

CHAPITRE 8. LES COMBUSTIBLES ET LA COMBUSTION

1. L'origine et la composition des combustibles

Les combustibles sont les matières réductrices susceptibles d'entrer en réaction vive avec l'oxygène en dégageant une grande quantité de chaleur. Ces matériaux ont pour origine la matière organique formée grâce à l'énergie solaire par la synthèse chlorophyllienne. Celle-ci associe les éléments *C*, *H* et *O* pour former les composés de la famille des *hydrates de carbone* dont dérivent les végétaux supérieurs terrestres et le phytoplancton marin. Les éléments nécessaires à l'élaboration de cette matière organique proviennent du *dioxyde de carbone* atmosphérique et de l'*eau* des océans.

En fin de vie, la matière organique ainsi synthétisée subit normalement aujourd'hui au contact de l'atmosphère une *dégradation biologique aérobie* qui libère la quasi-totalité de son carbone sous forme de CO_2 recyclé dans l'atmosphère et dégage de façon diffuse l'énergie correspondant à cette oxydation.

Il n'en a pas toujours été de même : ainsi, au cours du deuxième tiers de l'ère primaire de notre planète, il y a environ *quatre cent millions d'années*, la synthèse de matière organique a connu une période d'activité de loin supérieure à celle d'aujourd'hui. Cette activité intense, d'une durée de *cent à deux cent millions d'années*, a permis de fixer sous forme organique le CO_2 originel de l'atmosphère non encore fixé sous forme minérale dans les carbonates de la croûte terrestre. Par effet d'accumulation mettant la matière en décomposition à l'abri de l'air, se sont opérées diverses *transformations microbiologiques anaérobies*, suivies d'une *dégradation thermochimique* due à l'accroissement de température lié à l'enfouissement. La matière organique a subi un appauvrissement initialement très marqué en oxygène et nettement moins marqué en hydrogène, par élimination de groupes carboxyles et carbonyles qui ont conduit à la formation de la tourbe pour les végétaux terrestres et du kérogène pour les débris marins dispersés dans les vases et alluvions. A ce stade d'évolution, il y a lieu de distinguer, suivant l'origine :

- l'évolution de la matière d'origine terrestre, qui s'est poursuivie *in situ*, se transformant en noyaux polyaromatiques constitutifs du charbon, allant du lignite aux houilles grasses puis maigres pour aboutir enfin à l'anhracite, tendant ainsi vers une structure graphitique pour les gisements les plus âgés.
- l'évolution du kérogène dont la dispersion a nécessité la migration ultérieure depuis les roches-mères jusqu'aux roches-réservoirs formées de sable ou de grès, avec

enrichissement en hydrogène par effet de filtration retenant les éléments lourds et polaires, donnant finalement lieu aux gisements pétroliers et, par effet de craquage thermique, aux gisements de gaz.

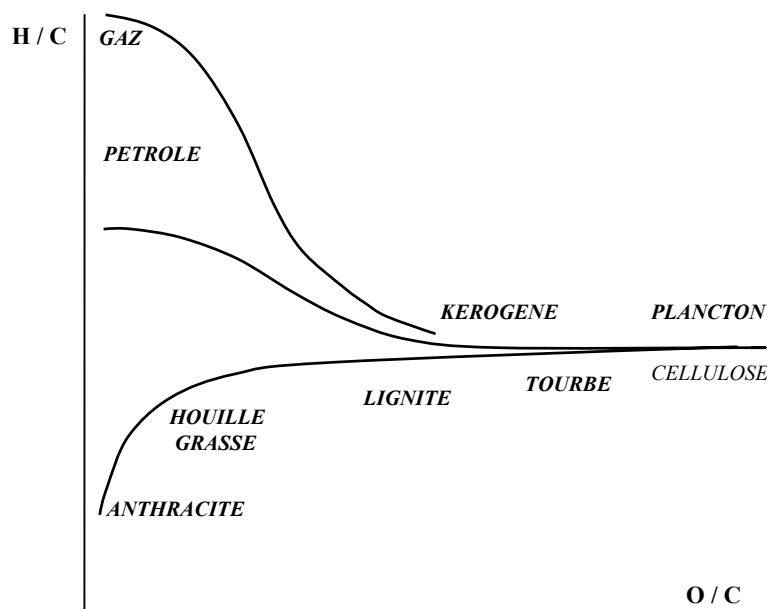


Figure 8.1

Cette variation de la composition chimique de la matière organique au cours de sa fossilisation peut être suivie sur un diagramme proposé par VAN KREVELEN (fig. 8.1), comportant en coordonnées les rapports atomiques H/C et O/C .

On notera que le même processus se produit encore actuellement de façon lente dans les zones de végétation à forte couverture au sol (mousses, sphaigne) constituant les tourbières.

Les combustibles fossiles résultant d'une genèse complexe ne sont donc pas des corps de composition chimiquement constante, mais sont un mélange de composés d'origine organique commune comportant principalement du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène dans les proportions $CH_{1.44}O_{0.66}$ des végétaux supérieurs, auxquels il convient d'ajouter l'azote N et le soufre S , toujours présents dans la matière vivante, ainsi que les matières minérales stériles qui donnent les cendres après combustion. La prise en compte des seuls éléments organiques C , H , O , N et S conduit à proposer pour tout combustible pur et sec, une formule générique normée à l'atome de carbone, qui convient bien à l'écriture des bilans de matière relatifs à la combustion et est notée :

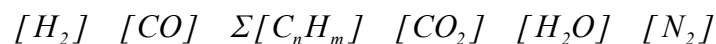
$$CH_yO_xN_zS_u \quad (8.1)$$

On notera dès à présent que l'on doit s'efforcer d'éliminer les composés soufrés qui génèrent par combustion du *dioxyde de soufre* SO_2 , dont l'oxydation en SO_3 conduit à la formation d'acide sulfurique, corrosif pour les équipements et polluant atmosphérique générant des pluies acides.

Pour les combustibles complexes (solides et liquides), les coefficients x et y peuvent être déterminés par l'analyse élémentaire qui en révèle les fractions massiques des divers constituants par thermogravimétrie. Désignant ces fractions massiques par (C) , (H) , (O) , (N) et (S) , il vient, par référence aux masses molaires :

$$y = \frac{(H)}{(C)} \frac{12}{1} \quad x = \frac{(O)}{(C)} \frac{12}{16} \quad z = \frac{(N)}{(C)} \frac{12}{14} \quad u = \frac{(S)}{(C)} \frac{12}{32} \quad (8.2)$$

- Pour les combustibles gazeux, dont on élimine facilement les composés soufrés, les fractions volumiques ou molaires $[]$ donnent directement accès à la stoechiométrie et l'établissement de la formule ci-dessus normée à l'atome de carbone est immédiat. Ainsi, un combustible gazeux de composition



a pour coefficients dans le formalisme normé à l'atome de carbone :

$$\begin{aligned} y &= \frac{2([H_2] + [H_2O]) + \Sigma m [C_n H_m]}{[CO] + [CO_2] + \Sigma n [C_n H_m]} \\ x &= \frac{[CO] + 2[CO_2] + [H_2O]}{[CO] + [CO_2] + \Sigma n [C_n H_m]} \\ z &= \frac{[N_2]}{[CO] + [CO_2] + \Sigma n [C_n H_m]} \end{aligned} \quad (8.3)$$

