

# Caractérisation thermochimique de la structure d'un front de combustion en milieu poreux réactif : nouveau dispositif expérimental.

Marcio F. MARTINS<sup>1\*</sup>, Sylvain SALVADOR<sup>1</sup>, A. LAPENE<sup>2</sup>, G. DEBENEST<sup>2</sup>, J.-F. THOVERT<sup>3</sup>, J.-M. COMMANDRE<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ecole des Mines d'Albi-Carmaux – Centre RAPSODEE, UMR CNRS 2392  
Campus Jarlard, Route de Teillet, 81013 Albi CT Cedex 09, France.

<sup>2</sup>Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse  
Avenue du Professeur Camille Soula, 31400 Toulouse, France.

<sup>3</sup>Laboratoire de Combustion et de Détonique  
Boulevard 3, Téléport 2, BP 30179, 86962 Futuroscope Cedex, France.

\* (auteur correspondant : [martins@enstimac.fr](mailto:martins@enstimac.fr))

**Résumé** - Nous décrivons ici un dispositif expérimental nouveau qui a été développé et largement instrumenté pour la caractérisation d'un front de combustion en termes de la physicochimie et du transfert de chaleur et de matière dans un milieu poreux réactif. Le milieu est constitué d'un schiste bitumineux broyé (500 à 1000  $\mu\text{m}$ ). Nous nous intéressons à la propagation d'un front alimenté par l'air en co-courant.

## 1. Introduction

La description en termes de physicochimie et de transfert de chaleur et de matière de la propagation d'un front de combustion dans un milieu poreux réactif reste un challenge pour la science. La littérature sur ce sujet distingue deux types de problèmes:

- La combustion de la phase gaz seulement dans un milieu poreux inerte;
- La phase solide réagit avec la phase gaz; plusieurs réactions chimiques sont produites, dont la réaction d'oxydation du carbone résiduel, accompagnée de changements dans la structure physique du combustible. Ceci est connu comme un milieu poreux réactif. Ce dernier cas correspond au processus de combustion considéré dans ce travail.

Dans le cas de la combustion en milieu poreux réactif, on peut encore distinguer deux situations: co-courant, quand l'alimentation continue en air traverse la zone préalablement balayée par le front pour entretenir la combustion; et contre-courant, quand l'alimentation en air se fait dans la direction opposée à la direction de déplacement du front. Les applications typiques sont la combustion en lit fixe de biomasse [1,2], incinération en lit fixe des déchets solides municipaux [3], ou la combustion in-situ pour la récupération d'huile [4-5]. La situation considérée pour ce travail est le co-courant.

Le milieu réactif est ici constitué de schiste bitumineux. Le schiste bitumineux peut être défini comme une roche sédimentaire comprenant une quantité relativement importante de matière organique appelée kérogène [6]. Le kérogène peut être transformé en pétrole ("lourd", voire "extra-lourd") en subissant une pyrolyse à 500 °C [6]. Des gisements de schistes bitumineux peuvent être trouvés sur tous les continents du monde, mais sont plutôt concentrés au Brésil, en Chine (Mandchourie), au Maroc et dans l'État américain du Colorado [7].

## 2. Composition et Analyses thermochimiques du milieu poreux

Dans ce travail sera utilisé le schiste du gisement de Timahdit, au Maroc. Le schiste est globalement constitué de carbonates, de quartz et d'argile associés au kérogène (matière organique), [8], Tableau 1.

Composition	Ce travail	[8]
Kérogène	21.9%	18%
Carbonates (CaCO <sub>3</sub> )	36.1%	38%
Mat. Inerte	42%	44%

Tableau 1 : Composition globale du schiste de Timahdit

### 2.1. Analyse Thermogravimétrie (ATG) et Analyse Calorimétrique Différentielle (ACD)

ATG - L'Analyse ThermoGravimétrique (ATG) permet le suivi de la masse d'un échantillon lorsqu'il est exposé à une élévation de température. En exploitant les résultats on peut caractériser les cinétiques des réactions chimiques des matériaux. De telles expérimentations peuvent être réalisées sous air ou sous azote.

