2. 2. Simulation des composés produits à partir d'un smoldering :

a/ Initialisation et contraintes du calcul :

a. 1. Initialisation du calcul :

Au cours de nos reconstitutions des feux de savane en chambre de combustion, nous avons réalisé des smoldering avec du Loudetia mort. Nous l'avons donc choisi comme combustible pour simuler la composition des composés produits à partir du smoldering.

De même que dans le cas de la pyrolyse, les réactions chimiques impliquées dans ce mode de combustion s'opèrent uniquement en phase solide. La température utilisée pour initialiser les calculs est prise égale à 700°C, compte tenu des résultats des tests de sensibilité sur la température d'initialisation obtenus pour la pyrolyse, et des températures mesurées dans le lit du combustible.

a. 2. Contraintes du calcul :

Le smoldering nécessite un apport extérieur en oxygène pour que les réactions d'oxydation en phase solide mises en jeu se produisent. Or, expérimentalement nous n'avons pas pu déterminer la quantité d'oxygène nécessaire. Nous avons donc dû définir des contraintes de calcul pour pouvoir la quantifier par simulation. Compte tenu des résultats obtenus pour la pyrolyse, nous nous sommes donnés comme **contrainte principale de calcul, la concentration du carbone dans les cendres obtenues des feux reconstitués en chambre de combustion**. Pour les smoldering reconstitués, celle-ci est en moyenne égale à 11,70% ± 1,50%, relativement à la masse totale des cendres

formées. Pour calculer la quantité d'oxygène nécessaire, nous avons décidé de simuler l'oxydation en phase solide par une succession de petits ajouts d'oxygène, sous forme d'air, au végétal combustible, jusqu'à ce que la contrainte de calcul soit vérifiée. Le résultat obtenu indique que la quantité d'oxygène nécessaire est d'environ 23% ± 1%, relativement à celle que nécessite la combustion totale du combustible.

b/ Composition des composés produits par le smoldering :

La composition simulée des composés produits par ce mode de combustion, en comparaison avec celle trouvée pour la pyrolyse, est présentée dans le Tableau 35. Les condensés solides à hautes températures sont indiqués en gras.

Dans le Tableau 35, les composés sont classés dans l'ordre décroissant de leur teneurs respectives, en fonction de la composition déterminée pour le smoldering. Les composés majeurs produits par le smoldering sont $N_2(g)$, $CO(g)$, $H_2(g)$, $CO_2(g)$, $H_2O(g)$, $SiO_2(c)$ et $C(s)$.

La teneur en $N_2(g)$ formé est nettement plus élevée que celle déterminée pour la pyrolyse, car pour simuler la combustion par le smoldering nous avons ajouter de l'air atmosphérique au combustible végétal. La même remarque s'applique également pour expliquer la forte teneur de $C(s)$ obtenue par pyrolyse relativement à celle quantifiée pour le smoldering, d'autant plus que celle-ci constitue notre contrainte de calcul.

	Smoldering	Comparaison	Pyrolyse
Température	**700°C**	=	**700°C**
N2(G)	31,0658	>	0,0948
C1O1(G)	24,9673	>	13,7256
H2(G)	21,4273	>	20,1540
C1O2(G)	7,1173	>	4,3981
H2O1(G)	3,7292	<	3,9428
O2SI1(C)	**1,0448**	=	**1,0448**
C1	**0,9364**	<	**14,3648**
C1H4(G)	0,6586	<	1,1913
CA1O3SI1(S)W	**0,0850**	=	**0,0850**
K2O3SI1(C)	**0,0302**	=	**0,0302**
CL1K1(C)	**0,0194**	<	**0,0247**
CA3O8P2(S)	**0,0150**	=	**0,0150**
H2S1(G)	9,64E-03	<	9,78E-03
CL1K1(G)	5,80E-03	>	2,84E-03
H3N1(G)	4,31E-03	>	4,44E-04
CL2K2(G)	2,18E-03	>	1,07E-03
CL1H1(G)	4,41E-04	>	3,17E-04
C1O1S1(G)	3,64E-04	>	2,16E-04
C1H1N1(G)	8,37E-05	>	4,48E-06
C1H2O1(G)	8,45E-06	<	8,93E-06
H1K1O1(G)	3,98E-06	>	2,87E-06
C2H6(G)	3,30E-06	<	1,15E-05
C2H4(G)	2,69E-06	<	4,87E-06
C1H2O2(G)	1,20E-06	<	1,43E-06
C1H1N1O1(G)	8,57E-07	>	5,16E-08
K1(G)	4,02E-07	>	1,85E-07
C1K1N1(G)	3,39E-07	>	1,24E-08
C2H2O1(G)	1,06E-07	<	1,12E-07
C1H4O1(G)	6,11E-08	<	1,24E-07
H1(G)	4,73E-08	>	3,22E-08
H1S1(G)	3,54E-08	>	2,59E-08
C2H3N1(G)	2,96E-08	>	3,06E-09
C1H3(G)	2,95E-08	<	3,85E-08
C2H2(G)	1,40E-08	>	1,31E-08
H2S2(G)	1,46E-09	<	1,58E-09
C1H5N1(G)	6,78E-10	>	1,50E-10
S2(G)	5,53E-10	>	2,93E-10
C1H1O1(G)	4,70E-10	>	3,36E-10
C3H6(G)2	3,74E-10	<	1,32E-09
C1CL1H3(G)	2,49E-10	<	3,51E-10
H2N1(G)	1,55E-10	>	ND
C3H8(G)	ND	<	2,86E-10

Tableau 35 : Composition simulée des composés produits par smoldering et pyrolyse à 700°C de 1 kg de Loudetia mort - teneurs exprimées en mol./kg combustible.

b. 1. Composés gazeux :

Globalement la composition des gaz produits par le smoldering est plus riche en oxygène que celle déterminée pour la pyrolyse, compte tenu des teneurs élevées de CO(g) et CO_2(g). Ce résultat est plausible puisque nous avons ajouté de l'air atmosphérique. D'après le Tableau 35, nous pouvons remarquer que les teneurs respectives de CO(g) et CO_2(g) sont 2 fois supérieures à celles déterminées pour la pyrolyse. Par ailleurs, nous observons que la quantité en CO formé est 3,5 fois plus importante que celle du CO_2. Ceci montre donc que lors de l'oxydation en phase solide, le carbone du combustible est préférentiellement transformé en CO, comme l'ont souligné certains travaux (Kanury, 1985 ; Lobert et Warnatz, 1993).

Tout comme pour la pyrolyse, on n'observe pas de composés hydrocarbonés qui contiennent plus de trois atomes de carbone. Ceci implique que le combustible est entièrement décomposé. Néanmoins, dans un feu naturel ceci n'est possible que si le bilan d'énergie le permet, ou si l'ensemble du combustible est brûlé d'une façon homogène (Kanury, 1985). Or, d'après les observations des feux de terrain et de ceux reconstitutés en laboratoire, le smoldering constitue un mode de combustion beaucoup plus hétérogène qu'un flaming. Le smoldering simulé correspond donc à une situation particulière : c'est un mode "pur" et toutes les réactions impliquées sont menées à leur acheminement.

Par rapport aux teneurs obtenues pour la pyrolyse, les quantités respectives des composés hydrocarbonés traces sont plus faibles, à l'exception de ceux qui contiennent des atomes d'azote. Ceci est sans doute lié au fait que l'oxydation en phase solide conduit préférentiellement à la formation de CO.

En ce qui concerne les composés azotés, l'azote moléculaire est le composé prépondérant. Sa teneur est à relier à la quantité d'azote introduite pour effectuer le calcul : l'azote du combustible (0,19 mol. en N/kg combustible) et l'azote de l'air atmosphérique (61,95 mol. en N/kg combustible). A l'issue de la combustion "smoldering" simulée, la teneur de l'azote moléculaire représente 31,0658 mol./kg combustible, soit 62,1316 mol./kg combustible. Ceci montre que le modèle rend bien compte de la non-transformation du N_2 atmosphérique lors d'une combustion à 700°C, comme l'ont souligné Sonntag et Wylen (Sonntag et Wylen, 1992). En nous ramenant à la quantité d'azote du végétal, nous constatons qu'environ 99% de celle-ci est transformé en N_2, tout comme pour la pyrolyse.

Par ailleurs, nous remarquons qu'en travaillant avec un grand excès de N_2, cela favorise la formation des autres composés azotés. En effet, leurs teneurs sont 10 fois plus élevées que celles obtenues pour la pyrolyse. Toutefois, leurs quantités indiquent, à l'exception de NH_3 (4,31 10^{-3} mol./kg combustible), qu'ils restent des traces ou des ultra-traces (Tableau 35).

