

Auto-échauffement des matières carbonées

1.1 Définition de l'auto-échauffement

L'auto-échauffement est un phénomène qui se produit lorsqu'un système libère spontanément de la chaleur qui aura tendance à dépasser la chaleur dissipée. Il en découle une augmentation indésirée de la température du milieu [11] qui peut s'accompagner d'une libération de gaz toxiques. Si, en conséquence, la production de chaleur augmente par thermo-activation des réactions chimiques, il y a risque d'emballement thermique entraînant la combustion du substrat.

A ce niveau, les réactions deviennent incontrôlées et entraînent une forte élévation de la température causée par une production massive de chaleur qui excède la quantité de chaleur évacuée. Par conséquent, un incendie peut se déclencher libérant des gaz inflammables et toxiques pouvant causer une explosion. En effet, une forte pression résultant de ce phénomène peut conduire à l'explosion du réacteur [12]. Cette situation est largement rencontrée dans les secteurs du charbon et du bois. L'agro-alimentaire et le secteur des déchets sont aussi confrontés à cette problématique. En France, parmi les accidents rapportés par l'INERIS, l'accident le plus marquant est celui de Blaye en 1997 dans le département de la Gironde qui a provoqué l'explosion et l'effondrement de 21 silos de blé et l'incendie de stocks de granulés de luzerne dans la Marne en 1995 [13].

1.2 Auto-échauffement du charbon

Lorsque le charbon est exposé à l'oxygène à basses températures (entre 25 et 100°C), il fait face à une situation communément dite, dans la littérature ; une oxydation à basse température. Cette situation est à l'origine de l'auto-échauffement du charbon, qui est responsable de nombreux incendies et explosions pouvant avoir lieu dans les mines de charbon ou pendant le transport, le stockage et le traitement du charbon dans les centrales thermiques. Du fait de son fort pouvoir calorifique et de sa réactivité, le charbon

exposé à l'oxygène à basses températures est susceptible de s'auto-échauffer [14]. Ce phénomène a tendance à évoluer vers une combustion spontanée libérant des gaz toxiques et parfois explosifs. En effet, à partir d'une température de 77°C, le charbon stocké présente un fort risque d'incendie [15].

L'auto-échauffement est d'autant plus favorisé en présence d'une importante quantité de charbon que ce soit en stock, en silo ou dans le broyeur. De plus, les caractéristiques physico-chimiques du charbon incluant sa composition élémentaire, son humidité, son pouvoir calorifique, sa porosité, sa surface spécifique ainsi que la taille des particules influencent sa tendance à l'auto-échauffement. Les conditions environnantes jouent également un rôle dans le risque d'auto-échauffement, à savoir, la température du milieu, la quantité d'oxygène présente, la vitesse d'écoulement du gaz vecteur ainsi que la teneur en eau du gaz de ventilation impactent le caractère exothermique de la matière réactive.

Le charbon est classé en 4 rangs selon son pouvoir calorifique et sa teneur en matières volatiles ou les ratios atomiques O/C et H/C. Le rang inférieur désigne le type de charbon de faible teneur en carbone. Le lignite et le subbitumineux sont de rangs inférieurs. L'anthracite et le bitumineux, de rangs supérieurs, ont une forte teneur en carbone et une faible teneur en oxygène. Certains travaux montrent que le charbon de rang inférieur est plus susceptibles de s'auto-échauffer que le charbon de rang supérieur [16]. Cette tendance a été justifiée dans [17] par le fait que l'oxygène combiné libère des sites actifs pendant l'oxydation en produisant du gaz carbonique et du monoxyde de carbone. Ainsi, le type de charbon contenant une teneur élevée en oxygène est plus sujet à l'auto-échauffement. Cependant, pour un rang donné, l'oxydation du charbon à basse température dépend de ses propriétés physiques en termes de teneurs en eau et en matières minérales [18], de porosité et de surface spécifique.

La caractérisation de l'auto-échauffement du charbon à l'échelle du laboratoire ou à l'échelle industrielle est souvent basée sur le suivi de l'évolution de la chaleur libérée et/ou la variation de masse, l'analyse des gaz émis et l'identification des groupements fonctionnels mis en jeu. Pour ce faire, les techniques usuelles sont les suivantes : L'analyse thermogravimétrique (ATG) mesure la variation de la masse au cours de l'oxydation. La calorimétrie (DSC, ATD) est utilisée afin de quantifier les flux de chaleur mis en jeu. L'analyse de gaz par chromatographie gazeuse ou en recourant à d'autres techniques permettent de mesurer la consommation de l'oxygène et la concentration des volatiles émis.

Ces approches ont permis d'associer à l'exothermicité de l'auto-échauffement des processus responsables de la génération spontanée de chaleur. Ces mécanismes peuvent être répartis en deux classes : l'adsorption de l'oxygène et l'oxydation directe. En effet, les analyses ATG/DSC réalisées sur du charbon ont pu montrer un gain de masse qui a été

associé à l'adsorption de l'oxygène sur les sites actifs d'adsorption et la formation des complexes oxygénés. Des essais FTIR ont appuyé l'existence de ces complexes en identifiant des groupements constituant les complexes stables et instables qui sont ensuite décomposés en gaz carbonés. Néanmoins, la compréhension des mécanismes d'oxydation du charbon à basse température est incomplète du fait de la complexité et la multitude des mécanismes mis en jeu.

Ainsi, il sera utile de rappeler quelques notions qui gravitent autour de l'oxydation à basses températures du charbon, et qui sont sources d'exothermicité et d'auto-échauffement. Il s'agit des mécanismes d'adsorption de l'oxygène et d'oxydation directe (direct burn-off), introduits ci-dessous et résumés dans la figure 1.1.

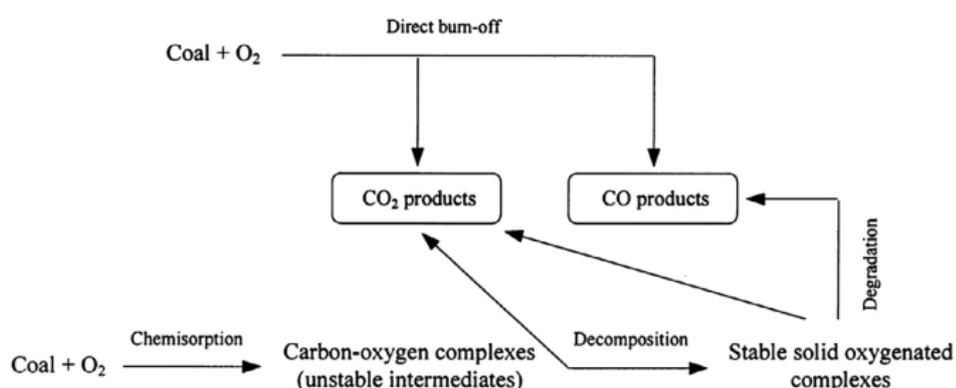


FIGURE 1.1 – Processus d'oxydation du charbon à basse température

1.2.1 Phénomène d'adsorption

L'adsorption est un processus qui se manifeste lorsqu'un fluide est mis en contact avec un solide. Les molécules du fluide (l'adsorbat) se fixent à la surface du solide (l'adsorbant). Celle-ci comporte des surfaces externes et internes créées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant. En fonction de la nature des liaisons qui se forment lors de l'adsorption, celle-ci est divisée en deux types : l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Adsorption physique ou physisorption

L'adsorption est dite physique lorsque les molécules du fluide sont fixées à la surface de l'adsorbant par des liaisons de Van Der Waals, de faible force d'attraction. Ainsi, l'adsorption physique est réversible et ne modifie pas la structure moléculaire de l'adsorbant [19, 20].

Adsorption chimique ou chimisorption

Dans le cas d'une adsorption chimique, des liaisons chimiques de valence se forment entre le fluide et le solide. L'énergie de liaison est largement supérieure à celle de l'adsorption physique. La chimisorption modifie les propriétés chimiques de l'adsorbant et est donc irréversible [19, 20].

Le processus d'adsorption est détaillé dans la section 1.5 pour le cas de l'oxydation à basses température des matières carbonées.

1.2.2 Oxydation directe (direct burn-off)

L'oxydation directe est l'un des mécanismes associés à l'oxydation du charbon ou du char à basse température. Ce processus est supposée similaire aux réactions de combustion. Comme la combustion, l'oxydation directe est fortement dépendant de la température. Néanmoins, aujourd'hui, en raison du manque de compréhension de cette réaction, elle n'est pas décrite sous la forme d'une série d'étapes fondamentales. Il est admis qu'elle se manifeste que dans certains sites actifs, qui interagissent rapidement avec les molécules d'oxygène avant de les désorber sous forme de gaz. Cette hypothèse ressemble au mécanisme de réaction suggéré pour l'oxydation du carbone à des températures supérieures à 300°C [3].

Par ailleurs, en industrie, la taille des stocks et la durée des phénomènes exothermiques sont importantes. Ceci rend l'investigation de l'auto-échauffement difficile. La prédiction numérique de l'auto-échauffement permettrait de contourner ces obstacles en assurant une rapidité et une flexibilité de la description du comportement du réactif face à l'auto-échauffement.

1.3 Auto-échauffement de la biomasse brute

En dépit des nombreux incidents liés à l'auto-échauffement de la biomasse [21], cette problématique reste peu étudiée comparée à l'échauffement du charbon. Néanmoins, le secteur de la biomasse étant en plein essor, de plus en plus de recherches s'intéressent à ce phénomène pouvant dégrader la biomasse pendant son transport, son stockage ou même durant un traitement thermique comme la gazéification oxydative ou le prétraitement par torréfaction [22, 23].

En effet, pour le cas de la biomasse stockée, les mécanismes exothermiques pointés peuvent être d'origine physique, biologique et chimique. A température ambiante, la condensation libère une faible quantité de chaleur qui a tendance à agir comme un catalyseur des réactions exothermiques. Par ailleurs, la teneur en eau de la biomasse stockée (autour de 20%) offre des conditions propices au développement microbien par fermentation. De plus,

l'hétérogénéité de la texture de la biomasse brute peut entraîner la formation de points chauds et accentuer le risque d'auto-échauffement et d'auto-combustion notamment à grande échelle.

Des études réalisées sur différents types de biomasse ont montré que l'auto-échauffement de la biomasse peut se produire à basses températures (dès 30°C) [24, 25, 26] sous l'effet de la fermentation, qui peut avoir lieu jusqu'à une température de 70°C [27]. Au delà de cette température, l'activité microbienne cesse. Néanmoins, l'accumulation de la chaleur produite par fermentation peut entraîner une élévation de la température qui déclenche d'autres phénomènes plus exothermiques comme l'oxydation [26]. Dans de nombreux cas, ce processus engendre une auto-combustion du substrat [28].

