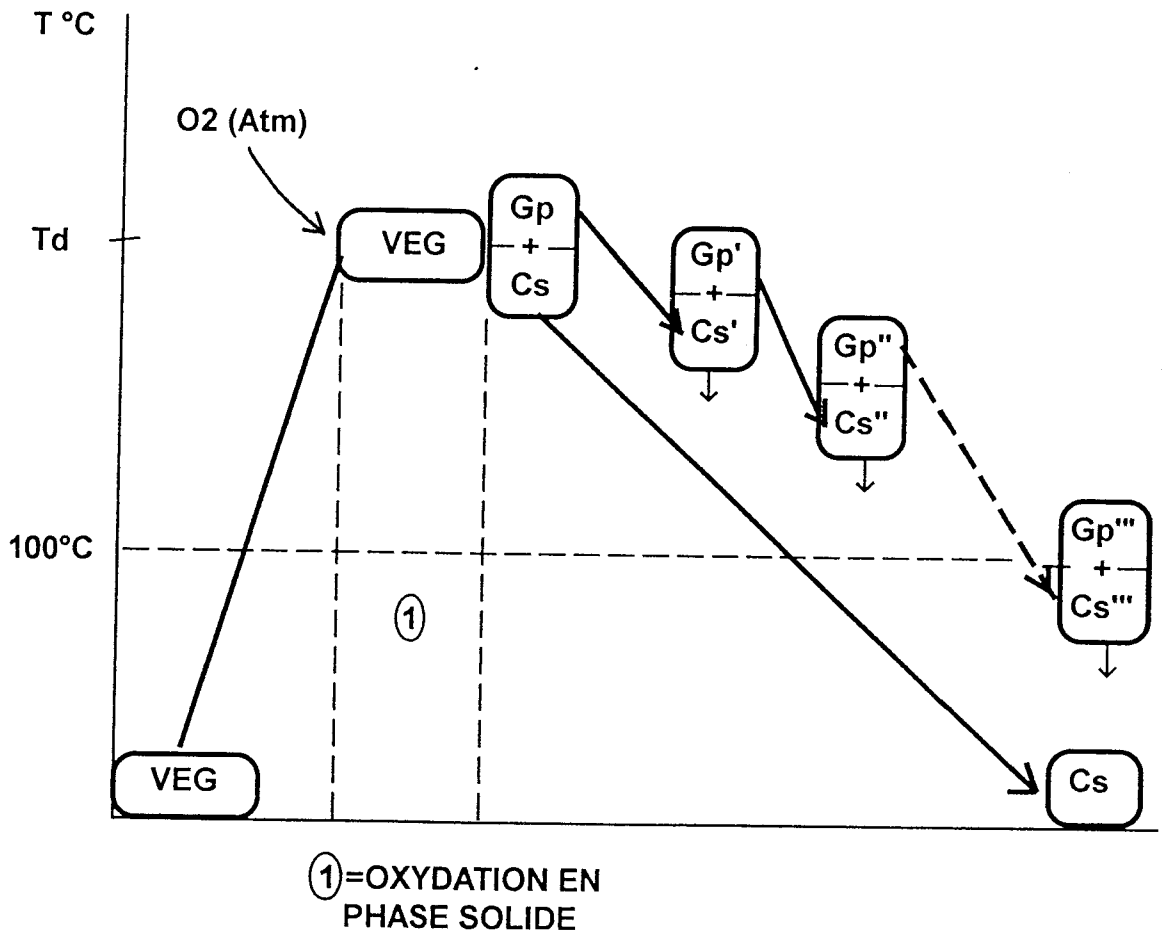

Figure 35 : Schématisation de la formation des composés produits à partir du smoldering.

Pour que la combustion se déclenche, le combustible végétal est tout d'abord porté à la température de décomposition T_d (Figure 35). Cette température est approximativement celle mesurée dans le lit du combustible au cours de nos reconstitutions des feux de savane en chambre de combustion (700°C-800°C), puisque ce mode s'opère au sein même du végétal. D'autre part, le smoldering ne produit phénoménologiquement pas de flamme. La combustion s'effectue donc en phase solide. Cette oxydation fait appel à un apport d'oxygène atmosphérique pour décomposer le végétal combustible (Figure 35). La quantité d'oxygène nécessaire n'ayant pas été quantifiée pendant nos expériences en chambre de combustion, il nous faudra donc la déterminer par calcul. Nous développerons plus en détail ce point lors de la simulation de la formation des composés produits à partir de ce mode de combustion.

Il est à noter que cette étape représentant le smoldering peut également être décomposée en deux sous-étapes : pyrolyse du végétal et oxydation en phase solide des composés pyrolytiques. Or, selon le premier principe de la thermodynamique, les calculs d'équilibres ne dépendent pas du chemin suivi. Dans notre modèle développé suivant les lois d'équilibres thermochimiques, il n'est donc pas nécessaire de décomposer l'étape représentant le smoldering en deux sous-étapes.

A la sortie de l'étape de combustion, il se forme d'une part des gaz (G_s) et d'autre part des condensés solides à haute température (C_s) (Figure 35). Le refroidissement de ces produits formés s'effectue de la même manière que pour le cas de la pyrolyse.

c/ Flaming :

Dans le modèle, la formation des produits à partir de ce mode de combustion est schématisée suivant la Figure 36.

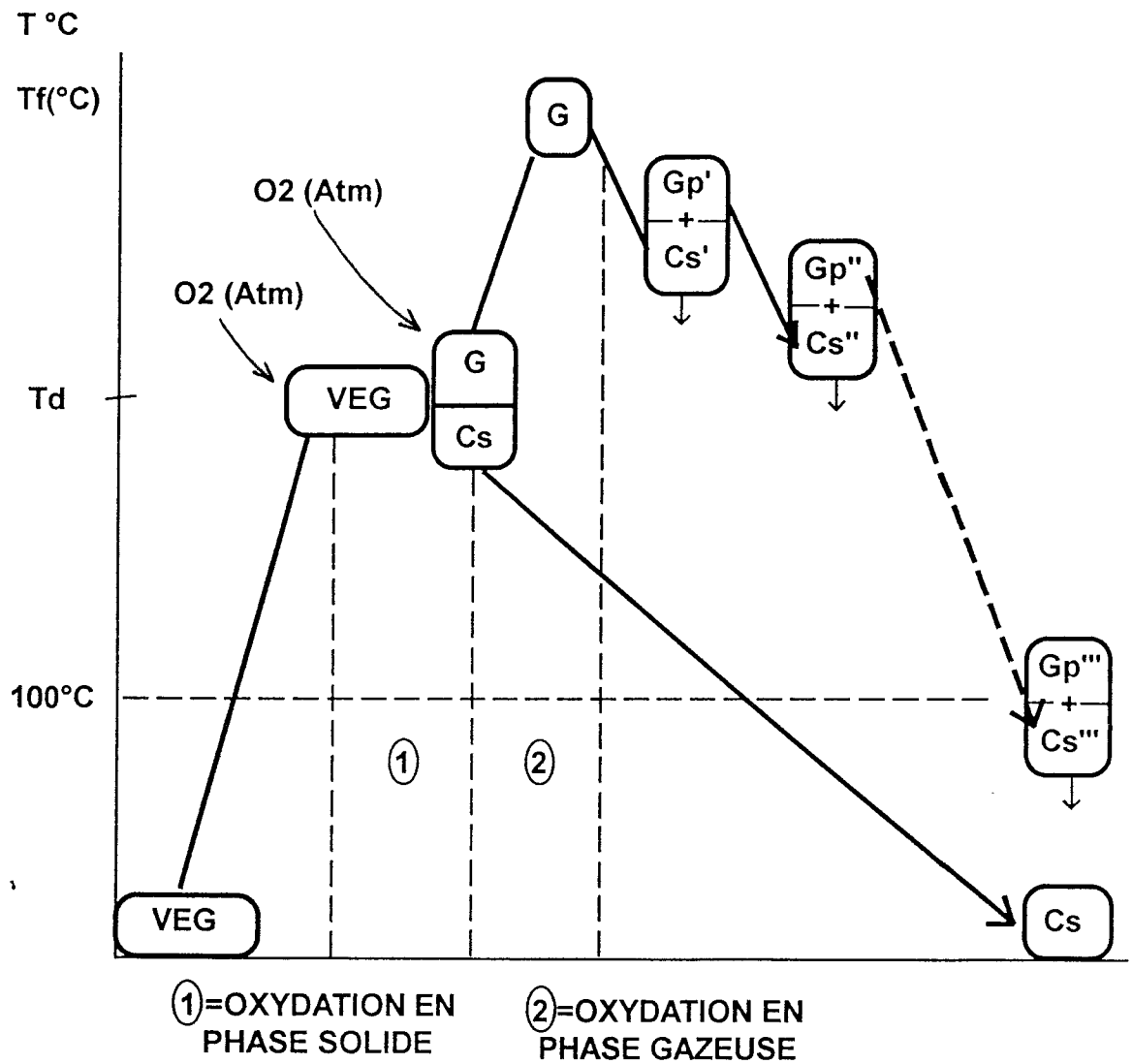

Figure 36 : Schématisation de la formation des composés produits à partir du flaming.

Le déclenchement de la combustion s'opère en portant le combustible végétal à la même température (700°C - 800°C) de décomposition T_d (Figure 36). En effet, pour le flaming, nous avons également obtenu dans le lit du combustible, une température à peu près identique à celle déterminée au même point pour le smoldering.

Le flaming produit phénoménologiquement des flammes. Le siège des réactions de combustion se trouve par conséquent à la fois en phase solide et gazeuse (flamme). Pour simplifier notre représentation, nous avons considéré que la flamme ne contient que des gaz. L'étape de combustion par le mode flaming peut donc être décomposable en deux sous-étapes : d'une part l'oxydation en phase solide, et d'autre part celle en phase gazeuse (Figure 36).

Une oxydation, qu'elle soit en phase solide ou gazeuse, nécessite un apport extérieur en oxygène sous forme d'air atmosphérique (Figure 36). Les deux quantités n'ont pas pu être quantifiées durant nos reconstitutions des feux de savane en chambre de combustion. Il sera donc également nécessaire de les déterminer par calcul. Nous détaillerons ce point lors de la simulation correspondante.

Tout comme pour le smoldering, l'oxydation en phase solide conduit à la formation, d'une part de gaz (G) qui se dégagent du lit du combustible, et d'autre part de condensés solides à haute température (C_s) (Figure 36). Comme seuls les composés gazeux vont évoluer dans la phase flamme, les condensés solides ne subiront donc que le refroidissement, sans que leur composition soit modifiée (Figure 36).

Compte tenu des réactivités élevées entre des gaz, la quantité d'oxygène nécessaire pour le développement de la flamme est probablement supérieure à celle que nécessite l'oxydation en phase solide. Par ailleurs, l'oxydation étant exothermique, et les gaz produits par la combustion en phase solide étant *a priori* riches en espèces réduites, plus la quantité d'oxygène atmosphérique au sein de la flamme est élevée, plus l'énergie thermique dégagée est importante. Il en découle donc que la température atteinte par la flamme (T_f) est supérieure à celle mesurée dans le lit du combustible (Figure 36). Cette température n'ayant pas été accessible expérimentalement, nous la déterminerons par calcul. D'après ce qui précède, nous pouvons indiquer que cette température est étroitement liée à la quantité d'oxygène ajoutée à la phase flamme. En conséquence, pour l'évaluer il sera nécessaire de déterminer tout d'abord la quantité d'oxygène correspondante également par calcul. Ce point sera traité plus en détail lors de la simulation de la formation des produits à partir du flaming.

A la sortie de l'étape de combustion, il se forme d'une part des gaz (G_f) et d'autre part des condensés solides à haute température (C_s) (Figure 36). Le refroidissement de ces produits formés s'effectue de la même manière que pour le cas de la pyrolyse.