Quant aux composés chlorés, l'oxydation en phase solide privilégie la décomposition de KCl(c) en KCl(g) et K_2Cl_2(g) (Tableau 35). Compte tenu des résultats obtenus pour les tests de sensibilité sur la température d'initialisation de la pyrolyse, ceci montre que le chlorure de potassium condensé se décompose en gaz en fonction de la température. En effet, la pression de vapeur saturante au dessus de KCl(c) est fixée par la température et les deux réactions suivantes :

$$KCl(c) \rightarrow KCl(g)$$

$$2\ KCl(g) \rightarrow K_2Cl_2(g)$$

Par ailleurs, la quantité de HCl(g) a légèrement augmenté comparativement à celle trouvée pour la pyrolyse. La quantité de chlore transformé en composés gazeux représente environ 35% par rapport à celle

disponible dans le combustible, alors qu'elle était de l'ordre de 13% pour la pyrolyse à la même température (700°C).

En ce qui concerne les espèces soufrées, nous constatons que tous les composés sont en phase gazeuse, tout comme pour la pyrolyse. La même remarque sur la répartition "sulfate/soufre organique" s'applique donc également dans le cas de cette simulation. Il en découle que la composition simulée surestime la quantité de soufre en phase gazeuse et sous-estime celle qui devrait être présente dans les cendres.

b. 2. Condensés solides ou "cendres" :

Selon l'hypothèse de simulation, les condensés solides formés à haute température sont assimilés à des cendres de combustion. Cette supposition a d'ailleurs été validée dans la partie concernant la pyrolyse, compte tenu de la nature des composés solides formés à haute température. Elle a également permis de définir la contrainte de calcul pour la simulation du smoldering.

De même que pour le mode pyrolytique, les condensés solides ainsi formés sont : C(s), KCl(c), SiO_2(c), $CaSiO_3$(s), K_2SiO_3(c), $Ca_3P_2O_8$(s). Nous remarquons que les teneurs respectives de ces quatre derniers sont identiques à celles déterminées pour la pyrolyse (Tableau 27). Leur formation ne dépend donc pas de la quantité d'oxygène extérieure ajouté au combustible pour le "brûler".

Tout comme pour le mode pyrolytique, nous notons également dans ce cas que le silicium, le phosphore et le calcium, sont intégralement transformés en condensés solides à haute température.

Les deux seuls composés dont les quantités dans les cendres ont baissé relativement à celles de la pyrolyse, sont le carbone solide et le chlorure de potassium. La diminution de la teneur de celui-ci est d'environ 20%, alors que celle du carbone est de 93%. Ce résultat confirme que durant une oxydation faible et en phase solide, c'est surtout le carbone du végétal qui est oxydé. Ceci permet de valider en partie notre contrainte de calcul, qui consiste à ajouter une quantité d'air atmosphérique au combustible pour le faire brûler jusqu'à ce que la concentration du carbone dans les cendres soit égale à 11,70% ± 1,50%. Par ailleurs, pour vérifier la validité de la contrainte de calcul, nous avons calculé les concentrations des cendres en C, K, Ca, Si, P et Cl, et nous les avons comparées à celles déterminées expérimentalement. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 36.

Eléments	Simulé	Expérimental
C*	**11,88%**	**11,70% ± 1,50%**
Ca	**5,50%**	**3,51% ± 0,56%**
K	**3,30%**	**3,24% ± 0,30%**
S	**ND**	**0,08% ± 0,02%**
P	**0,98%**	**0,50% ± 0,02%**
Cl	**0,73%**	**0,13% ± 0,03%**
Si	**34,42%**	**30,10% ± 2,06%**
O	**43,19%**	**47,53% ± 1,17%**
Fe	-	0,27% ± 0,03%
Mn	-	0,28% ± 0,03%
Mg	-	1,01% ± 0,31%
Na	-	0,18% ± 0,10%
Total	100,00%	-

Tableau 36 : Concentration élémentaire des cendres simulées issus du smoldering à 700°C de 1 kg de Loudetia mort (C* est l'élément de contrainte de calcul, les éléments marqués en gras sont ceux introduits dans le calcul, ND : non déterminée).

Il est à noter que nous n'avons pas pu intégrer dans le calcul tous les éléments déterminés dans le végétal combustible. Dès lors, tous ceux qui sont exclus ne peuvent pas exister ni en phase gazeuse ni en phase solide. Il en découle donc que les concentrations calculées peuvent s'écarter des valeurs expérimentalement obtenues.

Par ailleurs, le carbone solide a constitué l'élément de contrainte du calcul pour définir la quantité d'oxygène à ajouter afin de réaliser la combustion de type smoldering. Nous avons effectué cet ajout jusqu'à ce que la concentration du carbone soit proche de la moyenne des valeurs expérimentales. Or, ces dernières sont affectées d'une certaine incertitude. La procédure de simulation est donc susceptible d'affecter la précision du résultat des concentrations simulées.

A la suite de ces remarques, nous nous baserons plus particulièrement sur les ordres de grandeur des deux ensembles de données pour commenter la comparaison des résultats.

En tenant compte des incertitudes des données expérimentales, nous constatons que les concentrations respectives en K, Si et O sont du même ordre de grandeur que celles déterminées expérimentalement.

En ce qui concerne le calcium, sa concentration est légèrement supérieure à celle expérimentalement obtenue. Or, le magnésium, un élément appartenant à la même famille que le calcium, a été exclus du calcul. Ainsi, nous avons dû additionner les concentrations expérimentales en Ca et Mg, pour vérifier si la justesse de la simulation a été affectée par cette exclusion. La somme obtenue est égale à 4,52% ± 0,87%. Ceci est du même ordre de grandeur que la concentration en calcium résultant de la simulation. Ainsi, l'exclusion du magnésium semble donc bien être la cause du manque de justesse de la valeur simulée du calcium.

Compte tenu des constatations sur le comportement chimique de cet élément au cours de la combustion des herbes de savane, obtenues à partir des compositions simulées des composés produits par pyrolyse et smoldering, nous pouvons souligner que si on avait introduit le magnésium dans le calcul, probablement celui-ci aurait alors été intégralement transformé en oxyde réfractaire, et resterait donc dans les cendres formées.

Pour le phosphore, nous observons que la concentration simulée est presque 2 fois supérieure à celle expérimentalement obtenue. D'après les observations, cet élément est présent dans les particules émises mais en ultra-trace (Ward, 1990 ; Gaudichet et al., 1995 ; Chapitre III). De plus, les analyses par Microscopie Electronique à Balayage de ces particules ont montré que le phosphore est contenu dans les résidus de combustion, injectés donc dans l'atmosphère plutôt par des phénomène de turbulence (intensité du feu, vent, etc.) (Gaudichet et al., 1995). Par ailleurs, on n'a jamais pu observer le phosphore dans les émissions gazeuses.

De ces remarques, il convient donc d'admettre que le phosphore resterait préférentiellement dans les cendres après combustion. En se basant sur cette hypothèse et sur ce qui a été obtenu pour le calcium, on peut estimer que le défaut de la concentration simulée est probablement lié à l'exclusion du calcul de l'un des éléments du végétal combustible qui aurait le même comportement que le phosphore. Malheureusement, nous n'avons pas pour l'instant suffisamment d'informations qui permettraient de vérifier ce point.

En ce qui concerne le soufre, cet élément n'est pas présent dans la composition simulée des condensés solides formés à haute température, car dans le calcul, le soufre est supposé s'être totalement volatilisable, et existe donc entièrement sous forme organique dans le végétal.

