

Cinétique de dégradation thermique

Benjamin Batiot



Campus
de Niort



13 février 2025



Thématiques de recherche



Transfert de chaleur dans le solide - échauffement

Décomposition thermique
Emissions gazeuses

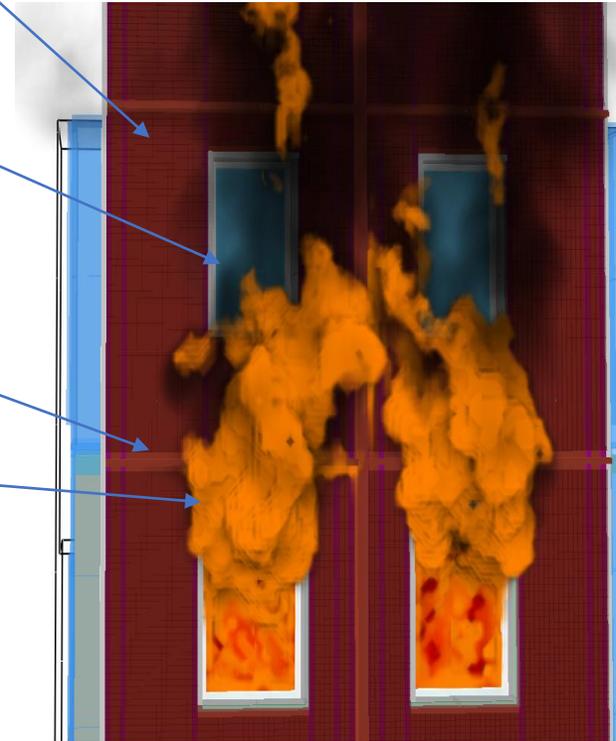
(Auto)inflammation du mélange gazeux : mélange aéraulique, LII-LSI, énergie, température

Propagation du front de flamme



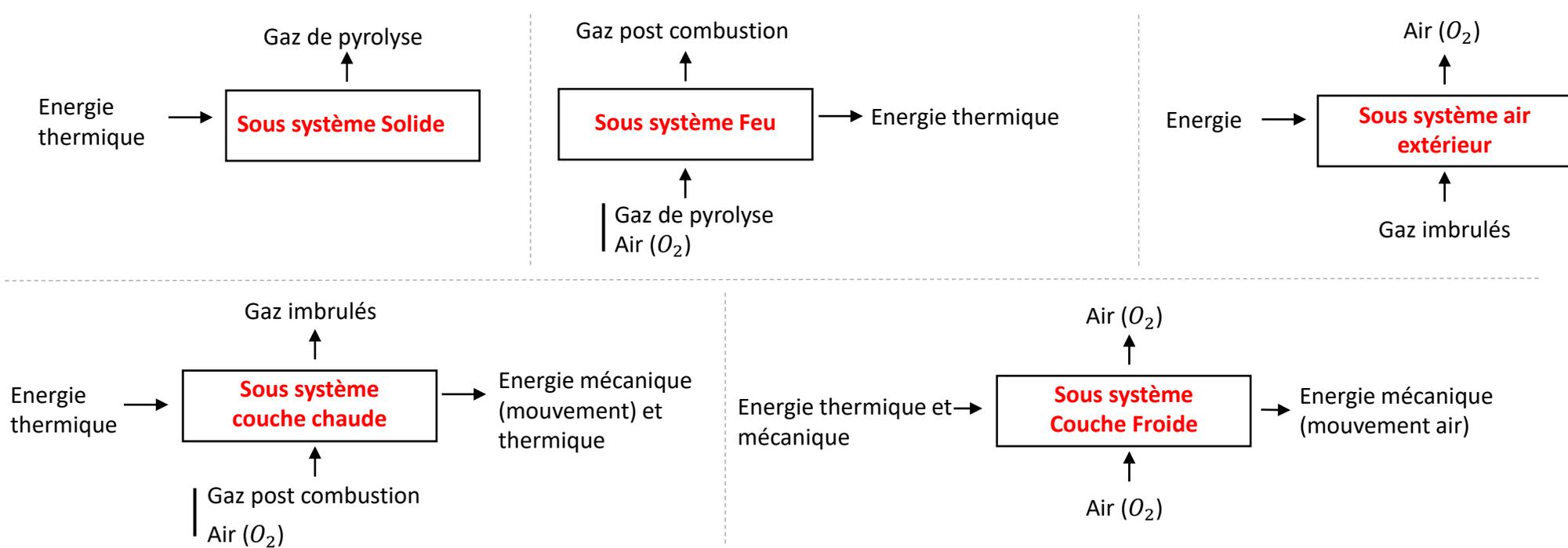
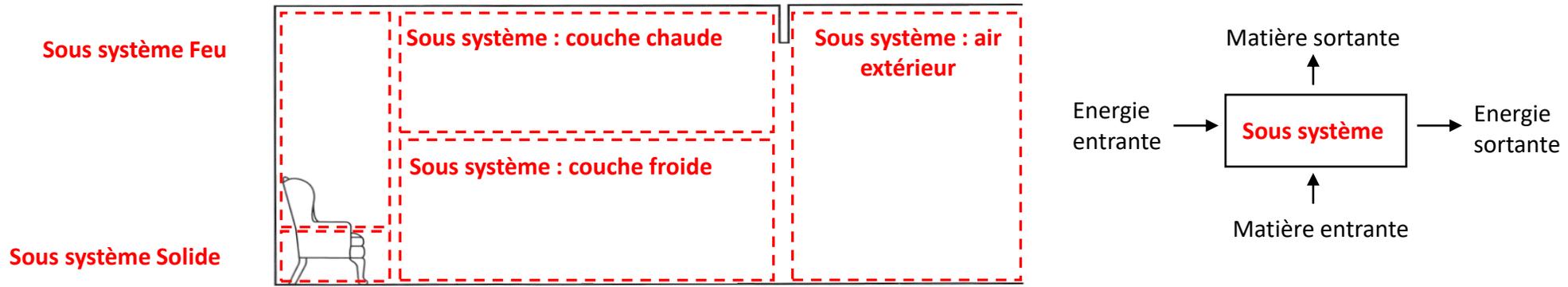
Ensemble des processus à décrire