Comme le souligne la comparaison de ces schémas (Figures 34, 35 et 36), la principale différence dans la formation des produits à partir des trois modes se situe au niveau de l'étape de brûlage. La pyrolyse ne nécessite pas d'apport extérieur en oxygène, contrairement aux deux autres modes. Le siège de combustion du smoldering est en phase solide : à la surface du combustible qui est en interaction avec l'air atmosphérique. En ce qui concerne le flaming, l'oxydation peut se faire aussi bien en phase solide qu'en phase gazeuse. Par

ailleurs, la quantité d'oxygène nécessaire détermine également la température atteinte au sein de la combustion : par exemple, à l'intérieur de la flamme.

Or, au cours de nos reconstitutions des feux de savane en chambre de combustion, nous n'avons pu déterminer ni le taux d'oxygénation, ni la température de combustion. Une des difficultés de nos simulations des composés produits à partir de ces modes résidera donc dans le fait qu'il nous faudra définir des contraintes de calculs, de manière qu'elles soient les plus adéquates avec les observations. Pour ce faire nous nous baserons plus particulièrement sur les données acquises pendant les expériences de feux de savane en chambre de combustion.

1. 4. Outils de calculs thermochimiques - Code GEMINI 1 :

a/ Présentation du Code de calculs GEMINI 1 :

GEMINI 1 (Gibbs Energy MINImizer) est un code de calculs qui a été développé par Thermodata (Grenoble, FRANCE), pour calculer la composition des équilibres chimiques multiphasiques et multicomposantes : par exemple, une phase gazeuse en équilibre avec des composés en phase condensée (Cheynet, 1988 ; Cheynet et al., 1992 ; Cheynet, 1993).

Théoriquement, en admettant la conservation du bilan de matière au cours d'une transformation chimique donnée, le calcul de la composition d'un système complexe polyphasique thermochimiquement à l'équilibre, peut être abordé de deux façons différentes :

- par la résolution d'un système linéaire d'équations constitué par les lois d'action des masses ;
- par la minimisation de l'enthalpie libre G globale du système.

L'inconvénient majeur inhérent à la première méthode vient de ce qu'il faut définir la nature de toutes les espèces présentes à l'équilibre et faire un choix arbitraire entre toutes les lois d'action de masses disponibles. Ceci impose donc de connaître, a priori, les réactions chimiques qui participent à la formation des composés choisis. Il en résulte que plus le système à traiter est complexe, et plus le choix devient difficile à faire. Pour éviter cette limitation, Thermodata s'est orienté vers la seconde méthode, dont nous allons décrire brièvement le principe de calcul.

b/ Principe du calcul de GEMINI 1 :

Selon les principes de la thermodynamique, dans des conditions de température et de pression définies, la valeur de l'enthalpie libre G d'un système thermodynamique est minimale quand celui-ci a atteint son état d'équilibre chimique. La fonction d'enthalpie est définie par :

$$G = \sum_i n_i \mu_i$$

où n_i et μ_i sont respectivement le nombre de moles et le potentiel chimique du composé i du système thermodynamiquement défini.

Pour définir l'état d'équilibre de ce système, il faut donc minimiser cette fonction en tenant compte de deux contraintes :

1/ la conservation de la quantité de matière de chaque élément présent dans le mélange réactionnel, entre l'état initial et l'état final ;

2/ les nombres de moles n_i ne peuvent être négatifs.

Si les gaz sont considérés comme des gaz parfaits et si les condensés sont des composés pour lesquels les activités sont fixes, alors l'expression de G relative à un système comportant J phases, dont chacune comporte elle-même n_j constituants, s'écrit :

$$\frac{G}{RT} = \sum_{I} n_i \left(\frac{\mu^\circ_i}{RT} + \ln P + \ln x_i \right) + \sum_{J} n_j \left(\frac{\mu^\circ_j}{RT} + \ln a_j \right)$$

où : n_i = nombre de moles du composé gazeux i

n_j = nombre de moles du composé condensé j

μ°= potentiel chimique standard

P = pression totale

x = fraction molaire

a_j = activité du composé condensé j (a_j = 1 si j est pur)

Par ailleurs, le potentiel chimique standard peut s'écrire :

$$\mu^\circ = T\left[\frac{G^\circ(T) - H^\circ(298)}{T}\right] + H^\circ(298) = TF_{ef} + H^\circ(298)$$

où G° = enthalpie libre standard

H° = enthalpie standard

F_{ef} = fonction énergie libre ou énergie libre standard définie par :

$$_{ef}(T) = \left[\frac{G(T) - H^\circ(298)}{T}\right] = -S^\circ(T) + \left[\frac{H^\circ(T - H^\circ(298)}{T}\right]$$

298 = température dans les conditions standards (=298,15 K)

Pour minimiser la fonction G dont on ne connaît pas la valeur absolue, on évalue ses variations en fonction de la composition du mélange. Comme par convention, l'enthalpie de formation des éléments dans leur état de référence est nulle à toute température, le calcul prend en compte des $\Delta\mu°$ de réaction :

$$\Delta\mu = T\Delta F_{ef}(T) + H°(298)$$

où

$$\Delta F_{ef} = T\left[\sum_{produit} F(T) - \sum_{réactifs} F(T) + \sum_{produits}\left(\Delta H°_{f(298)}\right) - \sum_{réactifs}\left(\Delta H°_{f(298)}\right)\right]$$

Pour effectuer le calcul de minimisation de G, on devra donc disposer de l'enthalpie de formation standard à 298,15 K et de la valeur de la fonction énergie libre F_{ef} à la température du calcul. Ces informations sont accessibles à l'aide de la base de données thermodynamiques incluant plus de 3500 composés, que Thermodata a mis en place (Cheynet, 1993).

D'autre part, Shapiro et Shapley (Shapiro et Shapley, 1964) ont montré que la fonction G atteint son minimum pour une seule valeur de la composition du système. La solution de la minimisation est par conséquent unique, et la composition correspondant au minimum de G définit celle de l'état d'équilibre que l'on peut considérer comme strictement stable. On peut également noter que la détermination de l'équilibre par minimisation de G correspond à un système dans lequel la pression est maintenue constante par expansion ou contraction du volume global (système piston).

c/ Données nécessaires pour effectuer des calculs avec GEMINI 1 :

L'objectif du calcul ainsi établi est donc de minimiser la valeur de la fonction G en cherchant un ensemble approprié de valeurs pour les paramètres n_i et n_j. En conséquence, il est nécessaire d'établir à partir des éléments constituants des réactifs, d'une part la liste des composés obtenus par combinaison, susceptibles d'être produits dans les conditions de température et de pression considérées, et d'autre part celle de leurs données thermodynamiques correspondantes. En ce qui concerne ces dernières, Thermodata a mis en place une base générale incluant des données de plus de 3500 composés. Tenant compte des éléments qui constituent le système réactionnel, nous avons à extraire les composés correspondants de la base générale et à mettre en place une base réduite et adéquate de données de travail. Cette démarche est nécessaire car il ne faut pas alourdir inutilement la matrice de calcul par :

- des composés pour qui ne sont pas des combinaisons des éléments réactifs ;
- des composés qui sont des combinaisons des éléments réactifs, mais dont la présence est impossible dans les conditions thermodynamiques considérées (par exemple : du silicium pur dans le cas de notre étude).

En effet, ceci surchargerait la mémoire du calculateur et augmenterait le temps de calcul.

Le nombre de composés à prendre en compte n'est théoriquement pas limité. En pratique, nous ne pouvons pas intégrer tous les composés potentiels, en raison, d'une part de l'absence des données thermodynamiques relatives à certaines espèces, et d'autre part de la capacité de mémoire du calculateur. Ce dernier point sera développé dans la partie suivante.

Un composé qui n'existe pas dans la base de données, n'est évidemment pas pris en compte dans le calcul, puisque GEMINI 1 ne peut alors pas trouver ses données thermodynamiques pour faire le calcul.

d/ Méthode de minimisation utilisée par GEMINI 1 :

Pour effectuer le calcul, Thermodata a choisi une approche appelée "Direct Search". L'application de celle-ci à un problème mathématique de minimisation nécessite un espace de N points qui représentent des solutions possibles, et un test qui permet de dire que N_1 est "meilleur" que N_2 si $G(N_1)<G(N_2)$ quel ques soient les deux points considérés dans l'espace. Puisque la solution à déterminer est unique, on suppose qu'il n'y qu'un seul point N* qui représente cette solution, et qui possède la propriété telle que $G(N^*)<G(N)$ pour tout $N \neq N^*$. La méthode consiste donc à se mouvoir dans l'espace en changeant par itération les valeurs des n_i et n_j par petites quantités (prises entre 10^{-7}-10^{-12} moles) et tester s'il y a une diminution de G. Le déplacement est "réussi" si $\delta G<0$, et incorrect autrement. Le fait qu'il n'y a plus aucune progression du mouvement indique que la solution est trouvée.

En imposant que le bilan de matière se conserve au cours de la transformation chimique, GEMINI 1 permet de déterminer la nature et la quantité des produits à n'importe quel équilibre. A partir de ce résultat, GEMINI 1 donne une possibilité de ne garder que les gaz ou les condensés, ou les deux (c'est-à-dire : l'ensemble), afin de le prendre comme bilan des réactifs pour un calcul de l'équilibre suivant défini par d'autres conditions de température et de pression. GEMINI 1 permet également d'ajouter une ou plusieurs espèces à celles du bilan choisi. Ainsi, il est possible d'effectuer une succession de calculs d'équilibres avec GEMINI 1.

Par ailleurs, de par son principe de calcul, GEMINI 1 est capable de calculer l'enthalpie de réaction à la température considérée, ainsi que la quantité de chaleur échangée par les composés gazeux entre deux températures.

Toutes ces possibilités répondent donc bien aux exigences du modèle développé, puisque le processus de formation des composés produits par un feu de biomasse végétale est décomposable en plusieurs étapes ou sous-étapes successives.

Théoriquement, le nombre de points N dans l'espace que l'on peut considérer en appliquant cette méthode de calcul est illimité. Néanmoins, plus le nombre d'éléments chimiques du système réactif est élevé, et plus le nombre de composés combinaisons ainsi que des données thermodynamiques correspondantes à prendre en compte l'est également. Pour des systèmes complexes, ce nombre peut être tel que l'ensemble des fichiers de données et de calculs sature la capacité du calculateur utilisé. En fonction des besoins, Thermodata a mis en place deux versions de GEMINI 1 :

- l'une, adaptée à une utilisation sur un micro-ordinateur de type PC et qui peut intégrer, au maximum, 10 éléments et 150 composés combinaisons chimiquement possibles à partir des éléments choisis ;
- l'autre, est destinée à effectuer des calculs sur des systèmes fonctionnant sous UNIX (VAX, PDP, ...). Cette dernière peut prendre en compte, au maximum, 25 éléments et 500 composés. Pour le cas extrême, un calcul de composition peut cependant prendre plusieurs heures.

e/ Données d'entrée nécessaires de GEMINI 1 :

Compte tenu du principe de calcul de GEMINI 1, pour effectuer un calcul avec ce dernier, les données d'entrée suivantes sont à définir :

1/ les éléments à prendre en compte dans le bilan de matière des réactifs ;

2/ une base de données de travail comportant les composés combinaisons chimiquement possibles des éléments choisis et les paramètres thermodynamiques qui leur sont relatifs ($S°$, $\Delta H°$, F_{ef},...) ;

3/ le bilan de matière des réactifs sous forme moléculaire ou atomique exprimé en nombre de moles ;

4/ les conditions de température et de pression (ou de volume) caractérisant l'état thermodynamique de l'équilibre à résoudre ;

5/ la précision recherchée pour les résultats comprise entre 10^{-7} et 10^{-12} moles.

Ces données sont considérées comme des variables par GEMINI 1, et chacune d'entre elles est donc modifiable lors des calculs successifs.

1. 5. Réflexions préliminaires sur les données d'entrée pour effectuer nos simulations :

Ces données sont celles nécessaires pour effectuer un calcul avec GEMINI 1. Pour simuler la composition des composés produits par les feux de savane à partir des différents modes de combustion, il est nécessaire qu'elles soient adéquates pour caractériser les principales étapes de notre schéma de formation (combustion et refroidissement des produits), ainsi que les sous-étapes correspondantes.

a/ Composition des réactifs :

Les réactifs à traiter sont ceux des différentes étapes et sous-étapes des schémas de formation des composés produits précédemment présentés.

