

Cours de combustion 2^{ème} partie

Combustions réelles, combustibles complexes

I Calcul pratique et analyse

La différence fondamentale de ce paragraphe avec la première partie du cours provient de la complexité des combustibles que nous utilisons dans la réalité qui sont loin d'être représentables aussi simplement que par la formule C_xH_y . Nous ferons donc dans un premier temps le tour des combustibles utilisés aujourd'hui. Puis nous apprendrons à calculer la composition des produits de combustion pour un combustible complexe pour déterminer les pertes aux fumées (chimiques et thermiques). Nous aborderons ensuite les problèmes de pollution due aux émissions et nous terminerons en étudiant la phénoménologie des combustions de façon générale puis dans les chaudières, les fours et les moteurs.

I-1 Les combustibles

Les combustibles peuvent être de provenance et de nature très variées, ils contiennent en quantités variables des éléments utiles : du carbone et de l'hydrogène et des éléments neutres ou mêmes néfastes : de l'oxygène, de l'azote, du soufre, des minéraux (qui se transforment en cendres)... Pour calculer la composition de leurs fumées, il est nécessaire de connaître leur composition chimique. On les classe ci-après selon leur nature :

Combustibles solides : (Charbons, bois, déchets)

Tout combustible solide contient de la matière organique (C,H,O), peu ou pas de soufre, de l'azote, des minéraux (cendres) et de l'eau en général en quantité non négligeable.

Charbons

La nature des charbons est très variable, elle varie selon l'âge de leur formation. Elle va des tourbes (les plus récentes 65 millions d'années) aux houilles (360 millions d'années) en passant par les lignites. Leur valeur énergétique est croissante avec leur âge. Les teneurs pondérales varient de la tourbe à la houille, pour des charbons purs secs et sans cendre, dans les fourchettes suivantes :

C	H	O ₂	P _p
De 60 à 94%	De 6 à 3,5%	De 35 à 1,5%	20 à 36 MJ/kg

On se reportera à « l'aide mémoire du thermicien 1997 » p257

Bois et déchets végétaux et animaux

Le bois peut contenir de 50 (bois vert) à 20% (bois sec) d'humidité et jusqu'à 1,5% de cendres. Les caractéristiques moyennes sur sec et sans cendre des bois sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

C	H ₂	O ₂	N ₂	I _p	V _a	V _F	CO ₂
50%	5,8%	43,2%	1%	18MJ /kg	4,5	5,2	19

Le pouvoir comburivore et le pouvoir fumigène sont bien sûr en Nm^3/kg . (Voir §I-2 2^{ème} partie).

Les caractéristiques des déchets végétaux sur sec et sans cendre sont très semblables. Par contre leurs teneurs en eau et en cendre peuvent être plus importantes. On trouvera des données plus précises dans les aides mémoires en bibliothèque en particulier « l'aide mémoire du thermicien 1997 » p.255.

Autres déchets :

Leur recyclage constitue, s'il est possible est bien-sûr la meilleure solution, mais si leur incinération est obligatoire, elle peut constituer une solution économiquement avantageuse. Hormis ces derniers, on distingue :

Déchets ménagers

De constitution très variable, leur PCI est en général très faible et leur humidité est très forte (30 à 40%). Ils nécessitent souvent l'utilisation d'un combustible d'appoint.

$$I_p \text{ varie de } 5 \text{ à } 8 \text{ MJ/kg ; } V_a = 0,24 \cdot 10^{-3} I_p + 0,25$$

Déchets industriels

Leurs caractéristiques sont encore plus variable $I_p = 15$ à 40 MJ/kg Ils sont constitués pour l'essentiel de papiers et de cartons qui sont proches du bois et de plastiques, d'huiles et de solvants qui se rapprochent des caractéristiques des hydrocarbures. On se reportera à « l'aide mémoire du thermicien 1997 » p287 et 288 pour une étude au cas par cas.

Combustibles liquides et gazeux :

Les combustibles gazeux aujourd'hui sont d'origine essentiellement pétrolière (disparition de la sidérurgie). On ne les dissociera pas de ceux-ci.

Hydrocarbures pétroliers

Le pétrole est d'origine mal connue. Beaucoup plus ancien que les charbons, il est certainement le résultat de la décomposition des microorganismes des mers primitives. La teneur en soufre naturelle (gaz ou liquide) est importante. Ils doivent être désoufrés.

a) Produits de distillation :

Les hydrocarbures pétroliers de distillation seront plus ou moins volatils selon la hauteur du soutirage dans la colonne de distillation c'est-à-dire de la température de distillation. Cela ira du Gaz de Pétrole Liquéfié (GPL : mélange butane 65% propane 35%) jusqu'aux fuels lourds pour ce qui concerne les combustibles et d'autres produits plus lourds tel que paraffine ou goudron...

Je résume ci-dessous leurs principales caractéristiques moyennes. **Attention** : il s'agit de produits de distillation. Le « sans plomb 95 » par exemple a un PCI plus faible (43

environ) car c'est un mélange. Les caractéristiques peuvent varier de manière significative autour de ces moyennes :

	GPL	essence	kérosène	Gazoil et FOD	Fuel lourd BTS
C%	82,5	85,5	85,7	86	87
H%	17,5	14,5	14,3	13,3	11,35
S%	0	0	<0,3	0,3	1
N%	0	0	0	0,2	0,25
O%	0	0	0	0,2	0,4
Ma	15,4	15	15	14,3	14
d	0,55	0,75	0,8	0,844	0,99
Ip	46MJ/kg	44MJ/kg	43,5MJ/kg	42MJ/kg	42MJ/kg

b) Gaz naturels

Le gaz naturel distribué en France provient de différents gisements (Algérie, Suède, Mer du Nord, Russie...) et comme tous les combustibles fossiles bruts, il voit ses propriétés varier fortement avec sa provenance. Il contient essentiellement du méthane, de l'éthane, du propane et des traces de butane en proportions variables.

CH4 %	C2H6 %	C3H8 %	C4H10 %	N2
90	6,5	2	0,5	1

Les tableaux ci-contre donnent les caractéristiques moyennes.

Pp MJ/Nm ³	Ip MJ/Nm ³	d	Va	VCO2	VH2O	VFS
40	36	0,6	10,3	1,11	2,1	9,25

Les gaz pauvres de cokerie, de haut fourneau, ou l'air butané ou propane ne sont quasiment plus utilisés en France.

Alcools

Ils constituent de très bons des carburants de substitution pour moteurs à allumage commandé grâce à leur indice d'octane élevé (voir §II-3). Ils ont de faibles pouvoirs comburivores et demandent donc une adaptation du système d'alimentation. Pour cette raison, on préfère utiliser aujourd'hui des produits de synthèse dérivés comme l'éther méthylique (MTBE ou TAME) donné à titre d'exemple ou des déchets de l'industrie pétrochimique... (Voir publication de l'IFP « Carburants et moteurs » p.745)

	C%	H%	O%	Ip MJ /kg	Ma kg/kg	d
Méthanol	37,5	12,5	50	20	6,45	0,796
MTBE				35,2	11,7	0,746
Ethanol	52	13	35	26	8,93	0,794
ETBE				35,9	12,1	0,75

Huiles végétales et diester

Ce sont les carburants de substitution pour moteurs diesels. Les huiles végétales, ayant de mauvaises caractéristiques (viscosité et température d'écoulement élevée, température de craquage et indice de cétane faible), on préfère utiliser ces huiles sous forme diester dont les caractéristiques sont voisines de celles du gazoil. Le diester est une huile végétale estérifiée c'est à dire transformée par réaction d'un acide ou d'une base en présence d'un catalyseur. (Voir « Carburants et moteurs » p.819...)