L'étude menée par Koseki et al. [25] met en avant le rôle de l'oxygène et de l'humidité dans le développement de la fermentation dans un échantillon de plaquettes de bois humides soumis à une faible température d'environ 30°C. Même en absence d'oxygène une faible chaleur est générée par les micro-organismes anaérobies.

Quelques travaux se sont intéressés à l'auto-échauffement pendant le stockage de la biomasse, incluant principalement, les pellets et les sciures de bois. A l'échelle industrielle, dans la majorité des cas traités, l'auto-échauffement de la biomasse fraîche peut élever modérément la température du milieu, jusqu'à 60 à 70°C [27], par fermentation. Plus la biomasse est fraîche, plus elle retient l'humidité et plus elle est sujette à l'auto-échauffement. Dans d'autres scénarii rapportés, l'accumulation de la chaleur générée par voie biologique déclenche des réactions d'oxydation à partir d'environ 130°C [26]. Celles-ci, étant fortement exothermiques, provoquent une combustion spontanée marquée par une augmentation drastique de la température. Généralement, comme pour le charbon, la combustion spontanée non maîtrisée est suivie par un incendie et éventuellement une explosion.

1.4 Auto-échauffement de la biomasse lignocellulosique traitée thermiquement

1.4.1 Auto-échauffement du char

Le traitement du bois à hautes températures ($> 300^{\circ}\text{C}$) en condition inerte par pyrolyse produit entre autres du charbon de bois. Ce dernier peut avoir différents usages, par exemple dans l'industrie de métallurgie comme réducteur et dans l'agriculture comme amendement (biochar). De plus, ses propriétés adsorbantes font du char une matière première pour produire du charbon actif. Néanmoins, le char est plus sujet à l'auto-

échauffement que la biomasse brute, du fait de ses propriétés physico-chimiques plus thermo-réactives.

Contrairement à la biomasse non-traitée, le char est hydrophobe et possède une hygroscopicité moins importante. Ces propriétés le rendent moins sujet à la fermentation. Toutefois, d'autres mécanismes sont généralement mis en jeu lors de l'interaction entre le char et l'oxygène. Il s'agit des mêmes processus que ceux connus pour le charbon à savoir : l'adsorption chimique, la formation de complexes carbone-oxygène et l'oxydation directe [29].

Parmi les premiers travaux de recherches s'intéressant aux mécanismes responsables de l'auto-combustion du char à basses températures, Bradbury et Shafizadeh [30] se sont intéressés à l'auto-échauffement du char de cellulose préalablement traité par pyrolyse à 550°C sous azote. L'exposition d'un échantillon de 2.5mg de char à l'oxygène sous 118°C a montré un gain de masse provenant de l'adsorption chimique de l'oxygène. L'analyse FTIR a montré l'augmentation de l'absorption à une longueur d'onde de 1700cm⁻¹ correspondant à la formation des groupement carbonyles. L'augmentation de la température de traitement de 50°C, progressivement de 250°C à 400°C, fait diminuer l'absorption de cette même longueur d'onde indiquant à la fois une décomposition du groupement carbonyle et une perte de masse.

Par ailleurs, l'affinité du char à adsorber chimiquement de l'oxygène dépend fortement de l'intensité du traitement thermique du bois. Pour le char de cellulose et le char de bois, la température assurant une affinité optimale correspond à une pyrolyse incomplète (450-500°C). Au delà de cette température, l'adsorption de l'oxygène par le char est réduite [31, 29]. De nombreux travaux ont repris le protocole de Bradbury et Shafizadeh afin de caractériser l'auto-échauffement du char de bois ou de charbon [29, 32].

La température d'ignition est définie comme étant la température transitoire à partir de laquelle le taux d'oxydation augmente de façon drastique. Pour différents types de char, la température d'ignition spontanée était estimée entre 150°C et 250 °C en fonction de la température de pyrolyse du bois brute [33, 34]. En effet, dans [33], pour de l'épicéa traité à 450°C, la température minimale d'ignition spontanée est de 150°C.

1.4.2 Auto-échauffement du bois torréfié

Quelques études se sont intéressées à l'auto-échauffement du bois pendant le prétraitement de torréfaction, et en aval de ce même procédé. La torréfaction est un processus de prétraitement de la biomasse lignocellulosique qui consiste à dégrader partiellement la

biomasse à des températures allant de 200°C à 300°C sous gaz inerte. Le but de ce procédé est de faciliter le stockage et le transport de la biomasse et d’optimiser le rendement énergétique des procédés de gazéification [35] ou de co-combustion pour lesquels ce produit torréfié est destiné. Néanmoins, ses propriétés en termes de porosité et de réactivité se rapprochant de celles du charbon, ce produit présente des risques d’auto-échauffement lié à l’exothermicité des réactions issues de son contact avec l’oxygène, aux caractéristiques physico-chimiques du produit et aux conditions de traitement ou de stockage.

Auto-échauffement pendant la torréfaction

Lors d’une torréfaction sévère, les réactions exothermiques ont tendance à augmenter la température du gaz alors qu’elle diminuait au cours du séchage en raison du besoin en chaleur latente de vaporisation. Cette élévation de température entraîne des réactions responsables de l’auto-échauffement [23].

A ce titre, quelques modèles ont été conçus afin de prédire le dépassement de température en torréfaction à petite et à grande échelle. Ces travaux ont investigué l’effet des propriétés physiques de la biomasse telles que la teneur en eau et la taille de la particules, ainsi que l’influence des conditions de traitement (température, durée) sur l’auto-échauffement pendant la torréfaction.

L’effet de l’humidité de la biomasse brute sur le procédé de torréfaction a été mis en avant dans plusieurs travaux. Une teneur en eau élevée nécessite un apport plus important de chaleur latente afin d’éliminer l’eau contenue dans le bois. Ceci ralentit l’augmentation de la température car la chaleur fournie est destinée à former la vapeur d’eau. L’élévation de la température est donc retardée à la surface, et encore plus au centre de la particule. Ensuite, la vaporisation a lieu de manière soudaine et massive. Ainsi, pour le cas d’une particule de biomasse, une teneur en eau élevée peut provoquer un dépassement de température par rapport à la température imposée [36] plus accentué au centre. Néanmoins, pour un empilement de particules, le traitement thermique est plus retardé à la sortie de l’empilement (par rapport à la direction du gaz introduit) et le temps que les réactions de dégradation se mettent en place le gaz est déjà refroidi [23].

Pour un traitement court, une particule de petite taille est plus traitée qu’une grosse particule. Sur des temps longs et selon les conditions de traitement, la particule de taille importante ayant une plus faible capacité à dissiper la chaleur peut être sujette à une exothermicité spontanée durant la torréfaction. La conversion de la biomasse diminue avec la taille de la particule du fait que la conduction devient plus limitante, entraînant une hétérogénéité du milieu. Ceci peut provoquer une forte augmentation de la température, notamment au centre de la particule qui pourrait dépasser la température imposée

[37, 23, 38].

Afin d'optimiser le prétraitement par torréfaction et d'éviter les situations d'auto-échauffement pendant la torréfaction, il est recommandé d'opter pour une température relativement basse, assurant une bonne homogénéité du traitement sur une durée plus longue [23, 36].

Auto-échauffement après la torréfaction

Quelques études se sont intéressées à l'auto-échauffement du bois torréfié stocké à basses température [7, 39]. L'étude de Candelier et al. [7] consacrée au comportement thermochimique du bois torréfié et du char soumis à l'air à 40°C. Le prétraitement a été réalisé à des températures comprises entre 210 et 280°C. L'exposition à l'air a montré la tendance du bois torréfié à s'auto-échauffer, notamment sous l'effet de la température de prétraitement. Rappelons-le, pour le cas du char, une température optimale correspondant à une pyrolyse partielle assure une adsorption maximale de l'oxygène. Dans la gamme de température de torréfaction, l'adsorption augmente avec la température de prétraitement. Ainsi, plus le bois est thermiquement dégradé plus il est sujet aux mécanismes exothermiques d'oxydation, qui sont à l'origine de sa forte réactivité. On notera que pour le bois uniquement séché (à des températures en dessous de la température de torréfaction), ni adsorption ni auto-échauffement ne sont détectés.

Le phénomène d'adsorption a également été observé pour le bois fraîchement torréfié au contact de l'air dans une étude plus récente [39]. Lim et Chew ont investigué l'adsorption chimique de l'oxygène sur du bois prétraité à l'air et à l'azote. Pour ce faire, une partie du bois a été prétraitée sous air (à deux températures différentes, 140 et 150°C pendant 50 et 30 jours respectivement) et le reste a été sévèrement torréfié sous azote (à 300°C pendant 1.5 min). Pour le bois sévèrement torréfié et soumis à l'air à des températures inférieures à 140°C, un gain de masse a été relevé indiquant une chimisorption de l'oxygène. Plus la température est basse, plus le temps requis pour la saturation des sites de chimisorption est élevé, pouvant aller jusqu'à 24 h pour une température de 74°C. A des températures supérieures à 140°C, la masse augmente moins puis diminue, probablement du fait de la présence de réactions parallèles d'oxydation.

Par ailleurs, concernant les substrats prétraités sous air à 140 et 150°C, leur réexposition à l'air provoque un gain de masse au bout d'un temps long, de 5 à 20h. Ce retard pourrait être lié au fait que la pré-exposition à l'air bloque des sites actifs occupés par la présence des complexes formés. Le gain de masse est expliqué par la décomposition des complexes et la libération des sites actifs. Ces sites actifs sont donc réexposés à la chimisorption.

1.5 Mécanismes responsables de l'auto-échauffement

L'auto-échauffement est créé lorsqu'une quantité de chaleur spontanément générée par des mécanismes exothermiques dépasse la dissipation de cette même chaleur par les transferts convectif conductif ou radiatif. Les phénomènes provoquant l'auto-échauffement peuvent être d'origine physique, biologique et chimique.

1.5.1 Cas de la biomasse

Les mécanismes généralement observés pour le cas de la biomasse brute sont d'origine biologique, physique et parfois chimique.

- la fermentation : l'auto-échauffement de la biomasse brute peut avoir lieu à une température aussi basse que 30°C, principalement par fermentation de micro-organismes. La fermentation aérobie produit de la chaleur jusqu'à 70°C ; une température trop élevée pour la survie des micro-organismes. Cependant, si transport de la chaleur est limité, celle-ci s'accumule en élevant la température du milieu jusqu'à une température suffisante pour déclencher des réactions d'oxydation.
- l'oxydation : elle débute autour de 130°C [26] ; cette réaction est caractérisée par la combustion directe de la matière et la production de gaz carbonés
- la condensation : elle contribue, à température ambiante, à la création de chaleur. La quantité de chaleur est faible. Néanmoins, elle permet d'accélérer les réactions exothermiques d'auto-échauffement.