Afin de corriger cette imperfection de la composition simulée, nous avons essayé de quantifier la fraction du soufre "sulfate" dans le carburant. Pour ce faire, nous nous sommes basés sur les données expérimentales (Tableau 36), en supposant que le soufre des cendres provient intégralement de la fraction du soufre "sulfate" dans le végétal. Le résultat obtenu indique que cette fraction représenterait environ 25% ± 5% du soufre total contenu dans le Loudetia mort, qui vaut 0,039% (Garivait et al., soumis à *X-ray Spectrom.* - Chapitre III de ce mémoire). De plus, pour les flaming reconstitués du même végétal et avec la même hypothèse nous avons obtenu une fraction de soufre sous forme de sulfate qui est de 30% ± 5% du soufre total du combustible. Cette valeur est comparable à celle déterminée pour le smoldering. Or, le végétal est porté approximativement à la même température de décomposition T_d, se situant entre 700°C et 800°C d'après les mesures dans le lit du combustible, lorsqu'il est brûlé par le flaming ou le smoldering. Cette température de décomposition T_d induit en fait une volatilisation pratiquement totale du soufre organique du combustible, étant donné que la température d'ébullition de ce dernier est proche de 100°C (Heller, 1969 ; Handbook 52nd Edition), et par conséquent très inférieure à T_d. Il est donc normal que le résultat issu du smoldering soit similaire à celui obtenu pour le flaming. Ceci permet de confirmer notre hypothèse, qui consiste à considérer que le soufre dans les cendres résulte entièrement du soufre "sulfate" du végétal de départ.

Ainsi, nous pouvons conclure que la fraction du soufre "sulfate" se situe entre 20% et 35% du soufre total dans le Loudetia mort, compte tenu de l'intervalle des incertitudes des mesures. Comparativement à ce qu'ont mentionné Turner et Lambert (Turner et Lambert, 1980), qui indiquent que la fraction du soufre sous forme de sulfate dans le végétal correspond à une quantité variant entre 10% et 50% par rapport à celle du soufre total, le résultat obtenu semble très plausible.

De cette constation, il résulte que nous devons pondérer la composition simulée des gaz soufrés d'un facteur variant de 0,65 à 0,80, pour pouvoir prédire les émissions des espèces contenant du soufre résultant de la combustion des herbes de type Loudetia mort.

Pour le chlore, la concentration simulée donne une valeur 7 fois plus élevée que celle expérimentalement obtenue.

Tout comme le soufre, le chlore peut exister sous deux formes : chlore organique et chlore ionique (Cl^-) (Heller, 1969). A partir de nos analyses chimiques des herbes de savane, nous avons pu déterminer uniquement la quantité du chlore total, puisque la méthode utilisée est celle d'une analyse chimique élémentaire (Garivait et al., soumis à *X-Ray Spectrom.*, Chapitre III de ce mémoire). Cependant, on estime en général que la partie prépondérante est celle constituée par le chlore ionique (Heller, 1969). Lorsque le végétal se dessèche, ce dernier s'associe avec des cations présents tels que K^+ et Na^+. Dans notre simulation, l'exclusion du sodium dans le calcul ne devrait néanmoins pas perturber d'une manière significative l'ensemble des résultats obtenus, puisque la quantité de cet élément dans le végétal est très faible par rapport à celle du potassium.

Compte tenu de sa température d'ébullition relativement faible (< 200°C), on s'attend à ce que le chlore organique soit volatilisé intégralement lorsque le végétal est porté à la température de décomposition de 700°C. Or, les différents résultats de simulation (pyrolyse, smoldering) semblent montrer que le modèle associe plus préférentiellement le chlore au potassium. Ainsi, il considère que le chlore du végétal est entièrement sous forme de chlore ionique. Cette constatation n'est pas surprenante, à cause de l'atomisation préliminaire des réactifs par GEMINI 1. Il en découle donc que la composition simulée peut surestimer la quantité du chlore dans la phase solide et sous-estimer celle de la phase gazeuse.

Malheureusement, nous n'avons pas pour l'instant suffisamment d'informations sur la répartition chlore ionique/chlore organique dans les plantes pour corriger ce défaut.

c/ Composition des produits issus du refroidissement des gaz de combustion "smoldering" :

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

c. 1. Composés gazeux :

Afin de documenter la composition des émissions gazeuses produites à partir de la combustion "smoldering" 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 40).

L'évolution du rapport CO/CO_2 au cours du refroidissement des gaz de combustion "smoldering" est similaire à celle obtenue dans le cas de la pyrolyse (Figure 37 et 40). On observe que ce rapport devient pratiquement nul à partir de 400°C. Par ailleurs, on constate qu'il vaut 33% à 550°C, et 22% à 525°C. Or, le rapport $(CO/CO_2)_{expérimental}$, pour le mode smoldering reconstitué, est compris entre 24,6% et 31,6%. Ceci indique que nous avons ici encore une trempe du système réactionnel entre 550°C et 525°C, comme pour le cas de la pyrolyse.

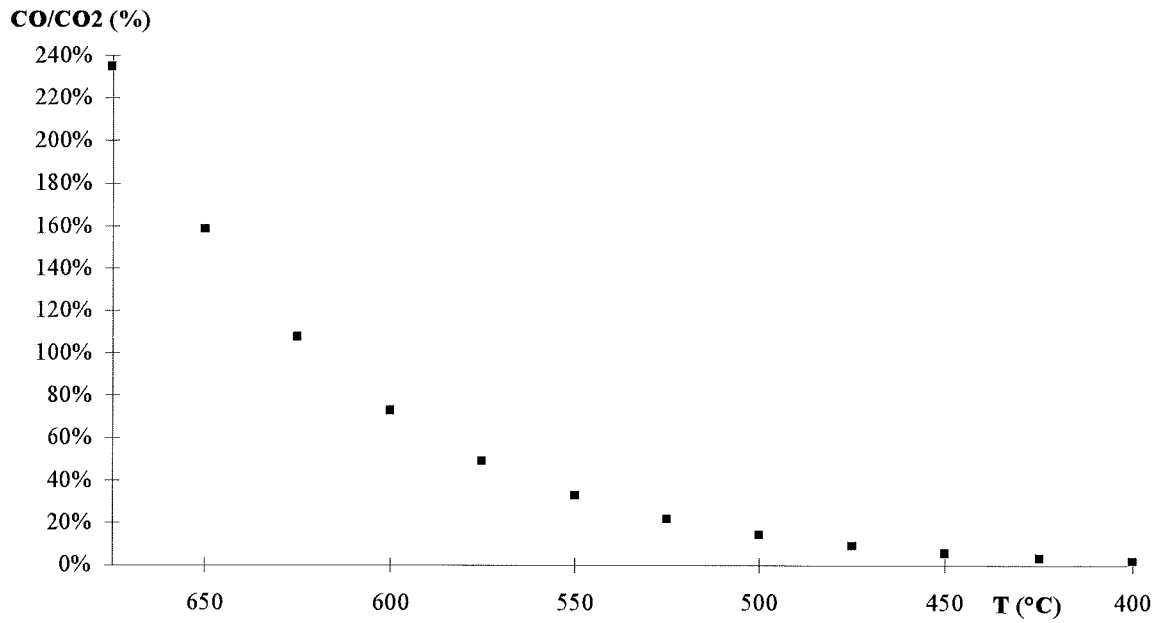

Figure 40 : Evolution du rapport CO/CO_2 (%) au cours du refroidissement des gaz issus de la combustion "smoldering" à 700°C de 1 kg de Loudetia mort.

Compte tenu des valeurs expérimentales et de l'évolution du rapport $(CO/CO_2)_{simulé}$ au cours du refroidissement, nous avons décidé de travailler avec une température de trempe égale à 550°C. Il en découle que la composition finale des composés produits que nous considérons est celle déterminée par calcul à cette température.

- *Composés carbonés et hydrogénés* :

La composition simulée des gaz carbonés et hydrogénés issus du refroidissement des gaz de combustion "smoldering" est présentée dans le Tableau 37.

Dans le Tableau 37, 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.

Nous notons qu'à la température de trempe, à l'exception de N_2 (Tableau 38) lié à l'ajout de l'air atmosphérique au combustible lors de l'étape de combustion, les composés majeurs sont : CO, H_2, CO_2, H_2O et CH_4. Compte tenu de la nature des composés formés, en particulier celle des traces, le système obtenu est qualitativement riche en espèces réduites (Tableaux 37, 38, 39 et 40).

Par ailleurs, le refroidissement favorise la formation de deux composés majeurs : CO_2 et H_2O. Ceci s'effectue au détriment en particulier de CO et H_2, mais aussi des hydrocarbures de traces (Tableau 37). En effet, à l'exception de C_2H_6, nous observons la diminution générale des teneurs de ces derniers.

Parmi les composés majeurs, nous pouvons constater que la teneur de CO diminue plus rapidement que celle de CO_2. Ainsi, de même que dans le cas de la pyrolyse, c'est la baisse rapide de la teneur de CO qui impose l'allure observée de l'évolution du rapport CO/CO_2 au cours du refroidissement (Figure 40).