	C%	H%	O%	Ip MJ /kg	Ma kg/kg	$\mu_{20^{\circ}\text{C}}$. cSt	Craquage
Colza	77,9	11,7	14,7	37,4	12,33	77	250°C
Diester				37,7		7	350°C

I-2 Composition des fumées

Pour simplifier l'étude de la combustion d'un combustible complexe, on définit les caractéristiques de la combustion neutre ou stœchiométrique en Nm^3 pour 1kg de combustible solide ou liquide ou pour 1Nm^3 de combustible gazeux:

Pouvoir comburivore :	V_a	Le volume d'air nécessaire à la combustion neutre
Pouvoir fumigène humide:	V_{FH}	Le volume de fumées dégagé par la combustion neutre
Pouvoir fumigène sec :	V_{FS}	Le volume de fumées sans la vapeur d'eau
Carbone total :	V_{CO_2}	Le volume de gaz carbonique produit par la combustion
Hydrogène total :	V_{H_2O}	Le volume d'eau des fumées produit par la combustion
Oxygène et azote libre	V_{O_2}, V_{N_2}	contenus dans le combustible

On désignera par ' les grandeurs de la combustion réelle :

Le volume d'air réel	V'_a	
Le volume de fumée dégagé par la combustion réelle	V'_{FH}	... etc

Les teneurs molaires dans ce cas s'écrivent :

Teneur en CO_2 des fumées:	$X_{CO_2} = V'_{CO_2} / V'_{FH}$
Teneur en CO_2 des fumées sèches;	$\gamma_{CO_2} = V'_{CO_2} / V'_{FS}$
Teneur en CO des fumées:	$X_{CO} = V'_{CO} / V'_{FH}$
Teneur en CO des fumées sèches;	$\gamma_{CO} = V'_{CO} / V'_{FS}$
Teneur en H_2 des fumées:	$X_{H_2} = V'_{H_2} / V'_{FH}$
Teneur en H_2 des fumées sèches;	$\gamma_{H_2} = V'_{H_2} / V'_{FS} \dots \text{etc}$

En général, on utilise les teneurs par rapport aux fumées sèches γ car les analyseurs fonctionnent à basse température, comme nous l'avons déjà dit sans la première partie du cours, ainsi la plupart de l'eau est condensée.

Pour la combustion réelle, on compare la composition des fumées à cette composition théorique. Dans de nombreux cas, elles diffèrent sensiblement (dosage différent de la stœchiométrie, mauvais fonctionnement du brûleur, chambre de combustion mal appropriée).

Plusieurs raisons peuvent nous amener à utiliser un dosage différent de la stœchiométrie :

- Si l'on veut obtenir un rendement maximal de combustion, on opérera en excès d'air (valorisation énergétique du combustible),

- Par contre, si l'on veut une puissance ou une stabilité de flamme maximum, on utilisera un mélange légèrement riche
- D'autre fois enfin, on recherchera des propriétés réductrices de la combustion (valorisation chimique du combustible).

1°) Combustion neutre

Calcul du pouvoir comburivore d'un combustible complexe

Une mole de gaz carbonique consomme une mole d'oxygène pour se former, de même pour SO₂. Pour l'eau, il faut par contre une demi-mole d'oxygène. La quantité d'oxygène nécessaire est donc la somme de ces trois quantités. Il faut retrancher la quantité d'oxygène contenue dans le carburant pour avoir la quantité d'oxygène contenue dans le comburant. Et pour avoir la quantité de comburant complète diviser par ψ la teneur en oxygène du comburant.

$$Va = \frac{1}{\psi} (V_{CO_2} + V_{SO_2} + \frac{V_{H_2O}}{2} - V_{O_2})$$

$\psi=0,21$ pour l'air, entre 0,21 et 1 pour certaines applications industrielles à air suroxygéné et 1 pour l'oxygène.

Pouvoir fumigène sec

On ajoute le volume des différents gaz contenus dans les fumées sauf la vapeur d'eau.

$$V_{FS} = V_{CO_2} + V_{SO_2} + V_{N_2} + (1 - \psi)Va$$

L'azote provient du combustible V_{N_2} et du comburant $(1 - \psi)Va$ qui est le volume d'azote résultant de la combustion neutre de la quantité d'air Va

Pouvoir fumigène humide

$$V_{FH} = V_{FS} + V_{H_2O} + V_H$$

La vapeur d'eau provient de la combustion : V_{H_2O} et de l'humidité du carburant : V_H est le volume de la vapeur d'eau produite par l'humidité contenue dans le carburant.

Cas d'un combustible solide ou liquide

Exemple : soit un combustible solide de teneur pondérale donnée :

Humidité = 1,2 % ; Cendres = 8% ; C = 78% ; H = 5% ; O = 6,4% ; N = 1,4%

Chaque atome de carbone du combustible pesant 12g forme dans les fumées une mole de gaz carbonique occupant 22,4l sous les conditions normales, chaque atome d'hydrogène du combustible pesant 1g forme dans les fumées une demi-mole d'eau occupant 22,4l sous les conditions normales ... Les caractéristiques de la combustion neutre dans l'air seront donc égales à:

$$V_{CO_2} = 0,78 \cdot \frac{22,4}{12} = 1,456 Nm^3 / kg \quad V_{H_2O} = 0,05 \cdot \frac{22,4}{2} = 0,56 Nm^3 / kg$$

$$V_{O_2} = 0,064 \cdot \frac{22,4}{32} = 0,045 Nm^3 / kg \quad V_{N_2} = 0,014 \cdot \frac{22,4}{28} = 0,011 Nm^3 / kg$$

$$\text{Donc : } Va = \frac{1}{0,21} (1,456 + \frac{0,56}{2} - 0,045) = 8,052 Nm^3 / kg$$

$$V_{FS} = 1,456 + 0,011 + 0,79 \cdot 8,052 = 7,83 Nm^3 / kg$$

$$V_{FH} = 7,83 + 0,56 + \frac{0,012 \cdot 22,4}{18} = 8,4 Nm^3 / kg$$

Le calcul est identique pour un combustible liquide sauf que celui-ci peut contenir du soufre. Ce qui diffère, c'est uniquement que la masse atomique de S=32 au lieu de C=12.

Cas d'un combustible gazeux

On connaît ici la composition du mélange en gaz purs (CO, CH₄...) en volume cette fois. Exemple :

CH₄=81,3% ; C₂H₆=2,9% ; C₃H₈=0,4% ; C₄H₁₀=0,2% ; N₂=14,3% ; CO₂=0,9%

$$V_{CO_2} = 1 \times 0,813 + 2 \times 0,029 + 3 \times 0,004 + 4 \times 0,002 + 0,009 = 0,9 Nm^3 / Nm^3$$

$$V_{H_2O} = 2 \times 0,813 + 3 \times 0,029 + 4 \times 0,004 + 5 \times 0,002 = 1,739 Nm^3 / Nm^3$$

$$V_{O_2} = 0,009 Nm^3 / Nm^3$$

$$V_{N_2} = 0,143 Nm^3 / Nm^3$$

$$Va = \frac{1}{0,21} (0,9 + \frac{1,739}{2} - 0,009) = 8,38 Nm^3 / Nm^3$$

$$V_{FS} = 0,9 + 0,143 + 0,79 \cdot 8,38 = 7,67 Nm^3 / Nm^3$$

$$V_{FH} = 7,67 + 1,739 = 9,4 Nm^3 / Nm^3$$

2°) Combustion oxydante

Dans le cas de valorisation énergétique du combustible, le comburant est toujours en excès pour éviter le gaspillage d'énergie. Dans ce cas, sauf dysfonctionnement, la combustion du combustible est quasi complète, c'est-à-dire que les imbrulés ne sont qu'à l'état de traces et n'influent pas sur le calcul suivant. Le problème est en général de **calculer l'excès d'air** connaissant les **teneurs en oxygène** ou en **gaz carbonique** des fumées.

a) Calcul des teneurs en CO₂, H₂O et O₂ connaissant l'excès d'air

Si la teneur en CO est inférieure à 1%, les teneurs sont très proches de celles de la combustion complète. D'après les définitions vues à la première partie de ce cours, le volume d'air réel est égal à :

$$V'a = \lambda Va = (1 + e) Va$$

Où λ est le facteur d'air et e l'excès d'air

Dans ce cas de combustion, le combustible brûlant complètement, le volume réel des fumées est égal au volume des fumées stœchiométrique plus celui de l'excès d'air donc le volume des fumées sèches s'écrit:

$$V'_{FS} = V_{FS} + eVa$$

La teneur en air des fumées sèches est donc :

$$\gamma_a = \frac{eVa}{V'_{FS}} = \frac{eVa}{V_{FS} + eVa}$$

En sachant que la teneur en oxygène des fumées sèches est $\gamma_{O_2} = \Psi \cdot \gamma_a$, alors :

$$\boxed{\gamma_{O_2} = \Psi \gamma_a = \Psi \frac{eVa}{V_{FS} + eVa}} \quad (1)$$