1.5.2 Cas du charbon et du bois thermiquement traité

Le charbon, le char et le bois torréfié, de part leur hygroscopicité, ne sont pas concernés par l'exothermicité de l'activité microbienne [40]. Néanmoins, d'autres phénomènes plus exothermiques interviennent lorsqu'il y a interaction entre les pores du substrat et l'oxygène à basse température. Ces mécanismes peuvent être répartis en deux classe : l'adsorption de l'oxygène et l'oxydation directe.

- l'adsorption de l'oxygène : ayant lieu pendant la phase initiale de l'oxydation du charbon [39, 41], le processus d'adsorption comprend les étapes suivantes :
 - 1) l'adsorption physique réversible des molécules d'oxygène sur la surface du réactif exerce une faible force d'attraction (liaisons de Van der Waals).
 - 2) l'adsorption chimique irréversible retient par des liaisons de valence les molécules d'oxygène sur la surface du charbon. Il en résulte la formation de com-

plexes oxygène-charbon instables incluant des peroxydes, hydroperoxydes et des hydroxyles.

- 3) la décomposition des complexes instables en gaz et en complexes stables comprenant des carboxyles et des carbonyles. La libération des gaz permet de régénérer les sites actifs occupés.
- 4) la décomposition des complexes stables en gaz et en complexes non-réactifs. Ces derniers ne réagissent qu'à hautes températures ($T > 150^\circ\text{C}$) [41]. Cette phase étant plus lente, elle entraîne une accumulation des complexes stables et donc un ralentissement du taux d'adsorption de l'oxygène

L'adsorption chimique est limitée à une monocouche de molécules d'oxygène. Alors que l'adsorption physique peut comprendre une seule ou de plusieurs couches de molécules d'oxygène [42]. Il a été démontré que l'adsorption physique de l'oxygène sur le charbon joue un rôle important à température inférieure à 0°C . A plus hautes température, c'est le processus d'adsorption chimique qui devient dominant [42]. L'adsorption physique est caractérisée par une faible chaleur de réaction, du même ordre que la chaleur d'évaporation de l'eau. Celle-ci s'étend de 6.7 à 20.9 kJ/mol d'oxygène. Quant à la chaleur d'adsorption chimique, elle est plus élevée, allant de 83.6 jusqu'à 418 kJ/mol, et dépend du type de charbon et de la quantité d'oxygène consommée [3].

- La réaction d'oxydation directe : fortement dépendante de la température, cette réaction a lieu sur la structure aromatique ou aliphatique du charbon, d'où elle libère des composés gazeux comprenant le CO_2 , le CO et le H_2O .

Sur le long terme, les réactions d'oxydation directe dominant car on observe une formation de complexes non-réactifs, qui entraîne une désactivation progressive d'une partie des sites actifs dédiés à l'adsorption [3]. Le taux de consommation d'oxygène atteint un régime permanent. A ce stade, Kaji et al. [43] estiment la chaleur d'oxydation entre 300 et 379 kJ/mol d'oxygène pour une gamme de température de 20 à 170°C .

Les phénomènes de génération de chaleur résultant du contact entre l'oxygène et le bois thermiquement modifié sont très peu étudiés dans la littérature. Le mécanisme d'adsorption chimique de l'oxygène sur le char a été démontré. Celui-ci est maximal pour le charbon de bois préalablement traité à des température allant de 450 à 500°C et pour le char de cellulose pyrolysée à 550°C .

Dans l'étude de Hshieh et Richards [29], l'adsorption chimique de l'oxygène sur le char est détectée à une température de 140°C sous air. Au delà de 270°C l'oxydation directe du char prend le relais. Concernant le bois torréfié, seuls Lim et Chew [39] se sont penchés sur l'identification de la chimisorption de l'oxygène sur du bois sévèrement torréfié. Cette

étude a montré que le bois thermiquement modifié peut contenir différents types de sites actifs dédiés à l'adsorption chimique selon l'intensité du traitement qu'il subit.

1.6 Paramètres influençant l'auto-échauffement

L'auto-échauffement est sensible à plusieurs paramètres internes et externes. Les facteurs internes comprennent les propriétés physico-chimique de la matière concernées (taille, volume du stockage, teneur en eau ...). Les facteurs externes sont liés aux conditions imposées en termes de température, de vitesse de gaz oxydant de ventilation et de quantité d'oxygène présente dans ce gaz.

1.6.1 Propriétés de la matière

Taille de la particule, surface spécifique et volume du stockage

Il a été démontré que la taille de particule de charbon peut avoir une forte influence sur son taux d'oxydation à basses températures. De nombreux travaux réalisés sur le charbon, montrent que pour des particules de tailles allant de la centaine de microns à quelques centimètres, en diminuant le diamètre de la particule, la surface spécifique devient plus importante et offre une meilleure accessibilité aux sites actifs présents sur la surface interne du charbon [3].

Par ailleurs, une étude a démontré qu'une pile de plaquettes de saule est plus sujette à l'auto-échauffement qu'une pile de morceaux de saule. Ce résultat a été expliqué par le fait que les plaquettes de bois contiennent plus de particules fines (≤ 5 mm) dont la distribution granulométrique est plus uniforme. Ceci entraîne un tassement des plaquettes plus important, limite la perméabilité ainsi que la dissipation de la chaleur produite [28].

De ce fait, la taille de la particule est un des paramètres qui déterminent le régime d'oxydation à basses températures. Trois régimes de réaction sont identifiés pour le cas du charbon (voir fig. 1.2) :

- 1) le régime à dominante cinétique : généralement les particules très poreuses avec une grande surface de réaction suivent un régime principalement de réaction chimique intrinsèque. Le gaz diffuse rapidement vers la surface interne du charbon, là où la plupart des sites actifs sont situés.
- 2) le régime intermédiaire : pour des particules moins poreuses ayant des coefficients de diffusion moléculaire d'oxygène plus élevés, la cinétique chimique est plus lente que la diffusion permettant à l'oxygène de diffuser dans la matière avant de réagir. La taille de la particule influence ce régime intermédiaire.

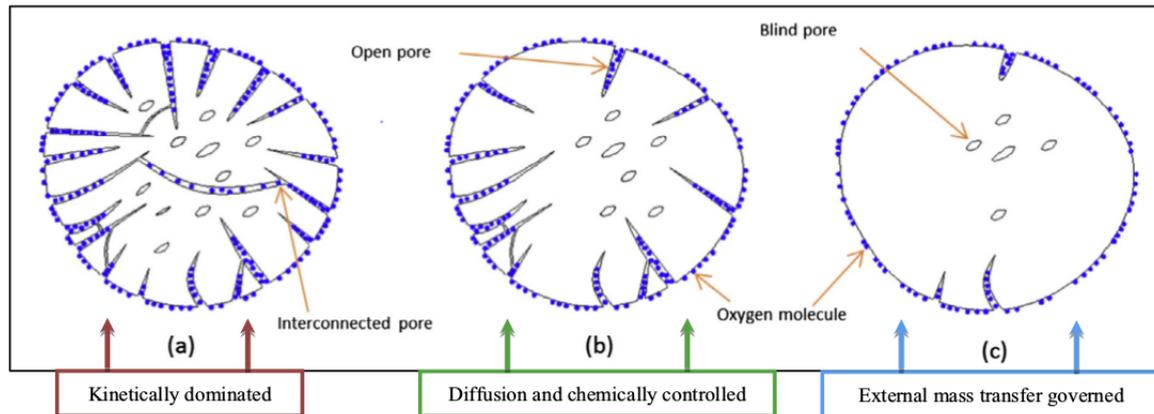


FIGURE 1.2 – Schéma illustrant les régimes d'oxydation du charbon à basse température [44]

- 3) le régime de transfert externe de masse : concerne des particules non poreuses ou de forte résistance à la diffusion interne. Ce régime n'intervient qu'à hautes températures durant la combustion de la matière. Il est marqué par une réaction d'oxydation ayant majoritairement lieu sur la surface externe du charbon qui ne présente aucune résistance à la diffusion. Cette réaction chimique est ainsi rapide comparée au transfert de masse et la concentration de l'oxygène à la surface externe est quasi-nulle.

Akgun et Arisoy [45] ont montré que pour des gammes de diamètres de particules allant de 2-5 mm à 20-50 mm, le régime d'oxydation passe d'un régime cinétique à un régime couplé diffusion et cinétique et finalement au régime de transfert de masse externe. Cette étude a montré que le facteur préexponentiel de la loi d'Arrhénius diminue considérablement avec l'augmentation du diamètre de la particule du fait de la diminution de la surface spécifique. L'énergie d'activation est moins influencée par la taille de la particule. Elle diminue avec l'augmentation de la taille de la particule car le taux de l'oxydation devient moins sensible à la température en régime diffusif/chimique et transfert externe de masse [46, 44].

Par ailleurs, à l'échelle pilote, l'augmentation de la taille de particules arrangées dans un réacteur, d'une part, diminue l'oxydation, la hausse de température et le risque d'auto-combustion du charbon, comme expliqué précédemment. D'autres parts, la perméabilité du milieu étant réduite, des points chauds sont susceptibles de se former, se présentant comme des zones de faibles perméabilités où le transport du gaz est limité et le risque de combustion spontanée est accentué.

L'étude réalisée par Mahmoudi et al [22] a porté sur la caractérisation de l'auto-échauffement d'un lit fixe de biomasse soumis à l'air préchauffé à 250°C. Les simulations menées montrent que l'auto-combustion est retardée en augmentant la taille des particules. Néanmoins, l'influence de la taille de la particule sur la position de la combustion

dans le lit est négligeable.

A plus basse température, sous une convection naturelle, Tengku [47] a examiné l'influence de la hauteur et du volume d'un lit de particule de bois torréfié disposé dans des corbeilles cubiques (60 à 100 mm de côté). Les expérimentations menées montrent que l'augmentation du volume du lit retarde le début d'auto-échauffement. Si la hauteur du lit, dans les mêmes conditions, dépasse 10 mètres, l'auto-combustion peut se déclencher à une température de 50°C [26].

Des simulations ont été réalisées pour une température de 60°C à des hauteurs allant de 2 à 8 m pendant 187,5 jours. Les résultats ont montré un faible auto-échauffement d'environ 5°C ; celui-ci est localisé à l'axe en haut du lit. Le compactage du substrat augmente dans certains cas le risque d'auto-échauffement [48]. Ceci est contradictoire avec certaines pratiques industrielles qui consistent à tasser le stock pour éviter l'auto-combustion de la charge. Dans d'autres cas, compacter un gros volume de biomasse stocké limite l'accès de l'oxygène à la surface du substrat et réduit ainsi le risque d'auto-échauffement.