2. Les pouvoirs calorifiques des combustibles

La chaleur de réaction dégagée par la combustion des éléments actifs C et H des combustibles résulte de la différence entre l'enthalpie des *réactifs* pris en leur état standard et celle des *produits* pris en leur état standard. En vertu du premier principe de la thermodynamique appliqué à un système ouvert évoluant de façon isobare de l'état *initial* 1 (*les réactifs*) à l'état *final* 2 (*les produits*) en l'absence de termes d'énergie cinétique ou potentielle, on doit en effet écrire pour l'enthalpie totale H^0 , l'équation de conservation :

$$H_2^0 - H_1^0 \triangleq \Delta H^0 = Q_p$$

où Q_p désigne l'effet calorifique appliqué au système isobare par le monde extérieur. L'enthalpie totale H^0 étant, la somme de l'enthalpie standard H_{273}^0 et de l'enthalpie sensible $h \triangleq \int_{273}^T c_p dT$, le choix de l'état initial et de l'état final aux conditions standard annule les termes d'enthalpie sensible et conduit à réécrire la relation ci-dessus sous la forme :

$$H_{273}^0(1) - H_{273}^0(2) \triangleq -\Delta H_{273}^0 = -Q_p \triangleq PC_p \quad (8.4)$$

Dans cette relation, le terme $-Q_p$ est l'effet calorifique effectué par le système sur le monde extérieur, les produits de la réaction étant revenus aux conditions standard prévalant pour les réactifs. Cette grandeur, positive pour les réactions exothermiques, est la *chaleur de réaction isobare* qui, exprimée par rapport au combustible et pour une combustion supposée complète, porte le nom de *pouvoir calorifique sous pression constante*, noté PC_p .

Les produits de la combustion pouvant comporter de l'eau, il convient de considérer pour celle-ci deux états de référence, selon qu'elle est condensée ou non. La différence entre l'enthalpie standard de l'eau à l'état vapeur à 0°C et celle de l'eau à l'état liquide à 0°C est l'enthalpie de vaporisation à 0°C de valeur :

$$H_{lv,273} = 45060 \text{ kJ / kmole} = 2501 \text{ kJ / kg}$$

Cette différence se traduit par l'existence :

- d'un *pouvoir calorifique inférieur sous pression constante* PCI_p , qui correspond à la situation de l'eau non condensée dans les produits d'une combustion isobare
- d'un *pouvoir calorifique supérieur sous pression constante* PCS_p , qui correspond à la situation de l'eau condensée dans les produits d'une combustion isobare.

Les pouvoirs calorifiques sous pression constante sont ainsi liés par la relation :

$$PCS_p - PCI_p = 45060 n_{H_2O} \text{ kJ} = 2501 m_{H_2O} \text{ kJ} \quad (8.5)$$

n_{H_2O} et m_{H_2O} désignant respectivement le *nombre de kmoles* ou la *masse* de l'eau présente dans les produits de la combustion, par unité de quantité de combustible.

De façon analogue au développement relatif à la combustion isobare, on peut expliciter pour une combustion effectuée sous volume constant les notions de chaleur de réaction isochore et celles des *pouvoirs calorifiques sous volume constant* PCS_v et PCI_v qui en découlent.

La chaleur de réaction résulte dans ce cas de la différence entre l'énergie interne $U_{273}^0(1)$ des réactifs et celle $U_{273}^0(2)$ des produits. En vertu de la définition $H = U + pV$, les pouvoirs calorifiques PCI_p et PCI_v , ainsi que PCS_p et PCS_v sont donc liés par la formule de Hess :

$$\begin{aligned} PCI_p &= PCI_v - \Delta(pV)_{273} \\ PCS_p &= PCS_v - \Delta(pV)_{273} \end{aligned} \quad (8.6)$$

Des quatre pouvoirs calorifiques ainsi définis, *le plus utilisé est le pouvoir calorifique inférieur sous pression constante* PCI_p car :

- relativement aux pouvoirs calorifiques, les différences $PCI_p - PCI_v$ et $PCS_p - PCS_v$ sont en pratique négligeables
- les cas d'application de la combustion isobare sont les plus répandus
- il est assez rare que l'on puisse refroidir les produits de combustion au point de condenser l'eau qu'ils contiennent.

Cependant, pour les applications de chauffage à basse température, des techniques particulières visant une utilisation aussi poussée que possible de l'énergie, conduisent à la récupération de la chaleur de condensation de l'eau de combustion. Le caractère non agressif des produits de la combustion des combustibles gazeux se prêtant bien à ces techniques, les usages commerciaux de l'industrie gazière font ainsi référence au pouvoir calorifique supérieur, alors que le pouvoir calorifique inférieur est la référence courantes du marché des combustibles liquides et solides.

Le formalisme utilisé ci-dessus peut exprimer aussi bien les *pouvoirs calorifiques molaires* exprimés en $kJ/kmole$ que les *pouvoirs calorifiques massiques* exprimés alors en kJ/kg ou encore, pour les combustibles gazeux, les *pouvoirs calorifiques volumiques* exprimés en kJ/m^3_N . Ainsi :

- pour les combustibles solides ou liquides complexes dont on ne connaît généralement que le pouvoir calorifique massique et la composition élémentaire, la notion de pouvoir calorifique molaire fictif peut être rattachée à la considération de la formulation conventionnelle (8.1) normée à l'atome de carbone et de masse molaire fictive :

$$M_m = 12 + y + 16x + 14z + 32u \quad (kg / kmole)$$

- pour les combustibles gazeux, dont la composition est aisément décrite par les fractions volumiques ou molaires, le passage du pouvoir calorifique molaire au pouvoir calorifique volumique se fait par référence à la loi définissant le volume aux conditions normales de la kmole de gaz considéré comme idéal :

$$V_N = 22.710 \quad (m_N^3 / kmole)$$

3. Le bilan thermique et la température de combustion adiabatique

L'usage de la référence à $0^\circ C$ pour la définition du pouvoir calorifique simplifie en pratique l'écriture des bilans thermiques relatifs à la combustion. Parmi les grandeurs qu'il est important de déterminer, celle de la température théorique de combustion adiabatique joue un rôle particulièrement important.

Dans un processus de combustion adiabatique, la conservation de l'enthalpie totale conduit en effet au transfert du pouvoir calorifique, forme "latente" de l'enthalpie du système présente dans les réactifs avant combustion, en enthalpie sensible des produits de la combustion, conformément à l'équation :

$$\Delta H^0 \triangleq H_{T_2,P}^0 - H_{T_1,R}^0 = 0$$

exprimant la conservation de l'enthalpie totale du système au cours de son évolution des réactifs (indice R) vers les produits (indice P)

Explicitant l'enthalpie totale comme la somme de l'enthalpie standard H_{273}^0 et de l'enthalpie sensible $h \triangleq \int_{273}^T c_p dt$, il vient, pour l'ensemble des constituants :

$$\sum_P H_{273,P}^0 + \int_{273}^{T_P} \sum_P c_{p,P} dT = \sum_R H_{273,R}^0 + \int_{273}^{T_R} \sum_R c_{p,R} dT$$

ce qui fournit la valeur de l'enthalpie sensible des produits de la combustion adiabatique supposée complète, sous la forme :

$$\int_{273}^{T_P} \sum_P c_{p,P} dT = \int_{273}^{T_R} \sum_R c_{p,R} dT + (\sum_R H_{273,R}^0 - \sum_P H_{273,P}^0)$$

On reconnaît dans le dernier terme du membre de droite de cette relation la définition même du pouvoir calorifique. On peut réécrire cette relation en utilisant la notion de chaleur molaire

ou massique moyenne $c_p \Big|_0^t = \int_0^t c_p dt$ et en utilisant l'échelle Celsius des températures notée t :

$$\sum_P c_{p,P} \Big|_0^{t_P} t_P = \sum_R c_{p,R} \Big|_0^{t_R} t_R + PCI \quad (8.7)$$

Cette formule ne fait référence qu'au seul PCI , car les températures atteintes par les produits de la combustion sont incompatibles avec la condensation de l'eau.