Pour le calcul de CO₂+SO₂ :

$$\gamma_{CO_2+SO_2} = \frac{V'_{CO_2+SO_2}}{V'_{FS}} = \frac{V'_{CO_2+SO_2}}{V_{FS} + eVa}$$

Or si la combustion est complète $V'_{CO_2+SO_2} = V_{CO_2+SO_2}$ donc :

$$\boxed{\gamma_{CO_2+SO_2} = \frac{V_{CO_2+SO_2}}{V_{FS} + eVa}} \quad (2)$$

Pour le calcul des pertes par chaleur latente ou des pertes par imbrûlé, on peut avoir besoin du titre en eau :

$$X_{H_2O} = \frac{V_{H_2O}}{V_{FH} + eVa}$$

On verra néanmoins au § I-3 2°) que le calcul direct par V_{H_2O} ou V_{FS} est plus simple.

b) Calcul de l'excès d'air connaissant les teneurs en O₂ ou CO₂

Donc en inversant l'équation (1) :

$$\boxed{e = \frac{\gamma_{O_2} \cdot V_{FS}}{(\Psi - \gamma_{O_2}) Va}} \quad (3)$$

Si l'on ne connaît que la teneur en CO₂+SO₂, on calcule e en inversant l'équation (2) :

$$\boxed{e = \frac{V_{CO_2+SO_2}}{\gamma_{CO_2+SO_2} Va} - \frac{V_{FS}}{Va}} \quad (4)$$

Cette deuxième méthode est **moins précise** qu'avec l'oxygène.

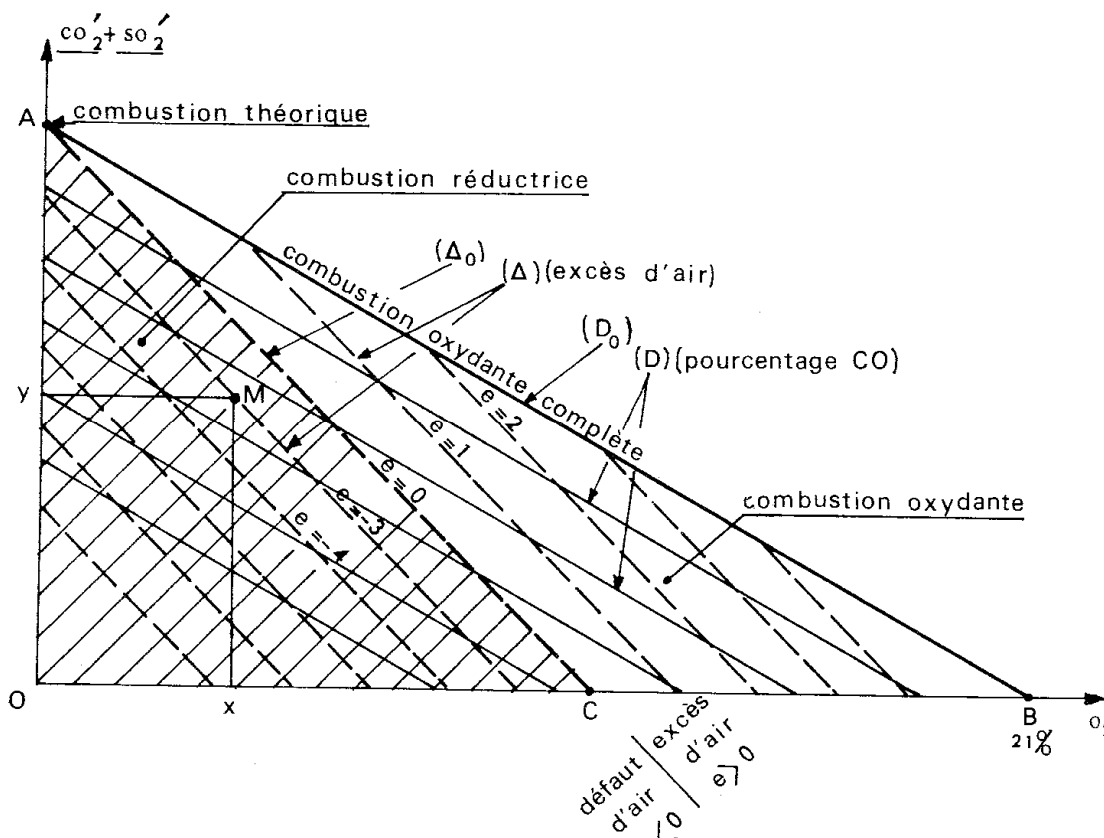
3°) Combustion réductrice ou incomplète

Le cas est peu fréquent et correspond soit à un dysfonctionnement de la machine ou une recherche de valorisation chimique du combustible (fours réducteurs ou de cémentation cokéfaction ou pyrolyse de bois...). Cette dernière utilisation n'est pas de notre domaine et si

c'est un dysfonctionnement, il n'est pas intéressant de connaître la composition exacte des fumées mais de réparer.

Le calcul dans ce cas est beaucoup plus compliqué et nous devons faire certaines hypothèses comme nous l'avons vu au §II-3 1^{ière} partie. Le calcul assez simple pour un corps pur (§II-3 1^{ière} partie), se complique sensiblement pour un combustible complexe, et pour nous simplifier la tâche, nous utiliserons les diagrammes.

Le plus connu est le diagramme d'Ostwald que nous présentons ci-dessous. Il utilise en général l'hypothèse que l'hydrogène est entièrement brûlé et qu'il ne reste que CO comme imbrûlé.



On place un point M sur ce diagramme à partir de l'analyse de la combustion. La connaissance de CO_2 et de O_2 est suffisante, celle de CO est donc redondante. Elle permet de confirmer la mesure ou de remettre en question l'exactitude de celle-ci, de l'hypothèse précédente ou de la connaissance de la composition du carburant.

4°) Utilisation pratique de la mesure des analyseurs

Dans le cas général d'utilisation d'analyseurs sur des installations énergétiques (chaudières ou moteurs) et de fours en marche oxydante, les quantités de polluants autre que SO_2 (SO_3 , NO_x ...) et d'imbrûlés (CO, H_2 , CH...) sont très faibles (quelques ppm) et n'influent pas sensiblement sur la composition théorique calculée au 2°).

Les analyseurs électrochimiques courants mesurent O_2 , CO_2 , CO et parfois NO_x . Avec l'hypothèse du 2°) les mesures de O_2 et CO_2 sont redondantes, une seule des deux suffirait (ce qui est souvent le cas O_2 en général voir TP).

Lorsque les deux mesures sont faites, on utilise la mesure d'**O2 pour calculer l'excès d'air** e (formule (3) §II-1 2°) et on vérifie que la mesure est correcte par la comparaison de CO2 (formule(2) même §) au deuxième calcul (SO2 est faible aujourd'hui même pour le fuel car les spécifications actuelles des carburants sont sévères pour le soufre).

Si l'on a qu'un analyseur de CO2 on utilise la formule (4).

La **mesure de CO permet d'estimer les pertes par imbrulés** en général très faibles sauf si le bruleur fonctionne mal ou $\lambda < 1$. Les NOx sont à comparer aux limitations légales (voir §I-4).

I-3 Calcul précis des pertes aux fumées

1°) chaleur sensible

- **Calcul intégral** de l'enthalpie des fumées et du mélange frais

Les pertes par chaleur sensible peuvent s'écrire :

$$P_{th} = q_m \left(\int_{273}^{T_F} C_{p_F} dT - \int_{273}^{T_R} C_{p_R} dT \right)$$

L'indice R s'adresse au mélange de « Réactants » : combustible comburant avant combustion. Sauf en cas de préchauffe du comburant le 2^{ème} terme du 2^{ème} membre est très faible et on peut le calculer avec une précision suffisante en prenant C_{p_R} constant égal à celui de l'air 1kJ/kg°C.

Pour calculer le 1^{er} membre, il nous faut connaître la composition des fumées par le calcul du §I-2 2°) et l'évolution de la chaleur spécifique des différents composés. On donne en général les chaleurs spécifiques molaires C_p' des différents composés sous forme polynomiale. Selon les auteurs les expressions changent. J'en propose une des plus simples ci-dessous.