Humidité

La teneur en eau du réactif peut jouer un rôle important dans le processus d'oxydation. L'interaction entre le bois et la vapeur d'eau est exothermique ou endothermique selon s'il y a condensation ou évaporation. La condensation génère une faible quantité de chaleur qui a tendance à accélérer le taux d'oxydation par effet catalytique. Cependant, pour le charbon, à une gamme d'humidité critique, propre à chaque type de charbon, la consommation d'oxygène est maximale. Au delà de cette gamme, la vapeur d'eau se condense au niveau des pores formant une structure multi-couches et bloque ainsi la diffusion de l'oxygène vers les sites actifs d'adsorption. En deçà de l'humidité critique, seulement une partie des sites actifs est accessible aux molécules d'eau arrangées en monocouches. Par conséquent, le processus de chimisorption de l'oxygène est ralenti [3] et l'auto-échauffement est retardé. Le séchage au préalable du charbon débloque les pores situés sur la surface externe et régénère un nombre de sites actifs d'adsorption de l'O₂ incluant quelques sites actifs se situant sur les surfaces externes du charbon.

Réactivité du substrat

Pour le cas du bois torréfié, l'auto-échauffement du substrat stocké sous air augmente avec la sévérité de la torréfaction [16, 49]. Ceci est lié à l'augmentation de la teneur en carbone de la matière torréfiée qui disposera d'un plus grand nombre de sites actifs participant aux mécanismes d'oxydation à l'origine de l'auto-échauffement.

Age de la biomasse

Dans la littérature, il a été démontré que pour des températures de stockage et de traitement relativement faibles (23 à 50°C) le bois le plus frais est plus sujet aux réactions d'oxydation [8]. Des mesures de calorimétrie isotherme à air ont été réalisées sur des échantillons de pellets frais et des pellets stockés pendant quelque jours à un an. Les résultats montrent que le taux de chaleur libérée par les réactions dépendante de l'oxygène dépend de l'âge des granulés : les plus frais génèrent plus de chaleur et les granulés âgés d'un an n'émettent presque pas de chaleur.

1.6.2 Conditions environnantes

Température du milieu

L'auto-échauffement du bois torréfié exposé à l'air dépend fortement de la température environnante. A basses températures ($< 200^{\circ}\text{C}$), l'oxydation augmente avec la température. Les sites actifs dédiés à la chimisorption se saturent plus vite en augmentant la température. Dans [39], à une température comprise entre 168 et 185°C, une chimisorption rapide est observée, suivie d'une phase de perte de masse indiquant un dégazage. En effet, dans l'étude d'Evangelista et al. [49] réalisée sur un lit de hêtre torréfié soumis à l'air à des températures allant de 110°C à 150°C, la production de gaz oxydés augmente avec la température du milieu.

Vitesse d'air de ventilation

Nordon [50, 4] a testé l'effet de la vitesse de l'air sur l'auto-échauffement d'un lit de charbon de 4.5 m de haut. Il a montré que le débit d'un gaz oxydant traversant un lit de charbon peut avoir deux effets différents sur l'auto-échauffement en fonction de l'importance du débit. Pour une plage de débits relativement faibles (vitesse d'air allant de 10^{-5} à 2×10^{-5} m/s), l'auto-échauffement augmente en élevant le débit. Ceci a été expliqué par l'augmentation du transport de l'oxygène qui favorise la production de chaleur.

Pour une plage de débits plus forts (vitesse d'air de 10^{-4} m/s, par exemple), en augmentant le débit, on limite l'auto-échauffement. Ainsi, dans ce cas, un débit élevé assure un transfert convectif plus important de la chaleur générée.

Présence d'oxygène

La présence d'oxygène est la principale cause du caractère exothermique de l'échauffement spontané. Classiquement, l'auto-échauffement est examiné en laboratoire en présence d'air (21% d'O₂) afin de reproduire l'exposition du substrat réactif stocké à l'air dans l'industrie. Cependant, afin d'éviter des situations de combustion spontanée, le système peut

être appauvri en O_2 par l'ajout de l'azote. L'effet de la présence d'oxygène sur l'oxydation de plusieurs types de charbon à basses températures a été étudié [51, 52]. La vitesse de consommation d'oxygène en fonction de la fraction d'oxygène dans le milieu a été investiguée. Entre 11 et 16% d'oxygène, l'évolution du taux de consommation d' O_2 est quasiment identique. Par contre, de 16 à 21% d'oxygène, le taux de consommation d' O_2 augmente de façon significative. De ce fait, la production de chaleur augmente ainsi que le risque d'auto-échauffement. De plus, la durée de l'adsorption est réduite avec l'augmentation de la concentration d'oxygène [52].

1.7 Approche expérimentale

Différentes techniques expérimentales sont adoptées dans le cadre de la caractérisation et de la compréhension du phénomène d'auto-échauffement. Largement connues pour le charbon et également appliquées sur la biomasse, ces méthodes sont décrites ci-dessous.

1.7.1 Analyse ATG/DSC

Cette méthode est largement employée ; elle permet de mesurer à la fois la variation de la masse et la chaleur générée [31, 32, 3]. Pendant l'oxydation du charbon ou du bois thermiquement modifié, le signal de masse analysé montre généralement un gain de masse suivi d'une perte de masse indiquant la formation de complexes oxygène-carbone suivi d'une décomposition de ces complexes. Des travaux se sont appuyés sur les mesures du signal de masse de l'échantillon afin de construire un modèle cinétique décrivant l'évolution du système pendant l'auto-échauffement [39]. Cette méthode est souvent associée à une méthode analytique de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

1.7.2 Analyse spectroscopique à infrarouge (FTIR et IR in situ)

L'analyse FTIR a pour objectif d'étayer les résultats de l'ATG en identifiant les groupements fonctionnels formés sur le solide et à l'origine des variations de masse. Ces groupements constituent les complexes formés suite à l'adsorption chimique de l'oxygène sur la surface du réactif. Bradbury et Shafizadeh [30] ont mené des analyses couplant ATG/DSC et FTIR sur du char de cellulose préalablement traité par pyrolyse à 550°C et exposé à l'oxygène sous 118°C . Les résultats de l'ATG ont montré un gain de masse pouvant provenir de l'adsorption chimique de l'oxygène. L'analyse FTIR a montré l'augmentation de l'absorption à une longueur d'onde de 1700 cm^{-1} , correspondant à la formation des groupement carbonyles. L'augmentation de la température de 50°C fait diminuer l'absorption de cette même longueur d'onde, indiquant à la fois une décomposition du groupement carbonyle ainsi qu'une perte de masse.

D'autres travaux basés sur des analyse ATG-FTIR ont montré que l'oxydation du charbon entraîne un gain de masse qui résulte de la formation des groupements carboxyles et carbonyles. De même, l'absorbance des carboxyles et des carbonyles augmente pendant la période du gain de masse. La formation de ces groupements contribue majoritairement au gain de masse observé par analyse TG. Ainsi, pendant la phase de perte de masse ces groupements diminuent indiquant que les groupement carboxyles contiennent des sites générant du CO_2 et que les groupes carbonyles contiennent des sites générant du CO [53].

Cette technique permet également d'analyser les gaz formés pendant l'oxydation. Zhang et al [52], dans leur approche couplée ATG/DSC et FTIR sur un échantillon de charbon, ont montré que la production de gaz (CO , CO_2 , H_2O) commence dès la phase d'adsorption de l'oxygène. Ainsi, à ce stade, la formation de complexes oxygène-carbone dépasse la production de gaz. L'analyse de l'absorbance des espèces gazeuses (CO , CO_2 et H_2O) en fonction de la température (de 100 à 300°C) montre que la production des gaz augmente avec la température. Une perte de masse accompagne cette libération de gaz qui dominera progressivement la formation de complexes oxygénés [52, 53].

Par ailleurs, il a été démontré que la formation des carboxyles est accompagnée par une baisse des carbones aliphatiques sur la surface du charbon à une température d'environ 140°C. Ceci pourrait être dû à la présence d'une liaison entre les carbones aliphatiques et les carboxyles. Cette liaison est probablement un peroxyde qui est difficilement détectable mais généralement rapporté dans la littérature. Ainsi, à basses température, l'oxygène est capturé dans le carbone aliphatique en forme de peroxyde et la décomposition de peroxydes forme des carboxyle et du H_2O [54].

1.7.3 Calorimétrie adiabatique

D'autres techniques de mesure de chaleur plus précises que les analyses classiques (DSC, ATD), sont appliquées dans l'étude du phénomène d'auto-échauffement. Le microcalorimètre C80 est appliquée pour la mesure de la chaleur libérée durant l'auto-échauffement de la biomasse [26] et du charbon. En effet, cette méthode d'une haute sensibilité détecte des chaleurs libérées de l'ordre de 20 μW . Dans le cas de biomasse, des flux de chaleur compris entre 2 et 12 mW ont été détectés [26, 25]. Cette approche a également permis de quantifier la chaleur libérée par le charbon exposé à une atmosphère réduite en oxygène [55]. Une autre méthode d'analyse thermique isotherme de microcalorimétrie TAM, encore plus sensible que le C80 (0.2 μW), a permis de mesurer de faibles quantités de chaleur générée par fermentation anaérobie de la biomasse humide [25].

Afin de confirmer la hausse de la température et de repérer l'emballement thermique,

un équipement a été conçu : le SIT (Spontaneous Ignition Tester), pour suivre l'évolution de la température d'un échantillon de biomasse en conditions adiabatiques [25]. Des essais réalisés ont montré que le temps d'induction avant le début de l'auto-ignition diminue pour des températures de consigne allant de 28 à 64°C. Par contre, dans l'intervalle de température compris entre 70 et 85°C, le temps d'induction augmente. Ceci pourrait être dû à la diminution de fermentation des micro-organismes du fait de l'appauvrissement du milieu en humidité. A des température entre 90 et 130°C, la température reste constante, indiquant l'absence de production de chaleur liée à l'absence d'activité microbienne. Néanmoins, à plus hautes températures (130-250°C), une auto-combustion a lieu rapidement après l'injection de l'oxygène. A ce stade, la combustion de l'échantillon est liée uniquement aux réactions d'oxydation.

Une autre méthode adiabatique appliquée sur le charbon consiste à refroidir en milieu inerte un échantillon préalablement séché à 40°C, puis à le mettre dans un four adiabatique. Une fois la température du charbon en équilibre à 40°C, l'oxygène est introduit. Le temps que la température atteigne 70°C permet d'estimer le taux moyen d'auto-échauffement dû à l'augmentation de la température suite aux réactions exothermiques d'oxydation, connu sous le nom de l'indice $R-70$ (°C/h). Cet indicateur a permis de montrer que le charbon de rang inférieur est plus sujet à l'auto-échauffement.