Ainsi, la température t_P des produits d'une combustion adiabatique s'exprime :

$$t_P = \frac{\sum_R c_{p,R} \Big|_0^{t_R} t_R + PCI}{\sum_P c_{p,P} \Big|_0^{t_P}} \quad (8.8)$$

Cette expression montre l'intérêt que l'on a de minimiser la quantité des produits de la combustion, dont l'effet est au dénominateur, pour obtenir le niveau maximum de température de combustion pour un PCI donné. C'est ainsi que :

- la haute température atteinte par la flamme d'un chalumeau résulte de l'emploi d'oxygène pur comme oxydant en lieu et place d'air, évitant ainsi la dilution des produits de combustion par l'azote atmosphérique.
- les hautes températures nécessaires à certains procédés industriels (par exemple les opérations réalisées dans des fours), peuvent être obtenues par le préchauffage de l'air de combustion, avantageusement réalisé par récupération de la chaleur sensible des produits de combustion qui ne peuvent quitter la zone du procédé qu'à la haute température exigée par l'opération souhaitée.

Enfin, il ne faut pas perdre de vue les facteurs limitant la température réelle de combustion :

- d'une part, le degré d'avancement de l'oxydation peut être limité par effet d'équilibres chimiques stabilisant à haute température des produits de dissociation de CO_2 et H_2O , tels que CO et OH . Ce phénomène est surtout sensible dans les combustions en prémélange de comburant et de combustible, qui atteignent en principe les plus hautes densités d'énergie.
- d'autre part, les produits portés à haute température dans la zone de combustion, peuvent émettre par rayonnement une fraction non négligeable de la chaleur de combustion et introduire ainsi dans le bilan thermique un terme de non adiabaticisme "à la source". Ce sont plutôt les systèmes de combustion en diffusion qui favorisent cet effet, par la présence de noyaux riches en carbone, dont l'émissivité est importante.

- enfin, la recherche de la minimisation de la quantité de produits de combustion peut comporter le risque d'apparition d'imbrûlés par défaut de comburant. C'est la chaleur de réaction elle-même qui est alors affectée, une partie du pouvoir calorifique du combustible se transférant dans le pouvoir calorifique résiduel des imbrûlés

Quelle que soit la technique mise en œuvre, la recherche de températures de combustion élevées doit rester compatible avec une qualité chimiquement acceptable des produits de la combustion qui constituent in fine un effluent rejeté dans l'atmosphère.

4. Le bilan de matière et la composition des fumées

Mécanismes d'oxydation des combustibles

Le schéma fig. 8.2. illustre dans leur globalité les étapes aboutissant à l'oxydation complète des combustibles. *Le développement ci-dessous est limité aux combustibles CH_yO_x , mais la méthode et les conclusions en sont aisément généralisables aux combustibles plus complexes*

- Porté à une température allant généralement de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour les composés les plus complexes à plus de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour les composés les plus simples, le combustible subit d'abord un craquage thermique ou pyrolyse. Les radicaux formés par cette décomposition peuvent donner lieu à des produits de recombinaison gazeux ou solides.
 - les produits gazeux sont constitués de radicaux, de composés combustibles C_nH_m et H_2 , et, si de l'oxygène est présent dans le combustible, de composés oxydés tels que CO (encore combustible), CO_2 et H_2O .
 - les produits solides sont constitués de coke riche en carbone (CH_s). Ce coke se présente sous la forme d'un squelette poreux image de la structure originelle du combustible : *cénosphères* pour les combustibles pulvérisés ou *braises* pour les combustibles solides en morceaux
- La combinaison avec l'oxygène des produits combustibles issus de la pyrolyse donne lieu à une phase d'oxydation primaire:
 - l'oxydation des composés gazeux met en œuvre des *radicaux* dont les réactions en chaînes se ramifient à l'intervention de la double valence de l'oxygène, constituant une *flamme d'oxydation vive*. En manque de réactivité (température locale insuffisante), le coincement de la combustion produit des composés non oxydés ou partiellement oxydés (C_nH_m , CO). En déficit d'oxygène, il peut y avoir formation de suies (CH_s).
 - l'oxydation du coke met en œuvre l'*adsorption* de l'oxygène sur les *sites actifs* en

surface de la masse poreuse, avec formation d'un complexe $C-O$ dont la désorption fournit le composé CO qui brûle alors en phase gazeuse en donnant du CO_2 .

- En déficit d'oxygène, le carbone des produits solides (coke et suies) réagit à haute température avec les produits d'oxydation complète CO_2 et H_2O , dans une phase de **réduction** endothermique formant les composés encore combustibles CO et H_2 .