A la température de trempe, les gaz hydrocarbonés formés renferment peu d'atomes de carbone. En effet, C_3H_8 dont la teneur indique qu'il constitue un ultra-trace (1,41 10^{-10} mol./kg combustible), est le seul composé qui contient le plus d'atomes de carbone.

Températures	675°C		550°C
C1O1(G)	20,67	↘	4,64
H2 (G)	20,1843	↘	12,3856
C1O2(G)	8,7924	↗	14,0416
H2O1(G)	4,6740	↗	10,2069
C1H4(G)	0,8072	↗	1,9379
C1O1S1(G)	3,23E-04	↘	1,24E-04
C1H1N1(G)	5,26E-05	↘	3,14E-06
C1H2O1(G)	7,09E-06	↘	1,45E-06
C2H6(G)	4,15E-06	↗	9,59E-06
C2H4(G)	2,18E-06	↘	4,44E-07
C1H2O2(G)	1,40E-06	↘	1,35E-06
C1H1N1O1(G)	6,93E-07	↘	1,24E-07
C1K1N1(G)	8,41E-08	↘	ND
C2H2O1(G)	7,39E-08	↘	4,88E-09
C1H4O1(G)	6,72E-08	↘	5,73E-08
C2H3N1(G)	2,16E-08	↘	2,66E-09
C1H3(G)	1,75E-08	↘	6,34E-10
C2H2(G)	6,31E-09	↘	ND
C1H5N1(G)	7,31E-10	↘	6,14E-10
C3H6(G)2	3,21E-10	↘	ND
C1CL1H3(G)	2,49E-10	↘	2,03E-10
C1H1O1(G)	2,11E-10	↘	ND
C2H4O2(G)	ND	↗	2,08E-09
C3H8(G)	ND	↗	1,41E-10

Tableau 37 : Composition simulée des composés gazeux carbonés et hydrogénés issus du refroidissement des gaz de combustion "smoldering" à 700°C de 1 kg de Loudetia mort - teneurs exprimées en mol./kg combustible.

Nous notons également que le refroidissement des gaz de combustion "smoldering" privilégie la formation des alcanes parmi les hydrocarbures de traces : CH_4, C_2H_6 et C_3H_8 (Tableau 37). Comme nous l'avons signalé pour le cas de la pyrolyse, ceci montre une possibilité d'amorçage des réactions de polymérisation des gaz carbonés par diminution de température (Kanury, 1985).

- *Composés azotés* :

Températures	675°C		550°C
N2(G)	31,0656	↘	31,0641
H3N1(G)	4,86E-03	↗	7,73E-03
C1H1N1(G)	5,26E-05	↘	3,14E-06
C1H1N1O1(G)	6,93E-07	↘	1,24E-07
C1K1N1(G)	8,41E-08	↘	ND
C2H3N1(G)	2,16E-08	↘	2,66E-09
C1H5N1(G)	7,31E-10	↘	6,14E-10
H2N1(G)	1,01E-10	↘	ND

Tableau 38 : Composition simulée des composés gazeux azotés issus du refroidissement des gaz de combustion "smoldering" à 700°C de 1 kg de Loudetia mort - teneurs exprimées en mol./kg combustible.

D'après le Tableau 38, l'azote moléculaire constitue le composé dont la teneur est la plus élevée. Ceci est dû à l'ajout d'air atmosphérique au combustible effectué pour simuler la combustion "smoldering". Sa teneur ne diminue que légèrement au cours du refroidissement. Il en découle donc qu'environ 99% de l'azote du végétal est transformé en N_2.

L'autre espèce azotée significative est NH_3 (Tableau 38). C'est le seul composé dont la teneur augmente au cours du refroidissement, de même que dans le cas de la pyrolyse.

Expérimentalement, le rapport NH_3/CO est considéré comme caratéristique des émissions gazeuses produites à partir d'un smoldering (Lobert et al., 1991). Ce rapport calculé à la température de trempe (550°C) indique une valeur égale à 0,17%. Comparativement au rapport NH_3/CO obtenu pour le smoldering en chambre de combustion (0,463% ± 0,051%), la valeur obtenue est plus faible. Néanmoins, comme nous l'avons précédemment signalé (voir page 146), la mesure de la chambre peut être affectée d'une grande imprécision liée

aux petres de gaz lors de leur transfert. Par contre, la valeur calculée d'après les données simulées est comparable à celle obtenue à partir des données expérimentales de Lobert et al. (Lobert et al., 1991), qui se situe entre 0,2% et 0,3%.

En ce qui concerne les traces (teneurs inférieures à 10^{-4} mol./kg combustible), leurs teneurs diminuent toutes au moins d'un facteur 10 au cours du refroidissement. Le composé trace le plus prépondérant est HCN (Tableau 38). On observe également la formation de CHNO, CH_3CN et CH_3NH_2. Compte tenu de leurs teneurs, ces derniers sont tous des ultra-traces (Tableau 38). Cette constatation est en bon accord avec celle issue des données expérimentales de Lobert et al. (Lobert et al., 1991), qui mentionne que CH_3CN et surtout CHN se forment essentiellement durant la phase smoldering des feux de biomasse végétale.

- *Composés chlorés* :

Températures	**675°C**		**550°C**
CL1K1(G)	2,85E-03	↘	4,22E-05
CL2K2(G)	9,84E-04	↘	8,66E-06
CL1H1(G)	4,38E-04	↘	4,36E-04
C1CL1H3(G)	2,49E-10	↘	2,03E-10

Tableau 39 : Composition simulée des composés gazeux chlorés issus du refroidissement des gaz de combustion "smoldering" à 700°C de 1 kg de Loudetia mort - teneurs exprimées en mol./kg combustible.

Compte tenu de remarques précédentes sur la composition des condensés solides chlorés formés à haute température, on admet que les teneurs simulées des gaz contenant du chlore peuvent être légèrement sous-estimées.

Nous remarquons que KCl(g) et K_2Cl_2(g) sont des composés prépondérants à haute température (675°C) (Tableau 39). Toutefois, leurs teneurs respectives baissent rapidement par rapport à celle de HCl(g). A la température de trempe (550°C), c'est ce dernier qui devient dominant avec sa teneur égale à 4,36 10^{-4} mol./kg combustible.

Nous notons également la formation de CH_3Cl(g). Néanmoins, quelle que soit la température, il représente un ultra-trace : sa teneur (de l'ordre de 2 10^{-10} mol./kg combustible) reste toujours très proche du "seuil de détection" de la simulation (10^{-10} mol./kg combustible).

- *Composés soufrés* :

Températures	**675°C**		**550°C**
H2S1(G)	9,68E-03	↗	9,88E-03
C1O1S1(G)	3,23E-04	↘	1,24E-04
H1S1(G)	2,08E-08	↘	9,72E-10
H2S2(G)	1,26E-09	↘	6,60E-10
S2(G)	3,48E-10	↘	ND

Tableau 40 : Composition simulée des composés gazeux azotés issus du refroidissement des gaz de combustion "smoldering" à 700°C de 1 kg de Loudetia mort - teneurs exprimées en mol./kg combustible.

Compte tenu du résultat obtenu concernant la composition des composés soufrés condensés à haute température, les teneurs simulées doivent être pondérées d'un facteur compris entre 0,65 et 0,80.

D'après le Tableau 40, nous constatons que la plupart des composés sont des sulfures, de même que pour le cas de la pyrolyse. Nous notons que H_2S est le composé prépondérant, quelle que soit la température située entre 675°C et

550°C. C'est d'ailleurs le seul composé dont la teneur augmente au cours du refroidissement.

L'autre composé soufré significatif est COS. Sa teneur diminue au cours du refroidissement (Tableau 40). Par rapport à ce que nous avons obtenu dans le cas de la pyrolyse (Tableau 34), les conditions d'oxygénation plus favorable du smoldering permettent de limiter cette diminution.

c. 2. Condensés solides ou "particules d'aérosol" :

Dans le modèle, les condensés solides formés au cours du refroidissement des gaz de combustion sont assimilés aux particules d'aérosol. De même que dans le cas de la pyrolyse, les deux seuls condensés solides ainsi produits sont C(s) et KCl(c). Compte tenu de l'hypothèse de calcul du modèle, la teneur de C(s) ou KCl(c), à une température donnée, correspond à la somme (ou teneur cumulée) de toutes celles trouvées pour les différentes sous-étapes précédentes. L'évolution des teneurs respectives de C(s) et KCl(c) au cours du refroidissement est présentée par la Figure 41.