1.7.4 Analyse de gaz

L'auto-échauffement est accompagné d'une émission de gaz carbonés, principalement le CO₂ et le CO. Ces gaz sont analysés par chromatographie gazeuse (CG) ou par analyse IRND (infra-rouge non-dispersif). La consommation d'oxygène est également suivie à l'aide d'un analyseur paramagnétique. Les gaz émis pendant le stockage de plaquettes de bois brutes et de plaquettes de bois torréfiées ont été analysés par CG. Les mesures montrent qu'à basses températures (20 et 40°C) le bois torréfié (à 250°C) émet moins de CO et de CO₂ que le bois brut, et n'émet pas de CH₄ contrairement au bois brut. Ces résultats indiquent que le bois torréfié, du fait de sa faible teneur en eau et son hydrophobicité, n'est pas sujet à la dégradation microbienne comme est le cas du bois brut. L'émission de gaz dépend fortement de la température de stockage. Evangelista et al. [56] se sont intéressés à l'analyse de gaz émis par le bois fraîchement torréfié à 285°C et refroidi à des température allant de 110°C à 150°C. Ces essais ont été réalisés sur une durée d'une heure dans un réacteur de 12 L raccordé à un analyseur IRND et un analyseur paramagnétique. Les concentrations du CO et du CO₂ ont la même allure : une forte production initialement suivie d'une stabilisation de la production de gaz ont été relevées entre 110 et 140°C. A 150°C, la production de gaz ne se stabilise pas et continue d'augmenter, indiquant une combustion spontanée de l'échantillon. Par ailleurs, l'ana-

lyse paramagnétique assure le suivi de la concentration de l'oxygène. Elle montre que la quantité d'oxygène consommée est supérieure aux quantités d'oxygène dans les gaz émis. Ceci appuie l'existence du phénomène d'adsorption de l'oxygène sur la surface de bois thermiquement prétraité.

1.7.5 Réacteurs

Pour assurer une description de l'auto-échauffement plus proche de la réalité observée à l'échelle industrielle, ce phénomène peut être étudié à l'échelle pilote dans des réacteurs à lit fixes. L'intérêt est de suivre l'évolution de la température au sein du lit et d'analyser les gaz mis en jeu. Pour ce faire, ces réacteurs sont essentiellement munis de thermocouples et d'analyseurs de gaz. Cette approche est généralement complétée par la conception d'un modèle décrivant la cinétique d'oxydation de la matière couplée, dans le meilleur des cas, à un modèle décrivant les phénomènes de transferts de masse et de la chaleur [15, 22]. De nombreux travaux dédiés à l'oxydation du charbon à basses températures à l'échelle du réacteur proposent des modèles de prédictions de la consommation d'oxygène et de la formation des gaz carbonés [57, 15].

D'autres études se sont intéressées à l'effet du débit d'air et de la hauteur du lit sur l'auto-échauffement du char et du charbon à l'échelle d'un réacteur [58, 50]. Par exemple Nordon et al. [50] ont mis en place un réacteur cylindrique de 25 L contenant environ 18 kg de matière. Comme expliqué précédemment, cette étude a mis en avant l'impact du débit d'air sur l'auto-échauffement.

Par ailleurs, l'investigation de l'effet de la hauteur du lit indique que l'auto-échauffement augmente avec la hauteur du lit ; il existe une hauteur critique (8 m) au delà de laquelle l'auto-échauffement est prononcé.

L'étude d'Arisoy et al. [59] a permis de détecter un point chaud au sein d'un lit fixe de charbon (40-70 kg) dans un réacteur de 62 L. Initialement stocké à température ambiante en présence d'air, le suivi de la température du substrat indique la présence d'un point chaud dès 3.5 jours de stockage. Au bout de 4.4 jours de stockage, le point chaud fini par provoquer un emballement thermique.

Quelques travaux ont investigué l'auto-échauffement à l'échelle industrielle. Un dispositif expérimental munis d'un four d'une capacité de 15 tonnes a été mis en place afin d'étudier la combustion spontanée du charbon en présence d'oxygène [60]. L'évolution de la température a été suivie à l'aide de thermocouples positionnés à différents niveaux. La

composition des gaz produits a été analysée par chromatographie. Le taux de consommation d'oxygène a été estimé à partir de l'équation de conservation de l'oxygène en régime permanent. Le taux de consommation de l'oxygène augmente quasiment en exponentiel, lentement au dessous de 70°C et fortement au delà de 100°C. Le terme source a été estimé à partir de l'équation de la chaleur en prenant en compte l'accumulation, la diffusion et la convection. Ce dernier suit une évolution exponentielle en fonction de la température, lente puis rapide à partir de 100°C. A 150°C, le terme source calculé est d'environ 2000 W/m³.

1.7.6 Basket heating method

Cette méthode a été validée par confrontation à l'ATG/DSC pour un auto-échauffement entre 100 et 150°C [16, 61]. Réalisée sur des échantillons de plus grande taille, cette méthode est basée sur le critère de variation de la température dans l'échantillon pour évaluer l'auto-échauffement. L'évolution de cette méthode s'articule comme décrit ci-dessous.

La méthode de Frank-Kamenetskii

La théorie de Frank-Kamenetskii (F-K) prédit la température d'auto-inflammation d'un milieu réactionnel en fonction de sa taille pour des géométries simples. Elle repose sur le bilan thermique du système supposé stationnaire avec une libération de chaleur et évacuation par conduction [13] (éqt. 1.7.1). Cette méthode s'intéresse au phénomène de combustion spontanée qui suit les cas supercritiques de l'auto-échauffement caractérisés par une forte hausse continue de la température.

$$k\nabla^2 T = -\Delta H \rho_s A \exp(-E/RT) \quad (1.7.1)$$

$$q(T) = \Delta H \rho_s A \exp - \frac{E}{RT} \quad (1.7.2)$$

Où

ΔH : chaleur de réaction (kJ/kg)

ρ_s : masse volumique du solide (kg/m³)

A : facteur préexponentiel (s⁻¹)

E : énergie d'activation (J/mol)

R : constante des gaz parfaits (J/mol/K).

Après un changement de variable l'équation 1.7.1 devient :

$$\nabla^2 \theta = -\sigma \exp \frac{\theta}{1 + \epsilon \theta} \quad (1.7.3)$$

Avec,

$$\theta = \frac{Ea}{RT_{amb}^2}(T - T_{amb})$$

T_{amb} : température de surface (ambiante),

$$\epsilon = RT/E,$$

$$z = x/r.$$

La température initiale étant ambiante, l'énergie d'activation est élevée. Ainsi, on peut supposer $\epsilon \ll 1$, l'équation 1.7.3 devient :

$$\nabla^2\theta = -\sigma \exp \theta \quad (1.7.4)$$

avec :

$$\sigma = \frac{Er^2\Delta H\rho A}{\lambda RT_{amb}^2} \exp -E/RT \quad (1.7.5)$$

Les valeurs du paramètre de F-K (σ) pour lesquelles l'équation 1.7.3 admet une solution caractérisent un état stationnaire. La valeur maximale de ce paramètre (σ_c) permet la résolution de l'équation différentielle en régime critique. Plusieurs valeurs sont attribuées à ce paramètre critique variant en fonction de la géométrie du système [13].

La méthode du point de croisement

Cette approche s'intéresse à l'auto-échauffement transitoire d'un échantillon se trouvant dans un panier. Expérimentalement, l'échantillon est tassé dans un panier placé à l'intérieur d'un four préchauffé [62]. Deux à trois thermocouples permettent de mesurer la température au centre et à quelques millimètres du centre sur le même plan horizontal. Les thermocouples sur l'échantillon donnent la différence de température par rapport au centre. Ainsi, lorsque la valeur donnée est nulle, la température du point de croisement est atteinte ; au-delà de cette température le système est en auto-échauffement.

Le nombre de Biot est considéré fini et la géométrie simple. Cette méthode permet d'estimer les paramètres cinétique d'un échantillon poreux réactif chauffé symétriquement. Dans le cas d'une plaque la conservation de la température est exprimé comme suit :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_{T=T_{pc}} = \frac{QA}{C_p} \exp(-E/RT_{pc}) \quad (1.7.6)$$

$$\ln\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_{T_{pc}} = \ln\left(\frac{QA}{C_p}\right) - \frac{E}{RT_{pc}} \quad (1.7.7)$$

Au point de croisement, la température au sein du milieu est considérée homogène ; le

terme de conduction est donc nul.

La méthode de la chaleur libérée

Cette méthode est similaire à la méthode du point de croisement, seulement, ici, la conduction est négligeable et la température critique en question est atteinte lorsque la différence de température entre le centre du système et la température du four est nulle [62].

1.8 Approche numérique

1.8.1 Modélisation de la cinétique

Afin de prédire le taux de consommation d'oxygène, il est important de comprendre les mécanismes ayant lieu pendant l'auto-échauffement du réactif. A cet effet, les modèles développés pour décrire l'oxydation du charbon à basses températures ne permettent pas de décrire finement la cinétique du fait de la complexité de la structure poreuse du charbon et de sa composition chimique.

Modèle d'adsorption d'Elovich

Le modèle d'Elovich décrit la cinétique de décroissance exponentiel de l'adsorption avec l'augmentation de la quantité d'oxygène adsorbée. Ce modèle est généralement associé à l'adsorption des gaz sur des adsorbants hétérogènes [63, 64]. Il a été appliqué pour prédire l'adsorption chimique de l'oxygène sur le charbon et le bois thermiquement modifié [44, 39] à température constante. L'équation d'Elovich est exprimée dans l'équation 1.8.1 :

$$\frac{dq}{dt} = a \exp(-bq) \quad (1.8.1)$$

avec : q : quantité d'oxygène adsorbée. a , b , t_0 : constantes.

il a été démontré que la constante a représente le taux de chimisorption initial qui caractérise la réactivité intrinsèque du substrat vis-à-vis de l'oxygène. Néanmoins, le paramètre b n'a pas de sens physique défini. Il a une tendance décroissante en fonction de la température à l'inverse du paramètre a , qui augmente avec la température du traitement [39, 65].

La forme intégrée de l'équation d'Elovich 1.8.1 est formulée dans 1.8.2

$$q = 1/b \ln(ab) + 1/b \ln(t - t_0) \quad (1.8.2)$$

La droite isotherme d'Elovich est précédée par une déviation au début de l'adsorption, généralement appelée phase pré-Elovich. A ce stade, la formation des oxydes de carbone est dominée par la décomposition thermique des complexes oxygénés. Ce mécanisme de décomposition s'apparente à un processus de désorption chimique. Il est supposé que durant la phase pré-Elovich, l'émission des oxydes de carbone dans le flux gazeux vient de l'adsorption physique du CO et CO₂ [64].

Si le processus d'adsorption chimique n'est pas précédé ou suivi d'un autre phénomène, on a $t_0 = 1/ab$. Sinon, à $t = t_c$, $q = q_c$:

$$t_0 = \exp(bq_c/ab) - tc$$

t_0 peut être déterminé par extrapolation du tracé $t=f(1/R_{ads})$.