Quel que soit le cas considéré, les réactifs qui déterminent en final le bilan de matière de la composition simulée sont, en particulier, ceux du combustible végétal et du comburant. En effet, d'une part tous les calculs d'équilibres thermochimiques s'effectuent en admettant la conservation du bilan de matière, et d'autre part les réactifs à prendre en compte au cours du refroidissement sont les gaz issus de l'étape de combustion.

a. 1. Composition du combustible végétal :

La composition du combustible, utilisée pour effectuer les principales simulations à partir du modèle, a été celle soit du Loudetia mort, soit du SAFARI.

Comme nous l'avons signalé, GEMINI 1 nécessite que les quantités respectives des éléments réactifs soient exprimées en nombre de moles. Or, les teneurs élémentaires des différents végétaux que nous avons déterminées sont sous forme de concentrations. Il nous a donc fallu définir une masse normative de végétal qui permet de les convertir en nombre de moles par unité de matière combustible. Puisque nous avons également pris en compte des éléments mineurs du végétal, nous avons choisi de travailler sur une masse normative de 1 kg de matière sèche, pour avoir des quantités de chaque élément qui soient significatives. En conséquence, la composition des produits formés obtenue par simulation correspond à celle issue de la combustion de 1 kg de combustible végétal.

Il est à noter que nous avons négligé la teneur en eau du végétal dans la composition du combustible, bien qu'elle soit quantifiable par exemple en pesant les végétaux avant et après leur séchage à l'étuve (Le Roux, 1995). En effet, lors des feux naturels, les végétaux sont d'abord déshydratés avant d'être brûlés (voir la partie concernant l'analyse thermique des herbes de savane du Chapitre III). Cette teneur en eau ne modifie donc pas d'une manière significative la composition des produits formés, puisqu'elle est préalablement transformée en vapeur d'eau.

Les compositions du Loudetia mort et du SAFARI, utilisées pour les différentes simulations, sont présentées respectivement dans les Tableaux 24 et 25.

Loudetia mort	**Eléments**	$M_{molaire}$ (g/mol)	(%)	**mol./kg combustible**
	C	12,01	40,45	**33,68**
	H	1,01	5,34	**52,98**
	O	16,00	46,43	**29,02**
	N	14,01	0,26	**0,19**
	Ca	40,08	0,519	**0,13**
	K	39,12	0,349	**0,09**
	Cl	35,45	0,099	**0,03**
	S	32,06	0,039	**0,01**
	P	30,97	0,089	**0,03**
	Si	28,09	3,27	**1,16**
	Total		96,845	

Tableau 24 : Composition du Loudetia mort (mol/kg combustible sec).

SAFARI	Eléments	$M_{molaire}$ (g/mol)	(%)	mol./kg combustible
	C	12,01	42,57	**35,44**
	H	1,01	5,72	**56,75**
	O	16,00	48,51	**30,32**
	N	14,01	0,29	**0,21**
	Ca	40,08	0,464	**0,12**
	K	39,12	0,327	**0,08**
	Cl	35,45	0,129	**0,04**
	S	32,06	0,080	**0,02**
	P	30,97	0,193	**0,06**
	Si	28,09	1,94	**0,69**
	Total		100,223	

Tableau 25 : Teneurs de SAFARI (mol/kg combustible sec).

Certes, GEMINI 1 permet d'exprimer le bilan de matière des réactifs sous deux formes : atomique et moléculaire. Nous avons choisi de baser nos calculs sur le bilan atomique car il peut être directement déduit de nos résultats d'analyse chimique des différentes herbes. De plus, si le bilan de matière est exprimé sous forme moléculaire, GEMINI 1 établit lui même le bilan atomique correspondant. Ceci montre que, pour calculer la composition de l'équilibre considéré, l'outil de calcul utilisé considère que les réactifs sont totalement décomposés en atomes. De part cette propriété des fonctions d'état en thermodynamique, GEMINI 1 ne tient pas compte de la forme sous laquelle se trouve la matière qui constitue les réactifs. Par conséquent, une substance qui ne devait s'atomiser qu'à une certaine température (ou pression), va quand même être décomposée en atomes quelles que soient les conditions thermodynamiques choisies. Nos simulations ne permettent donc pas de prédire correctement des composés qui seraient produits au cours de la montée progressive en température du combustible, si ces dernières restent inférieures à la température de décomposition T_d. D'autre part,

puisque le végétal est un combustible solide, certaines de ses composantes peuvent se présenter sous forme d'oxyde réfractaires, qui ne s'atomisent qu'à de très hautes températures. Par exemple, la température de décomposition de la silice, le constituant mineur dont la teneur est la plus importante dans les herbes combustibles (Tableaux 24 et 25), est de l'ordre de 1600°C. Si la silice n'est pas le composé le plus stable parmi ceux contenant du silicium pour l'équilibre étudié dont la température est plus basse que cette dernière, alors sa quantité simulée peut être sous-estimée par rapport à celle expérimentalement obtenue. De plus, il n'y aurait alors pas de silice dans les végétaux.

Comme on peut le remarquer dans les Tableaux 24 et 25, nous n'avons pris en compte dans la composition du combustible que 10 éléments (C, H, O, N, Si, P, S, Cl, K et Ca) parmi les 14 éléments d'intérêt que sont : C, H, O, N, Na, Mg, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn et Fe (voir la partie concernant l'analyse de la fraction minérale des herbes de savane du Chapitre III). Nous avons choisi les 10 éléments dont l'intérêt atmosphérique est le plus marquant, et dont les concentrations sont les plus significatives. L'ensemble de ces éléments représente d'ailleurs 97% de la masse total du Loudetia mort, et 100% de celle du SAFARI (Tableaux 24 et 25). Cette sélection a pour but de pouvoir utiliser GEMINI 1 dans ses deux versions (PC ou UNIX). Compte tenu du principe de calcul de GEMINI 1, les 10 éléments choisis déterminent également les composés combinaisons à considérer dans la banque de données thermodynamiques de travail. Par conséquent, seuls ces 10 éléments seront présents dans la composition simulée. Autrement dit, on ne pourra prédire ni la forme moléculaire, ni la quantité des éléments non inclus. Ceci devrait néanmoins avoir une conséquence limitée sur la justesse et la précision de la composition simulée, si on considère que les élements qui n'ont pas été pris en compte sont des traces ou des ultra-

traces, et qui de plus ont un intérêt atmosphérique moindre que celui des éléments choisis.

a. 2. Composition du comburant :

L'oxygène pris sous forme d'air atmosphérique constitue le comburant pour les feux de savane. Sa quantité n'a pas pu être quantifiée au cours de nos reconstitutions en chambre de combustion, ni pour le smoldering, ni pour le flaming.

Or, GEMINI 1 permet de faire varier la quantité de matière d'un ou plusieurs composés entre deux calculs successifs. Pour déterminer la quantité d'oxygène nécessaire à chaque mode de combustion, nous avons donc procédé à un ajout successif de petits nombres de moles d'air, jusqu'à ce que les contraintes de calcul préalablement fixées à partir des données acquises au cours des reconstitutions des feux de savane soient vérifiées.

a. 3. Composition des réactifs au cours du refroidissement :

Les réactifs à introduire dans l'étape du refroidissemeent sont les composés gazeux issus de la combustion du végétal. La composition de ces gaz est facilement accessible par GEMINI 1, puisque ce dernier permet de ne garder qu'une partie des composés produits à l'étape considérée, et de prendre ceux-ci comme des réactifs pour l'étape suivante.

Par ailleurs, le refroidissement du modèle est décomposé en plusieurs sous-étapes. Il nous faut donc définir la composition des réactifs de chacune d'elles. Or, d'une part ces dernières sont à la suite des unes des autres, et d'autre part nous avons admis que seuls les gaz formés à une étape vont réagir ensemble

au cours de l'étape suivante. Ainsi, nous avons déterminé la composition des réactifs de chaque sous-étape à l'aide de GEMINI 1, en choisissant l'option qui ne tient compte que des gaz produits à la sous-étape précédente.

b/ Pression :

Les feux de biomasse végétale se produisent au contact direct avec l'air atmosphérique. En conséquence, la pression à laquelle s'effectuent les réactions chimiques impliquées dans la formation des composés produits, est approximativement celle de l'atmosphère, et ce d'autant plus que les gaz formés peuvent se répandre dans un volume illimité.

Ainsi, tous les calculs d'équilibres ont été réalisés dans des conditions de pression P constante et égale à 1 atm. Il est à noter que les tests de sensibilité, que nous avons effectués sur cette variable, ont montré qu'une variation de 20% autour de la valeur choisie (P variant de 0,8 atm à 1,2 atm) induit au maximum une incertitude toujours inférieure à 15% sur la composition simulée des produits finaux, et ce quelles que soient les conditions de températures prises en considération.

c/ Température :

La seule température que nous avons pu évaluer avec une bonne justesse, au cours des reconstitutions des feux de savane en chambre de combustion, est celle du lit du combustible. Phénoménologiquement, elle correspond à la température du processus physico-chimique qui se produit au sein même du carburant, c'est-à-dire en phase solide. En conséquence, nous avons considéré cette température comme étant celle (T_d) à laquelle est porté le combustible pour

être décomposé. Il en résulte que, quel que soit le schéma de formation considéré, la température d'entrée de simulation est choisie égale à 700°C, températures mesurées se situant entre 700°C et 800°C avec un incertitude de ±50°C.

Par ailleurs, cette température du lit du combustible a été également choisie pour représenter approximativement la température maximale atteinte au cours du brûlage suivant le mode pyrolytique et smoldering, car ces deux processus s'opèrent en phase solide.

En ce qui concerne le mode flaming, celui-ci produit phénoménologiquement des flammes. Nous n'avons pas pu déterminer expérimentalement l'ensemble de températures caractéristiques de ces dernières, notamment la température maximale atteinte. En effet, celle-ci devrait théoriquement être très supérieure à la température du lit du combustible. Or, les températures que nous avons mesurées dans les flammes sont au maximum d'environ 600°C. Elles sont donc plus faibles que la température mesurée dans le lit du combustible. Puisque GEMINI 1 permet de changer les valeurs des variables entre deux calculs successifs, nous avons donc calculé la température maximale susceptible d'être atteinte au sein de la flamme par itération, jusqu'à ce que les contraintes de calcul préalablement fixées soient vérifiées. Comme cette température est étroitement liée au taux d'oxygénation de la flamme, et que celui-ci n'a pas non plus été expérimentalement quantifié, nous l'avons calculé après avoir déterminé par simulation la quantité d'oxygène nécessaire.

d/ Base de données thermodynamiques de travail :

Les éléments considérés dans le modèle sont les dix précédemment choisis (C, H, O, N, Si, P, S, Cl, K, et Ca).

Pour établir la base de données de travail, nous avons donc extrait de la base générale de Thermodata, les composés combinaisons de ces dix éléments et leurs données thermochimiques correspondantes. Toutes les combinaisons chimiquement possibles des dix éléments représentent 502 composés. Cette base préliminaire dépasse même le nombre maximal autorisé par GEMINI 1 pour une utilisation sur un calculateur sous UNIX. Par conséquent, nous avons dû exclure les composés que nous estimions n'avoir aucune chance d'exister dans les conditions de nos simulations.

Pour ce faire, nous avons effectué les calculs préliminaires les plus caractéristiques de notre modèle (par exemple, les deux situations extrêmes : pyrolyse du végétal, ou oxygénation totale des gaz pyrolytiques), avec la version sous UNIX de GEMINI 1, pour laquelle on peut prendre en compte jusqu'à 500 composés. Les résultats ont montré que dans les conditions de simulations ainsi définies (bilan de matière, température, etc.), seulement 70 composés environ ont la plus grande probabilité d'être formés. Néanmoins, pour être dans les conditions optimales de calcul de GEMINI 1, et ce quelle que soit sa version, nous avons établi une base de données de travail incluant jusqu'à 150 composés. Ces derniers incluent les 70 les plus probables, et 80 autres dont la probabilité est moindre, mais qui peuvent exister sous certaines conditions thermodynamiques, d'autant plus susceptibles d'être réalisées que les différents schémas de formation que nous avons définis sont composés de plusieurs étapes et sous-étapes. La liste de ces composés est présentée dans le Tableau 26.