Pour les gaz diatomiques (O2, N2, CO...):

$$C_p' = 27,8 + 0,004T$$

Pour la vapeur d'eau :

$$C_p' = 27,8 + 5,3 \cdot 10^{-3}T + 4,9 \cdot 10^{-6}T^2$$

Pour le gaz carbonique :

$$C_p' = 27,8 + 33,4 \cdot 10^{-3}T - 9,7 \cdot 10^{-6}T^2$$

Les C_p sont en J/mole°K et T en °K.

Pour calculer C_p' du mélange, on multiplie le $C_{p'_i}$ de chaque constituant par sa fraction molaire calculée au §I-2 2°) et on somme :

$$C_p' = \sum X_i C_{p'_i}$$

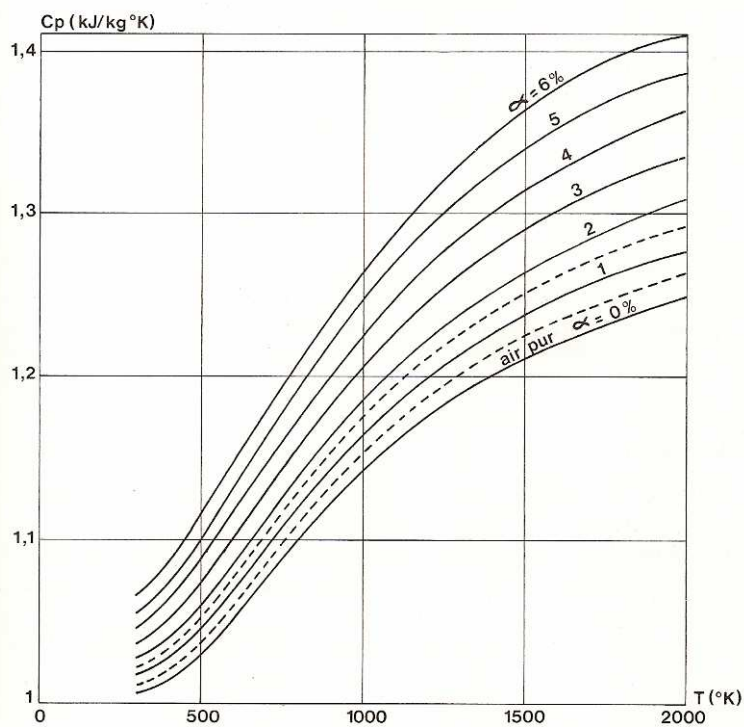
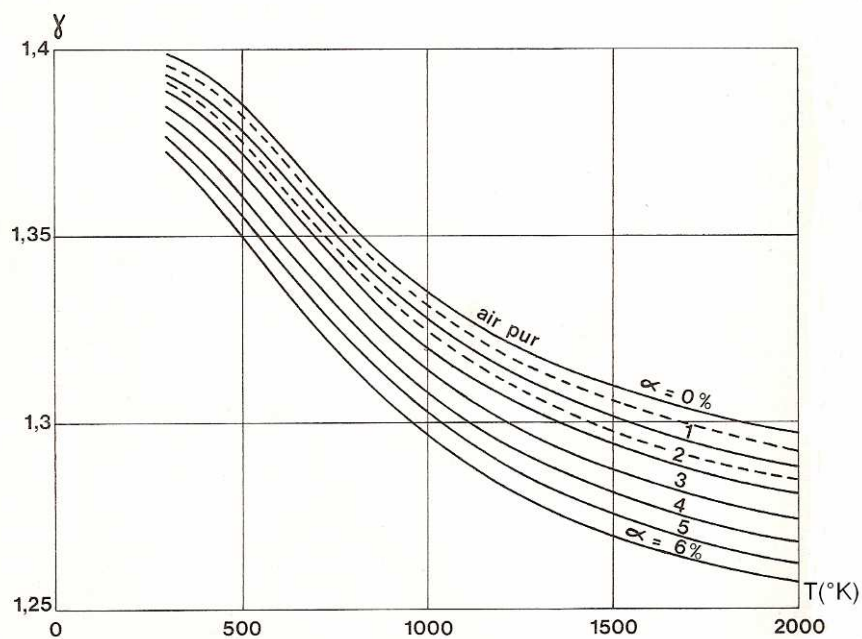
On calcule de la même manière la masse molaire moyenne et finalement le C_p massique est le rapport du C_p' molaire à la masse molaire :

$$C_p = \frac{C_p'}{M}$$

La masse molaire des fumées est quasi identique à celle de l'air quelque soit le combustible et l'excès d'air. $M \approx 29g$

Il existe d'autres relations plus précises que l'on peut trouver par exemple sur le « Thermodynamique Appliquée » de Van Wylen et Soontag ou « Oxydations et Combustion » de l'IFP.

Pour un hydrocarbure moyen (du propane au fuel domestique) les valeurs des courbes ci-dessous donnent facilement de bons résultats. On prendra une valeur de C_p moyenne entre 273K et la température des fumées pour le rapport massique combustible/air calculé.



Les 2 figures ci-dessus représentent γ et C_p pour les produits de combustion du kérosène (peu différent pour l'essence et le gazoil), $\alpha = q_{mc}/q_{ma} =$ rapport massique carburant/air = $1/\lambda Ma$

- Formules semi-empiriques

Une formule très utilisée est celle de Siegert. Elle donne une précision de l'ordre de 5% dans les plages correctes de CO_2 et de T . Elle calcule le pourcentage des pertes thermiques rapportées au PCI sous la forme suivante:

$$100 \cdot \frac{q_{th}}{PCI} = \frac{K_s}{100 \cdot \gamma_{CO_2}} (T_F - T_R)$$

$K_s =$ 0,47 pour le Gaz naturel,
0,6 pour les hydrocarbures moyens,
0,62 pour le fuel lourd et
0,71 pour le charbon.

Certains auteurs améliorent en prenant K_s fonction linéaire de γ_{CO_2} et de T . (cf B. Baudin publication de l'Apave).

$$P_{th} = \frac{q_{th}}{PCI} PCM \text{ avec } PCM = q_{mc} PCI$$

Les analyseurs électrochimiques sont aujourd'hui équipés de calculateurs qui donnent au technicien une valeur directe de ces pertes calculées à partir de la mesure du CO_2 et de la connaissance du combustible (voir TPTTh).

2°) Pertes par chaleur latente

Dans la plupart des cas, l'eau reste sous forme vapeur dans les fumées et l'on n'a pas à tenir compte de sa chaleur latente. Le seul cas où l'on doit en tenir compte pour le bilan, c'est dans le cas des chaudières au gaz naturel à condensation. On calcule le débit d'eau condensable au maximum $q_{m_{H_2O}}$ à partir du calcul de l'hydrogène total V_{H_2O}

$$q_{m_{H_2O}} = q_{mc} \cdot V_{H_2O} \cdot \rho_{(H_2O)_0}$$

Où q_{mc} est le débit du carburant en Nm^3 si c'est un gaz ou en kg s'il s'agit d'un solide ou d'un liquide. $\rho_{(H_2O)_0}$ est la masse volumique de la vapeur d'eau dans les conditions normales :

$$\rho_{(H_2O)_0} = \frac{18}{22,4} = 0,8036 \text{ kg} / \text{Nm}^3$$

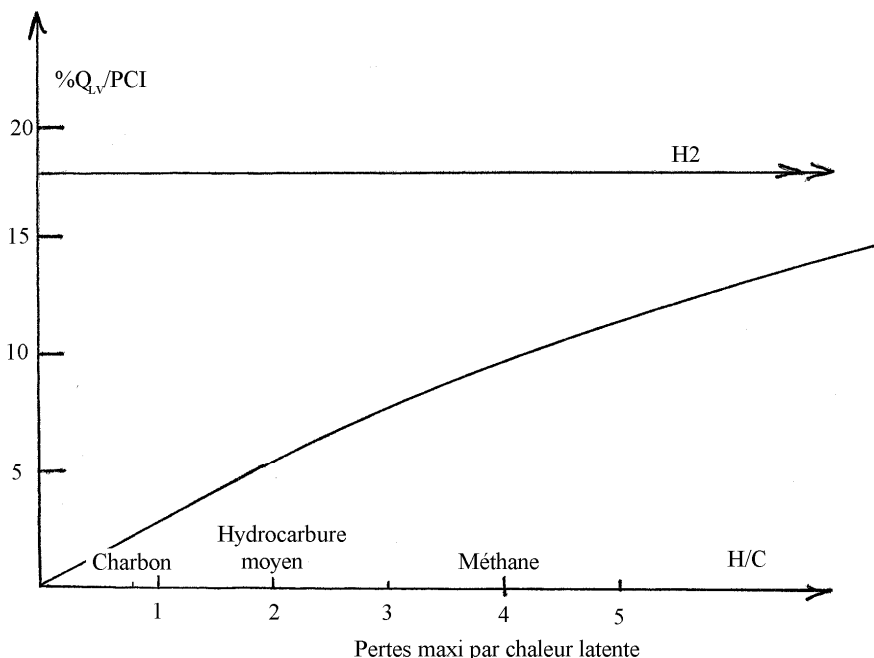
Les pertes par chaleur latentes peuvent donc s'écrire :

$$P_{LV} = (q_{m_{H_2O}} - q_{m_{cond}}) L_{V_{H_2O}}$$

Où $q_{m_{cond}}$ est le débit d'eau condensée et $L_{V_{H_2O}} = 2500 \text{ kJ/kg}$