Ce modèle a initialement été appliqué pour décrire la chimisorption de l'oxygène par le char de cellulose, le char de bois et le char de charbon [31, 29, 32]. Cette approche décrit correctement la cinétique de chimisorption de l'oxygène à basses températures. Le modèle d'Elovich est cohérent avec le principe d'évolution de la chimisorption, expliqué précédemment. La chimisorption du bois accroît avec la température de traitement thermique jusqu'à 550°C ; au delà de cette température, la chimisorption décroît. Il est à noter que dans l'étude de Hshieh et Richards [29] le char de bois a été soumis à l'air à une température de 140°C.

Plus récemment, Lim et Chew ont appliqué le modèle d'Elovich sur du bois torréfié à 300°C et soumis à l'air pour des températures inférieures à 140°C afin de ne décrire que l'adsorption chimique (sans prendre en compte la décomposition des complexes formés). A l'aide des valeurs du taux initial de chimisorption à différentes températures (74, 109, 139°C), l'énergie d'activation apparente a été évaluée à 6.694 kJ/mol. Cette valeur est cohérente avec les valeurs proposées dans la littérature pour le carbone (1.297 à 5,188 kJ/mol) et pour le char de cellulose, l'énergie d'activation minimale est de 5.272 kJ/mol. Ceci montre que la nature des sites actifs de chimisorption est différente d'un substrat à un autre. De plus, ces valeurs sont faibles que ce soit pour la cellulose fibreuse ou pour le bois torréfié qui est plus compact. Ceci pourrait être justifié par la présence d'un réarrangement des molécules d'oxygène adsorbées [39, 31, 29].

Dans [66], la prise de masse estimée au bout de 24h de chimisorption augmente avec la température de chimisorption. Ce résultat souligne que le nombre de sites actifs de chimisorption n'est pas correctement défini, probablement, du fait qu'à des températures aussi basses que 100°C à 200°C, les sites actifs ne se saturent pas au bout de 24h. Des

temps encore plus longs pourraient assurer la saturation des sites actifs.

Afin de pallier ceci, une cinétique distribuée permet de définir des énergies d'activation propres à chaque site actif pour décrire la chimisorption à différentes températures. Pour ce faire, un modèle de distribution de l'énergie d'activation a été proposé dans la littérature.

Modèle de distribution de l'énergie d'activation (MDEA)

Teng et Hsieh [66] ont développé un modèle MDEA afin de décrire la distribution des énergies d'activation au cours de la chimisorption de l'oxygène sur du carbone à basses températures (100-200°C). La formulation de ce modèle est basée sur les hypothèses suivantes :

- A chaque site actif de chimisorption est attribuée une énergie d'activation, et le nombre total de sites actifs est constant
- Chaque site actif de chimisorption est occupé par une seule molécule de carbone pour la formation des complexes oxygène-carbone
- La distribution de l'énergie d'activation de chimisorption est continue
- A basses températures (< 200°C), la décomposition des complexes oxygénés est considérée comme négligeable

Plus précisément, ce modèle décrit uniquement la fixation irréversible des molécules d'oxygène sur la surface du carbone. Le taux de formation des complexes C(O) est défini dans l'équation 1.8.3

$$-\frac{dN}{dt} = k.N.P_{O_2} = A \exp(-E/RT).N.P_{O_2} = A' \exp(-E/RT).N \quad (1.8.3)$$

Avec N : nombre de sites actifs disponible de chimisorption à l'instant t caractérisé par une énergie d'activation E, k est la constante de chimisorption, A, le facteur pré-exponentiel et P_{O_2} est la pression partielle de l'oxygène ($A' = k_0 \times P_{O_2}$). En intégrant l'équation 1.8.3, nous obtenons l'équation 1.8.4

$$\frac{N}{N_0} = \exp\left[\int_0^\infty -A \exp(-E/RT) dt\right] \quad (1.8.4)$$

$N_0=N$ à $t=0$. Le nombre total de sites actifs disponibles restants (N') est obtenu en intégrant sur les énergies d'activation :

$$N' = \int_0^\infty N dE \quad (1.8.5)$$

N' est défini dans l'équation 1.8.5 comme étant le nombre des sites actifs disponibles par unité d'énergie d'activation. L'équation 1.8.4 devient :

$$\frac{N'}{N'_0} = \int_0^\infty \exp[-At \exp(-E/RT)] f(E) dE \quad (1.8.6)$$

Finalement, la distribution de l'énergie d'activation est obtenue par les équations 1.8.7 et 1.8.8

$$E = RT[\ln(At) + 0.693] \quad (1.8.7)$$

$$f(E) = -\frac{dN'}{dt} t / (N'_0 RT) \quad (1.8.8)$$

La distribution de l'énergie d'activation est illustrée dans la figure 1.3. Afin de tenir compte du fait que les énergies d'activation des sites actifs de chimisorption sont indépendantes de la température de chimisorption, le modèle MDEA a été appliqué à différentes températures. Les résultats montrent que l'énergie d'activation est comprise entre 3 et 30 kJ/mol, proche de l'énergie d'activation du modèle d'Elovich (4.4 à 33 kJ/mol). Par ailleurs, cette distribution n'est pas une gaussienne, mais s'apparente à un début de gaussienne. Il en a été déduit qu'à basses températures, seulement une partie des sites actifs dotée d'une énergie d'activation assez faible, contribue à la chimisorption de l'oxygène à basses températures. D'autres parts, à plus hautes températures, le modèle MDEA développé par de Du et al. [67] décrit la distribution des énergies d'activation de l'adsorption de l'oxygène et de la désorption des complexes C-O par une gaussienne pendant la gazéification du carbone. Ce même modèle appliqué à l'adsorption à basses températures prédit une quantité d'oxygène adsorbée en désaccord avec les données expérimentales. La conclusion tirée de ces résultats rejoint celle avancée par Lussow et al., qui répartissent les sites actifs disponibles à l'adsorption en deux catégories. Les sites d'adsorption de type I ont des énergies d'activation assez faibles pour réagir à des températures de chimisorption ($< 250^\circ\text{C}$). Les sites de chimisorption de type II, de fortes énergies d'activation, ne réagissent qu'à plus hautes températures ($> 300^\circ\text{C}$). La distribution de l'énergie d'activation illustrée dans la figure 1.3 met l'accent sur le fait que de nombreux sites actifs de chimisorption (type II) sont inactifs à faibles températures ($< 250^\circ\text{C}$).

Modèles à réactions parallèles

D'autres modèles ont permis de prédire le taux de consommation d'oxygène et le taux de production de CO, CO₂ issus de l'oxydation du charbon à basses températures en se basant, globalement, sur deux réactions parallèles : la réaction d'oxydation directe et la

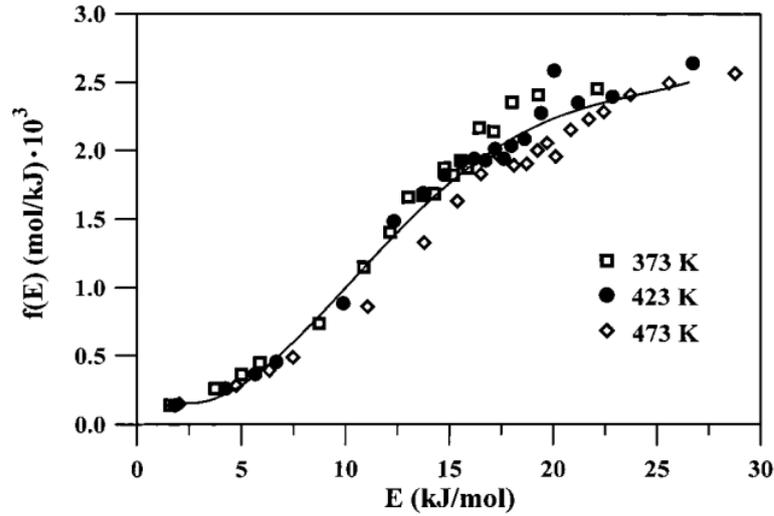


FIGURE 1.3 – Distribution de l'énergie d'activation de la chimisorption d'oxygène sur du char ($k_0 = 20\text{h}^{-1}\text{kPa}^{-1}$) [66]

réaction d'adsorption. A ce titre, plusieurs séries de schémas cinétique ont été proposés dans la littérature (voir fig. 1.4).

L'adsorption physique de l'oxygène sur la surface du charbon est rarement prise en compte dans les modèles cinétiques décrivant l'auto-échauffement du charbon à basses températures. Karsner et al. [69] ont développé un modèle cinétique d'oxydation du charbon à l'échelle d'un réacteur à lit fixe comprenant les deux réactions parallèles communément abordées : la réaction d'oxydation directe et la réaction d'adsorption, incluant l'adsorption physique et chimique et la décomposition des complexes carbone-oxygène. La production d'eau a été considérée séparément des mécanismes cités précédemment. Les sites actifs mis en jeu lors de l'oxydation du charbon à basses températures ont été répartis comme suit : les sites intervenant lors de l'oxydation directe de constante de réaction k_1 , les sites responsables de l'adsorption physique réversible de l'oxygène (k_2 et k_3) et de l'adsorption chimique (k_4) et les sites formant du H_2O .

Les équations régissant la cinétique de ces réactions sont basées sur le principe de conservation des sites actifs :

$$\frac{dC_{s1}}{dt} = -k_1 C_{s1} C_0 \quad (1.8.9)$$

$$\frac{dC_{s2}}{dt} = -k_2 C_{s2} C_0 + k_3 X_p \quad (1.8.10)$$

Temperature range	Reaction mechanism considered	Model features
200–225 °C [67]	<ul style="list-style-type: none"> •Direct burn-off reaction $\text{coal} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2, \text{CO}, \text{H}_2\text{O}$ •Sorption sequence $\text{coal} + \text{O}_2 \rightarrow \text{complex} \leftrightarrow \text{CO}_2, \text{CO}, \text{H}_2\text{O}$ 	<ul style="list-style-type: none"> •Prediction of oxygen consumption and gaseous oxidation products (CO_2, CO and H_2O) •Analytical equations for the rates, as sums of constant and exponential decay terms •Stoichiometric relationship between the reactants and the gaseous oxidation products
150–160 °C [68]	<ul style="list-style-type: none"> •Direct burn-off reaction $\text{coal} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2, \text{CO}$ •Sorption sequence $\text{coal} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{physisorbed O}_2 \rightarrow \text{chemisorbed O}_2 \rightarrow \text{CO}_2, \text{CO}$ •Separate water production $\text{coal} + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ 	<ul style="list-style-type: none"> •Prediction of oxygen consumption, gaseous oxidation products (CO_2, CO and H_2O) and solid intermediates •Site conservation among various active sites •Numerical solution of the model
25–95 °C [15]	<ul style="list-style-type: none"> •Direct burn-off reaction $\text{coal} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ •Sorption sequence $\text{coal} + \text{O}_2 \rightarrow \text{coal-O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ 	<ul style="list-style-type: none"> •Prediction of oxygen consumed and carbon dioxide produced •Self-conserved active sites and exponential decay in the active sites for oxygen adsorption •Analytical equations for the rates
60–90 °C [41]	<ul style="list-style-type: none"> •Direct burn-off reaction $\text{coal} + \text{O}_2 \rightarrow u_1\text{CO}_2 + v_1\text{CO} + w_1\text{others}$ (1) •Sorption sequence $\text{coal} + \text{O}_2 \rightarrow u_2\text{carboxyl} + v_2\text{carbonyl} + w_2\text{CO}_2 + \text{unreactive species}$ (2) •Carboxyl species $\rightarrow \text{CO}_2$ (3) •Carbonyl species $\rightarrow \text{CO}$ (4) 	<ul style="list-style-type: none"> •Prediction of oxygen consumed and carbon oxides produced •Self-conserved active sites and reduction in active sites due to the formation of unreactive species •Analytical equations for the rates

FIGURE 1.4 – Modèles cinétiques décrivant l’oxydation du charbon à des températures inférieures à 250°C [41, 68, 69, 15]

$$\frac{dX_p}{dt} = -k_2 C_{S2} C_0 - (k_3 + k_4) X_p \quad (1.8.11)$$

Le taux de consommation total d’oxygène par unité de masse de charbon incluant tous les mécanismes d’oxydation est défini dans l’équation 1.8.12.