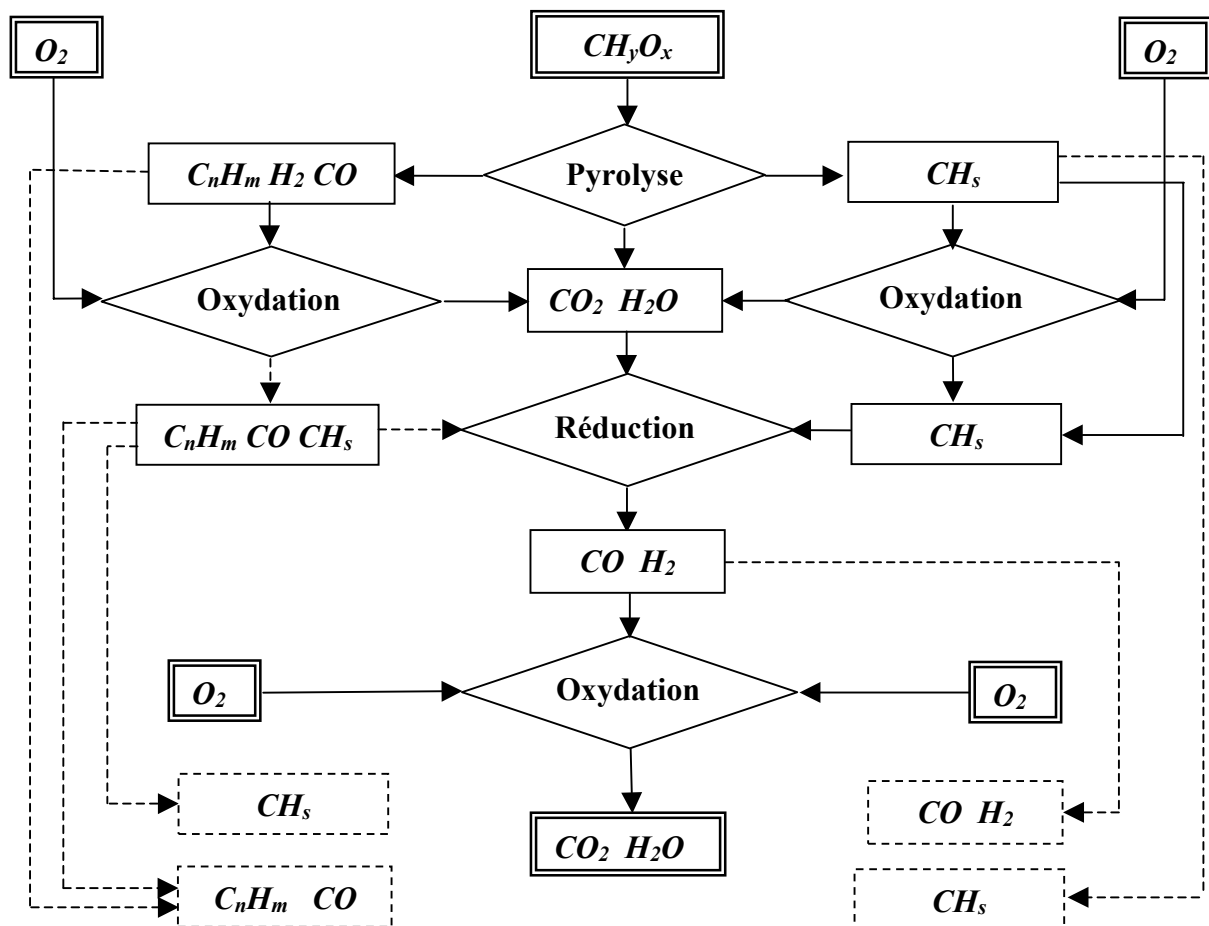


Figure 8.2

- Lorsque la technique de combustion conduit à la formation primaire d'un effluent gazeux encore combustible, une phase **d'oxydation secondaire** permet de transformer en chaleur utilisable l'entièreté du pouvoir calorifique du combustible.

Stœchiométrie générale de la combustion

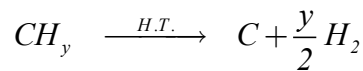
Lorsque le comburant utilisé est l'oxygène atmosphérique, on considère la composition volumique simplifiée suivante de l'air :

$$[O_2] = 0.21 \quad [N_2] = 0.79$$

ce qui correspond au rapport :

$$\frac{[N_2]}{[O_2]} = 3.76$$

Les produits d'une combustion normale ne comportent que de faibles quantités d'espèces complexes non oxydées issues directement de la pyrolyse. De telles espèces ne peuvent en effet subsister en l'absence d'oxygène qu'à assez basse température. A haute température et à l'abri de l'oxygène, les seules espèces stables résultant de la décomposition ultime du combustible sont H_2 et un résidu solide de coke ou de suies que l'on assimilera ici à du carbone C , conformément au schéma :



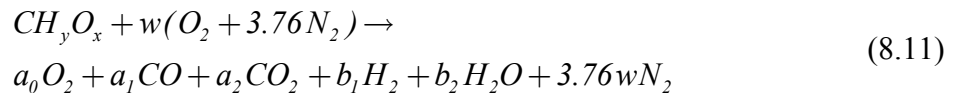
En l'absence locale d'oxygène, les produits d'oxydation complète CO_2 et H_2O peuvent être réduits par le carbone, suivant les réactions :



A température élevée, les équilibres locaux relatifs à ces réactions sont déplacés à droite, ce qui consomme tout le résidu solide de carbone. En se refroidissant, les espèces gazeuses évoluent jusqu'à ce que leur équilibre se fige vers $900^\circ C$ à la valeur approximative :

$$\frac{[CO][H_2O]}{[CO_2][H_2]} \approx 2 \quad (8.10)$$

Il ne subsiste ainsi comme produits de la combustion que les espèces gazeuses O_2 , CO , CO_2 , H_2 , H_2O et N_2 , ce qui permet de décrire la stoechiométrie d'une combustion à l'air par la relation :



Les bilans de conservation des espèces, exprimés pour les seuls produits retenus s'écrivent :

- pour le carbone : $a_1 + a_2 = 1$
- pour l'hydrogène : $b_1 + b_2 = \frac{y}{2}$
- pour l'oxygène : $2a_0 + a_1 + 2a_2 + b_2 - 2w = x$

En combinant la deuxième et la troisième de ces relations, on élimine b_2 , ce laisse subsister le système :

$$a_1 + a_2 = I \quad (8.12)$$

$$b_1 - 2a_0 - a_1 - 2a_2 + 2w = \frac{y}{2} - x \quad (8.13)$$

Les coefficients stœchiométriques a_0, a_1, a_2, b_1 et w sont liés aux fractions volumiques $[]'$ du gaz sec obtenu par les relations :

$$[O_2]' = \frac{a_0}{a_0 + a_1 + a_2 + b_1 + 3.76 w}$$

$$[CO]' = \frac{a_1}{a_0 + a_1 + a_2 b_1 + 3.76 w}$$

etc...

$$[N_2]' = \frac{3.76 w}{a_0 + a_1 + a_2 + b_1 + 3.76 w}$$

ou, sous forme abrégée :

$$[O_2]' = \frac{a_0}{\Sigma}$$

$$[CO]' = \frac{a_1}{\Sigma}$$

etc...

$$[N_2]' = \frac{3.76 w}{\Sigma}$$

ce qui conduit à réécrire le système (8.12) (8.13) d'équations de bilan des espèces sous la forme :

$$[CO]' + [CO_2]' = \frac{I}{\Sigma}$$

$$[H_2]' - [CO]' - 2[CO_2]' - 2[O_2]' + \frac{2}{3.76} [N_2]' = \frac{y-2x}{2\Sigma}$$

L'élimination de Σ entre ces deux relations fournit l'équation :

$$[H_2]' - (1 + \frac{y-2x}{2})[CO]' - (2 + \frac{y-2x}{2})[CO_2]' - 2[O_2]' + \frac{2}{3.76} [N_2]' = 0$$

On peut encore éliminer $[N_2]'$ de cette relation en notant que l'on a :

$$[N_2]' = 1 - [O_2]' - [CO]' - [CO_2]' - [H_2]'$$

Il subsiste donc une relation linéaire ou **équation de compatibilité** liant les fractions volumiques des composants $[O_2]', [CO]', [CO_2]'$ et $[H_2]'$ des fumées sèches :

$$\begin{aligned} & 4.76 [O_2]' \\ & + (2.88 + 3.76 \frac{y-2x}{4}) [CO]' \\ & + (4.76 + 3.76 \frac{y-2x}{4}) [CO_2]' \\ & - 0.88 [H_2]' \\ & \hline & = 1 \end{aligned} \quad (8.14)$$

Revenant alors à l'équilibre (8.10) entre les espèces CO , CO_2 , H_2 et H_2O , il est encore possible de lier les teneurs $[H_2]'$ et $[CO]'$ à la composition du combustible en notant que l'on peut écrire, en considérant que les coefficients a_1 et b_1 sont petits devant a_2 et b_2 et que dès lors $a_2 \approx 1$ et $b_2 \approx y/2$:

$$2 \approx \frac{[CO]'[H_2O]'}{[CO_2]'[H_2]'} = \frac{a_1 b_2}{a_2 b_1} \approx \frac{y a_1}{2 b_1} = \frac{y [CO]'}{2 [H_2]'}$$

ce qui donne :

$$[H_2]' = \frac{y}{4} [CO]' \quad (8.15)$$

L'équation de compatibilité se réécrit dès lors :

$$\begin{aligned} & 4.76 [O_2]' \\ & + (2.88 + 3.76 \frac{y-2x}{4} - 0.88 \frac{y}{4}) [CO]' \\ & + (4.76 + 3.76 \frac{y-2x}{4}) [CO_2]' \\ & \hline & = 1 \end{aligned} \quad (8.16)$$

Cette équation est celle du plan des compositions dans l'espace $\{ [O_2]', [CO_2]', [CO]' \}$.