D'après la Figure 41, nous pouvons remarquer 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. En conséquence, tout comme pour le cas de la pyrolyse, l'hypothèse de trempe permet également de déterminer la composition des particules d'aérosol.

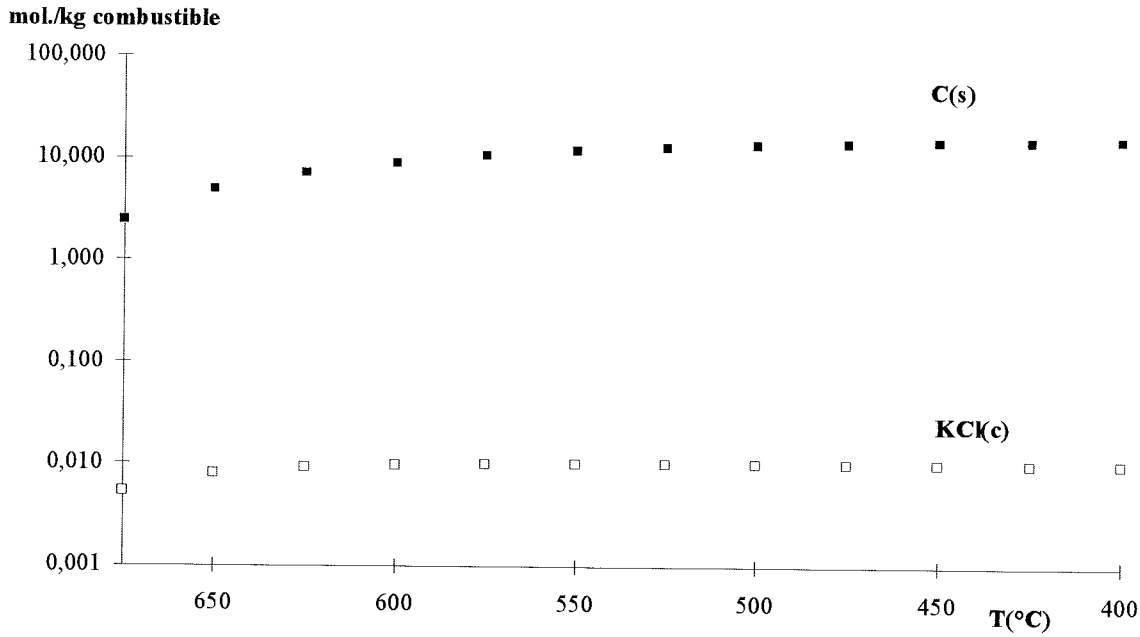

Figure 41 : Evolution des teneurs cumulées des condensés solides issus du refroidissement simulé des gaz de combustion "smoldering" à 700°C de 1 kg de Loudetia mort - teneurs exprimées en mol./kg combustible.

En nous basant sur la composition des composés carbonés gazeux (Tableau 37), nous pouvons remarquer que le carbone solide est formé à partir de CO et des hydrocarbures traces. Ainsi, le modèle indique que le 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 milieu qualitativement riche en espèces réduites (Tableaux 37, 38, 39 et 40). 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 le smoldering (700°C) est relativement faible, tout comme pour la pyrolyse. En conséquence, l'énergie du système est probablement suffisante pour permettre une polymérisation et/ou condensation des gaz carbonés, mais vraisemblablement pas pour déshydrogéner et

désoxygéner totalement les polymères formés. De plus, les résultats expérimentaux, obtenus à partir des données acquises au cours des feux reconstitués en chambre de combustion, indiquent que les particules émises par un smoldering "pur" sont qualitativement riches en carbone organique, de même que ceux issus des observations de terrain. On devrait donc s'attendre à ce que le carbone particulaire émis par un smoldering se condense à une température beaucoup plus basse que celle indiquée par la simulation.

La cause principale de ce défaut de simulation est due 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 précédemment signalé, la teneur de C(s) formé peut servir d'indicateur de la quantité de carbone susceptible de se condenser.

Tout comme pour le cas de la pyrolyse, l'autre condensé solide formé est le chlorure de potassium. Sa teneur est liée à la condensation de KCl(g) et K_2Cl_2(g) (Tableau 39). La quantité de KCl(c) produit est environ 1200 fois inférieure à celle du carbone solide. Ceci montre que les particules d'aérosol émises par le smoldering de Loudetia mort sont riches en carbone, et marquées par les éléments minéraux traces que sont le potassium et le chlore. Ainsi, le modèle permet de rendre effectivement compte des observations expérimentales (Ward, 1990 ; Gaudichet et al., 1995 ; Chapitre III de ce mémoire) , qui soulignent que les particules émises par le smoldering sont majoritairement constituées de carbone et enrichies essentiellement en potassium et en chlore.

Dans l'hypothèse où le carbone particulaire est plutôt du type organique, et donc commence à se condenser à une température bien plus faible que celle prévue par la simulation, les particules formées par un smoldering "pur"

pourraient être représentées comme des "sphères en couche" dont le noyau de condensation est composé de KCl(c).

Comme ces condensés constituent les particules d'aérosol suivant l'hypothese du modèle, la quantité totale de matière particulaire, traditionnellement appelée TPM, est par conséquent la somme des teneurs respectives de C(s) et KCl(c). Compte tenu des remarques concernant le défaut du modèle lié à l'assimilation du carbone organique au C(s), le TPM ainsi calculé peut être sous-estimé par rapport à celui expérimentalement obtenu.

Par ailleurs, nous avons suivi l'évolution du rapport K/TPM au cours du refroidissement, puisque ce dernier peut être expérimentalement considéré comme un bon indicateur du mode de combustion. Le résultat obtenu est présenté par la Figure 42.

D'après la Figure 42, nous constatons que le rapport K/TPM diminue progressivement au cours du refroidissement pour se stabiliser à partir de 550°C, température supposée de trempe du système réactionnel. Ce rapport se situe alors à 0,27%, comparable à celui trouvé pour le cas de la pyrolyse. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle obtenue pour le smoldering "pur" reconstitué en chambre de combustion, et qui est égale à 0,09% ± 0,01%. Néanmoins, cette dernière est plus faible que le rapport K/TPM simulé. Ceci peut être dû, d'une part à l'imprécision des mesures expérimentales liées aux pertes potentielles de particules lors de leur transfert dans la chambre pour être prélevées (Chapitre III de ce mémoire), et d'autre part à la sous-estimation possible du TPM simulé.

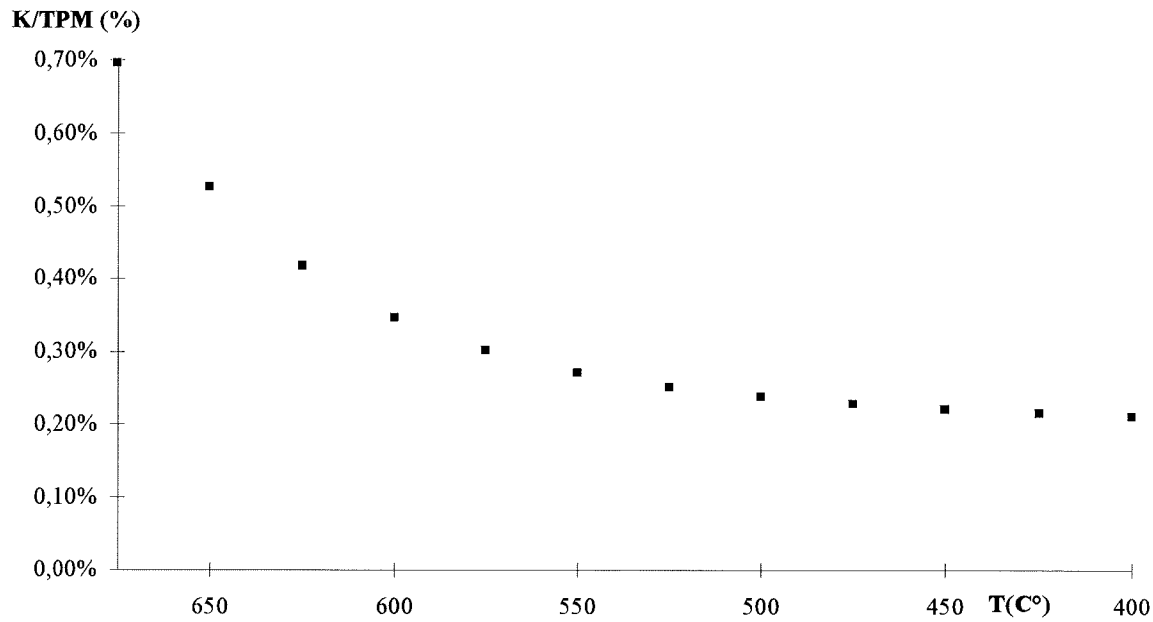

Figure 42 : Evolution du rapport K/TPM (%) au cours du refroidissement simulé des gaz de combustion "smoldering" à 700°C de 1 kg de Loudetia mort - teneurs exprimées en mol./kg combustible.