Dans le Tableau 26, les composés sont présentés suivant la convention de Thermodata, à savoir :

- dans l'ordre alphabétique et du nombre croissant d'atomes des éléments dans la molécule ;

C_1	$C_1(G)$	$C_{10}H_8(G)_2$	$C_1Ca_1O_3(S)$
$C_1Cl_1H_3(G)$	$C_1H_1(G)$	$C_1H_1N_1(G)$	$C_1H_1N_1O_1(G)$
$C_1H_1O_1(G)$	$C_1H_2O_1(G)$	$C_1H_2O_2(G)$	$\mathbf{C_1H_3(G)}$
$C_1H_4(G)$	$C_1H_4O_1(G)$	$\underline{C_1K_1N_1(C)}$	$\underline{C_1K_1N_1(G)}$
$\underline{C_1K_2O_3(C)}$	$C_1O_1(G)$	$C_1O_1S_1(G)$	$C_1O_2(G)$
$C_2Cl_1H_5(G)$	$C_2H_2(G)$	$C_2H_2O_1(G)$	$C_2H_4(G)$
$C_2H_4O_1(G)$	$C_2H_4O_2(G)$	$C_2H_6(G)$	$C_2H_6O_1(G)$
$C_2H_6O_2(G)$	$\underline{C_2K_2N_2(G)}$	$C_3H_6(G)_2$	$C_3H_8(G)$
$C_4H_{10}(G)_1$	$C_4H_{10}(G)_2$	$C_4H_6(G)_1$	$C_4H_6(G)_2$
$C_4H_8(G)_1$	$C_4H_8(G)_2$	$C_4H_8(G)_4$	$C_4N_2(G)$
$C_5H_{10}(G)_1$	$C_5H_{10}(G)_3$	$C_5H_{10}(G)_7$	$C_5H_{12}(G)_2$
$C_5H_{12}(G)_3$	$C_5H_8(G)_2$	$C_6H_{12}(G)_1$	$C_6H_{12}(G)_6$
$C_6H_{14}(G)_1$	$C_6H_{14}(G)_2$	$C_6H_{14}(G)_4$	$C_6H_{14}(G)_5$
$C_6H_6(G)$	$C_7H_8(G)_2$	$C_8H_{10}(G)_1$	$C_8H_{10}(G)_2$
$C_8H_{10}(G)_3$	$Ca_1(C)$	$Ca_1(G)$	$Ca_1Cl_2(C)$
$Ca_1Cl_2(G)$	$Ca_1Cl_2O_1(S)$	$Ca_1H_1O_4P_1(S)$	$Ca_1H_2(S)$
$Ca_1H_2O_2(S)$	$Ca_1N_2O_6(S)$	$Ca_1O_1(C)$	$Ca_1O_1(G)$
$Ca_1O_3Si_1(S)W$	$Ca_1O_4S_1(S)$	$Ca_3O_8P_2(S)$	$Cl_1(G)$
$Cl_1H_1(G)$	$Cl_1H_1O_1(G)$	$Cl_1H_4N_1(S)$	$Cl_1H_4N_1O_4(S)$
$\underline{Cl_1K_1(C)}$	$\underline{Cl_1K_1(G)}$	$\underline{Cl_1K_1O_4(S)}$	$Cl_1N_1O_1(G)$
$Cl_1N_1O_2(G)$	$Cl_1P_1(G)$	$Cl_2(G)$	$\underline{Cl_2K_2(G)}$
$Cl_3P_1(G)$	$Cl_5P_1(G)$	$H_1(G)$	$\underline{H_1K_1O_1(C)}$
$\underline{H_1K_1O_1(G)}$	$\underline{H_1K_2O_4P_1(S)}$	$H_1N_1(G)$	$H_1N_1O_3(G)$
$\mathbf{H_1O_1(G)}$	$H_1S_1(G)$	$H_2(G)$	$\underline{H_2K_1O_4P_1(S)}$
$\underline{H_2K_2O_2(G)}$	$H_2N_1(G)$	$H_2N_2(G)$	$H_2N_2O_2(G)$
$H_2O_1(G)$	$H_2O_2(G)$	$H_2O_4S_1(G)$	$H_2S_1(G)$
$H_2S_2(G)$	$H_3N_1(G)$	$H_3O_4P_1(C)$	$\underline{K_1(C)}$
$\underline{K_1(G)}$	$\underline{K_1N_1O_3(C)}$	$\underline{K_2O_1(C)}$	$\underline{K_2O_1(G)}$
$\underline{K_2O_3S_1(C)}$	$\underline{K_2O_3Si_1(C)}$	$\underline{K_2O_4S_1(C)}$	$\underline{K_2O_4S_1(G)}$
$\underline{K_3O_4P_1(S)}$	$N_1(G)$	$N_1O_1(G)$	$N_1O_2(G)$
$N_1O_3(G)$	$N_2(G)$	$N_2O_1(G)$	$N_2O_5(G)$
$O_1(G)$	$O_{10}P_4(C)$	$O_{10}P_4(G)$	$O_1S_1(G)$
$O_2(G)$	$O_2S_1(G)$	$O_2Si_1(C)$	$O_2Si_1(G)$
$O_3(G)$	$O_3S_1(G)$	$O_5P_2(G)$	$P_1(G)$
$S_1(C)$	$S_1(G)$	$S_2(G)$	$S_8(G)$
$Si_1(C)$	$Si_1(G)$	$C_1H_5N_1(G)$	$C_2H_7N_1(G)$
$C_3H_9N_1(G)$	$C_2H_3N_1(G)$	$C_3H_3N_1(G)$	$C_3H_5N_1(G)$
$C_2(G)$	$C_2H_1(G)$		

Tableau 26 : Liste des 150 composés combinaisons des 10 éléments choisis (C, H, O, N, S, Cl, K, Ca, P, Si).

- l'état des composés est indiqué entre des parenthèses [(C) pour condensé et (G) pour gaz];
- les indices après la parenthèse permettent de distinguer les différents mésomères d'une même molécule.

Dans le Tableau 26, nous avons mis en souligné pour signaler les différents composés de potassium, afin de donner un exemple de notre approche pour constituer une base de données de travail. En effet, dans un premier temps, nous avons essayé de trouver, pour un élément donné, toutes ses combinaisons avec les autres qui sont chimiquement possibles. Il en résulte que nous avons tenu compte de tous les composés qui le contiennent et cela sous toutes les formes (gaz, liquide et solide).

Par ailleurs, nous avons également pris en compte des espèces radicalaires telles que $CH_3°$ et OH° [**C_1H_3(G) et H_1O_1(G)** dans le Tableau 26], même si leur probabilité de présence est faible. Ce choix est dû au fait que certaines sous-étapes des schémas de formation du modèle, dans le cas du flaming, sont réalisées avec une température qui peut être très élevée, permettant à ces composés d'exister (Van Tiggelen et al., 1967 ; Kanury, 1985 ; Sonntag et Wylen, 1992).

Nous avons essayé d'inclure le plus possible de composés hydrocarbonés, compte tenu de la composition du combustible végétal, ainsi que de celle des produits généralement émis par les feux de végétation. Les composés hydrocarbonés pris en compte contiennent un nombre d'atomes de carbone compris entre 1 et 8, et sont tous en phase gazeuse (Tableau 26).

Nous n'avons pas pu intégrer dans cette base de travail, les composés carbonés polymérisés en phase condensée solide tels que le goudron ou le

carbone suie dont nous avons observé la formation au cours de nos expériences en chambre de combustion. En effet, ces espèces ne sont pas des composés purs. Aussi, nous ne possédons pas toutes les données thermodynamiques qui leur sont relatives. Pour rendre compte néanmoins de la formation des composés carbonés en phase solide, nous les avons assimilés au $C_{standard}$ [C_1 dans le Tableau 26], pour lequel les données thermodynamiques sont bien définies. La conséquence directe de cette approximation est qu'il nous sera impossible par nos simulations de donner la structure chimique exacte des composés carbonés solides formés. Ceci constitue une des limitations ou imperfections du modèle développé.

Toutefois, cette approximation semble acceptable pour les polymères carbonés solides tels que le noir de carbone des cendres ou le carbone suie. En effet, ces derniers renferment un grand nombre d'atomes de carbone, et seulement quelques fonctions -OH ou -H à la surface de leurs molécules (Rivin et Medalia, 1981 ; Longwell, 1981 ; Goldberg, 1985 ; Brémond, 1989). De plus, la liaison (C-C) est nettement plus solide comparativement à (C-OH) ou (C-H), comme nous l'avons signalé lorsque nous avons commenté les analyses par Thermogravimétrie et Analyse Thermique Différentielle. On peut thermodynamiquement considérer que l'énergie interne de ces espèces carbonées est gouvernée par l'ensemble des liaisons (C-C). Ainsi, la quantité simulée de ces composés solides riches en carbone et représentée par $C_{standard}$ ne devrait pas être affectée d'un écart important par rapport à celle expérimentalement obtenue.

Par contre, pour les condensés carbonés de type organique tels que la fraction organique du carbone particulaire, cette approximation est loin d'être satisfaisante. Ces composés sont certes riches en carbone, mais ils renferment également un nombre non négligeable d'atomes d'hydrogène et d'oxygène. En effet, de par leur définition, ce sont des composés qui contiennent de nombreuses fonctionnalités organiques moléculaires : alcane, acide, HAP, etc. (Van cauwenberghe et Van Vaeck, 1983 ; Gordon et al., 1988 ; Masclet et Mouvier,

1988 ; Clain, 1995). De plus, la fonctionnalité et la concentration de cette fraction dans des particules sont liées au type de formation des composés et au rapport entre aérosols primaires et secondaires (Turpin et Huntzicker, 1991). Il en découle que la fraction organique est condensable à n'importe quelle température. Compte tenu de la nature des fonctionnalités, une large part devrait même condenser à une température plus faible que 100°C, qui est la limite inférieure de température du refroidissement du modèle développé. Ainsi, il nous sera difficile de prédire la formation de ces composés carbonés par nos simulations. Toutefois, leur assimilation au $C_{standard}$ dans le modèle peut servir d'indicateur de la possibilité de transition de phase des gaz hydrocarbonés en condensés, dans les conditions thermodynamiques définies du calcul. Selon cette approximation, la quantité simulée des condensés carbonés sera celle du carbone solide. Ceci implique donc qu'on ne tient pas compte du nombre d'atomes d'hydrogène ou d'oxygène qui lui sont associés. Il en découle que la quantité simulée sera probablement sous-estimée par rapport à celle obtenue à partir des données expérimentales.

Il faut noter que GEMINI 1 permet de travailler avec une nouvelle base de données à chaque fois qu'on le souhaite. Néanmoins, nous avons toujours gardé la même base de travail afin de faciliter les interprétations des résultats, sachant qu'un composé qui n'existe pas dans la base n'est évidemment pas pris en compte dans le calcul.

e/ Quantité de matière à faire varier pour minimiser la fonction d'enthalpie libre G :

La quantité de matière de chaque composé à faire varier, au cours de la minimisation de la fonction d'enthalpie G par GEMINI 1, est comprise entre 10^{-7} et 10^{-12} moles.

Cette quantité indique également la limite inférieure des teneurs des composés présents à l'équilibre étudié : elle représente en quelque sorte le seuil de détection de nos valeurs calculées. Autrement dit si elle est de 10^{-7} moles, dans la composition à l'équilibre on ne trouvera pas des composés dont les teneurs sont inférieures à 10^{-7} moles. Il en découle que plus la quantité de matière à faire varier au cours de la minimisation est faible et plus la composition simulée permet de documenter des traces et des ultra-traces.