Les expériences d'ATG ont été réalisées avec des masses de 40 mg environ, avec une rampe de chauffe de 3°C/min jusqu'à 900°C. Les essais sont répétables avec un écart inférieur à 4% sur le signal de masse. La décomposition de l'échantillon de schiste bitumineux est représentée sur la Figure 1, elle se déroule en plusieurs étapes :

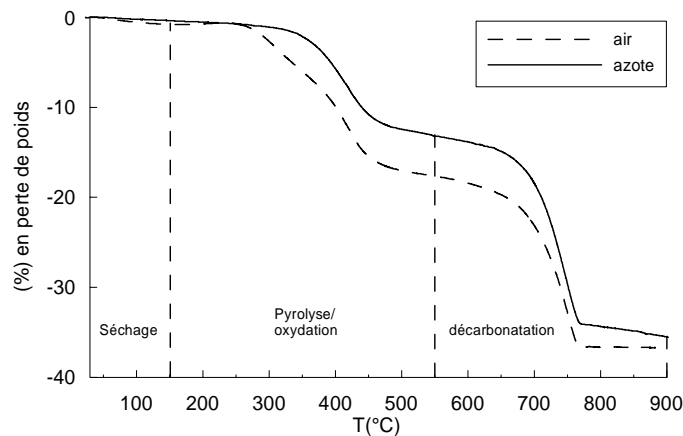
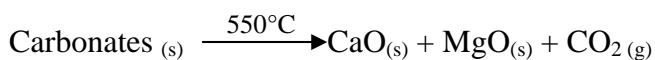


Figure 1 : ATG sous air et azote à 3°C/min

- Évaporation de l'eau. Elle se produit à des températures avoisinant 100-150°C.
- Décomposition du kérogène en huiles, gaz et carbone fixe. La réaction se produit entre 150 et 550°C.
- Décomposition du carbonate de magnésium et carbonate de Calcium entre 550°C et 900°C.



La différence entre les deux courbes de masse, après la pyrolyse et avant les décarbonations, nous donne le pourcentage de carbone fixe. Il est de 5,0%. La perte de masse totale de l'échantillon de schiste dans la plage de 30 - 900°C est de 36.7%.

L'Analyse Calorimétrique Différentielle (ACD) permet d'observer et de quantifier les changements d'enthalpie d'un matériau en fonction de la température ou du temps, au cours d'un cycle thermique contrôlé. On observe sur la Figure 2, lors de l'expérience sous air, deux réactions exothermiques qui se produisent dans l'intervalle 150°C à 550°C.