Les coordonnées à l'origine de ce plan, illustré fig. 8.3, sont :

$$[CO_2]_P' = \frac{1}{4.76 + 3.76 \frac{y-2x}{4}} \quad [O_2]_Q' = \frac{1}{4.76} \quad [CO]_R' = \frac{1}{2.88 + 3.76 \frac{y-2x}{4} - 0.88 \frac{y}{4}}$$

Tout point de l'espace $\{[O_2]', [CO_2]', [CO]'\}$ correspondant à une combustion se trouve nécessairement dans le plan PQR d'équation (8.15).

L'usage de cette équation :

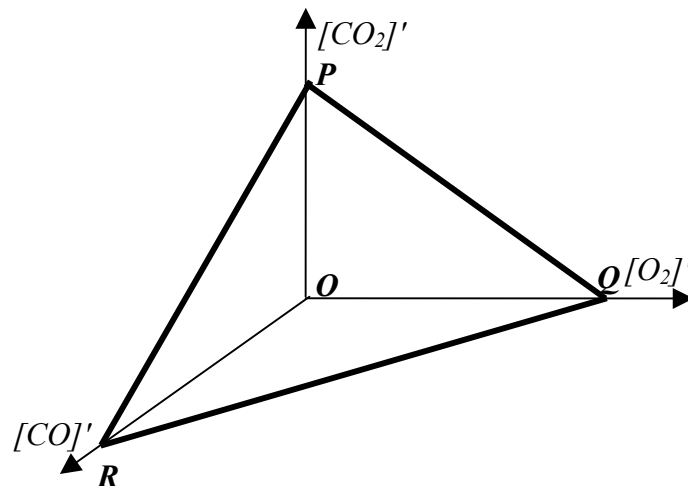


Figure 8.3

- permet de déterminer l'une quelconque de ces fractions molaires dès lors que l'on connaît les deux autres. Il est donc ainsi possible de poser un diagnostic complet de la combustion d'un combustible de paramètres y et x connus grâce à la mesure de *deux des trois* fractions molaires $[O_2]', [CO_2]', [CO]'$.
- permet de déterminer la valeur du groupement $(y - 2x)$ inconnu, si la fraction molaire $[CO]'$ est négligeable et si l'on connaît la valeur des fractions molaires $[O_2]', [CO_2]'$.

5. Le contrôle de la qualité d'une combustion par l'analyse des fumées

Le coefficient d'imbrûlés et le coefficient d'excès d'air

Il est commode à ce stade de réécrire l'équation (8.11) décrivant la stoechiométrie de la combustion en y introduisant les notions de :

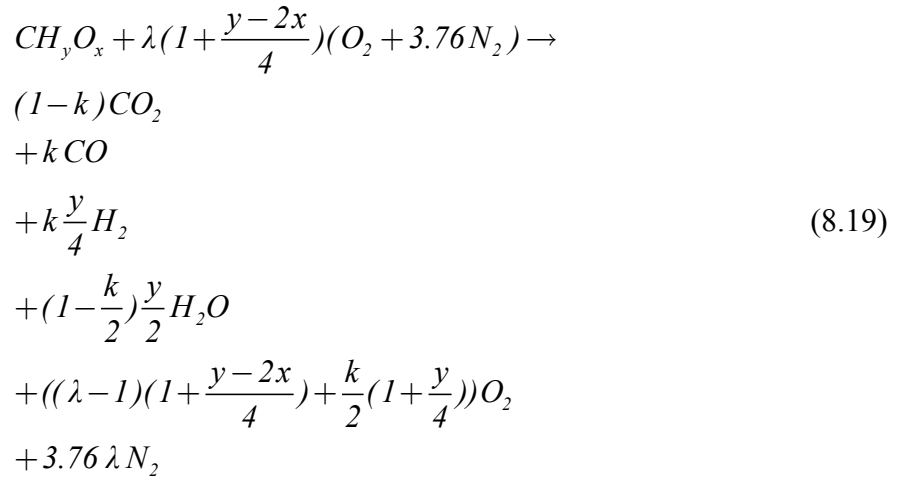
- *coefficient d'imbrûlés* k défini par le rapport de la quantité de carbone oxydé partiellement sous forme de CO à la totalité du carbone disponible dans le combustible. Ce rapport a pour valeur celle du rapport du coefficient a_1 à la somme des coefficients $a_1 + a_2$ dans (8.11), cette somme ayant elle même la valeur I .

$$k \triangleq \frac{a_1}{a_1 + a_2} = a_1 \quad (8.17)$$

- *coefficient d'excès d'air* λ défini par le rapport entre la quantité d'air réellement mise en œuvre suivant (8.11), et correspondant au coefficient w de cette équation, et celle $1 + \frac{y}{4} - \frac{x}{2}$ strictement nécessaire à l'oxydation complète du combustible :

$$\lambda \triangleq \frac{w}{1 + \frac{y-2x}{4}} \quad (8.18)$$

Compte tenu de ces définitions et du rapport (8.15) établi entre les quantités de CO et de H_2 présentes dans les produits de combustion, l'équation (8.11) s'explique directement en y fermant les bilans des espèces :



Il résulte de cette relation que la détermination précise du coefficient d'imbrûlés peut se faire par l'accès aux deux teneurs $[CO]'$ et $[CO_2]'$ par voies indépendantes, puisque la définition (8.17) donne immédiatement dans (8.19) :

$$k = \frac{[CO]'}{[CO_2]' + [CO]'} \quad (8.20)$$

La précision la plus grande est évidemment obtenue par la mesure directe de ces deux teneurs, et la valeur ainsi obtenue du coefficient d'imbrûlés est indépendante de la connaissance du combustible. Si cette mesure directe n'est pas possible, on peut se servir des mesures indépendantes de l'un des deux autres doublets $\{ [CO] [O_2] \}$ ou $\{ [CO_2] [O_2] \}$, mais alors, il faut aussi connaître les paramètres y et x définissant le combustible et calculer la valeur manquante par l'équation (8.16).

De même, la valeur du coefficient d'excès d'air peut se déduire du rapport du coefficient affectant O_2 dans (8.19) à la somme (qui vaut 1) des coefficients affectant CO et CO_2 :

$$(\lambda - 1)\left(1 + \frac{y - 2x}{4}\right) + \frac{k}{2}\left(1 + \frac{y}{4}\right) = \frac{[O_2]'}{[CO_2]' + [CO]'}$$

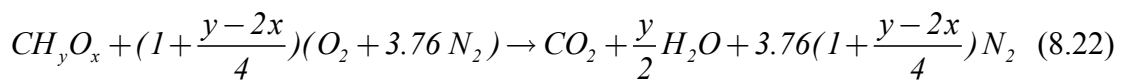
La substitution dans cette relation de la valeur de k tirée de (8.20) fournit l'expression du coefficient d'air en excès :

$$\lambda - 1 = \frac{[O_2]' - \frac{1}{2}\left(1 + \frac{y}{4}\right)[CO]'}{\left(1 + \frac{y - 2x}{4}\right)([CO_2]' + [CO]')} \quad (8.21)$$

La détermination précise du coefficient d'excès d'air au moyen de cette relation postule l'accès à au moins deux des trois teneurs $\{[O_2] \ [CO] \ [CO_2]\}$ par voies indépendantes. La précision la plus grande est évidemment obtenue par la mesure directe des trois teneurs. Si l'on ne dispose que de l'accès à deux des teneurs, le doublet $\{[O_2] \ [CO_2]\}$ s'avère le plus adéquat puisqu'il fournit les grandeurs les plus significatives dans (8.21).