Néanmoins, si cette quantité est trop proche de la limite de la capacité du calculateur (par exemple, le chiffre significatif d'un calculateur type PC est situé au niveau du 10^{-14}), la précision peut être affectée d'une grande incertitude, et induire des anomalies de calcul. De plus, elle sera pénalisante pour le temps de calcul, puisque plus elle est faible et plus le nombre de pas de calcul intermédiaire pour déterminer le "minimum" recherché est important.

Compte tenu de ces remarques, nous avons choisi de travailler avec une quantité constante et égale à 10^{-10} mole, quelle que soit l'étape ou la sous-étape considérée, ce qui représente une précision théorique très supérieure à celle obtenue expérimentalement.

1. 6. Remarques sur le modèle thermochimique développé :

a/ Bilan global d'énergie du système réactionnel :

D'après les observations, les différents modes de combustion (pyrolyse, smoldering et flaming) se distinguent les uns des autres par le taux d'oxygénation. Afin de quantifier leur contribution propre, nous les avons traités séparément dans le modèle. Néanmoins, dans un feu naturel, ces modes se mélangent et se succèdent. Théoriquement, c'est le bilan global d'énergie du système de combustion qui fait passer d'un mode à l'autre, ou maintenir l'activité de chacun. Ce bilan intègre donc toutes les énergies produites et perdues par les différents modes. De même, le refroidissement des gaz de combustion s'effectue par l'échange d'énergie entre ces derniers et l'air atmosphérique.

Un modèle, basé sur les lois d'équilibres thermochimiques, permet selon ce principe de calculer le bilan d'énergie. Néanmoins, nous n'effectuerons pas ce calcul pour chaque étape et sous-étape dans le modèle développé. En effet, pour chaque mode de combustion par exemple, cela impliquerait une estimation de la quantité d'énergie perdue par le système réactionnel à chaque étape ou sous-étape. Or, cette dernière est difficilement quantifiable, puisqu'elle peut être dissipée à la fois par convection, par radiation, et par conductivité thermique (Van Tiggelen et al., 1967 ; Kanury, 1985).

De plus, une partie de l'énergie perdue peut également être réintroduite dans le système global de formation, pour maintenir et assurer les transformations chimiques des différentes étapes et sous-étapes.

Par ailleurs, il est à noter qu'une pyrolyse ne se produit que par un apport extérieur en énergie thermique. Cette quantité est également très difficile à

estimer, puisqu'elle peut provenir de plusieurs sources de chaleur (énergie dégagée par la combustion régie par des autres modes, allumage, etc.).

En conséquence, nous avons considéré dans le modèle développé que si le mode ou l'étape est phénoménologiquement observable, alors l'énergie nécessaire pour qu'il se produise est efficace et suffisante.

b/ Bilan de matière brûlée :

Le modèle considère que le combustible introduit est entièrement soumis au processus simulé. Autrement dit, 1 kg de végétal pris pour effectuer le calcul est intégralement consumé par le mode de combustion simulé. Il en résulte donc qu'il ne permet pas de déterminer la quantité d'imbrûlés et de déduire l'efficacité du brûlage tel que nous avons établi expérimentalement.

Toutefois, sachant la quantité réelle de végétal brûlé, la composition simulée donne accès directement à la quantité globale des produits formés. En effet, la masse de combustible introduite dans le calcul est de 1 kg de matière sèche (masse normative), quel que soit le processus de formation considéré.

c/ Cinétique des réactions :

Le modèle développé a été basé sur les lois d'équilibres thermochimiques. Il en découle donc qu'il ne tient pas compte des limitations de la cinétique des réactions chimiques mises en jeu, et ce quel que soit le domaine de température considéré.

Cette considération est acceptable lorsqu'on se situe dans les hautes températures (par exemple pendant l'étape de combustion), puisque la cinétique des réactions est généralement rapide (Van Tiggelen et al., 1967).

Par contre, pour les basses températures se rapprochant de 100°C qui constitue la limite inférieure de température du refroidissement du modèle, les limitations de la cinétique chimique peuvent affecter d'une manière non négligeable la justesse et la précision des compositions simulées. De plus, la cinétique en fonction de la température d'un composé donné est susceptible d'être très différente de celle qui détermine approximativement la cinétique chimique du système global (Van Tiggelen et al., 1967). Pour l'instant, nous ne disposons malheureusement pas de données physico-chimiques suffisamment complètes pour corriger ce défaut.

Toutefois, nous avons décomposé le processus de formation des composés produits pour rendre compte de sa dynamique globale. Cette procédure de calcul pourrait servir d'indicateur pour évaluer la cinétique du système global dans le domaine de température considéré.

2. Simulation de la composition des composés produits à partir des différents modes de combustion :

Dans cette partie, nous présenterons les simulations effectuées pour déterminer théoriquement la composition des composés produits, soit à partir d'une pyrolyse, soit d'un smoldering, ou soit d'un flaming. Pour chaque mode, nous discuterons des résultats en les comparant aux données expérimentales, afin d'étudier les réelles capacités d'un tel modèle à quantifier des flux d'émission des feux de savane, en tant que source des composés atmosphériques.

2. 1. Simulation des composés produits à partir d'une pyrolyse :

a/ Initiation du calcul :

Une pyrolyse est une décomposition de la matière sous l'effet thermique par un apport extérieur en énergie. Pour le brûlage d'un végétal, elle constitue un mode de combustion particulier, puisqu'elle s'effectue sans comburant (oxygène atmosphérique).

Les données d'entrée que nous devons définir pour simuler la composition des produits pyrolytiques sont donc :

1/ la température de la pyrolyse ;

2/ le bilan de matière du végétal à pyrolyser.

Théoriquement, une pyrolyse est susceptible de se produire à n'importe quelle température, pourvu que celle-ci permette la décomposition de la matière. Or, le végétal est chauffé progressivement lors de son brûlage. Sa décomposition par pyrolyse commence donc dès que sa température atteint le niveau permettant de "distiller" ses composés les plus volatils (voire la première partie du Chapitre II de ce mémoire). Néanmoins, la décomposition pyrolytique ne devient "efficace" que si la température correspondante est stabilisée (Sonntag et Wylen, 1993). Pour les feux de savane reconstitués en chambre de combustion, la température mesurée au sein du lit du combustible monte rapidement pour se stabiliser entre 700°C et 800°C, quel que soit le mode de combustion reproduit. En conséquence, on peut négliger la quantité des composés produits durant la montée en température, et considérer que la pyrolyse de ces herbes se produit en grande partie à une température située dans l'intervalle des valeurs mesurées.

En ce qui concerne le végétal à pyrolyser, nous disposons des bilans de matière du Loudetia mort et du SAFARI (Tableaux 24 et 25 respectivement). Le Loudetia mort a été utilisé comme combustible au cours de nos reconstitutions des feux de savane en chambre de combustion à la fois pour des feux de types smoldering et flaming. Afin de mieux documenter la pyrolyse par rapport aux deux autres modes de combustion, il nous a donc paru plus judicieux de prendre le Loudetia mort comme végétal à pyrolyser.

b/ Composition des produits de pyrolyse :

La composition simulée des composés produits par une pyrolyse de 1 kg Loudetia mort (exprimée sur une base de matière sèche) à 700°C sont présentés dans le Tableau 27. Les condensés solides sont marqués en gras. Les composés sont classés dans l'ordre décroissant de leurs teneurs respectives. La nomenclature utilisée est celle de Thermodata : par exemple, O2SI1(C) désigne SiO_2 (c) suivant la nomenclature usuelle. Compte tenu de la quantité de matière à faire varier au cours du calcul de minimisation (10^{-10} mole, "seuil de détection" de la composition simulée), nous avons regroupé les composés i de teneur t_i par catégorie, comme suit :

1/ les composés majeurs :

$t_i > 1$ mol/kg combustible

2/ les composés mineurs :

10^{-4} mol/kg combustible $< t_i < 1$ mol/kg combustible

3/ les composés traces :

$t_i < 10^{-4}$ mol/kg combustible

Nous emploierons également cette catégorisation lorsque nous commenterons les résultats des autres simulations.

Température	**700°C**
H2(G)	20,1540
C1	**14,3648**
C1O1(G)	13,7256
C1O2(G)	4,3981
H2O1(G)	3,9428
C1H4(G)	1,1913
O2SI1(C)	**1,0448**
N2(G)	9,48E-02
CA1O3SI1(S)W	**8,50E-02**
K2O3SI1(C)	**3,02E-02**
CL1K1(C)	**2,47E-02**
CA3O8P2(S)	**1,50E-02**
H2S1(G)	9,78E-03
CL1K1(G)	2,84E-03
CL2K2(G)	1,07E-03
H3N1(G)	4,44E-04
CL1H1(G)	3,17E-04
C1O1S1(G)	2,16E-04
C2H6(G)	1,15E-05
C1H2O1(G)	8,93E-06
C2H4(G)	4,87E-06
C1H1N1(G)	4,48E-06
H1K1O1(G)	2,87E-06
C1H2O2(G)	1,43E-06
K1(G)	1,85E-07
C1H4O1(G)	1,24E-07
C2H2O1(G)	1,12E-07
C1H1N1O1(G)	5,16E-08
C1H3(G)	3,85E-08
H1(G)	3,22E-08
H1S1(G)	2,59E-08
C2H2(G)	1,31E-08
C1K1N1(G)	1,24E-08
C2H3N1(G)	3,06E-09
H2S2(G)	1,58E-09
C3H6(G)2	1,32E-09
C1CL1H3(G)	3,51E-10
C1H1O1(G)	3,36E-10
S2(G)	2,93E-10
C3H8(G)	2,86E-10
C1H5N1(G)	1,50E-10

Tableau 27 : Composition simulée des composés produits par pyrolyse de 1 kg de Loudetia mort à 700°C - les teneurs sont exprimées en mol/kg combutible.

D'après le Tableau 27, nous remarquons que les espèces formées existent sous deux phases : une phase gazeuse ($H_2(g)$, $CO(g)$, $CO_2(g)$, etc.) et des états condensée solide ($C(s)$, $SiO_2(c)$, $CaSiO_3(s)$, etc.). Par ailleurs, nous constatons que les composés majeurs formés sont : $H_2(g)$, $C(s)$, $CO(g)$, $CO_2(g)$, $H_2O(g)$, $CH_4(g)$ et $SiO_2(c)$. C'est donc la formation de ces produits qui gouverne le bilan d'énergie du système.

b. 1. Composés gazeux :

Le système chimique formé par les gaz de pyrolyse est riche en espèces réduites : $H_2(g)$, $CO(g)$, $CH_4(g)$, $N_2(g)$, $NH_3(g)$, $H_2S(g)$, $HCl(g)$, etc (Tableau 27). De plus, la teneur de $CO(g)$ (13,72 mol/kg combustible) est pratiquement trois fois celle de $CO_2(g)$ (4,40 mol/kg combustible). Comme nous n'avons pas introduit d'oxygène atmosphérique supplémentaire dans le calcul pour simuler la pyrolyse, il en résulte donc que la majeure partie de l'oxygène du végétal contribue à la formation de $CO(g)$, $CO_2(g)$ et $H_2O(g)$.

Par ailleurs, nous remarquons qu'à la température de la pyrolyse (700°C), les composés hydrocarbonés non méthaniques sont tous des composés traces, puisque leurs teneurs respectives sont inférieures à $1,15\ 10^{-5}$ mol/kg combustible, teneur de $C_2H_6(g)$ (Tableau 27). De plus, nous n'observons aucun composé contenant plus de trois atomes de carbone. Il n'y a donc ni polymères, ni cycles carbonés qui pourraient indiquer que la cellulose, constituant majeur de la matière végétale, n'a pas été décomposée. Ce résultat n'est pas surprenant, puisque la pyrolyse simulée est celle qui représente la destruction totale du végétal, d'autant plus que GEMINI 1 passe par une première étape d'atomisation totale des réactifs. Ceci correspond en fait au cas extrême : toute l'énergie nécessaire est effectivement fournie, et ce de manière homogène pour l'ensemble du végétal

pyrolysé. Ce type de pyrolyse correspond plus à celle pratiquée pour fabriquer "le charbon de bois".