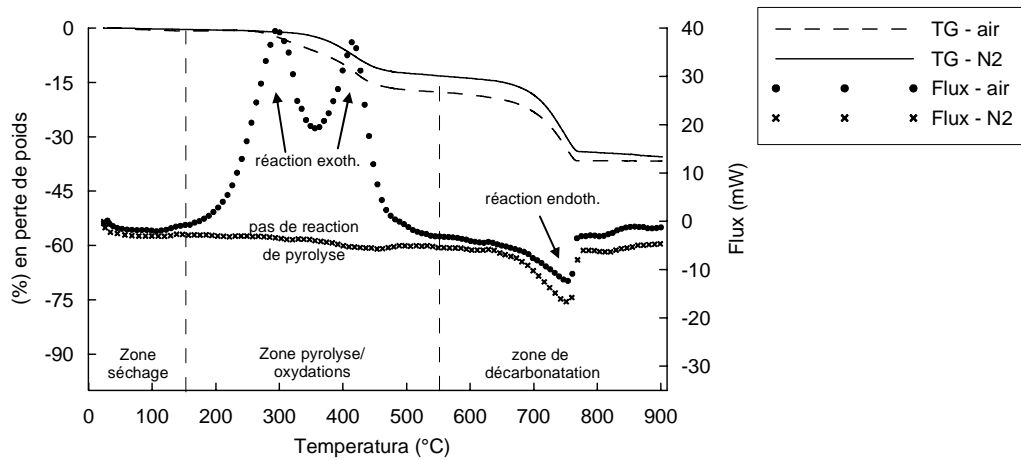


Figure 2 : ATG/ACD sous air et azote à 3°C/min

L'une est due à l'oxydation d'une partie de l'huile formée et l'autre due à l'oxydation du résidu carboné. Le premier pic à 291°C est la *Basse Température d'Oxydation* (BTO), et le deuxième pic à 411°C est la *Haute Température d'Oxydation* (HTO) comme constaté dans [9]. Ces valeurs sont importantes pour la détermination de l'énergie d'activation et des paramètres d'Arrhenius. Vers 750°C se produit la réaction endothermique de la décarbonatation du  $\text{CaCO}_3$  et du  $\text{MgCO}_3$ .

Pour l'ensemble des deux réactions exothermiques qui se produisent dans l'intervalle de 150°C à la 550°C, la chaleur de réaction est de +4285 kJ/kg. La chaleur de la réaction endothermique est de -441.2 kJ/kg, ce qui correspond en valeur absolue à 1/10 de l'énergie dégagée par les deux réactions exothermiques.

### 3. Dispositifs expérimentaux

Le dispositif expérimental développé spécifiquement est un réacteur cylindrique de 90mm de diamètre et 300mm de hauteur, constitué d'un matériau isolant (*Kaowool HS 45 Board, Thermal Ceramics, 0.21 W/m.K à 1000°C*) qui doit supporter les températures élevées atteintes pendant les essais: jusqu'à 1200°C. Les propriétés d'isolation du matériau qui entoure le lit sont en effet déterminantes pour l'expérience: un matériau trop conducteur provoque la déformation de la surface du front qui ne reste alors pas plane.

Pour démarrer la combustion de façon uniforme à la surface supérieure du lit, nous avons mis en place un dispositif sophistiqué d'allumage, à savoir un cône calorimètre standard. Au moment de l'allumage, la surface d'entrée du lit (face supérieure) est exposée à un flux de chaleur par irradiation de  $50\text{kW/m}^2$ , Figure 3. Ce flux radiatif est généré par une surface métallique de forme tronconique, chauffée à haute température; il traverse un hublot de quartz qui assure l'étanchéité. La durée d'irradiation est de 220 secondes.

Le réacteur est finement instrumenté. Un ensemble de six thermocouples permet de caractériser l'évolution de la température le long de l'axe du réacteur. Une *couronne de 6*

*thermocouples* placés à mi-hauteur du réacteur et à 1cm de la paroi, permet de savoir si le front progresse ou pas comme une surface horizontale. La pression en tête de lit est mesurée en continu. Le réacteur est posé sur une balance de précision, ce qui permet de suivre la masse du combustible au cours de l'essai. La sortie des fumées de la cellule, figure 3, peut-être connectée à l'analyseur de gaz IRTF (Infra Rouge à Transformée de Fourier), pour l'analyse des produits de combustion. Enfin, l'huile « poussée » par le front est collectée dans un réservoir placé à la sortie du réacteur.