Le pouvoir comburivore et le pouvoir fumigène

La quantité d'air strictement nécessaire à l'oxydation complète du combustible correspond à la relation de stœchiométrie :



Les coefficients de cette relation définissent deux propriétés d'usage commode dans la pratique de la combustion : le *pouvoir comburivore* et le *pouvoir fumigène* d'un combustible.

- Le *pouvoir comburivore* $V_{a,1}$ ou $m_{a,1}$ est la quantité d'air strictement nécessaire à la combustion stœchiométrique de l'unité de quantité de combustible. Il s'exprime, suivant le contexte et suivant la nature du combustible utilisé :
- En m_N^3 d'air par kg de combustible ou en kg d'air par kg de combustible, pour les combustibles liquides et solides. Le calcul de cette valeur se déduit immédiatement de la relation (8.17), qui indique que la combustion stœchiométrique d'une kmole de combustible CH_yO_x requiert $1 + (y - 2x)/4$ kmoles d'oxygène et $3.76(1 + (y - 2x)/4)$ kmoles d'azote. Ceci se traduit par les formules :

$$V_{a,l} = \frac{22.710 \times 4.76 \times (1 + \frac{y-2x}{4})}{12 + y + 16x} \quad (m_N^3 \text{ air} / \text{kg combustible})$$

$$m_{a,l} = \frac{(32 + 3.76 \times 28)(1 + \frac{y-2x}{4})}{12 + y + 16x} \quad (\text{kg air} / \text{kg combustible})$$

- En m_N^3 d'air par m_N^3 de combustible pour les combustibles gazeux, pour lesquels la relation (8.17) conduit directement à la formulation :

$$V_{a,l} = \frac{4.76 \times (1 + \frac{y-2x}{4})}{n_r} \quad (m_N^3 \text{ air} / m_N^3 \text{ combustible})$$

où n_r est le nombre de kmoles fictives de formulation CH_yO_x correspondant à 1 kmole de gaz réel.

- Le pouvoir fumigène $V_{f,l}$ ou $m_{f,l}$ est la quantité de fumées issues la combustion stoechiométrique de l'unité de quantité de combustible. Il s'exprime en respectant des règles analogues à celles utilisées pour l'expression du pouvoir comburivore, en tenant compte du contexte et de la nature du combustible utilisé. La relation (8.22) conduit ainsi aux formulations :

$$V_{f,l} = \frac{22.710 \times (4.76 + 3.76 \frac{y-2x}{4} + \frac{y}{2})}{12 + y + 16x} \quad (m_N^3 \text{ fumées} / \text{kg combustible})$$

$$m_{f,l} = \frac{44 + 3.76 \frac{y-2x}{4} 28 + \frac{y}{2} 18}{12 + y + 16x} \quad (\text{kg fumées} / \text{kg combustible})$$

$$V_{f,l} = \frac{4.76 + 3.76 \frac{y-2x}{4} + \frac{y}{2}}{n_r} \quad (m_N^3 \text{ fumées} / m_N^3 \text{ combustible})$$

On notera encore que la simple écriture de la conservation de la masse lors de la combustion donne encore :

$$m_{f,l} = m_{a,l} + 1 \quad (\text{kg fumées} / \text{kg combustible})$$

Le diagramme d'OSWALD

Le diagramme d'OSWALD ou diagramme triangulaire relatif au bilan de matière d'une combustion est la représentation dans le plan $\{[CO_2] [O_2]\}$ des lieux remarquables $k = C^{te}$ et $\lambda = C^{re}$ relatifs à la composition des fumées sèches résultant de la combustion à l'air d'un combustible quelconque. Les relations (8.20) et (8.21), linéaires en $\{[O_2] [CO] [CO_2]\}$, sont

les plans $k = C^e$ et $\lambda = C^e$ dans l'espace $\{[O_2] [CO] [CO_2]\}$. Les projections dans le plan $\{[CO_2] [O_2]\}$ des droites d'intersection de ces plans avec le plan des compositions (8.16), sont donc des droites constituant les lieux remarquables recherchés. Parmi ces droites, comme illustré fig. 8.4 , on retiendra les droites fondamentales suivantes :

- la droite **PQ** de combustion complète $k = 0$, de coordonnées à l'origine déjà connues:

$$[CO_2]_P = \frac{I}{4.76 + 3.76 \frac{y-2x}{4}} \quad [O_2]_Q = \frac{I}{4.76}$$

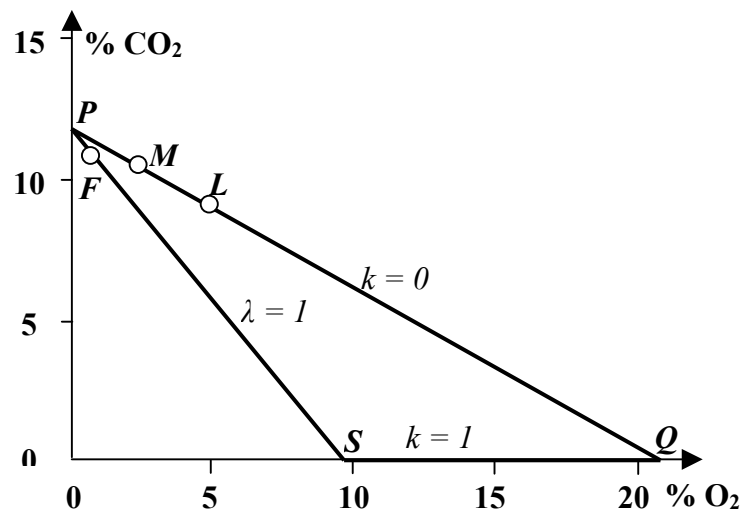


Figure 8.4

- la droite **OQ** d'oxydation partielle $k = 1$, d'équation $[CO_2] = 0$ (axe des $[O_2]$).
- la droite **PS** de dosage stœchiométrique $\lambda = 1$, dont le point **P** déjà connu appartient aussi à la droite $k = 0$ et tandis que le point **S** appartient à celle $k = 1$ (pour laquelle $[CO_2] = 0$), ce qui permet d'écrire, à partir de l'équation (8.16) du plan des compositions et de l'équation (8.21) où l'on impose $\lambda = 1$:

$$\frac{4.76}{1} \frac{[O_2]}{+ (2.88 + 3.76 \frac{y-2x}{4} - 0.88 \frac{y}{4}) [CO]} \quad \text{et} \quad \frac{[O_2]}{-\frac{1}{2}(1 + \frac{y}{4}) [CO]} = \frac{0}{0}$$

ce qui, en éliminant $[CO]$, donne la coordonnée à l'origine :

$$[O_2]_S = \frac{I}{10.52 - 3.76 \frac{x}{1 + y/4}} > 0.095$$

Une combustion normale doit conduire à un point figuratif situé dans le triangle PQS , le plus près possible du point P si l'on souhaite minimiser l'excès d'air pour obtenir des fumées aussi chaudes que possible, tout en restant sur la droite PQ de combustion complète. Ainsi :