En ce qui concerne les composés azotés, la composition simulée indique que la teneur de $N_2(g)$ représente 9,48 10^{-2} mol/kg combustible soit une quantité en azote sous forme atomique de 0,1896 mol/kg combustible (Tableau 27). Comparativement à la quantité d'azote atomique contenu dans le végétal de départ qui est de 0,19 mol./kg combustible, cela représente 99,78%. Les autres espèces azotées sont : $NH_3(g)$, HCN(g), CHNO(g), $C_2H_3N(g)$ et $CH_5N(g)$. Ce dernier n'a d'ailleurs pas une contribution significative, puisque sa teneur est à la limite de la précision du calcul (Tableau 27).

Les composés chlorés formés en phase gazeuse sont : KCl(g), $K_2Cl_2(g)$, HCl(g), $CH_3Cl(g)$. Nous constatons que 13% du chlore disponible dans le végétal (0,03 mol/kg vég. brûl.) sert à former du chlorure de potassium gazeux.

Quant aux composés soufrés, toutes les espèces formées sont en phase gazeuse : $H_2S(g)$, COS(g), HS(g), $H_2S_2(g)$,$S_2(g)$. Par conséquent, une pyrolyse à 700°C mènerait à la volatilisation de la totalité du soufre du végétal. Ceci n'est possible que si tout le soufre disponible est sous forme volatile : par exemple, intégré dans des molécules d'amino-acide ou de protéine (Heller, 1969). Par contre, s'il est sous forme de sulfate, il sera difficilement volatilisable et restera dans les cendres après le brûlage. En effet, le sulfate de potassium (K_2SO_4) ou de calcium ($CaSO_4$), par exemple, ont des températures de fusion qui sont 1069°C et 1450°C respectivement (Handbook, 52nd Edition). Etant donné que nous avons analysé les herbes de savane suivant une méthode d'analyse chimique élémentaire, nous connaissons la quantité de soufre total, mais pas sa forme dans

le végétal. Il en découle que nous ne pouvons pas conclure sur la fraction du soufre volatilisable du végétal.

Toutefois, Turner et Lambert (Turner et Lambert, 1980) ont mentionné qu'en général, le soufre existe dans les végétaux sous deux formes : sulfatée et organique. De plus, ils ont souligné que cette dernière représente environs 50% à 90% du soufre total. Comme ces pourcentages déterminent la fraction volatilisable, le modèle surestime donc de l'ordre de 10% à 50%, la quantité de soufre convertie en phase gazeuse, et par conséquent ne quantifie pas correctement le soufre qui resterait dans les cendres après pyrolyse. Cette erreur se répercute également sur le bilan atomique des éléments qui lui sont associés. Ce résultat n'est cependant pas surprenant, si on considère le fait que GEMINI 1 établit d'abord le bilan atomique du système réactionnel, et passe par une première étape qui correspond à une atomisation totale des réactifs. Par conséquent, il ne prend pas en compte de la forme sous laquelle un élément existe au sein du végétal.

b. 2. Condensés solides :

La phase solide formée contient les composés suivants : C(s), SiO_2(c), $CaSiO_3$(s), K_2SiO_3(c), KCl(c) et $Ca_3P_2O_8$(s) (Tableau 27). En nous rapportant aux quantités élémentaires du Loudetia mort introduites dans le calcul (Tableau 24), nous constatons que le silicium, le calcium et le phosphore sont totalement transformés en oxydes solides.

Quant au potassium, il peut donner naissance soit à un oxyde (K_2SiO_3(c)), soit à un chlorure (KCl(c)). En additionnant la quantité de chlore en phase condensée avec celle de la phase gazeuse, nous observons que plus de 95% du

chlore introduit contribue à la formation des chlorures de potassium (KCl(c), KCl(g), K_2Cl_2(g)).

Compte tenu de leur phase et leur nature chimiques, ces condensés solides ne peuvent se décomposer que :

1/ si on les soumet à une température nettement supérieure à celle correspondant à leur évaporation, en particulier en ce qui concerne les oxydes réfractaires comme SiO_2(c), $CaSiO_3$(s), K_2SiO_3(c) et $Ca_3P_2O_8$(s) ;

2/ si on les met dans un milieu très réducteur pour les oxydes réfractaires, et dans un milieu très oxydant pour les composés restants ;

3/ lorsque les deux conditions précédentes sont réunies.

Comme les composés produits par pyrolyse ou par combustion en phase solide sont ensuite refroidis, ces condensés solides ne subiront donc plus aucune transformation. On peut donc assimiler la phase solide formée à haute température à des "cendres".

Nous pouvons quantifier la masse des cendres pyrolytiques simulées, comme suit :

$$m_{cendres\ simul.} = \sum_i m_i \qquad \text{(g/kg combustible)}$$

Dans cette formule, m_i représente la masse du condensé solide i, calculée à partir de la manière suivante :

$$m_i = n_i M_i \qquad \text{(g/kg combustible)}$$

avec :

n_i : le nombre de mole du condensé solide i (mol/kg combustible) ;

M_i : la masse molaire du condensé i correspondant.

Température	700°C
C1	14,3648
CA1O3SI1(S)W	0,0850
CA3O8P2(S)	0,0150
CL1K1(C)	0,0247
K2O3SI1(C)	0,0302
O2SI1(C)	1,0448

Mcendres (g) :	256,335

Tableau 28 : Composition simulée des cendres de pyrolyse à 700°C de 1 kg de Loudetia mort (mol/kg combustible), et masse totale calculée de "cendres"(g/kg combustible).

Le Tableau 28 indique les quantités respectives des condensés solides obtenues par simulation, exprimées en mol/kg combustible ; et la masse calculée des cendres qui est de 256,34 g/kg combustible. A partir de cette masse, nous pouvons déterminer la teneur élémentaire en utilisant la formule suivante :

$$X = \frac{m_x}{m_{cendres}} \quad (\%)$$

avec :

X : teneur de l'élément considéré dans les cendres ;

m_X : masse de l'élément X contenu dans les cendres ;

$m_{cendres}$: masse des cendres.

C	67,31%
Ca	2,03%
K	1,30%
P	0,36%
Cl	0,34%
Si	12,71%
O	15,95%
Total	100,00%

Tableau 29 : Composition élémentaire simulée des cendres de la pyrolyse à 700°C de 1 kg du Loudetia mort - les teneurs sont exprimées en %.

D'après le Tableau 29, nous constatons que le carbone est le constituant majeur : il représente 67,31% des cendres pyrolytiques. Ceci est nettement supérieure aux valeurs déterminées dans les cendres expérimentales : 7,10% dans le cas du flaming, et 11,70% pour le smoldering.

Phénoménologiquement, que ce soit dans le cas d'une pyrolyse, d'un smoldering ou d'un flaming, il y a des réactions d'oxydation qui se produisent en phase solide. Pour les modes pyrolytique et smoldering, ces réactions n'ont d'ailleurs lieu qu'en phase solide. Cependant, les deux principaux modes de combustion font intervenir une quantité d'oxygène plus élevée par rapport à une pyrolyse.

D'autre part, la décomposition des cendres, et en particulier du carbone, dépend fortement de la quantité d'oxygène impliquée et de la température induite (Kanury, 1985). Or, la température mesurée dans le lit du combustible est à peu près le même quel que soit le type de feu (700°C-800°C). Il en découle qu'expérimentalement la concentration du carbone dans les cendres est uniquement fonction du degré d'oxygénation de la phase solide. La quantité de

carbone dans les cendres peut donc servir d'indicateur de la quantité d'oxygène nécessaire pour effectuer ce type d'oxydation.

c/ Test de sensibilité sur la température d'initialisation du calcul :

Expérimentalement, les mesures de température au sein du milieu combustible indiquent que le végétal est porté à une température comprise entre 700°C et 800°C lors de sa combustion (avec une incertitude de mesure de ±50°C en absolu), et ce aussi bien pour un feu de type flaming que smoldering. Ceci représente une variation de température de 100°C.

Nous avons utilisé une température de 700°C, limite inférieure de cet intervalle, comme référence de température pour initialiser le calcul de simulation. Or, c'est la température initiale qui détermine la composition des produits formés de la première étape du modèle, dont le processus de formation est décomposé en une succession d'étapes et sous-étapes. Elle conditionne par conséquent l'ensemble des résultats finaux de simulation.

Aussi est-il nécessaire d'évaluer l'influence de la variation de température (dT = 100°C) sur la composition des composés produits, dans l'intervalle allant de 700°C à 800°C. Pour ce faire, nous avons effectué la simulation de la pyrolyse à 800°C et confronter la composition obtenue à celle de la pyrolyse simulée à 700°C (Tableau 30).

Températures	**700°C**	**800°C**
C1	**14,3648**	**9,5019**
H2(G)	20,1540	24,0349
H2O1(G)	3,9428	1,3936
C1O2(G)	4,3981	1,4186
C1O1(G)	13,7256	22,2335
C1H4(G)	1,1913	0,5255
O2SI1(C)	**1,0448**	**1,0447**
CA1O3SI1(S)W	**8,50E-02**	**8,50E-02**
N2(G)	9,48E-02	9,49E-02
CL1K1(C)	**2,47E-02**	**ND**
K2O3SI1(C)	**3,02E-02**	**3,03E-02**
H2S1(G)	9,78E-03	9,71E-03
CA3O8P2(S)	**1,50E-02**	**1,50E-02**
CL1H1(G)	3,17E-04	5,91E-04
H3N1(G)	4,44E-04	2,68E-04
CL1K1(G)	2,84E-03	1,91E-02
C1O1S1(G)	2,16E-04	2,91E-04
CL2K2(G)	1,07E-03	5,15E-03
C2H6(G)	1,15E-05	4,40E-06
C1H2O1(G)	8,93E-06	1,30E-05
C1H2O2(G)	1,43E-06	ND
C2H4(G)	4,87E-06	9,39E-06
C1H1N1(G)	4,48E-06	2,27E-05
C1H4O1(G)	1,24E-07	ND
C2H2O1(G)	1,12E-07	ND
C1H1N1O1(G)	5,16E-08	8,70E-08
H1K1O1(G)	2,87E-06	1,78E-05
C1H3(G)	3,85E-08	2,28E-07
H1S1(G)	2,59E-08	1,78E-07
C1CL1H3(G)	3,51E-10	6,99E-10
H1(G)	3,22E-08	4,86E-07
H2S2(G)	1,58E-09	ND
C3H8(G)	2,86E-10	1,13E-10
C2H3N1(G)	3,06E-09	ND
C3H6(G)2	1,32E-09	ND
C2H2(G)	1,31E-08	2,06E-07
C1H5N1(G)	1,50E-10	ND
C1H1O1(G)	3,36E-10	3,26E-09
C1K1N1(G)	1,24E-08	5,00E-07
H2K2O2(G)	ND	1,50E-10
K1(G)	1,85E-07	8,80E-06
S2(G)	2,93E-10	1,99E-09

Tableau 30 : Comparaison des compositions simulées des composés produits par la pyrolyse (mol/kg combustible) à 700°C et 800°C.

Les teneurs non détectés à la température considérée sont marquées par ND dans le Tableau 30. Ce marquage sera également utilisé dans la suite de ce travail.

Dans le Tableau 30, les composés sont classés dans l'ordre décroissant de leurs teneurs respectives déterminées à 700°C. La comparaison indique qu'à 800°C, limite supérieure des températures mesurées, les quantités de $SiO_2(c)$, de $CaSiO_3(s)$, de K_2SiO_3, et de $Ca_3P_2O_8$ sont identiques à celles obtenues avec une pyrolyse à 700°C.

Par contre, la teneur du carbone a diminué de 34% et le KCl(c) n'est plus produit à 800°C. Compte tenu de l'hypothèse de la conservation du bilan de matière utilisée dans le modèle, il est clair que ceci se répercute sur les teneurs des composés gazeux contenant du carbone, du potassium et du chlore (Tableau 30). De plus, il en résulte qu'il n'y aurait plus de chlore dans les cendres. Ce résultat est loin d'être plausible, puisqu'aussi bien pour le mode smoldering que flaming, nous avons vu qu'expérimentalement les cendres produites contiennent du chlore. Par conséquent, la température d'initialisation à considérer est inférieure à 800°C.