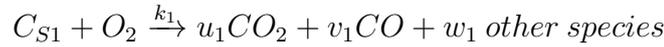
$$R_{O2T} = -k_1 C_{S1} C_0 - k_2 C_{S2} C_0 + k_3 X_p - k_5 \quad (1.8.12)$$

Krishnaswamy et al. [15] ont développé un modèle exprimé par un bilan de masse qui tient compte de la diffusion de l’oxygène sur la surface externe du charbon et de la consommation de l’oxygène. Le taux de consommation d’oxygène est proportionnel au taux de consommation des sites actifs. La résistance au transfert de masse a été introduite par un facteur effectif qui permet de prendre en compte la variation de la taille de la particule. Les prédictions issues de ce modèle concordent avec les données expérimentales.

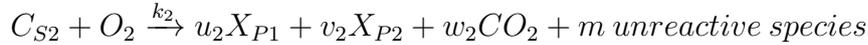
Dernièrement, Wang et al. [41] ont proposé un modèle qui décrit la cinétique de consommation d’oxygène et la formation des oxydes de carbone pendant l’oxydation du charbon à basse température ($< 100^\circ\text{C}$). L’adsorption de l’oxygène est prise en compte

en se basant sur le nombre de sites actifs indépendamment de la concentration d'oxygène dans la phase gazeuse. La distribution des sites actifs est considérée comme uniforme sur la surface interne des pores. Il est retenu qu'il n'y a pas d'interaction entre les sites actifs, et que les sites occupés par une molécule d'oxygène n'influencent les sites voisins. Deux types de sites actifs sont considérées responsables des réactions entre oxygène et charbon. La réaction d'oxydation directe se manifeste sur des sites actifs de type 1 qui occupe une fraction f_a de la surface effective initiale, tandis que, sur la fraction restante $(1-f_a)$ les réactions d'adsorption ont lieu parallèlement.

Le taux de consommation d'oxygène dans la réaction d'oxydation directe est supposé suivre une relation linéaire avec le nombre de site actifs de type 1 dont la concentration reste constante au long de l'oxydation. Le schéma retenu pour l'oxydation directe est exprimé comme suit :



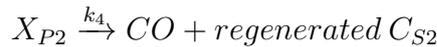
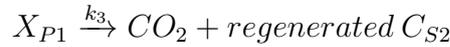
La réaction d'adsorption est représentée par la formation de carboxyles et carbonyles et de complexes non réactifs. Cette phase est suivie par la dégradation des carboxyles et des carbonyles en CO_2 et CO , respectivement, ainsi que la régénération des sites actifs associés. Le schéma suivant a été proposé :



avec : X_{P1} : carboxyle , X_{P2} : carbonyle.

La réaction (2) ne tient pas compte de la formation rapide d'intermédiaires (comme les peroxydes ou les hydroperoxydes) ; ces réactions jouent un rôle important au tout début de l'oxydation notamment pour le charbon d'une certaine teneur en eau.

Les réactions de décomposition thermique des complexes X_{P1} et X_{P2} sont décrites comme suit :



Le taux de consommation total d'oxygène tiré des schémas définis précédemment est exprimé dans l'équation 1.8.15.

$$R_{O_2T} = R_{O_2}^{(1)} + R_{O_2}^{(2)} = k_1 f_a C_{S0} + k_2 C_{S2} \quad (1.8.13)$$

C_{S0} : nombre total initial des sites actifs (1 et 2), f_a : fraction des sites actifs dédiés à l'oxydation directe dans la surface effective totale initiale, $(1-f_a)$ fraction des sites actifs

dédiés à l'adsorption dans la surface effective totale initiale, $C_{S1} = C_{S0} \times f_a$, $C_{S2} = C_{S0} \times (1-f_a)$. Ainsi, la décomposition d'un groupement carboxyle, par exemple, forme une molécule de CO_2 et régénère un site actif.

Les taux de productions des gaz (CO_2 et CO) et les taux de décomposition et de formation des complexes carbone-oxygène sont définis ci-dessous :

$$R_{CO_2} = R_{CO_2}^{(1)} + R_{CO_2}^{(2)} + R_{CO_2}^{(3)} = u_1 k_1 f_{(a)} C_{S0} + w_2 k_2 C_{S2} + k_3 X_{P1} \quad (1.8.14)$$

$$R_{CO} = R_{CO}^{(1)} + R_{CO}^{(4)} = v_1 k_1 f_{(a)} C_{S0} + k_4 X_{P2} \quad (1.8.15)$$

$$\frac{dX_{P1}}{dt} = u_2 k_2 C_{S2} + k_3 X_{P1} \quad (1.8.16)$$

$$\frac{dX_{P2}}{dt} = u_2 k_2 C_{S2} + k_4 X_{P2} \quad (1.8.17)$$

La conservation des sites actifs de type (2) est considérée comme indépendante de la fraction d'oxygène dans la phase gazeuse et décrite comme suit :

$$\frac{dC_{S2}}{dt} = -k_2 C_{S2} + k_3 X_{P1} + k_4 X_{P2} \quad (1.8.18)$$

$$\frac{d^2 X_{P1}}{dt^2} + (k_2 + k_3) \frac{dX_{P1}}{dt} + (1 - u_2) k_2 k_3 X_{P1} = 0 \quad (1.8.19)$$

A différentes températures, le taux de consommation d'oxygène prédit correspond aux données expérimentales. Néanmoins, dans 40 minutes suivant le début de l'oxydation, le taux de production de CO_2 prédit sous-estime la quantité de gaz réellement observée. Ce résultat a été expliqué par le phénomène de désorption qui se produit au début de l'oxydation [64], qui n'est pas pris en compte dans le modèle.

Tous les modèles cités précédemment se basent sur une cinétique de réactions parallèles des sites actifs. La caractérisation des sites actifs diffère d'un modèle à un autre. Karsner et Perlmutter [69] considèrent que le nombre total de sites actifs est conservé au long de l'oxydation. Wang et al. [41], eux, proposent une désactivation des sites actifs en fonction du temps, liée à la formation des complexes non-réactifs.

Ces modèles ont permis de prédire les constantes de réaction associées à chaque phase de l'oxydation du charbon à basses températures. Par la loi d'Arrhénius, les énergie d'activation associées ont été estimées. Celles-ci varient entre 30.4×10^{-3} kJ/mol et 139 kJ/mol [3, 46] en fonction du type de charbon, de la température et des conditions imposées.

Cependant, la loi d'Arrhénius ne convient pas toujours à la description de la cinétique d'oxydation à basses températures comme il a été démontré dans [70, 71]. L'étude d'Arisoy et al. [70] réalisée sur du charbon bitumineux d'Australie a montré qu'une Arrhénius décrit bien la réaction d'oxydation au delà de 70°C de température en ajustant $\ln(dT/dt)$ en fonction de $1/T$ par une droite. En dessous de cette valeur, la tendance Arrhénius ne correspond pas à la cinétique observée. Ces deux tendances ont été réunies dans l'équation 1.8.20. Avec : s_∞ le ratio des sites actifs libres à $t = \infty$, k_d la constante de décomposition des complexes sur sites actifs occupés.

$$\frac{d\rho_{oc}}{dt} = -A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \left[s_\infty + (1 + s_\infty) \exp\left(-\frac{k_d}{s_\infty} t\right) \times \rho_{O_2} \right] \quad (1.8.20)$$

Une autre approche a permis d'exprimer la cinétique d'auto-échauffement du char à des températures comprises entre 50 et 100°C, en combinant l'équation d'Elovich avec une Arrhénius [14] comme le montre l'équation 1.8.21.

$$\frac{dq}{dt} = r_0 A [\exp(-(E + Bq)/RT)] (h^{-1}) \quad (1.8.21)$$

1.8.2 Modélisation des transferts masse/ chaleur

La description thermochimique de l'auto-échauffement seule ne permet pas de prédire l'auto-échauffement d'une particule de taille significative. En effet, une modélisation couplant les transferts de masse et de chaleur ainsi que la cinétique réactionnelle de l'auto-échauffement est nécessaire pour quantifier à la fois la production de chaleur et les mécanismes la dissipant.

Initialement, l'auto-échauffement supercritique a été décrit par un modèle simplifié proposé par Frank-Kamenetskii [4]. Ce modèle décrit uniquement la production de chaleur et sa dissipation par conduction en régime permanent, sans tenir compte de la consommation d'oxygène.

Des modèles plus complets ont été développés en formulant la création de chaleur au sein du réactif et sa dissipation par transferts convectif et conductif. Le transport convectif

et diffusif, de l'oxygène et des produits d'oxydation, ainsi que la consommation de l'oxygène sont également intégrés dans le modèle [58, 72, 14]. Dans un milieu poreux considéré comme homogène, les bilans de masse, de chaleur et de la quantités de mouvement sont classiquement formulés ci-dessous. La conservation des espèces gazeuses est exprimé dans l'équation 1.8.22.

$$\frac{\partial \rho_{i,g}}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_{i,g} \vec{v}_g) = D \nabla^2 (\rho_{i,g}) + \dot{r} \quad (1.8.22)$$

Avec : $\rho_{i,g}$: la masse volumique des espèces gazeuses, \dot{r} : la vitesse de réaction, D : le coefficient de diffusion et v_g : la vitesse de gaz.

$$(\epsilon c_{pg} \rho_g + (1 - \epsilon) c_{ps} \rho_s) \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_g c_{pg} \nabla \cdot (T_g \vec{v}_g) = \lambda_{eff} \nabla^2 T + \dot{r} \Delta H \quad (1.8.23)$$

Avec : T la température du substrat considérée égale à la température de gaz, c_{pg} et c_{ps} sont les pouvoirs calorifiques du gaz et du solide, ρ_s la masse volumique du solide, λ_{eff} la conductivité thermique effective et ΔH la chaleur de réaction.