- le point L , situé sur la droite PQ , répond bien à l'exigence de combustion complète, mais il dénote une combustion conduite à excès d'air important, encore appelée combustion pauvre. Sauf si des raisons technologiques particulières le justifient (température basse souhaitée pour l'utilisation des fumées, abattement des *oxydes d'azote* NO_x formés à haute température ...), un tel point ne sera normalement pas retenu comme réglage standard.
- le point M est obtenu en diminuant le coefficient d'excès d'air par rapport à celui pratiqué pour le point L et lui sera préféré pour les applications où le caractère de fumées non diluées par l'air en excès est souhaité, soit pour des raisons d'ordre thermodynamique (transformation de chaleur en travail moteur, transfert de chaleur...), soit pour des raisons d'ordre énergétique (minimisation des flux porteurs de chaleur résiduelle perdue à la cheminée, minimisation des puissances de ventilation,...)
- le point F correspond à un dosage riche en combustible. Obtenu en réduisant l'excès d'air à l'extrême jusqu'à $\lambda = 1$, il ne répond plus à l'exigence de combustion complète et doit être rejeté. Il correspond en effet à la production de *monoxyde de carbone* CO , polluant particulièrement toxique en environnement confiné, et composé encore porteur d'une fraction du pouvoir calorifique du combustible

L'usage du diagramme d'Oswald, assorti d'un contrôle de l'absence de particules (suies ou cénosphères) est un guide précieux dans la démarche de diagnostic conduisant au réglage correct d'un équipement de combustion, même en l'absence d'information sur la composition d'un combustible hydrocarboné, caractérisée par le seul paramètre y .

Ainsi, l'absence vraisemblable d'imbrûlés pour un réglage à coefficient λ élevé permet de tracer la droite $k = 0$ du diagramme triangulaire en la faisant passer par le point de réglage L obtenu de la sorte et le point trivial Q . Le point P ($\lambda = 1, k = 0$) s'obtient par extrapolation à l'origine de la droite QL .

Il est alors aisé d'effectuer le réglage de la combustion en adoptant des coefficients d'excès d'air décroissants, conduisant à des points successifs M . s'approchant du point P en suivant la droite de combustion complète $k = 0$ jusqu'à l'apparition d'imbrûlés diagnostiquée par le décrochage du point de fonctionnement de la droite $k = 0$ comme illustré par le point F . Il est à noter que ce décrochage est progressif. Le réglage normal de l'installation, basé sur ce point limite, nécessite donc un certain savoir-faire.

Si l'on quitte la droite $k = 0$ avec une teneur encore importante en O_2 , c'est-à-dire une valeur de λ élevée, il convient de revoir les paramètres de conception de l'équipement de combustion et plus particulièrement la distribution de l'air sur le combustible. Il va de soi que l'excès d'air minimum praticable est lié à la nature du combustible et va en ordre croissant des combustibles qui permettent de réaliser la meilleure homogénéité de mélange avec l'air comburant aux combustibles pour lesquels on peut s'attendre à une grande hétérogénéité de distribution combustible/comburant. On passe en ce sens des combustibles gazeux ($\lambda = 1 \dots 1.1$) aux combustibles liquides légers ($\lambda = 1.1 \dots 1.2$), liquides lourds ou solides pulvérisés ($\lambda = 1.2 \dots 1.5$) et enfin solides en grains ($\lambda = 1.5 \dots 2$).

On notera encore que *pour une combustion épuisant tout l'oxygène comburant*, c'est-à-dire nécessairement conduite en défaut d'air ($\lambda < 1$), le coefficient d'imbrûlés k et le coefficient d'excès d'air λ sont liés par une relation simple qu'impose l'annulation du terme en O_2 dans les fumées. Ainsi, en posant $[O_2] = 0$ dans (8.21), on obtient immédiatement :

$$\lambda = 1 - \frac{\frac{1}{2}(1 + \frac{y}{4})[CO]'}{(1 + \frac{y-2x}{4})([CO_2]' + [CO]')} = 1 - \frac{k}{2} \frac{1 + \frac{y}{4}}{1 + \frac{y-2x}{4}}$$

ce qui fournit la dépendance de k par rapport à λ :

$$k = 2 \frac{1 + \frac{y-2x}{4}}{1 + \frac{y}{4}} (1 - \lambda) \quad (8.23)$$

Cette expression prend une forme particulièrement simple pour les combustibles hydrocarbonés CH_y :

$$k = 2(1 - \lambda) \quad \text{pour } \lambda < 1 \quad (8.24)$$

6. Les rendements énergétiques relatifs à la combustion

□ *La perte par imbrûlés*

La première notion de rendement énergétique relatif à la combustion est indépendante de la nature de l'utilisation de la chaleur produite par la combustion : il s'agit de ce que l'on pourrait appeler le rendement chimique, défini comme le rapport entre la chaleur de réaction de la combustion réellement effectuée et le pouvoir calorifique du combustible mis en œuvre, c'est-à-dire la chaleur de réaction de la combustion supposée complète du combustible. Si l'on désigne par m_i la masse de produits incomplètement oxydés et donc porteurs d'un pouvoir calorifique PCI_i qui résulte de la mise en œuvre d'une masse m_c de combustible de

pouvoir calorifique PCI , la *perte relative par imbrûlés* i répond à la formulation :

$$i \triangleq \frac{m_i PCI_i}{m_c PCI}$$

où i désigne la perte relative par imbrûlés. Cette perte est à l'évidence en relation avec le coefficient k d'imbrûlés défini dans le bilan de matière. Ainsi, pour la combustion imparfaite d'un combustible hydrocarboné CH_yO_x conduisant à la formation des seuls imbrûlés CO et H_2 , la valeur de i est donnée par l'expression :

$$i = k \frac{PCI_{CO} + \frac{y}{4} PCI_{H_2}}{PCI_{CH_yO_x}}$$

La valeur de i est une fonction fortement décroissante du coefficient d'excès d'air pour $\lambda < 1$ qui, en vertu de (8.23), conduisent à l'expression :

$$i = 2 \frac{1 + \frac{y-2x}{4}}{1 + \frac{y}{4}} (1 - \lambda) \frac{PCI_{CO} + \frac{y}{4} PCI_{H_2}}{PCI_{CH_yO_x}} \quad \text{pour } \lambda < 1 \quad (8.25)$$

elle est au contraire *idéalement nulle* lorsque le coefficient d'excès d'air $\lambda > 1$:

$$i = 0 \quad \text{pour } \lambda > 1 \quad (8.26)$$

Le raccord entre ces deux domaines se fait sur un intervalle de valeurs de λ d'autant plus large de part et d'autre de 1 que l'hétérogénéité du système combustible / comburant est importante.