Calculée comme ci-dessus ces pertes ne rentrent que dans le bilan sur PCS. Pour un bilan sur PCI et en cas de condensation des fumées, la grandeur $qm_{cond} L_{VH_2O}$ doit être considérée comme un gain sur PCM.

Sur la figure suivante, on a tracé $Q_{LV} = qm_{H_2O} L_{VH_2O}$ c'est à dire les pertes maxi par chaleur latente (sans condensation) en fonction du rapport molaire H/C du combustible



3°) Pertes par imbrulés

Les pertes par imbrulés sont beaucoup plus simples à calculer avec la notion de volume des fumées sèches V'_{FS} :

$$P_l = V'_{FS} qmc \sum \gamma_i I_{p_i}$$

Avec les mêmes valeurs les mêmes notations et les mêmes hypothèses qu'au §III-2 de la première partie sauf qmc qui est ici le débit du carburant en Nm^3/s si le combustible est un gaz ou en kg/s s'il s'agit d'un solide ou d'un liquide.

I-4 Pollution et analyseurs de fumées

1°) Principales sources de pollution

Les causes de pollution par les installations motrices ou thermique sont multiples. Elles présentent un caractère « inéluctable » lorsque le polluant émis est dû à la composition du combustible comme :

- le soufre pour les fuels donnant SO_2
- les composés organométalliques des charbons donnant des cendres volatiles
- ou encore le chlore pour l'incinération de déchets...

Il est vain de vouloir les éliminer en agissant sur la combustion. Les autres polluants tel que CO, NO, les suies ...dépendent largement de la conception de machine ou de son réglage.

2°) Limitations règlementaires et réduction des polluants

- les cendres

Comme nous l'avons dit, elles sont inhérentes au combustible. On ne peut réduire leur émission que par filtration. Les filtres électrostatiques modernes ont des rendements supérieurs à 99%. La réglementation impose un seuil maximal de 129mg/kWh PCI.

- les imbrûlés solides

Sous forme de fumées noires donnant des suies, la présence d'imbrûlés solides révèle un problème de mélange. Ils proviennent du craquage du combustible en phase gazeuse (FOD) ou liquide (FO). Elles sont très difficiles à éliminer lors de la combustion des fuels lourds. Le seuil légal est de 215mg/kWh

-Oxydes de soufre

Le SO₂ est irritant au-delà de 1ppm, les normes de qualité de l'air imposent en France une teneur inférieure à 0,1ppm au niveau du sol. La teneur en sortie de cheminée est de l'ordre de 2000ppm pour le fuel et de 500ppm pour le charbon. Le seul moyen de respecter les limitations au niveau du sol est d'évacuer les fumées à une hauteur suffisante avec une vitesse suffisante.

Le SO₃ résulte de l'oxydation du SO₂ à haute température. En présence d'eau, il forme de l'acide sulfurique H₂SO₄ qui, s'il condense (point de rosée acide), corrode les corps de chauffe et les conduits d'évacuation, fait s'agglomérer les particules solide et cause des retombées sous forme de fumérons acides.

La tendance est à limiter la teneur des combustibles en soufre (les dispositions légales sont de FO BTS<2% et TBTS<1% les FOD ou gaz oil sont limités à 0,3%)

- Oxydes d'azote

Le composé le plus dangereux est le NO₂ qui est soit directement produit par la machine mais surtout convertit dans l'atmosphère à partir du NO puis reconvertit en N₂O₄. Reconnaissable à sa couleur (gaz roux), irritant les muqueuses à partir de 13ppm, il provoque un œdème au poumon à partir de 40ppm. Responsable d'asthme, de pluies acides déforestation et de smog (réduction de la visibilité dans les agglomérations).

Sa formation est due aux hautes températures, en particulier dans les moteurs, et à l'excès d'air. Il est donc en **lien direct avec la recherche de rendement**. Bien qu'il n'y ait pas de limitation légale l'OMS recommande une limite de 0,1ppm pour une exposition de 1h.

- Oxydes de carbone

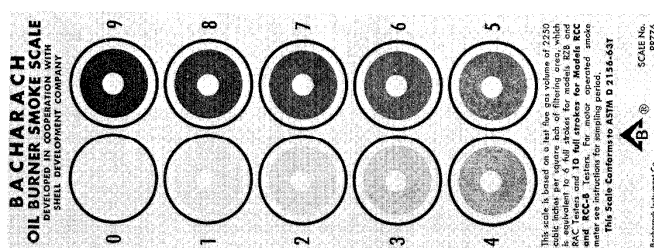
Nous en avons déjà beaucoup parlé : c'est le produit type de la combustion incomplète. C'est un gaz très toxique à partir de 0,1%. Il est la cause fréquente d'accidents

mortels (300 à 400 décès/an en France) dus à la mauvaise combustion d'appareils de chauffage et il peut provoquer des malaises persistants pour des personnes fréquemment exposées. Les normes pour les parkings souterrains sont de 45ppm max.

3°) Analyseurs de combustion

-Particules

La méthode la plus simple et la plus archaïque est le fumosimètre de Bacharach. Une pompe spéciale aspire les fumées dans le conduit de cheminée à travers un papier filtre. La comparaison du noircissement papier à la référence ci-dessous donne l'indice de fumosité. A partir de 6-7 la fumée commence à se voir en sortie de cheminée. La législation impose 4 comme maximum pour les installations industrielles.



La méthode industrielle actuelle est la **mesure d'opacité** obtenue à l'aide d'un opacimètre qui mesure le flux lumineux diffusé par les fumées. Le flux lumineux à haute fréquence (1kHz) est émis par une cellule émettrice différente de la cellule réceptrice à 90°. La lumière est transmise entre l'appareil de mesure et les cellules par une fibre optique. L'intérêt de l'appareillage, outre de fournir une mesure quantitative de la concentration en particules, est de pouvoir être inséré dans une chaîne de régulation.

- Emissions gazeuses

Les appareils de mesure d'analyse peuvent être classés en trois types :

- La mesure volumétrique par absorption du gaz dont le principe est d'utiliser la capacité qu'ont certaines solutions à absorber certains gaz. Le plus connu est l'analyseur **Orsat**. Un échantillon de fumée prélevé à la cheminée est enfermé avec une solution absorbante. Un des composés gazeux est absorbé par la solution, le volume des fumées s'en trouve réduit, le liquide monte alors dans le flacon. Le rapport du volume de fumées avant et après absorption donne la concentration en ce composé gazeux particulier.

- Les appareils électrochimiques portatifs qui ont une durée de vie très limitée 2 à 3ans. La cellule se pollue rapidement et l'on ne peut pas effectuer de mesure en continu sous peine de réduire encore la durée de vie.

Exemple de fonctionnement d'une cellule électrochimique à O₂:

Le gaz à analyser vient diffuser à travers la membrane du détecteur. En arrivant sur la cathode, l'oxygène est réduit. Ceci provoque, en parallèle, une réaction d'oxydation sur l'anode. Le flux d'électrons de l'anode au détecteur cathodique est directement proportionnel à la quantité d'oxygène en phase gazeuse.