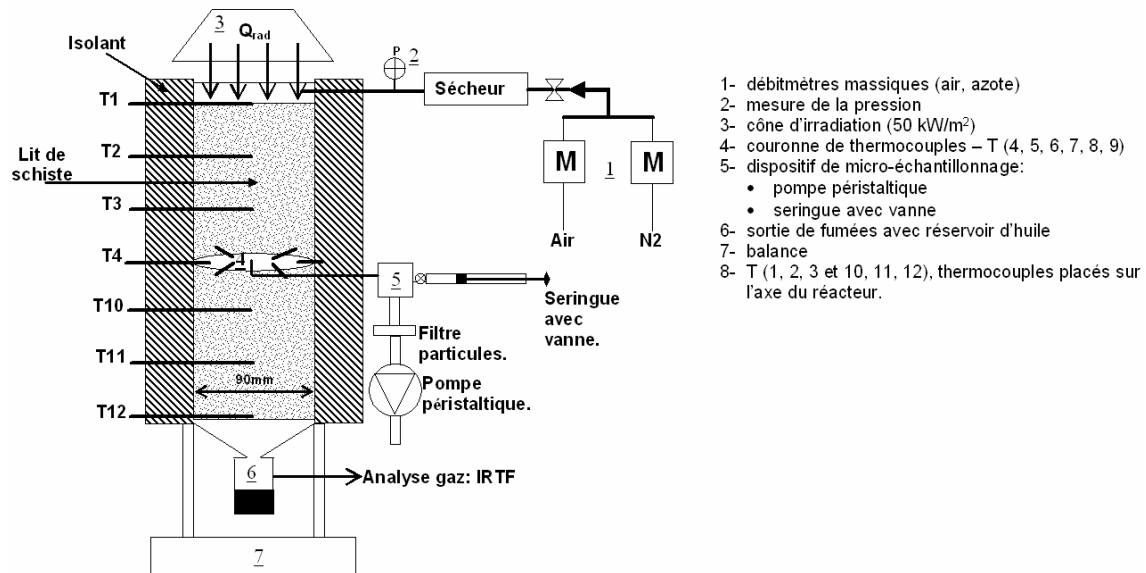


Figure 3 : Cellule de combustion en milieu poreux, avec dispositif de micro-échantillonnage

## Le dispositif de micro-échantillonnage

Un dispositif nouveau a été développé et mis en place pour améliorer l'étude de la structure physicochimique du front de flamme : le micro-échantillonnage. Son originalité réside dans la possibilité de collecter des échantillons de la phase gaz avant le passage du front, au sein du front et après son passage. Une *pompe péristaltique* aspire le gaz à un débit faible, pour ne pas perturber l'écoulement dans le réacteur ; des *seringues avec vanne*, permettent de prélever des microéchantillons au sein du front. Les constituants du mélange seront analysés a posteriori par séparation en chromatographie en phase gazeuse.

## 4. Résultats

Afin d'éviter la détérioration de la paroi du réacteur, nous avons travaillé avec un mélange de schiste bitumineux et de sable (75% et 25% en masse respectivement). Le lit est constitué de particules entre 500 et 1000 $\mu$ m.

Sur la figure 4 est présentée l'évolution des températures des thermocouples. Pour le thermocouple T1, on observe un premier pic proche de 700°C qui est dû à l'étape d'allumage. Sur les thermocouples placés sur l'axe, on observe des pics de température à environ 1100°C. Sur la couronne de thermocouple placée à mi-hauteur du réacteur (à 1cm de la paroi, de T4 à T9), on note une baisse de la valeur de pic de température : la différence de température par rapport à l'axe du réacteur est de l'ordre de 100°C. Ceci révèle une perte de chaleur significative aux parois. Quand l'expérience est répétée, la valeur de pic de température en un point donné ne dévie pas de plus de 10°C, attestant d'une excellente répétabilité.

La vitesse de propagation du front est de 5.0 mm/min en début d'expérience, puis chute à 2.5mm/min. Ces valeurs sont caractéristiques de la vitesse de propagation en « smoldering » observée par [10]. Les essais de répétabilité montrant des différences inférieures à 5% sur ces valeurs.

Une durée significative sépare le passage du front (pic de température) au niveau des différents thermocouples de la couronne horizontale ; le front n'est donc pas plan mais incliné. Avec la vitesse de propagation du front et le temps entre le premier et le dernier pic de la couronne de thermocouples, on peut évaluer à  $36^\circ \pm 5^\circ$  l'inclinaison du front, figure 5.