□ **La perte par enthalpie restante**

La notion de perte par enthalpie restante est liée à l'utilisation de la chaleur de combustion en vue de la production d'un effet calorifique utile. Cet effet peut résulter :

- d'un transfert de chaleur par rayonnement des produits en cours de combustion vers l'entité utilisatrice
- d'un transfert ultérieur au processus de combustion, épuisant progressivement l'enthalpie sensible des produits de combustion, par convection et conduction vers l'entité utilisatrice
- d'une combinaison de ces modes de transfert

Quoiqu'il en soit, l'épuisement de l'enthalpie sensible des produits de la combustion (les fumées) est limité par le niveau de température requis par l'entité utilisant la chaleur et ne

peut donc de ce fait être complet. Si l'on désigne par h_f l'enthalpie de la masse m_f des fumées rejetées à l'atmosphère au sortir de l'utilisation et par m_c la masse de combustible mis en œuvre, de pouvoir calorifique PCI et d'enthalpie sensible h_0 , tandis que m_a désigne la masse d'air d'enthalpie h_a puisé à l'atmosphère pour réaliser la combustion, on peut expliciter la valeur relative de la chaleur cédée en pure perte à l'atmosphère par l'expression :

$$e \triangleq \frac{m_f h_f - m_a h_a - m_c h_0}{m_c PCI}$$

Comme l'on peut encore écrire que :

$$\begin{aligned} m_a &= \lambda m_{a,l} m_c \\ m_f &= (\lambda m_{a,l} + 1) m_c \end{aligned}$$

il vient, pour la perte par enthalpie restante :

$$e \triangleq \frac{\lambda m_{a,l} (h_f - h_a) + h_f - h_0}{PCI} \quad (8.27)$$

□ *La perte pariétale*

L'enceinte dans laquelle s'opèrent la combustion et le transfert de la chaleur vers l'entité utilisatrice n'est jamais parfaitement adiabatique. Une partie Q_p de la chaleur dégagée par la combustion de la masse m_c de combustible de pouvoir calorifique PCI est donc toujours perdue par conduction, convection et rayonnement dans l'ambiance qui baigne cette enceinte. On est ainsi amené à définir un coefficient de perte pariétale défini par la relation :

$$p \triangleq \frac{Q_p}{m_c PCI}$$

□ *Le rendement global de génération de chaleur utile*

Le rendement global de production de chaleur utile par combustion résulte des considérations des pertes séparées et s'écrit :

$$\eta_G = 1 - i - e - p$$

Comme permet d'en rendre compte la structure des formules (8.25), (8.26) et (8.27) :

- le rendement global de production de chaleur utile par combustion présente son optimum

théorique à $\lambda_c = 1$.

- le rendement global de production de chaleur utile par combustion est d'autant plus élevé que $h_f - h_a$ et $h_f - h_0$ sont petits, ce qui justifie toutes mesures propres à minimiser l'enthalpie résiduelle des fumées, par exemple en l'épuisant au mieux dans un échangeur de réchauffage d'air avant rejet à la cheminée.

En pratique, toutes autres choses étant inchangées, l'optimum énergétique correspond à un réglage d'excès d'air légèrement supérieur à 1, qui minimise la combinaison $i + e$ de la perte par imbrûlés i , fonction décroissante de λ et de la perte par enthalpie restante e , fonction croissante de λ , comme illustré fig. 8.5

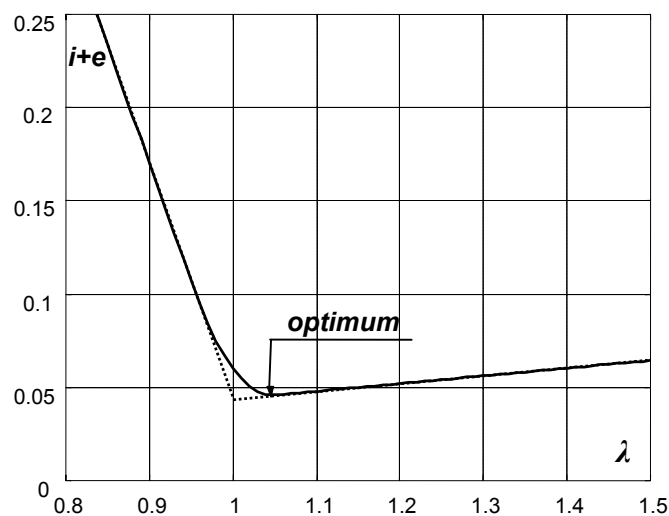


Figure 8.5

7. Les émissions de polluants atmosphériques liés à la combustion

Les produits normalement issus de la combustion complète des combustibles classiques sont H_2O et CO_2 . L'eau ne pose évidemment aucun problème environnemental. Le dioxyde de carbone n'est toxique qu'à très haute concentration et son rejet dans l'atmosphère n'a de caractère polluant qu'en relation avec la problématique de l'évolution climatique de notre planète.

D'autres produits sont malheureusement formés lors de la combustion, qui ont un impact direct sur la qualité de l'air et peuvent présenter un caractère de toxicité immédiate ou induire à long terme l'apparition de composés secondaires toxiques ou nuisibles à l'environnement dont ils constituent une charge polluante. Pour la combustion, il s'agit principalement :

- ❑ du monoxyde de carbone CO , dont la formation procède du coincement de la combustion

en zone froide ou d'un déficit local d'oxygène en zone chaude, au caractère asphyxiant immédiat

- ❑ des composés organiques volatils *C.O.V.*, formés par coincement de la combustion et constitués d'hydrocarbures imbrûlés (parmi lesquels les composés aromatiques sont particulièrement mutagènes), ou de composés partiellement oxydés de la famille des aldéhydes aux propriétés irritantes
- ❑ de suies formées en zone déficitaire en oxygène et constituant des aérosols de particules hydrocarbonées solides dont l'inhalation profonde provoque des atteintes chroniques aux bronchioles et aux alvéoles pulmonaires
- ❑ du monoxyde d'azote *NO* formé soit par oxydation de l'azote de l'air comburant à haute température en zone oxydante (*NO "thermique"*), soit par l'intervention des composés azotés du combustible quand il en comporte (*NO "fuel"*), et qui forme ensuite *NO₂* par oxydation photochimique dans l'atmosphère. La combinaison des oxydes d'azote avec les *C.O.V.* et les suies provoque la formation d'un smog photochimique comportant des peroxyacétylnitrates *P.A.N.* et de l'ozone *O₃*, dont la toxicité provoque des atteintes respiratoires chroniques. Par ailleurs, les oxydes d'azote *NO_x* constituent une charge atmosphérique génératrice de pluies acides attaquant la végétation
- ❑ du dioxyde de soufre *SO₂*, produit de la combustion des composés soufrés non éliminés du combustible, et dont l'oxydation ultérieure en *SO₃* constitue au même titre que les oxydes d'azote une source d'acidité des précipitations atmosphériques

Diverses techniques sont mises en œuvre pour l'abattement de ces polluants, qui visent soit à en éviter ou à en minimiser la formation à l'origine, soit à les éliminer par traitement adéquat des fumées. Parmi les techniques d'abattement *ab ovo*, on citera celles qui visent dans les flammes à l'élimination des zones très chaudes et oxydantes (minimisation des émissions de *NO*), à celle des zones trop riches ou trop froides (minimisation des émissions de *CO*, *C.O.V.* et *suies*). Les techniques de post-traitement utilisent des réacteurs d'oxydo-réduction catalytique ou des réactifs chimiques adéquats, tels la chaux pour la désulfuration ou l'ammoniac pour la dénitrification des fumées.