- Pellistor, mesure de C_xH_y : Une cellule contenant un catalyseur (filament de platine) reçoit le gaz à analyser qui s'oxyde en présence du catalyseur. L'élévation de température mesurée par la variation de résistance du filament est proportionnelle à la chaleur de combustion des gaz combustibles présents dans l'échantillon donc à la quantité de C_xH_y . Ces cellules ont été initialement créées pour la détection de gaz (sécurité incendie) et sont assez peu précises en général et très sensibles aux variations de température.

- Les appareils fixes de mesures en continu. Ils utilisent différentes propriétés des gaz.

La **mesure infrarouge** convient spécialement au gaz contenant du carbone (CO_2, CO, CH_4) car ceux-ci ont la propriété de très bien les absorber. On mesure la différence d'absorption d'un rayonnement infrarouge entre un gaz de référence et l'échantillon de fumée prélevé en continu.

La **chimiluminescence** des gaz est mise à profit pour les analyseurs de NO. Lorsque l'on fait réagir NO avec l'ozone O_3 , la réaction produit de la lumière dont l'intensité est proportionnelle à la concentration en NO.

La **paramagnétivité** de l'oxygène en particulier est utilisée par l'analyseur à oxygène magnéto-pneumatique. Dans un champ magnétique non uniforme il est attiré vers la partie la plus forte du champ augmentant la pression dans cette partie. Cette augmentation de pression est proportionnelle à la concentration en oxygène.

La mesure par **électrolyte solide**. La plus connue est la sonde λ pour l'oxygène qui fonctionne comme une pile à combustible. Un électrolyte solide constitué de zirconium fritté est en contact d'un côté avec les fumées à mesurer et de l'autre avec l'air ambiant. La différence de pression partielle de part et d'autre cause une ddp de 1V. La réponse de ce capteur est très abrupte au passage de la stœchiométrie (absence d' O_2 : 1V ; présence : 0V). Cette sonde est utilisée aujourd'hui pour commander les circuits d'injection des moteurs à essence. Nous en reparlerons plus loin.

II Phénoménologie de la combustion

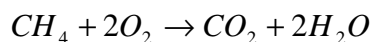
II-1 Mécanismes

1°) Réaction en chaîne et équilibre à haute $T^\circ C$

Il y a deux aspects de chimie de la combustion qui sont intéressants à comprendre. Le mécanisme de démarrage de la combustion et, lorsque la réaction en chaîne est terminée, l'équilibre thermodynamique des espèces chimiques à haute température. Le premier nous permettra de comprendre le phénomène d'auto inflammation et son délai. Le second est riche d'enseignement pour la compréhension des mécanismes de formation des polluants et de la proportion CO/H_2 dans les fumées.

- **Réaction en chaîne**

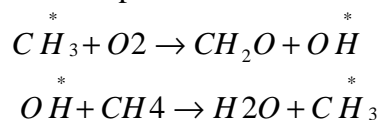
Comme nous l'avons dit au cours de la première partie (§II-1) l'écriture globale de la réaction n'explique pas le mécanisme réactionnel. Par exemple pour la combustion du méthane vue à la première partie :



Il faudrait que la molécule de méthane rencontre en même temps deux molécules d'oxygène pour que la réaction ait lieu, ce qui est totalement improbable. Le mécanisme est en fait le suivant :

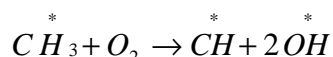


$\overset{*}{C}H_3$ et $\overset{*}{H}$ sont des radicaux libres c'est-à-dire des atomes ou des fractions de molécule dont la couche externe n'est pas saturée et qui de ce fait sont instables donc très réactifs. La chaîne se développe ensuite par l'alternance de deux réactions de **propagations** :



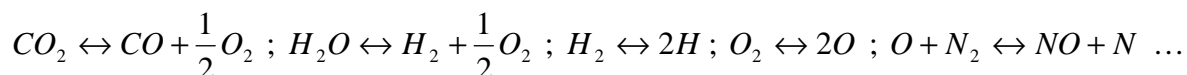
$\overset{*}{C}H_2O$ est un formaldéhyde qui par oxydation ultérieure donnera de l'eau et du gaz carbonique. Au bilan on retrouve bien l'équation globale.

Des mécanismes de recombinaison dits « de **rupture** » limitent la vitesse réactionnelle de la chaîne soit par la rencontre de deux radicaux qui donnent un corps stable soit par un choc avec la paroi du réacteur. Au contraire, d'autres étapes dites de **ramification** peuvent augmenter le nombre de radicaux libres :



- Réactions d'équilibre

A haute température les gaz sont le siège de réactions d'équilibre qui se déplaceront dans un sens ou dans un autre selon la température et selon la réaction. A la température des combustions de nos machines ces réactions sont les suivantes :

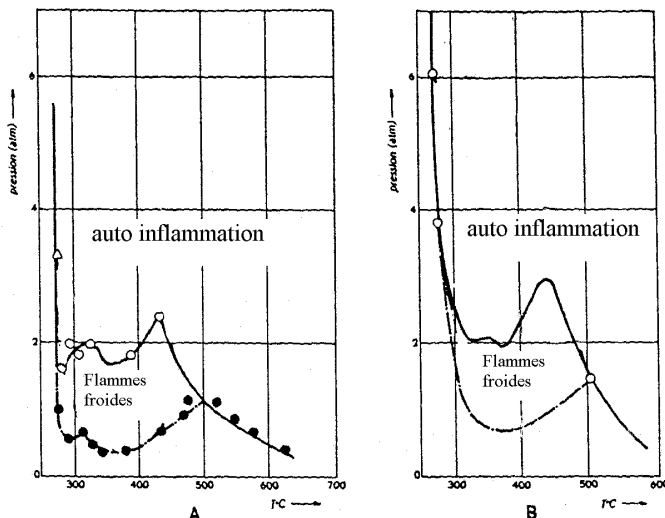


Le refroidissement brusque dû soit aux échanges avec les parois des chaudières ou avec la charge du four, soit à la détente brutale dans les moteurs, va « figer » la composition des produits qui va rester à basse température celle qu'elle était à haute température. La réaction ne pourra plus se produire à basse température ou plutôt elle s'opérera à vitesse infiniment plus lente car les constantes d'équilibre sont fonctions exponentielles de la température, sauf en présence d'un catalyseur, le platine en général. Par exemple, la combustion ne sera pas tout à fait complète même en excès d'air : on mesurera une présence importante de CO, NO... H₂ (voir constantes d'équilibre pour le calcul des pertes par imbrûlés 1^{ère} partie §III-2b). Les pots d'échappements catalytiques permettent de recombiner à basse température NO en N₂ et O₂, H₂ en eau, CO en CO₂...

2°) Auto-inflammation

Nous avons décrit dans le paragraphe précédent la réaction en chaîne d'un point de vue chimique c'est-à-dire à l'échelon microscopique, dans les paragraphes suivants nous nous attacherons à décrire les observations macroscopiques.

L'auto-inflammation est le mécanisme qui régit au moins en partie toutes les formes de combustions. On nomme ainsi l'inflammation spontanée (sans source extérieure) d'un mélange donné de combustible et de comburant. Il se produit pour ce mélange sous des conditions particulières de pression et de température.



Limites d'auto inflammation :

A : n heptane +1,5 isoctane dans l'air

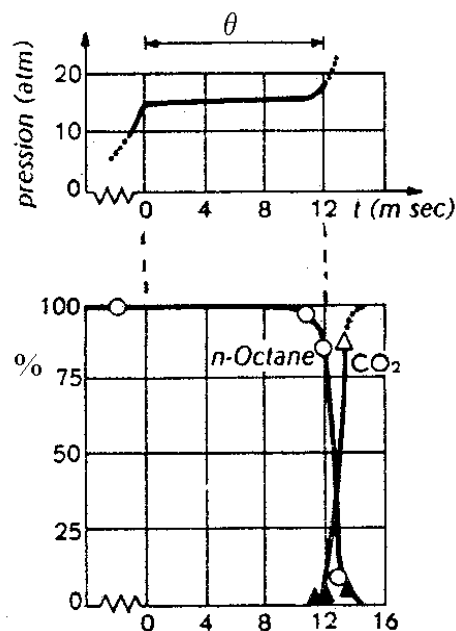
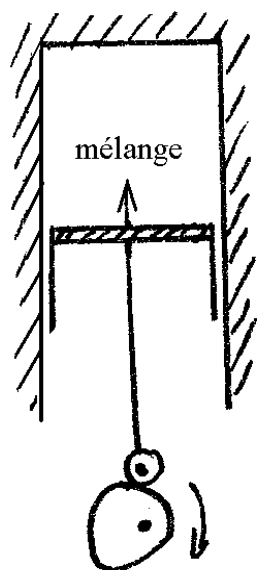
B : Isoctane dans l'air
Richesse 1,25

Il est intéressant de noter que dans le domaine des hautes pressions (celui des moteurs), seule la température conditionne l'auto inflammation : c'est la température d'auto inflammation.