Par ailleurs, le rapport K/TPM calculé à partir des données expérimentales de terrain, qui ont permis de le considérer comme un bon indicateur du mode de combustion (Chapitre II de ce mémoire), indiquent une valeur comprise entre 0,1% et 1,6% pour les feux de type smoldering. La valeur simulée est donc cohérente par rapport à cet intervalle. Elle se situe toutefois proche de la limite inférieure de ce dernier, car la simulation réalisée représente un smoldering "pur", contrairement aux smoldering de terrain qui peuvent intégrer un peu de flaming.

2. 3. Simulation des composés produits à partir d'un flaming :

a/ Initialisation et contraintes du calcul :

a. 1. Initialisation du calcul :

Au cours des reconstitutions des feux de savane en chambre de combustion, nous avons pu reproduire des flaming aussi bien avec du Loudetia mort et qu'avec du SAFARI. Pour simuler la composition des produits formés à partir de ce mode de combustion, nous avons donc choisi successivement ces deux herbes de savane comme combustibles.

Phénoménologiquement le siège des réactions d'oxydation impliquées dans une combustion de type flaming peut être réparti en deux phases physiques : phase solide et phase gazeuse ou flamme. Or, des températures mesurées dans le lit du combustible des feux reconstitués en chambre de combustion sont toujours comprises entre 700°C et 800°C. Suivant le schéma de calcul du modèle, nous avons donc porté le végétal à une température de décomposition (T_d) équivalente à celle située dans cet intervalle pour la combustion "flaming".

En conséquence, la température d'initialisation de la simulation a été prise égale à 700°C, tout comme pour le cas de la pyrolyse et du smoldering.

a. 2. Contraintes du calcul :

Le flaming s'opère à la fois en phase solide et en phase flamme. Pour que les réactions d'oxydation correspondantes se produisent, la combustion "flaming" nécessite un apport extérieur en oxygène. Expérimentalement nous n'avons pas pu

déterminer la quantité d'oxygène nécessaire ni pour l'oxydation en phase solide, ni pour celle en phase flamme. Nous avons donc dû définir des contraintes de calcul pour pouvoir la quantifier par simulation.

Compte tenu des résultats obtenus pour la pyrolyse et le smoldering, nous nous sommes donnés comme **contrainte principale de calcul** pour déterminer la quantité d'oxygène nécessaire à l'oxydation en phase solide, **la concentration du carbone dans les cendres obtenues des feux reconstitués en chambre de combustion.** Pour les flaming reconstitués, la concentration de carbone dans les cendres est en moyenne égale à 7,10% ± 0,10% avec du Loudetia mort comme combustible, et à 6,58% ± 0,38% avec du SAFARI.

Pour calculer la quantité d'oxygène nécessaire, nous avons décidé de simuler l'oxydation en phase solide par une succession d'ajouts au végétal combustible de petites quantités d'oxygène sous forme d'air, jusqu'à ce que la contrainte de calcul soit vérifiée. Le résultat obtenu indique que la quantité d'oxygène nécessaire est d'environ 25%, relativement à celle que nécessite la combustion totale du combustible, et ce aussi bien avec du Loudetia mort qu'avec du SAFARI. Cette valeur est légèrement supérieure à celle du smoldering (23%), dont les réactions d'oxydation ne s'effectuent qu'en phase solide.

Or, pour le cas du smoldering, nous avons constaté que la composition simulée des produits formés est comparable à celle expérimentalement obtenue. On peut donc estimer que la température d'initialisation choisie (700°C) est également utilisable pour simuler le processus d'oxydation en phase solide participant à la combustion "flaming". Selon le schéma du calcul du modèle, l'étape suivante correspond à l'oxydation en phase flamme uniquement des gaz produits par cette oxydation en phase solide. Ce sont donc ces gaz qui constituent le combustible pour la flamme. Leurs teneurs respectives peuvent être

directement obtenues à l'aide de GEMINI 1, puisque ce dernier permet de ne garder que les composés gazeux produits à l'étape considérée comme réactifs pour calculer la composition à l'équilibre de l'étape suivante.

Expérimentalement, le rapport CO/CO_2 est considéré comme l'indicateur privilégié de la "qualité" de combustion. Or, celle-ci est étroitement liée à la quantité d'oxygène nécessaire pour l'accomplir. Afin d'évaluer **la quantité d'oxygène nécessaire pour le développement de la flamme**, nous avons donc décidé de travailler avec **les rapports CO/CO_2 déterminés par les feux reconstitués en chambre de combustion comme contrainte principale de calcul.** Ces rapports expérimentaux indiquent une valeur moyenne égale à 6,5% ± 1,0% avec du Loudetia comme combustible, et à 4,2% ± 1,6% avec du SAFARI.

Pour ce faire, nous avons utilisé la même procédure que celle définie pour calculer la quantité nécessaire à l'oxydation en phase solide. Ainsi, nous simulons l'oxydation en phase flamme par une succession d'ajouts de petites quantités d'oxygène, sous forme d'air, aux gaz produits par la combustion en phase solide, jusqu'à ce que la contrainte fixée de calcul soit vérifiée.

Compte tenu des résultats obtenus dans le cas du smoldering, on sait que les gaz combustibles produits sont qualitativement riches en espèces réduites. Dès lors, la quantité d'oxygène à ajouter peut être importante. Comme les réactions d'oxydation sont exothermiques, la température maximale atteinte au sein de la flamme est probablement plus élevée que celle de la phase solide. Or, au cours des reconstitutions des feux de savane en chambre de combustion, l'ensemble des températures caractéristiques de la flamme n'a pas pu être quantifié. En conséquence, il est également nécessaire de déterminer par calcul la température maximale de la flamme. Comme cette température dépend de la

quantité d'oxygène nécessaire, nous nous baserons donc sur la quantité calculée d'air ajouté à la flamme pour la déterminer.

b/ Modélisation de la flamme produite :

Les différentes mesures des températures et des concentrations des gaz dans la flamme d'un brûleur (Haupais, 1992 ; Leblanc, 1995) indiquent que l'oxygène impliqué dans la combustion n'est pas réparti d'une manière homogène dans la flamme. En effet, pour se mélanger et réagir avec les gaz combustibles, l'oxygène comburant doit diffuser de la partie externe de la flamme vers la partie interne. Dès lors, la flamme peut être représentée comme un système constitué de gradient de mélange de gaz combustibles et d'oxygène comburant.

En ce qui concerne les simulations de la quantité d'oxygène nécessaire, les calculs préliminaires ont montré que le SO_2, un des composés observés expérimentalement durant le flaming des feux de biomasse végétale, ne se forme que si l'oxydation des gaz combustibles de la flamme est pratiquement stoechiométrique, et ce à une température supérieure à 700°C (température de combustion choisie pour la combustion en phase solide). Or, Lobert et Warnatz (Lobert et Warnatz, 1993) ont suggéré que la température maximale de la flamme se situe probablement à plusieurs centaines de degrés en dessous de 1700°C. Nous pouvons donc estimer que la température maximale de la flamme à calculer sera comprise entre 700°C et 1500°C. C'est un intervalle relativement large mais qui permet cependant de mieux préciser celle que nous avons à calculer.

Par ailleurs, si la flamme était entièrement gouvernée par une oxydation totale, la teneur de CO formé serait pratiquement nulle. Or, d'après les résultats obtenus dans le cas de la pyrolyse et du smoldering, nous avons constaté que la

quantité de CO diminue très rapidement au cours du refroidissement. Le rapport CO/CO_2 qui en découle serait alors nul. Or, expérimentalement nous avons des rapports CO/CO_2, notre contrainte de calcul, qui sont non négligeables. Par conséquent, il devrait y avoir une zone de la flamme qui n'est pas régie par une oxydation totale, et pour laquelle des gaz produits sont directement émis dans l'atmosphère pour être refroidis. De même que ce qui a été observé pour la flamme d'un brûleur (Haupais, 1992 ; Leblanc, 1995), l'oxygène nécessaire n'est donc pas réparti d'une manière homogène dans la flamme produite par les feux de biomasse végétale.