Si on se base sur la température de fusion du chlorure de potassium qui est de 770°C (Handbook, 52nd Edition), pour laquelle KCl(c) est totalement converti en KCl(g), la température à utiliser pour initialiser les calculs du modèle doit être inférieure à 770°C, et ce pour les trois modes de combustion considérés (pyrolyse, smoldering et flaming). D'autre part, les mesures de température dans le lit du combustible n'ont jamais indiqué une valeur inférieure à 700°C, avec une incertitude de mesure ±50°C en absolu.

D'après ces remarques, il semble acceptable de choisir une température d'environ 700°C comme température d'initialisation du calcul du modèle, aussi bien pour simuler la pyrolyse, le smoldering, que le flaming.

d/ Composition des produits issus du refroidissement des gaz pyrolytiques :

Le refroidissement simulé correspond à une diminution successive de température du système formé par les gaz pyrolytiques à partir de la température de la pyrolyse (700°C). La variation de température dT pour chaque sous-étape est de 25°C.

d. 1. Composés gazeux :

Afin de documenter la composition des émissions gazeuses produites à partir de la pyrolyse des herbes de savane, nous avons tout d'abord suivi l'évolution au cours du refroidissement du rapport CO/CO_2, l'indicateur classique de la "qualité" de combustion (Figure 37).

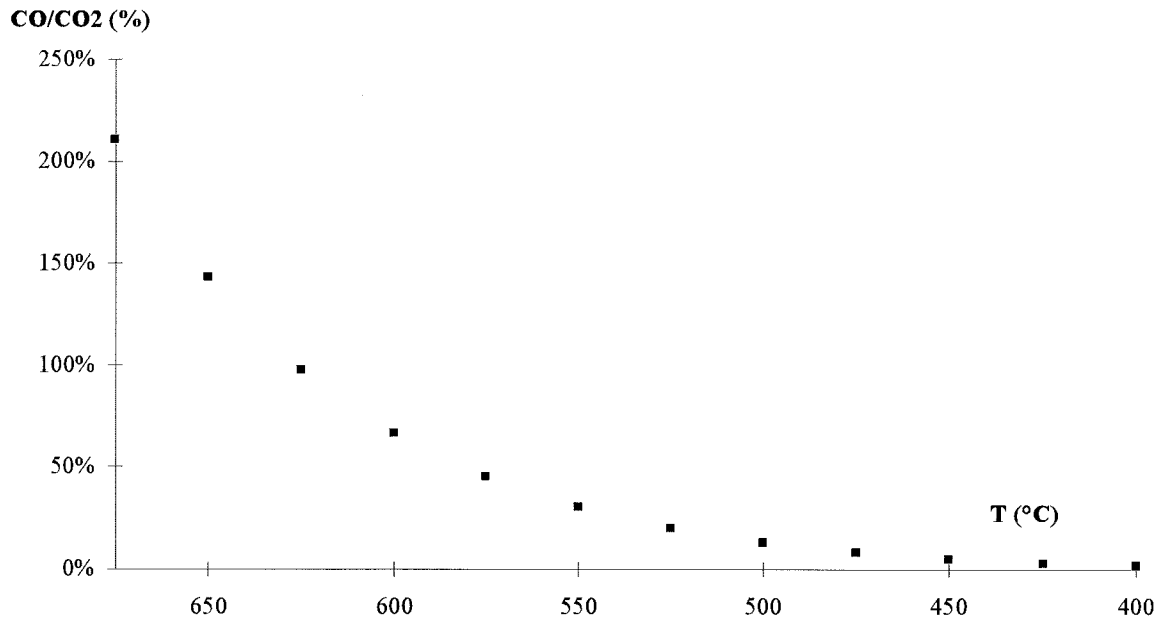

Figure 37 : Evolution du rapport CO/CO_2 (%) au cours du refroidissement des gaz issus de la pyrolyse à 700°C de 1 kg de Loudetia mort.

D'après la Figure 37, ce rapport diminue rapidement avec la température et devient pratiquement nul à partir de 400°C. Quand la température du refroidissement est comprise entre 550°C et 525°C, le rapport CO/CO_2 se situe alors entre 30% et 20%. Cet intervalle est pratiquement celui obtenu pour le smoldering reconstitué en chambre de combustion. Les rapports observés dans les deux smoldering sont respectivement 24,64% et 31,65%.

Or, une pyrolyse et un smoldering s'opèrent phénoménologiquement d'une manière presque semblable. En effet, les réactions chimiques qui y sont impliquées se produisent en phase solide, bien que le smoldering nécessite un apport extérieur en oxygène. Ainsi, leurs émissions gazeuses doivent être à peu près similaires (Lobert et Warnatz, 1993). Ce qui correspond assez bien à nos calculs de pyrolyse.

Ces constatations indiquent que le refroidissement des gaz émis, pour lequel l'équilibre est supposé atteint, n'est possible que jusqu'à une certaine température. Ce résultat confirme celui de Pascal et al. (Pascal et al., 1968) qui ont démontré que la réactivité chimique d'un système dont les composés majeurs sont C(s), CO(g) et CO_2(g), est cinétiquement bloquée aux alentours de 550°C, suivant les concentrations des éléments minéraux traces présents. C'est ce que l'on appelle une "trempe". Cet état indique en fait un blocage cinétique global du système gouverné par la réactivité chimique des majeurs. Certains composés qui ont une cinétique très différente peuvent donc avoir un comportement qui ne suit pas celui des majeurs. Il en découle que leur composition calculée est susceptible d'être affectée d'une grande imprécision.

Malgré ce défaut, nous avons fait l'hypothèse que tous les composés du système réactionnel ont tous le même comportement. **En conséquence, la composition finale des composés produits que nous prenons en compte est celle déterminée par calcul à la température dite de "trempe".**

Compte tenu de l'évolution du rapport CO/CO_2 au cours du refroidissement simulé (Figure 37), nous avons choisi de travailler avec une température de "trempe" égale à 550°C ± 25°C. L'incertitude sur cette température a été déduite de la variation de température (dT = 25°C) utilisée pour chaque sous-étape du refroidissement simulée.

Afin de faciliter l'interprétation des résultats, nous avons regroupé les composés formés par famille. Nous procéderons également de la même manière lorsque nous commenterons les simulations du smoldering et du flaming.

- *Composés carbonés et hydrogénés* :

La composition simulée des composés gazeux carbonés et hydrogénés issus du refroidissement des gaz pyrolytiques est présentée dans le Tableau 31. Nous avons reporté respectivement les compositions déterminées à 675°C (première sous-étape du refroidissement) et à 550°C (température de trempe). Les composés sont classés dans l'ordre décroissant de leurs teneurs respectives obtenues à 675°C. La direction des flèches indique le sens d'évolution de chaque composé au cours du refroidissement [↗ pour croissante, et ↘ pour décroissante].

A la température de trempe, nous constatons que le système gazeux est constitué principalement de H_2, CO, CO_2, CH_4, H_2O (Tableaux 31, 32, 33 et 34). Les autres gaz sont mineurs ou traces, puisque leurs teneurs sont généralement inférieures à 10^{-4} mol./kg combustible. Compte tenu de la nature des différents gaz, le système formé est qualitativement riche en espèces réduites (H_2, CO, CH_4, hydrocarbures traces, etc.).

Températures	675°C		550°C
H2(G)	18,75	↘	10,60
C1O1(G)	11,10	↘	2,24
C1O2(G)	5,26	↗	7,37
H2O1(G)	4,84	↗	9,49
C1H4(G)	1,45	↗	3,19
C1O1S1(G)	1,89E-04	↘	7,02E-05
C2H6(G)	1,43E-05	↗	3,05E-05
C1H2O1(G)	7,35E-06	↘	1,35E-06
C2H4(G)	3,90E-06	↘	7,32E-07
C1H1N1(G)	2,80E-06	↘	1,60E-07
C1H2O2(G)	1,62E-06	↘	1,36E-06
C1H4O1(G)	1,34E-07	↘	1,03E-07
C2H2O1(G)	7,63E-08	↘	4,57E-09
C1H1N1O1(G)	4,11E-08	↘	6,83E-09
C1H3(G)	2,25E-08	↘	7,65E-10
C2H2(G)	5,88E-09	↘	ND
C1K1N1(G)	3,00E-09	↘	ND
C2H3N1(G)	2,24E-09	↘	2,83E-10
C3H6(G)2	1,18E-09	↘	3,35E-10
C3H8(G)	4,03E-10	↗	9,37E-10
C1CL1H3(G)	3,51E-10	↘	2,44E-10
C1H1O1(G)	1,50E-10	↘	ND
C1H5N1(G)	1,50E-10	↘	ND
C2H4O2(G)	ND	↗	4,06E-09

Tableau 31 : Composition simulée des composés gazeux carbonés et hydrogénés issus du refroidissement des gaz de pyrolyse à 700°C de 1 kg de Loudetia mort - teneurs exprimées en mol./kg combustible.

Parmi les composés majeurs, nous pouvons remarquer que le refroidissement favorise toujours la formation de CO_2 et H_2O, c'est-à-dire des molécules plus complexes. Ceci s'effectue en grande partie au détriment de CO et H_2, mais également des hydrocarbures trace.

Par ailleurs, la teneur du CO varie beaucoup plus vite que celle du CO_2. C'est donc le diminution rapide de CO qui impose le profil observé de l'évolution du rapport CO/CO_2 au cours du refroidissement (Figure 37).

Les gaz hydrocarbonés produits contiennent peu d'atomes de carbone. En effet, le seul composé dont le nombre d'atomes de carbone est le plus élevé est C_3H_8. Ce dernier est un ultra-trace, puisque sa teneur (9,37 10^{-10} mol./kg combustible) est proche du "seuil de détection" du modèle qui est de 10^{-10} mol./kg combustible. Par ailleurs, nous notons que plus la température diminue et plus les teneurs des alcanes (CH_4, C_2H_6 et C_3H_8) augmentent. Physico-chimiquement, ceci indique un amorçage des réactions de polymérisation des gaz carbonés par diminution de température (Kanury, 1985).

- *Composés azotés* :

La composition simulée de ces composés issus du refroidissement des gaz de pyrolyse à 700°C du Loudetia mort est présentée dans le Tableau 32.

Températures	**675°C**		**550°C**
N2(G)	9,47E-02	↘	9,46E-02
H3N1(G)	5,00E-04	↗	7,19E-04
C1H1N1(G)	2,80E-06	↘	3,06E-07
C1H1N1O1(G)	4,11E-08	↘	1,07E-08
C1K1N1(G)	3,00E-09	↘	ND
C2H3N1(G)	2,24E-09	↘	4,32E-10
C1H5N1(G)	1,50E-10	↘	1,50E-10

Tableau 32 : Composition simulée des composés gazeux azotés issus du refroidissement des gaz de pyrolyse à 700°C de 1 kg de Loudetia mort - teneurs exprimées en mol./kg combustible.

L'azote moléculaire correspond au composé azoté gazeux prépondérant. Sa teneur diminue légèrement au cours du refroidissement (Tableau 32). L'autre composé azoté dont la teneur est significative est le NH_3. D'après le Tableau 32, la teneur de N_2 à 550°C est plus de 100 fois plus importante que celle de NH_3.

Etant donné que la pyrolyse s'effectue sans apport d'air extérieur, l'azote présent dans les différentes molécules azotées provient de celui du végétal combustible. En se basant sur la composition du combustible prise pour effectuer le calcul, on trouve que la teneur de N_2 représente plus de 99% de la quantité d'azote du combustible.

D'autre part, expérimentalement le rapport NH_3/CO peut permettre d'évaluer les émissions gazeuses issues d'une combustion du type smoldering, phénoménologiquement proche d'une pyrolyse. Ce rapport, calculé à partir de la composition simulée à 550°C, est de 0,03%. Ceci est plus de 10 fois inférieur à ce qui est obtenu pour le smoldering reconstitué en chambre de combustion, qui montre que le rapport NH_3/CO est égal à 0,413% ± 0,051%.