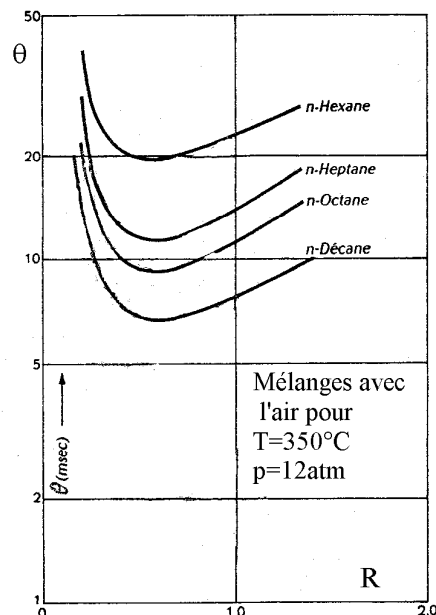
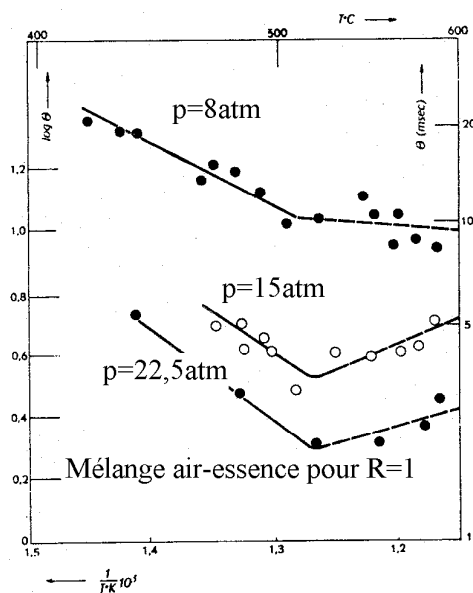
Dans le domaine des basses pressions les choses sont moins simples : C'est le domaine des flammes froides qui ne nous intéresse que peu pour nos installations énergétiques. Ce phénomène se produit à basse pression et haute température dans certains mélanges et s'accompagne de lumière et d'une faible élévation de température qui peut se répéter plusieurs fois (formation de formaldéhydes voir § II-1 réactions en chaîne).

L'expérience montre que l'auto inflammation n'est pas immédiate, elle se produit au bout d'un délai θ . Pour déterminer ce délai, on utilise la machine à compression rapide schématisée ci-dessous.

Durant le délai d'auto-inflammation se forment les nombreuses espèces chimiques très réactives appelées **radicaux libres** dont nous avons parlé au paragraphe précédent (initiation). Ces réactions n'entraînent pas de variation significative de la température car elles sont peu énergétiques. Par contre, lorsqu'une quantité suffisante de radicaux est produite, elles vont dégénérer en **réaction en chaîne** avec une **croissance exponentielle** de la pression et de la température. L'expérience montre que l'auto inflammation ne prend naissance qu'en certains points du volume et se développe à partir de ceux-ci.

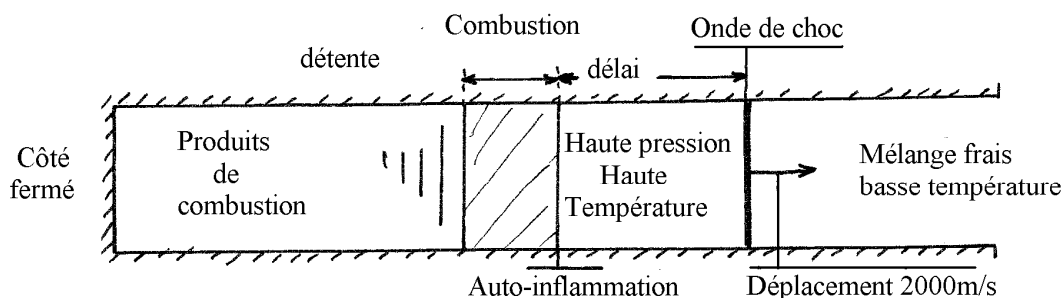


Outre la nature du combustible et du comburant, le délai dépend de la température, de la pression et de la richesse du mélange. La **pression diminue systématiquement le délai** du fait de l'augmentation de la fréquence des chocs entre molécules. L'action de la température est moins claire. **Le délai passe par un minimum dans les mélanges pauvres.**



3°) Détonation

La détonation est une auto inflammation derrière une onde de choc. La détente résultante de la combustion entretient l'onde de choc.

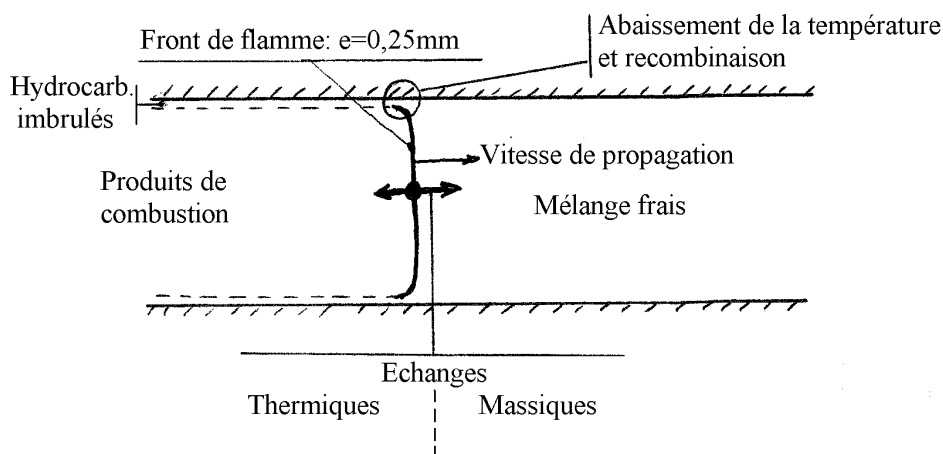


La détonation peut-être initiée par une déflagration qui se précipite du fait de l'obturation du tube derrière le front de flamme. Elle peut résulter aussi d'une autre onde de choc provoquée par une explosion. Dans tous les cas il faut plusieurs mètres pour qu'une onde de choc s'établisse. Ce n'est pas le type de combustion que l'on rencontre dans nos machines même dans les moteurs dits « à explosion ». Les vitesses de l'onde de choc peuvent atteindre 2000m/s et la pression derrière celle-ci 60bars.

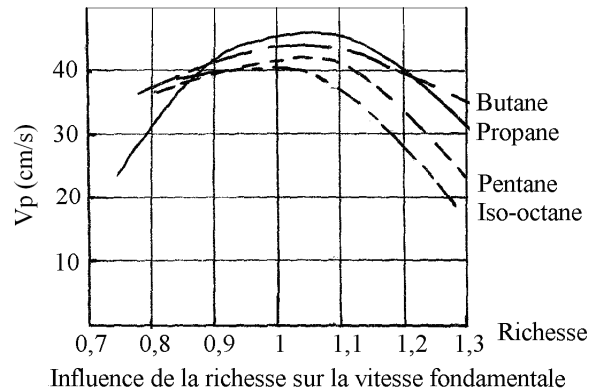
4°) Déflagration

On appelle déflagration la propagation lente d'un front de flamme. Les vitesses sont de l'ordre de quelques centimètres à quelques mètres par secondes. On distingue plusieurs types de déflagration selon la nature du mélange ou de son écoulement :

- Déflagration homogène laminaire :

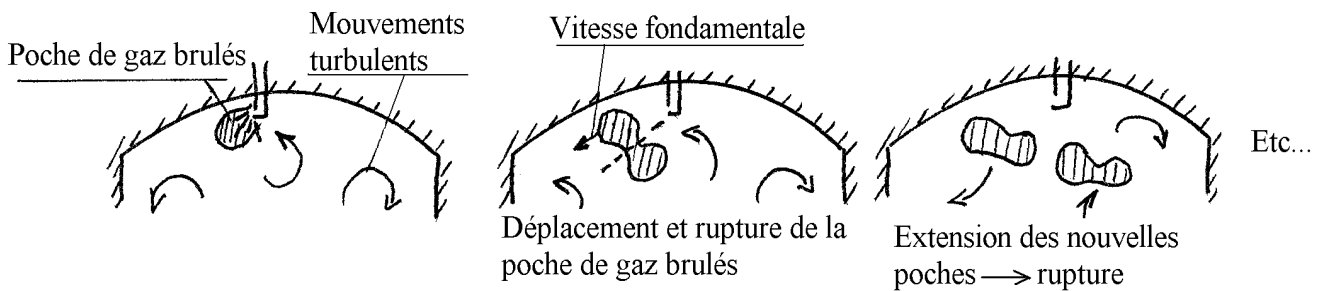


La vitesse de propagation dépend presque exclusivement de la température des produits de combustion. Celle-ci dépend très peu de la pression et de la température des gaz frais mais dépend surtout de la richesse. Elle passe par un maximum pour les mélanges stœchiométriques ou plutôt riches et il existe un diamètre en dessous duquel la flamme ne peut plus se propager appelé diamètre de coincement.