Pour se mélanger et réagir ensemble, l'air atmosphérique comburant doit diffuser de l'extérieur vers l'intérieur de la flamme, alors que les gaz combustibles suivent potentiellement le chemin inverse, compte tenu de leur zone de production. Suivant ce schéma, la zone riche en gaz combustibles se situerait au niveau du coeur de la flamme, et celle contenant une quantité élevée d'oxygène comburant serait localisée dans la région plus externe.

Afin de simplifier la modélisation du gradient d'oxygène dans la flamme, nous avons supposé que celle-ci est constituée de deux zones moyennes :

- "zone réduite" qui est riche en gaz combustibles ;
- "zone oxydée" qui est régie par une combustion quasi-totale des combustibles gazeux.

Partant de cette hypothèse de travail, la quantité des différents composés X produits dans la flamme correspond à :

$$X_{flamme} = x\, X_{ox.} + y\, X_{réd.} \qquad (1)$$

où x et y sont des facteurs qui déterminent les proportions de la "zone oxydée" par rapport à la "zone réduite", soit $x+y = 1$.

Les calculs préliminaires indiquent que la "zone réduite" n'est pas gouvernée par une pyrolyse des gaz combustibles : si c'était le cas, la quantité finale de CO serait très élevée, même lorsque y tend vers zéro.

Afin de déterminer x et y, nous nous sommes basés sur l'Equation 1 et sur notre contrainte de calcul (rapports $(CO/CO_2)_{expérimentaux}$), en admettant que la "zone oxydée" est gouvernée par une oxydation des gaz combustibles. Pour ce faire, nous prenons la "zone réduite" comme système réactionnel, et nous ajoutons successivement de petites quantités d'air aux gaz combustibles. Nous déduisons alors les quantités de CO correspondantes, et comparons les rapports CO/CO_2 calculés avec les rapports expérimentaux.

En faisant varier x et y suivant l'Equation (1), nous avons obtenu ($x = 0,8$; $y = 0,2$) comme le couple mathématiquement le plus adéquat, et ce pour une oxygénation de la "zone réduite" correspondant à 36% de celle nécessaire pour une oxydation totale des gaz combustibles avec du Loudetia mort et 34% avec du SAFARI. Avec le couple ($x = 0,8$ et $y = 0,2$) ainsi déterminé, la quantité nécessaire pour l'oxydation en phase flamme représente environ 87% relativement à celle indispensable pour une combustion totale des gaz combustibles, et ce aussi bien avec du Loudetia mort comme végétal à brûler qu'avec du SAFARI. En se reportant à la composition chimique de ces deux herbes, la quantité d'oxygène globale (oxydation en phase solide + oxydation en phase flamme) nécessaire pour réaliser un flaming "pur" est de l'ordre de 80% par rapport à celle qu'on doit fournir pour obtenir leur combustion totale. Or, le taux d'oxygénation de l'oxydation en phase solide est d'environ 25% comparativement à celle de la combustion totale. La quantité d'oxygène nécessaire pour les réactions d'oxydation dans la flamme est donc élevée. Ces réactions d'oxydation étant exothermiques, la température maximale atteinte au sein de la flamme doit par conséquent être effectivement supérieure à 700°C, température choisie pour

simuler l'oxydation en phase solide, et ce d'autant plus que les réactivités chimiques entre des gaz sont nettement plus importantes que celles entre des gaz et des solides.

Selon le schéma du processus de formation des composés produits du modèle, l'étape suivante correspond au refroidissement des gaz de combustion sortant de la flamme. Compte tenu de ce qui a été présenté ci-dessus, **cette étape de refroidissement sera par conséquent simulée à partir des gaz produits par la flamme. Celle-ci est modélisée comme étant constituée de deux zones : l'une "réduite", et l'autre "oxydée". Celle-ci est régie par une combustion totale des gaz combustibles, alors que le taux d'oxygénation de la "zone réduite" est de l'ordre de 35% par rapport à la quantité d'oxygène nécessaire pour une oxydation stoechiométrique. La proportion des deux zones dans la flamme est définie par le couple (x = 0,8 et y = 0,2).**

c/ Estimation de la température maximale de la flamme :

Selon la représentation de la flamme en deux zones moyennes ("zone réduite" et "zone oxydée"), la "zone réduite" est relativement éloignée de l'air atmosphérique environnant, puisqu'elle est entourée par l'enveloppe externe constituée par la "zone oxydée". Ainsi, elle peut être considérée comme étant un système thermodynamiquement adiabatique. Autrement dit, c'est un système qui n'échange ni de quantité de travail, ni de chaleur avec l'extérieur. Cette approche est classiquement utilisée pour calculer la température de la flamme adiabatique de la combustion en phase gazeuse de n'importe quel gaz combustible (Sonntag et Wylen, 1991).

En conséquence, les réactifs à prendre en compte dans le calcul sont ceux définissant la "zone réduite", à savoir : les gaz produits par l'oxydation en phase

solide du végétal combustible, et l'oxygène atmosphérique dont la quantité nécessaire a été précédemment calculée.

Avec l'hypothèse qu'il n'y a pas d'échange d'énergie avec l'extérieur, la température ainsi calculée correspond effectivement à la température maximale qui peut être atteinte au sein de la flamme, puisque tout transfert de chaleur conduirait à une baisse de température du système. Il est à noter que plus on tend vers l'oxydation totale des gaz combustibles dans cette flamme, et plus la température maximale calculée sera élevée.

En supposant que notre système chimique est thermodynamiquement adiabatique, et en appliquant le premier principe de la thermodynamique, nous pouvons écrire la relation suivante :

$$H\ (\text{réactifs}) = H\ (\text{produits}) \qquad (2)$$

où H représente la fonction d'enthalpie.

Comme l'enthalpie globale des produits dépend de la température atteinte à l'équilibre, le calcul consiste à faire varier la température des produits jusqu'à ce que l'Equation 2 soit satisfaisante, sachant que les données respectives des H (réactifs) et H (produits) sont accessibles par GEMINI 1.

Le résultat obtenu indique que la température maximale de la flamme (Loudetia ou SAFARI), se situe aux alentours de 1100°C ± 25°C. Cette incertitude sur la valeur déterminée a été déduite de celle qui a servi pour faire varier la température entre deux pas de calcul (dT = 25°C). La température calculée ainsi définie est comparable à la température maximale, se situant entre 1000°C et 1400°C, qui a été expérimentalement évaluée par Gaydon et Wolfhard (Gaydon et Wolfhard, 1960) dans la partie interne de la flamme d'une bougie, un combustible solide dont la composition chimique en C, H et O est relativement

proche de celle des herbes de savane. La température maximale de la flamme que nous avons calculée peut donc être considérée comme cohérente.

Selon le schéma du processus de formation des composés produits du modèle, l'étape suivante correspond au refroidissement des gaz de combustion sortant de la flamme. Etant donné que nous avons supposé que les gaz produits dans la "zone réduite" quittent la flamme pour être directement refroidis, **cette étape de refroidissement sera par conséquent simulée à partir de 1100°C, la température maximale atteinte au sein de la flamme obtenue par calcul.**

d/ Composition des composés produits à partir du flaming "pur" :

d. 1. Composition des condensés solides à haute température ou "cendres" :

Suivant le schéma de formation des produits de combustion, les condensés solides à haute température produits au cours des feux de biomasse végétale sont issus des réactions d'oxydation en phase solide. La composition simulée est celle qui a été définie à 700°C, avec du Loudetia mort ou du SAFARI et la quantité d'oxygène nécessaire précédemment calculée.

Dans le modèle, les condensés solides à haute température sont assimilés à des cendres. Les compositions simulées des condensés solides formés à partir du flaming "pur" du Loudetia mort et du SAFARI sont présentées respectivement dans les Tableaux 41 et 42. Nous y avons également reporté les compositions des gaz produits par l'oxydation en phase solide des deux végétaux, car ces derniers constituent des gaz combustibles pour la flamme, dans la suite de la simulation. Dans les Tableaux 41 et 42, les condensés solides formés sont marqués en gras.

Les différents composés sont classés dans l'ordre décroissant de leur teneurs respectives.

D'après le Tableau 41, nous remarquons que la composition simulée obtenue à partir du Loudetia mort est globalement similaire, aussi bien du point de vue qualitatif que quantitatif, à celle résultant de la simulation des composés produits par un smoldering "pur" à 700°C. Ce résultat est plausible, puisque les quantités d'oxygène nécessaires pour les simuler sont à peu près équivalentes : 25% relativement à la combustion totale du combustible pour l'oxydation en phase solide du flaming, et 23% pour le smoldering.