Par ailleurs, nous notons qu' hormis N_2 et NH_3, les autres composés sont à la fois carbonés et azotés tels que CHN, CHNO, etc. (Tableau 32). Néanmoins, ils ne sont que traces ou ultra-traces, et leurs teneurs diminuent rapidement lorsque la température décroît.

- *Composés chlorés* :

La composition simulée des composés chlorés issus du refroidissement des gaz pyrolytiques du Loudetia mort à 700°C est présentée dans le Tableau 33.

Températures	**675°C**		**550°C**
CL1K1(G)	1,37E-03	↘	1,87E-05
CL2K2(G)	4,74E-04	↘	3,85E-06
CL1H1(G)	3,15E-04	↘	3,14E-04
C1CL1H3(G)	3,51E-10	↘	2,44E-10

Tableau 33 : Composition simulée des composés gazeux chlorés issus du refroidissement des gaz de pyrolyse à 700°C de 1 kg de Loudetia mort - teneurs exprimées en mol./kg combustible.

On remarque que KCl(g) et K_2Cl_2(g) sont les composés prépondérants à haute température (675°C) (Tableau 33). Néanmoins, au cours du refroidissement, leur teneurs respectives diminuent rapidement par rapport à celles des autres, et elles deviennent inférieures à celle de HCl(g) à 550°C. La diminution de KCl(g) et K_2Cl_2(g) contribue en fait à la formation par condensation de KCl(c).

Nous notons également la formation de CH_3Cl(g), dont la teneur reste toutefois très proche du "seuil de détection" de la simulation (10^{-10} mol./kg combustible), quelle que soit la température considérée.

- *Composés soufrés* :

La composition simulée des composés soufrés issus du refroidissement des gaz de pyrolyse à 700°C du Loudetia mort est présenté dans le Tableau 34.

Températures	**675°C**		**550°C**
H2S1(G)	9,81E-03	↗	9,93E-03
C1O1S1(G)	1,89E-04	↘	7,02E-05
H1S1(G)	1,51E-08	↘	6,83E-10
H2S2(G)	1,43E-09	↘	7,40E-10
S2(G)	1,76E-10	↘	ND

Tableau 34 : Composition simulée des composés gazeux soufrés issus du refroidissement des gaz de pyrolyse à 700°C de 1 kg de Loudetia mort - teneurs exprimées en mol./kg combustible.

On remarque que la plupart de ces composés sont des sulfures. Ce résultat est plausible, puisque la pyrolyse ne s'opère qu'avec l'oxygène disponible du végétal.

Les deux seules espèces significatives sont H_2S et COS. Toutefois, la teneur de cette dernière baisse au cours du refroidissement, contrairement à celle de H_2S.

d. 2. Condensés solides :

Au cours du refroidissement des gaz de pyrolyse à 700°C du Loudetia mort, les deux seuls condensés solides formés sont le carbone et le chlorure de potassium. Etant donné qu'elles résultent de la conversion des gaz en composés solides, nous pouvons assimiler ces espèces aux particules d'aérosol.

Par ailleurs, le refroidissement simulé est décomposé en plusieurs sous-étapes. Nous avons soustrait la quantité des condensés solides formés du bilan de matière à la sous-étape où ils se forment, afin de ne garder que les gaz comme réactifs pour la sous-étape suivante. Ainsi, à une température donnée du refroidissement, la teneur de C(s) ou KCl(c) est égale à la somme ou à la teneur cumulée de toutes celles trouvées pour les différentes sous-étapes précédentes. L'évolution de leurs teneurs cumulées respectives au cours du refroidissement est présentée par la Figure 38.

D'après la Figure 38, nous remarquons que les teneurs cumulées respectives des deux condensés solides augmentent progressivement pour se stabiliser à partir de 550°C, la température de "trempe" du système. Ainsi, l'hypothèse de trempe du système réactionnel semble également applicable pour déterminer la composition des particules d'aérosol.

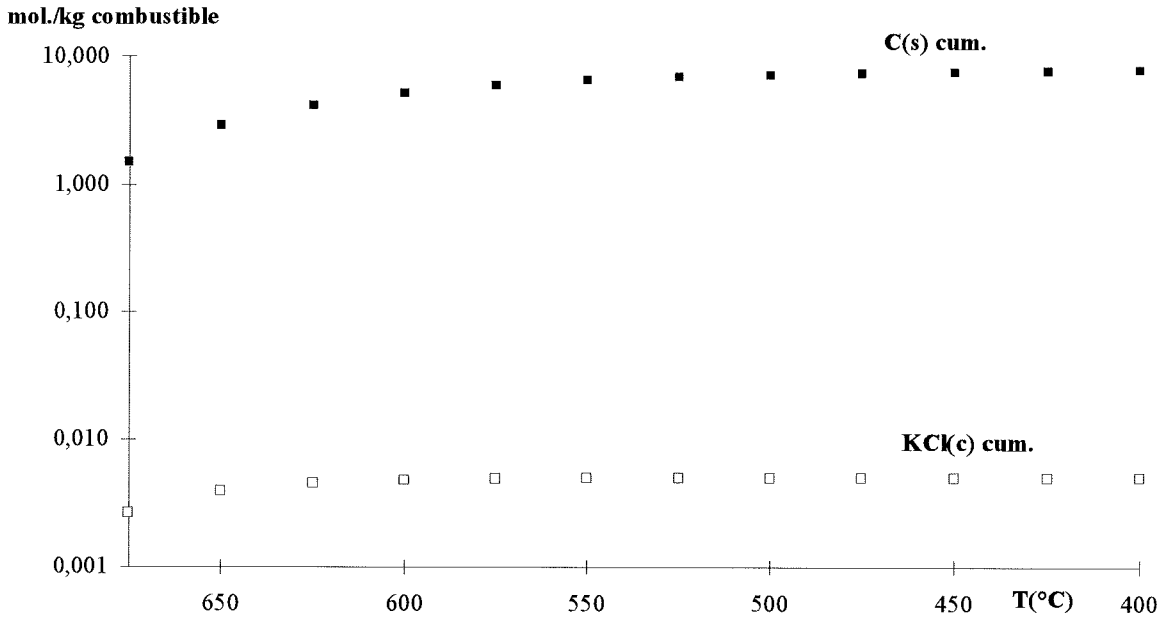

Figure 38 : Evolution des teneurs cumulées des condensés solides issus du refroidissement simulé des gaz de pyrolyse à 700°C de 1 kg de Loudetia mort - teneurs exprimées en mol./kg combustible.

En nous ramenant à la composition des composés carbonés gazeux (Tableau 31), nous pouvons remarquer que le carbone solide est formé à partir de CO et des hydrocarbures traces. Ceci indique que C(s) produit est issu de polymérisation et condensation des différents gaz, qui seraient totalement déshydrogénés ainsi que désoxygénés. Par ailleurs, il est produit dans un mileu riche en espèces réduites (Tableaux 31, 32, 33 et 34). Ce processus de formation n'est possible que si l'énergie du système réactionnel le permet. Dans un feu naturel, la formation d'un tel carbone solide est peu probable, car la température à laquelle s'effectue la pyrolyse est relativement faible. Il en découle que l'énergie du système peut être suffisante pour permettre une polymérisation et/ou condensation des gaz carbonés, mais vraisemblablement pas pour en plus déshydrogéner et désoxygéner totalement les polymères formés. En fait, pour une

pyrolyse d'un feu naturel, qui est phénoménologiquement proche d'un smoldering, on devrait s'attendre à ce que les composés carbonés en phase condensée soient plutôt du type organique, et se condensent donc à une température beaucoup plus basse que celle indiquée par la simulation.

La cause principale de ce défaut de simulation est sans doute liée au fait que dans notre base de données thermodynamiques de travail, le carbone solide est le seul carbone en phase condensée que nous avons pu intégrer. Néanmoins, comme nous l'avons signalé lorsque nous avons commenté les données d'entrée du modèle, la teneur de C(s) formé peut servir d'indicateur de la quantité de carbone susceptible de se condenser.

En ce qui concerne le chlorure de potassium, sa teneur est liée à la condensation de KCl(g) et K_2Cl_2(g) (Tableau 33). La quantité de KCl(c) formé est plus de 1000 fois inférieure à celle du carbone solide. Ceci montre que les particules d'aérosol émises par la pyrolyse de Loudetia mort sont riches en carbone, et marquées par les éléments minéraux traces que sont le potassium et le chlore.

Puisque ces condensés constituent les particules d'aérosol suivant l'hypothese du modèle, la quantité totale de matière particulaire, traditionnellement appelée TPM, est donc la somme des teneurs respectives de C(s) et KCl(c). Compte tenu des remarques concernant la quantité de carbone particulaire simulée, on peut estimer que le TPM ainsi calculé sera sous-estimé par rapport à celui qui serait expérimentalement obtenu.

Par ailleurs, expérimentalement le rapport K/TPM peut être considéré comme un bon indicateur du mode de combustion (voir deuxième partie du

Chapitre II). Nous avons donc suivi son évolution au cours du refroidissement (Figure 39).

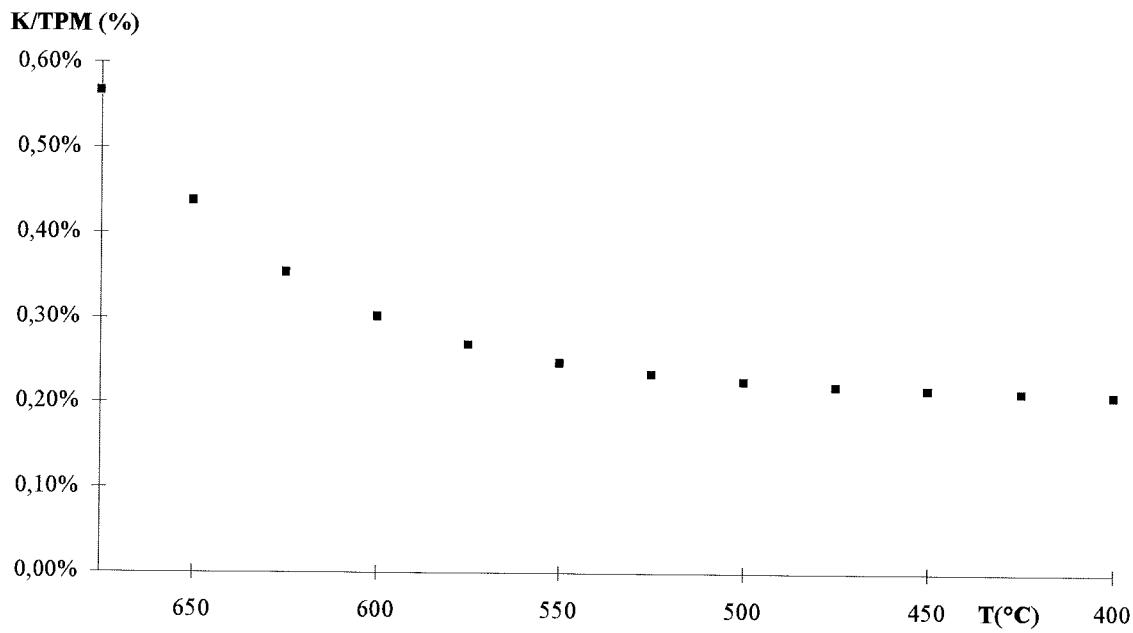

Figure 39 : Evolution du rapport K/TPM (%) au cours du refroidissement simulé des gaz de pyrolyse à 700°C de 1 kg de Loudetia mort - teneurs exprimées en mol./kg combustible.

D'après la Figure 39, nous remarquons que le rapport K/TPM diminue progressivement en fonction de la température, pour devenir stable à partir de 550°C, la température de trempe du système réactionnel d'après l'hypothèse du modèle. Ce rapport se situe aux alentours de 0,20% après stabilisation. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle trouvée pour le smoldering au cours des feux reconstitués en chambre de combustion, qui indique un rapport K/TPM égal à 0,09% ± 0,01%, malgré une sous-estimation possible du TPM simulé. Ce résultat semble plausible, si on considère qu'une pyrolyse est phénoménologiquement proche d'un smoldering.