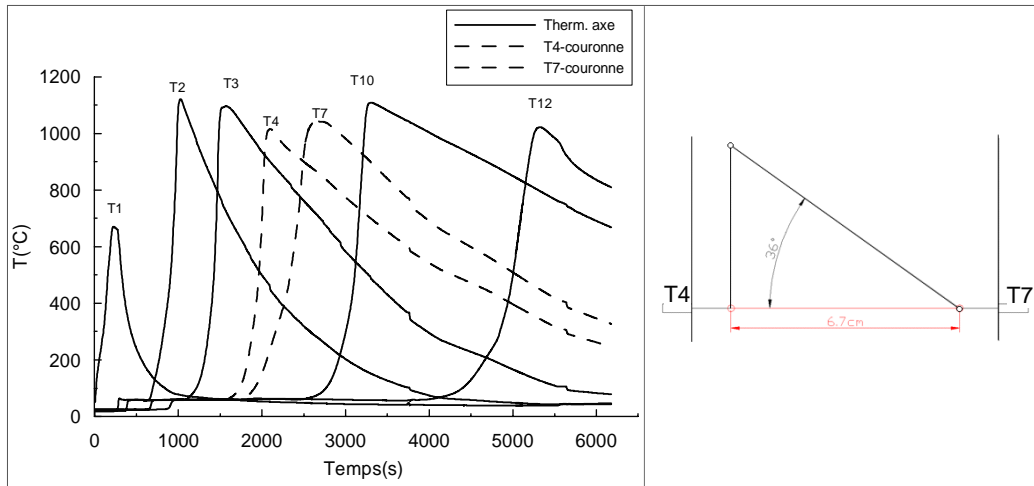


Figure 4 : Evolution de température des thermocouples placés sur l'axe

Figure 5 : Le front se propage incliné

Sur la figure 6 sont présentées les évolutions temporelles de la pression en tête de lit, et de la masse de combustible. Pour démarrer la combustion on utilise un débit d'air de 7NI/min ; une fois cette étape finie, l'expérience se déroule avec 14NI/min. On observe après 600s un saut de la pression indiquant le passage de 7 à 14NI/min. Jusqu'à 2000s, on note un écoulement régulier. La pression fluctue ensuite fortement autour d'une valeur moyenne qui augmente, puis se stabilise, et diminue à nouveau. Ceci peut être expliqué par la formation d'un banc d'huile poussée par le front de combustion. A la fin de l'essai, on récupère dans le réservoir environ 5% de la masse initiale du lit (schiste+sable) en huile. La perte de masse totale est de l'ordre de 24%.

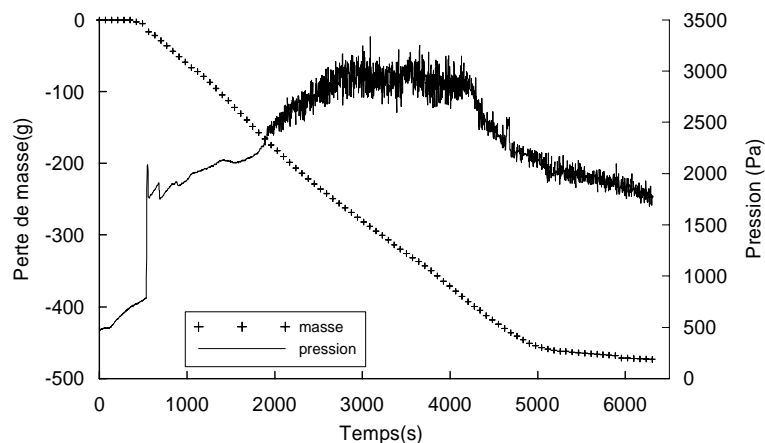


Figure 6 : Instant de la production d'huile : écoulement multiphasique

## 5. Bilan et perspectives

Nous avons mis en place une nouvelle cellule finement instrumentée pour l'étude la combustion en milieu poreux. Le milieu modèle choisi a été un schiste bitumineux broyé. Un des avantages est que le schiste conserve sa structure après le passage du front : il ne se tasse pas ( $< 2\%$ ). En conséquence la situation 1D est maintenue, et il n'y a que très peu de changement de la porosité du lit, ce qui simplifie la formulation des équations d'un modèle. En effet, les résultats expérimentaux obtenus seront à la base de la validation de modèles numériques en cours de développement.