- Influence de la turbulence

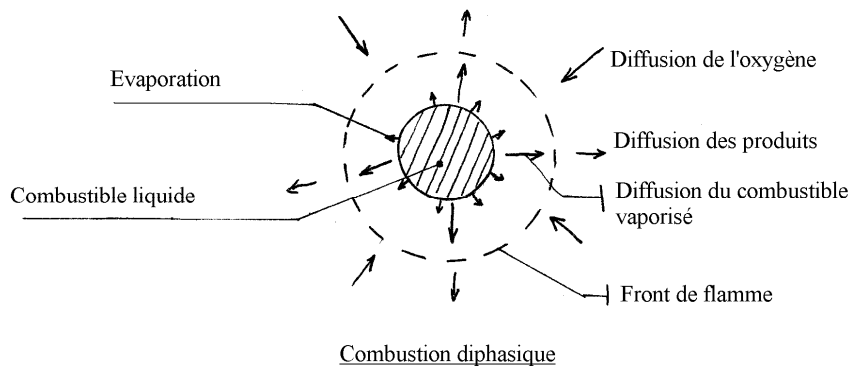
Sous l'effet de la turbulence, du fait des fortes variations spatiales de vitesse, le front de flamme se plisse jusqu'à sa rupture en multiples zones. L'accroissement de la surface du front de flamme accroît la vitesse apparente de propagation. Pour un même volume de produits de combustion, la surface du front de flamme est inversement proportionnelle au diamètre des cellules.



Dans les chambres de combustion industrielles, on a recours à des dispositifs augmentant artificiellement la turbulence tels que : grilles, marches, jets, ailettes donnant un mouvement tourbillonnant...

- Combustion diphasique

La combustion est dite « diphasique » lorsque les deux réactifs ne sont pas sous la même phase, en général le comburant est gazeux (air ou oxygène) et le combustible est liquide non vaporisé ou solide (Fuel, charbon pulvérisé...)



Vu le faible diamètre des particules (gouttes ou poussière de charbon) la combustion autour de cette particule est laminaire. La turbulence a pour effet de disperser les particules et en augmentant le mélange de favoriser le renouvellement de l'air près de chaque goutte ou particule.

II-2 Combustion dans les fours et chaudières

1°) Transferts de chaleur

Les échanges de chaleur entre la flamme et la partie à chauffer (charges pour un four, parois de tubes dans une chaudière) sont de nature radiative ou convective.

Les échanges dans les fours sont surtout radiatifs et dépendent énormément de la nature du combustible ou plutôt de la quantité de carbone-suie contenu dans la flamme. En effet, si les gaz sont transparents et émettent très peu dans des bandes de fréquences particulières, le carbone-suie, comme tout solide, rayonne dans tout le spectre. Le préchauffage permet, par pyrolyse du combustible, d'augmenter la quantité de carbone suie pour les carburants comme le gaz naturel peu émissifs naturellement.

La quantité de chaleur reçue par le récepteur (pièce à chauffer) est complexe à calculer. Il reçoit de la flamme :

$$R_F = \varepsilon_F \sigma T_F^4$$

et de la paroi à travers la flamme :

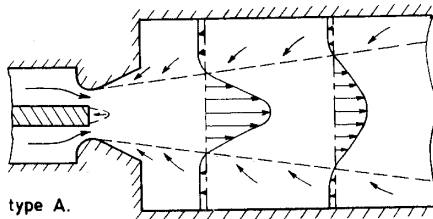
$$R_p = (1 - \varepsilon_F) \sigma \varepsilon_p T_p^4$$

Il réémet : $R_E = \varepsilon_R \sigma T_R^4$

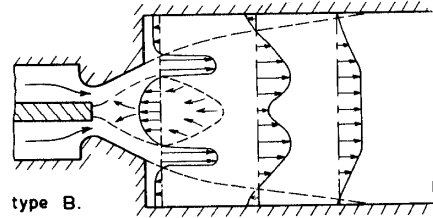
La puissance absorbée est donc : $R_R = \alpha_R (R_F + R_p) - R_E$

Les échanges dans les chaudières sont mixtes : radiatifs dans la partie foyer et convectif dans leur partie échangeur ou économiseur. On se reportera au cours de convection et d'échangeur.

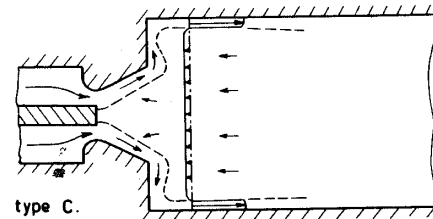
2°) Aérodynamique de l'enceinte



type A.



type B.



type C.

Le type A se rencontre dans les grands fours industriels chauffés par une flamme de diffusion (carbone suie)

L'air est admis à vitesse faible (10m/s) et l'énergie de mélange est fournie par le combustible gazeux liquide ou solide. Cette force communiquée par le combustible s'appelle l'impulsion :

$$I = qmVs + (ps - pa)Ss$$

s : sortie de l'injecteur, a : enceinte, V est la vitesse et S la section. En régime subsonique $ps = pa$. (Voir cours MdF compressible)

En l'absence de forces (parois) extérieures, elle se conserve (théorème de la Q. de mvt). L'angle du jet est de l'ordre de 22° .

On calcule la longueur de flamme en atmosphère libre par la formule empirique suivante :

$$L_0 = 6,65 \frac{qm_{gaz}}{\sqrt{I\rho_{GB}}} \left(1 - \frac{Va}{d}\right)$$

Où L_0 est en mètres ; qm_{gaz} en kg/s ; Va le pouvoir comburivore ; d la densité du gaz/air ; ρ_{GB} la masse volumique des gaz brûlés en fin de flamme ($0,2 \text{ kg/m}^3$ à environ 1400°C)

Dans un four (atmosphère confinée), les parois causent une recirculation qui écrase le jet. La théorie de Craya permet de calculer une nouvelle longueur de jet confiné.

La mise en rotation provoque, suivant la quantité de mouvement en rotation imposée au flux, deux types de flammes :

Type B flamme boule : la longueur de la flamme est réduite se qui peut présenter un avantage dans certaines applications.

Type C flamme murale : l'écoulement pariétal favorise le transfert avec les parois

Le problème et les champs d'application sont très vastes et la documentation est abondante sur le sujet (voir en bibliothèque de l'IUT).

Sommaire du cours de combustion de 2^{ème} année GTE

2^{ème} partie : Combustion réelles et combustibles complexes

I Calcul pratique et analyse de combustion	Page 1
I-1 Combustibles	
I-2 Composition des fumées	Page 4
Pouvoir comburivore et pouvoirs fumigènes, carbone total et hydrogène total...	
1°) Combustion neutre	Page 5
2°) Combustion oxydante	Page 6
3°) Combustion réductrice et incomplète	Page 7
I-3 Calcul précis de pertes thermiques aux fumées	Page 9
1°) Chaleur sensible	
2°) Chaleur latente	Page 11
I-4 Pollution et analyseurs de fumées	Page 12
II Phénoménologie de la combustion	Page 15
II-1 Mécanismes de la combustion	
II-2 Fours et chaudière	Page 20