Le premier terme est celui de l'accumulation de l'énergie thermique. Celle-ci est dissipée par le transfert advectif (terme 2) et le transfert conductif (premier terme à droite). La chaleur produite est représentée par le dernier terme de l'équation.

L'équation de chaleur figurée dans l'équation 1.8.23 suppose que le milieu est en équilibre thermique local (ETL) : le gradient de température entre la phase gazeuse et la phase solide est négligeable. Cette hypothèse peut être contraignante dans le cas d'une différence de température entre ces phases.

Afin de confirmer la validité de l'ETL, le calcul des nombre adimensionnels de Reynolds (Re) et de Darcy (Da) est déterminant. En effet, si les nombres Re et Da sont élevés, l'hypothèse d'un équilibre thermique local est inadéquate. Dans [73], en diminuant le nombre de Darcy, la différence de température entre la phase solide et phase de vapeur diminue. Cette baisse est liée à la diminution de la taille de la particule qui entraîne une augmentation de l'aire spécifique du lit fixe et améliore ainsi l'échange de chaleur entre les deux phases solide et gazeuse. Ainsi, l'ETL n'est applicable qu'à faible nombre de Darcy. Le nombre de Reynolds influence également l'équilibre thermique du système. La diminution de celui-ci entraîne une baisse de la différence de température entre les deux phases. Cette baisse résulte de la réduction de la vitesse, qui augmente le temps d'interaction entre les deux phases et procure un meilleur échange de chaleur entre les deux phases. Ainsi, à faible Re, l'ETL peut être appliqué.

Dans le cadre de la modélisation de l'auto-échauffement du charbon à l'échelle d'un lit fixe traversé, Edwards et Arisoy et al. [58, 59] ont développés des modèles à deux

températures. Les bilans de chaleur des deux phases suivent les équations 1.8.24 et 1.8.25.

$$\frac{\partial(1-\epsilon)c_{ps}\rho_s T_s}{\partial t} = \lambda_{eff}\nabla^2 T_s - (1-\epsilon)r_m\Delta H_m + (1-\epsilon)\dot{r}\Delta H + h_{sf}\alpha_{sf}(T_g - T_s) \quad (1.8.24)$$

$$\frac{\partial\epsilon\rho_g c_{pg} T_g}{\partial t} + \nabla\cdot(\rho_g c_{pg} T_g \vec{v}_g) = \lambda_g \nabla^2 T_g - h_{sf}\alpha_{sf}(T_g - T_s) \quad (1.8.25)$$

Avec h_{sf} : coefficient d'échange convectif entre les deux phases et α_{sf} est la surface d'échange entre les deux phases. Dans la littérature [74], ces paramètres sont communément exprimés selon les équations 1.8.26 et 6.2.15.

$$\alpha_{sf} = \frac{6(1-\epsilon)}{d_p} \quad (1.8.26)$$

$$h_{sf} = \lambda_g Nu/d_p = \lambda_g(2 + 1.1 Pr^{1/3} Re^{0.6})/d_p \quad (1.8.27)$$

La vitesse d'un fluide en transferts thermique et massique en milieux poreux est généralement représentée par une forme linéaire de l'équation de la quantité de mouvement, appelée la loi de Darcy. Cette loi stipule que la vitesse superficielle moyenne d'un fluide est proportionnelle au gradient de pression. La forme simplifiée de cette loi, en négligeant la force de gravité, est exprimée comme suit [75, 76].

$$v_g = \frac{K}{\mu} \nabla P \quad (1.8.28)$$

Par ailleurs, le transfert conductif tel qu'il est défini par la loi de Fourier est proportionnel au produit du gradient thermique par la conductivité thermique effective en milieu poreux. De nombreux modèles ont permis d'estimer la conductivité thermique effective de façon rigoureuse en se basant sur la structure du pore [77]. Une autre approche consiste à exprimer la conductivité thermique effective en fonction de la température, de la densité ou de la teneur en eau du bois.

Néanmoins, en présence de la convection forcée en milieu poreux, la conduction thermique peut être à l'origine d'une dispersion thermique. Ce phénomène se manifeste par une déformation locale du champ de température causée par l'écoulement du fluide, qui augmente le gradient de température et accroît le transfert conductif [76, 78].

La dispersion thermique dépend du nombre de Reynolds et de la porosité du milieu.

Elle intervient en tant que terme diffusif additionnel à la conductivité thermique du fluide stagnant. De nombreux travaux se sont penchés sur la détermination de la dispersion effective radiale et axiale dans un lit fixe de particules poreuses [79, 80, 81]. Il a été démontré que pour des nombres de Reynolds élevés, la dispersion axiale influence faiblement le transport de l'énergie car celle-ci est dominée par le transfert convectif. Dans ce cas, la dispersion axiale peut être négligée. Cependant à faible Re , la dispersion contribue sur les deux dimensions. D'autres travaux négligent l'effet de la dispersion axiale quel que soit le régime de l'écoulement. La dispersion effective est considérée radiale, variant selon le nombre de Reynolds comme défini dans les équations qui suivent [78]. A $Re \gg 10$, le coefficient de dispersion est exprimé par la formule 1.8.29.

$$k_{fdisp} = 0.04k_f \frac{1-\epsilon}{\epsilon} Pe \quad (1.8.29)$$

A $Re \ll 10$, le coefficient de dispersion suit l'équation 1.8.30.

$$\lambda_{disp} = C\lambda_f \frac{1-\epsilon}{\epsilon^2} Pe^2 \quad (1.8.30)$$

Wakao et Kaguei [82] ont développé les corrélations 1.8.31, 1.8.32 qui permettent d'estimer le coefficient de dispersion effectif axial et radial pour une large gamme de nombre de Re .

$$(\lambda_{disp})_x = \epsilon\lambda_g + 0.5 Pr Re \lambda_g \quad (1.8.31)$$

$$(\lambda_{disp})_r = \epsilon\lambda_g + 0.1 Pr Re \lambda_g \quad (1.8.32)$$

Travaux connexes

Parmi les premiers travaux réalisés sur la modélisation de l'auto-échauffement, Nordon et al. [14] ont conçu un modèle couplant transferts de masse et de chaleur et cinétique de réaction en unidimensionnel. Leur approche considérait la conservation de l'oxygène et de la vapeur d'eau et décrivait le taux d'oxydation en combinant l'effet accélérateur de la loi d'Arrhénius et l'effet décélérateur de la loi d'Elovich. L'objet de ce modèle était de prédire l'effet de la taille du lit de char et de la vitesse de l'air ventilé sur l'auto-échauffement du lit de char. La tendance relevée est cohérente : la température prédite augmente avec la taille du lit et la diminution du débit de ventilation.

Edwards [58] a conçu un modèle décrivant l'auto-échauffement dans un lit de charbon

de 15 tonnes soumis à une ventilation forcée d'air. Une source de chaleur a été intégrée dans ce lit, et contrôlée de l'extérieur de sorte à stimuler l'auto-échauffement. Le modèle mis en place couple les transferts de masse et de chaleur avec une cinétique de réaction. Une géométrie cylindrique bidimensionnelle a été retenue. La cinétique de consommation d'oxygène a été formulée de façon simplifiée, du type premier ordre selon la loi d'Arrhénius.

Le modèle prédit la température du gaz sur la surface de la source de chaleur en fonction du temps en variant la vitesse de ventilation et la puissance de la source de chaleur. Les résultats du modèle d'auto-échauffement ont été confrontés aux mesures de températures réalisées sur 40 jours dans le lit de charbon. Seulement en une position située à 15 cm de la source de chaleur, la température prédite correspond bien à la température mesurée.

Arisoy et al. ont développé un modèle unidimensionnel afin de simuler l'auto-échauffement dans un lit de charbon de 2 mètres de longueur et de 0.19 mètres de diamètre. Ce modèle prédit la formation d'un point chaud à la même position observée expérimentalement avec une surestimation de 20°C. La quantité d'oxygène prédite montre un appauvrissement du milieu en oxygène indiquant sa réaction avec le substrat. Le débit d'air injecté étant faible, l'oxygène n'atteint pas le haut du lit car il est complètement consommé dans la partie basse du lit, là où la température augmente. Ceci appuie l'origine de l'auto-échauffement qui découle de l'exothermicité des réactions d'oxydation.

Yuan et Smith [72] ont conçu un modèle 3D pour prédire la distribution de la température et de la concentration des gaz dans un lit de charbon de géométrie cubique d'un volume de 14 m³. Le bilan de chaleur défini tient compte des transferts par convection et conduction, ainsi que du terme de chaleur générée par oxydation. La conservation de la masse est formulée par le transfert convectif et diffusif de l'oxygène et des espèces issues de l'oxydation. Sur la première phase de l'auto-échauffement, l'augmentation de la température est lente. Sur cette phase, le modèle conçu sous-évalue la température du lit de charbon en comparaison avec les résultats expérimentaux. Ceci est justifié par le fait que l'effet de l'humidité n'est pas pris en compte. Par contre, ce modèle surestime la concentration de l'oxygène en sortie du lit, du fait que l'adsorption de l'oxygène n'est pas prise en compte dans la formulation du modèle. Néanmoins, le temps d'induction correspondant au début de l'emballlement thermique est conforme aux observations expérimentales.

Mahmoudi et al. [22] se sont intéressés à la prédiction de l'auto-échauffement au sein d'un réacteur à lit fixe de biomasse par un modèle Eulérien-Lagrangien. Cette approche consiste à considérer la continuité de la phase gazeuse par un modèle eulérien. Ce dernier est couplé à un modèle lagrangien qui décrit les transferts de masse et de chaleur,

et les quantités de mouvement mises en jeu pour chaque particule. A l'échelle du lit, les particules interagissent entre elles par conduction et rayonnement. Parallèlement, il y a des interactions entre les particules de solide et la phase gazeuse. Le lit de particule est donc modélisé par la somme des mécanismes de transfert de chaque particule et la CFD [22]. Les simulations réalisées montrent que l'auto-combustion est retardée en augmentant l'humidité et la taille des particules. En revanche, à vitesse de gaz et à température plus élevées, l'auto-combustion est plus rapide. Les prédictions du modèle ont été validées par les données expérimentales.

Dans le cadre de ce travail, le choix du matériau est porté sur le bois torréfié. L'objectif global est de mieux comprendre les phénomènes associés à l'auto-échauffement dont il peut être la cible. Pour cela, il est important de présenter le procédé de torréfaction, ses applications industrielles et le rôle qu'il joue dans l'auto-échauffement. Il en sera question dans le chapitre qui suit.