Une caractérisation thermochimique détaillée du schiste a été réalisée, sur la base d'analyses ATG/DTG et ACD. Le dispositif de micro-échantillonnage reste à mettre en œuvre lors des prochaines expériences.

Néanmoins, nous avons constaté que même en utilisant directement l'isolant comme réacteur, les pertes de chaleur aux parois restent significatives. Additionné à ceci, la production d'huile peut être une autre cause de déformation du front et de sa décélération. Il n'est pas possible d'expliquer cette influence sans d'avantage d'analyses et caractérisations. Une expérience est prévue dans laquelle le front sera figé lorsqu'il atteint la mi-hauteur de la cellule. L'ensemble sera imbibé de résine. Des coupes verticales seront réalisées, permettant une visualisation de la géométrie du front.

Nous allons par ailleurs prochainement réaliser d'autres expériences en variant les paramètres débit d'air, pourcentage de schiste et humidité initiale du schiste.

### Références

- [1] Changkook Ryu, Anh N. Phan, Vida N. Sharifi and Jim Swithenbank, Combustion of textile residues in a packed bed . *Experimental Thermal and Fluid Science, In Press, 2006*.
- [2] J. J. Saastamoinen, R. Taipale, M. Horttanainen and P. Sarkomaa, Propagation of the ignition front in beds of wood particles, *Combustion and Flame, Volume 123, Issues 1-2, 2000, Pages 214-226*.
- [3] Yao Bin Yang, Vida N. Sharifi and Jim Swithenbank, Converting moving-grate incineration from combustion to gasification – Numerical simulation of the burning characteristics, *waste Management, 2006*.
- [4] L. M. Castanier and W. E. Brigham, Upgrading of crude oil via in situ combustion • *Journal of Petroleum Science and Engineering, Volume 39, Issues 1-2, 2003, Pages 125-136*
- [5] I. Yucel Akkutlu and Yanis C. Yortsos, The dynamics of in-situ combustion fronts in porous media, *Combustion and Flame, V134, 3, 2003, 229-247*.
- [6] A. Sadiki, W. Kaminsky, H. Halim and O. Bekri, Fluidised bed pyrolysis of Moroccan oil shales using the hamburg pyrolysis process, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Volume 70, Issue 2, December 2003, Pages 427-435*
- [7] Boris Alpern and M. J. Lemos de Sousa, Documented international enquiry on solid sedimentary fossil fuels; coal: definitions, classifications, reserves-resources, and energy potential, *International Journal of Coal Geology, Volume 50, Issues 1-4, May 2002, Pages 3-41*.
- [8] Ahmed Saoiabi, Anass Doukkali, Mohamed Hamad, Abdallah Zrineh, Mohamed Ferhat and Yolande Debyser, Schistes bitumineux de Timahdit (Maroc) : composition et propriétés physicochimiques: Timahdit (Morocco) oil shales: composition and physicochemical properties. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry, Volume 4, Issue 5, May 2001, Pages 351-360*.
- [9] M. V. Kök, J. Sztatisz and Gy. Pokol, Characterization of Oil Shales by High Pressure DSC, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Volume 56, Number 2 / September, 1999, 939-946*.
- [10] M. Fatehi and M. Kaviany, Role of gas-phase reaction and gas-solid thermal nonequilibrium in reverse combustion, *International Journal of Heat and Mass Transfer, Volume 40, Issue 11, July 1997, Pages 2607-2620*