Il en découle que le système gazeux formé est riche en espèces réduites (CO, CH_4, NH_3, H_2S, etc.), qui sont par conséquent fortement oxydables. L'hypothèse de les considérer comme gaz combustibles pour la flamme dans la suite de la simulation est donc cohérente.

En ce qui concerne les condensés solides à haute température, on constate que les teneurs respectives de $SiO_2(c)$, $CaSiO_3(s)$, $K_2SiO_3(c)$ et $Ca_3P_2O_8(s)$ pour le flaming sont identiques à celles obtenues pour le smoldering (Tableau 41). Ceci semble cohérent, si on tient compte du fait qu'ils se formaient déjà avec la même composition dans le cas de la pyrolyse. Ce résultat indique que la formation de ces oxydes réfractaires est indépendante de la quantité d'oxygène extérieur ajouté au combustible pour le brûler.

	Flaming	Smoldering
Températures	**700°C**	**700°C**
N2(G)	31,9800	31,0658
C1O1(G)	25,2953	24,9673
H2(G)	21,4474	21,4273
C1O2(G)	7,1979	7,1173
H2O1(G)	3,7260	3,7292
O2SI1(C)	**1,0448**	**1,0448**
C1H4(G)	0,6501	**0,9364**
C1	**0,5363**	0,6586
CA1O3SI1(S)W	**0,0850**	**0,0850**
K2O3SI1(C)	**0,0302**	**0,0302**
CL1K1(C)	**0,0192**	**0,0194**
CA3O8P2(S)	**0,0150**	**0,0150**
H2S1(G)	0,0096	0,0096
CL1K1(G)	0,0059	0,0058
H3N1(G)	0,0043	0,0043
CL2K2(G)	0,0022	0,0022
CL1H1(G)	0,0004	0,0004
C1O1S1(G)	0,0004	0,0004
C1H1N1(G)	8,50E-05	8,37E-05
C1H2O1(G)	8,45E-06	8,45E-06
H1K1O1(G)	4,01E-06	3,98E-06
C2H6(G)	3,22E-06	3,30E-06
C2H4(G)	2,66E-06	2,69E-06
C1H2O2(G)	1,20E-06	1,20E-06
C1H1N1O1(G)	8,68E-07	8,57E-07
K1(G)	4,08E-07	4,02E-07
C1K1N1(G)	3,47E-07	3,39E-07
C2H2O1(G)	1,06E-07	1,06E-07
C1H4O1(G)	6,02E-08	6,11E-08
H1(G)	4,77E-08	4,73E-08
H1S1(G)	3,57E-08	3,54E-08
C2H3N1(G)	2,96E-08	2,96E-08
C1H3(G)	2,93E-08	2,95E-08
C2H2(G)	1,40E-08	1,40E-08
H2S2(G)	1,46E-09	1,46E-09
C1H5N1(G)	6,65E-10	6,78E-10
S2(G)	5,38E-10	5,53E-10
C1H1O1(G)	4,80E-10	4,70E-10
C3H6(G)2	3,83E-10	3,74E-10
C1CL1H3(G)	2,76E-10	2,49E-10
H2N1(G)	1,84E-10	1,55E-10

Tableau 41 : Composition simulée des composés produits par l'oxydation en phase solide à 700°C d'un flaming "pur" et d'un smoldering "pur" de 1 kg de Loudetia mort - teneurs exprimées en mol./kg combustible.

	Flaming
Températures	**700°C**
N2(G)	34,6426
C1O1(G)	26,8341
H2(G)	22,9955
C1O2(G)	7,5638
H2O1(G)	3,9573
C1H4(G)	0,6978
O2SI1(C)	**0,6398**
C1	**0,3435**
CA1O3SI1(S)W	**0,0300**
CA3O8P2(S)	**0,0300**
CL1K1(C)	**0,0285**
K2O3SI1(C)	**0,0202**
H2S1(G)	0,0193
CL1K1(G)	0,0063
H3N1(G)	0,0047
CL2K2(G)	0,0024
C1O1S1(G)	0,0007
CL1H1(G)	0,0005
C1H1N1(G)	9,16E-05
C1H2O1(G)	8,97E-06
H1K1O1(G)	4,28E-06
C2H6(G)	3,46E-06
C2H4(G)	2,85E-06
C1H2O2(G)	1,26E-06
C1H1N1O1(G)	9,26E-07
K1(G)	4,39E-07
C1K1N1(G)	3,75E-07
C2H2O1(G)	1,13E-07
H1S1(G)	7,14E-08
C1H4O1(G)	6,40E-08
H1(G)	5,12E-08
C2H3N1(G)	3,20E-08
C1H3(G)	3,14E-08
C2H2(G)	1,50E-08
H2S2(G)	5,46E-09
S2(G)	2,09E-09
C1H5N1(G)	7,42E-10
C1H1O1(G)	5,10E-10
C3H6(G)2	3,82E-10
C1CL1H3(G)	2,68E-10
H2N1(G)	1,77E-10

Tableau 42 : Composition simulée des composés produits par l'oxydation en phase solide à 700°C d'un flaming "pur" de 1 kg de SAFARI - teneurs exprimées en mol./kg combustible.

La principale différence entre les deux compositions simulées réside dans les quantités respectives de C(s) formé : celle du flaming est significativement plus faible que celle du smoldering. Ce résultat n'est pas surprenant, puisque la concentration de carbone dans les cendres expérimentalement obtenues nous a servi de contrainte de calcul pour déterminer la quantité d'oxygène nécessaire à la simulation de l'oxydation en phase solide des deux modes de combustion.

Par ailleurs, nous constatons que les compositions simulées avec du Loudetia mort et du SAFARI divergent essentiellement au niveau des composés mineurs (solides et gazeux) contenant au moins un des éléments minéraux tels que K, Ca, S, Cl, etc. Ceci est à relier à la différence de composition minérale des deux herbes de savane. On peut donc considérer que le modèle est suffisamment sensible pour permettre de quantifier l'influence de la composition chimique du combustible sur celle des composés produits.

Afin de vérifier si la contrainte de calcul qui a servi à calculer la quantité d'oxygène nécessaire pour réaliser l'oxydation en phase solide à 700°C est acceptable pour déterminer la composition des produits, nous avons calculé la composition chimique élémentaire des cendres simulées pour la comparer à celle expérimentalement obtenue en chambre de combustion. Les compositions simulées à partir du Loudetia mort et du SAFARI sont respectivement présentées dans les Tableaux 43 et 44.

Le carbone solide formé a constitué l'élément de contrainte du calcul pour définir la quantité d'oxygène à ajouter afin de réaliser l'oxydation en phase solide du flaming "pur". Nous avons effectué cet ajout jusqu'à ce que la concentration du carbone soit proche de la moyenne des valeurs expérimentales. Or, ces dernières sont affectées d'une certaine incertitude. La procédure de calcul est donc

susceptible d'affecter la précision du résultat des concentrations simulées. En fonction de ces remarques, nous retiendrons seulement les ordres de grandeur des deux ensembles de données pour commenter la comparaison des résultats.

En tenant compte des incertitudes sur les données expérimentales, nous constatons que les concentrations respectives en K, Si et O sont du même ordre de grandeur que celles déterminées expérimentalement.

En ce qui concerne le calcium, sa concentration est légèrement supérieure à celle expérimentalement obtenue, de même que ce qui a été observé pour le cas du smoldering. Ainsi, nous avons additionné les concentrations expérimentales en Ca et Mg, deux éléments appartenant à la même famille chimique, pour vérifier si le défaut de la simulation a eu pour cause l'exclusion de magnésium du calcul. Le résultat obtenu indique une somme égale à 5,59% ± 0,59% avec du Loudetia mort, et 6,05 ± 0,05% avec du SAFARI. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que les concentrations respectives en calcium résultant de la simulation (Tableaux 43 et 44). Ainsi, l'exclusion du magnésium semble effectivement être la cause principale du manque de justesse de la quantité simulée du calcium.

Compte tenu des constatations sur le comportement chimique de cet élément au cours de la combustion des herbes de savane, obtenues à partir des compositions simulées des composés produits par pyrolyse, smoldering et flaming, nous pouvons souligner que si on avait introduit le magnésium dans le calcul, celui-ci serait alors intégralement transformé en oxydes réfractaires, et resterait donc dans les cendres formées.