Couplage fort des phases condensée et gazeuse





L'incendie : un système, des processus





Approche multi-échelle et multi-physique

Echelle du solide



ATG-DSC



Cône calorimètre
Brûleurs



IMO-LIFT
Panneau radiant



Essais
thermo-
mécanique



Caisson 1m³

Caisson
Sapeurs-pompiers



Feux réels

- Avec :
- Analyse des émissions gazeuses
 - Contrôle de la ventilation
 - Camera IR, rapide
 - Analyse des écoulements



Description du problème

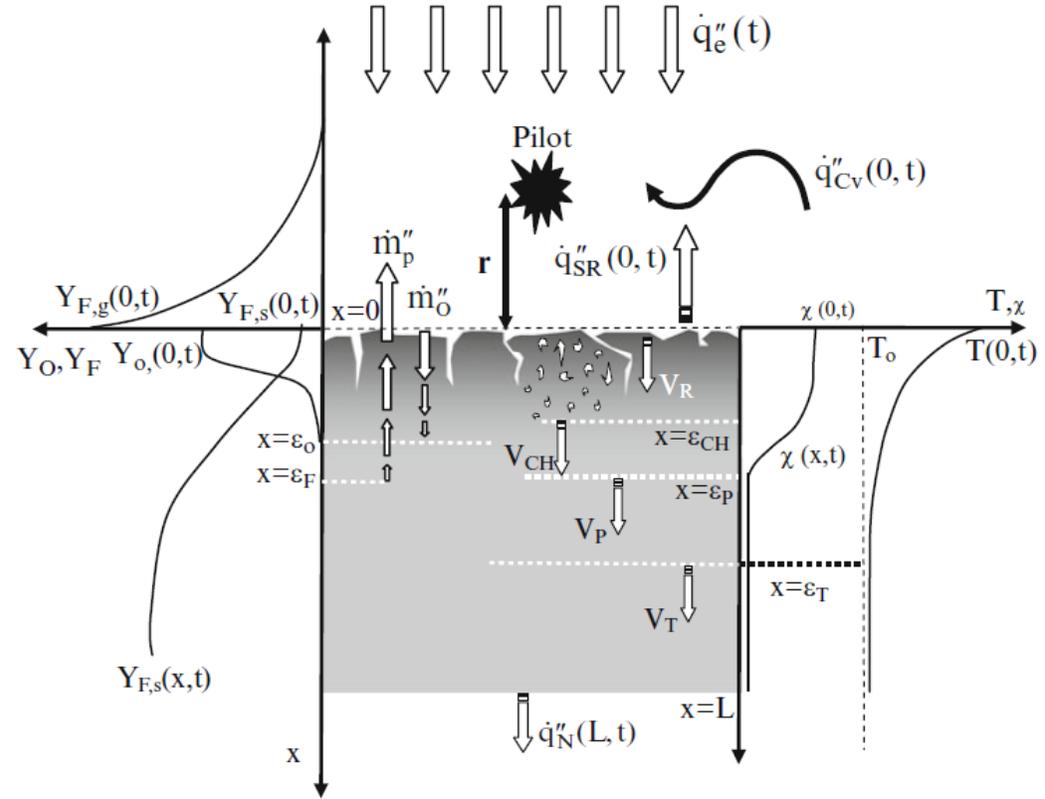


Image : JL. Torero



Description du problème

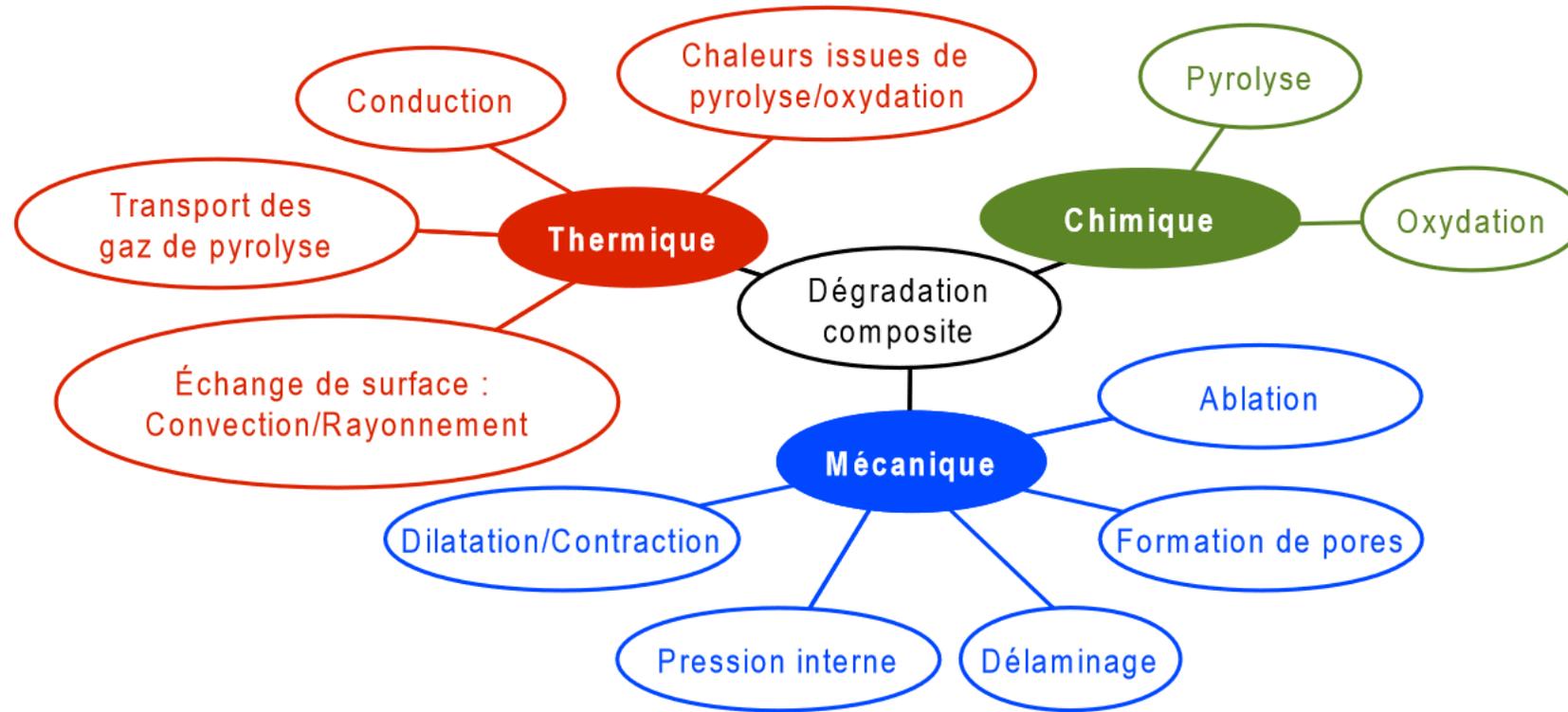


Image : V. Biasi



Equations de modélisation de la cinétique de dégradation des solides (ex : ThermaKin)

Concentration of species j in kg m^{-3}

Conservation of species:
$$\frac{\partial \xi_j}{\partial t} = \sum_{i=1}^{N_r} \theta_i^j r_i - \left[\frac{\partial J_j^x}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial x} \left(\xi_j \int_0^x \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial t} dx \right)$$

Chemical reactions Gas transport Expansion/Contraction

Conservation of energy:
$$\sum_{j=1}^N \xi_j c_j \frac{\partial T}{\partial t} = - \sum_{i=1}^{N_r} h_i r_i - \frac{\partial q_x}{\partial x} - \frac{\partial I_{ex}}{\partial x} + \frac{\partial I_{rr}}{\partial x} - \left[\sum_{g=1}^{N_g} c_g \left(J_g^x \frac{\partial T}{\partial x} \right) \right] + c_p \frac{\partial T}{\partial x} \int_0^x \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial t} dx$$

Conduction Radiation Re-radiation

Rate of reaction:
$$r_i = A_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \xi_{\text{REACT1}} \xi_{\text{REACT2}}$$

Gas transport:
$$J_j = -\rho_j \lambda \frac{\partial (\xi_j / \rho_j)}{\partial x}$$

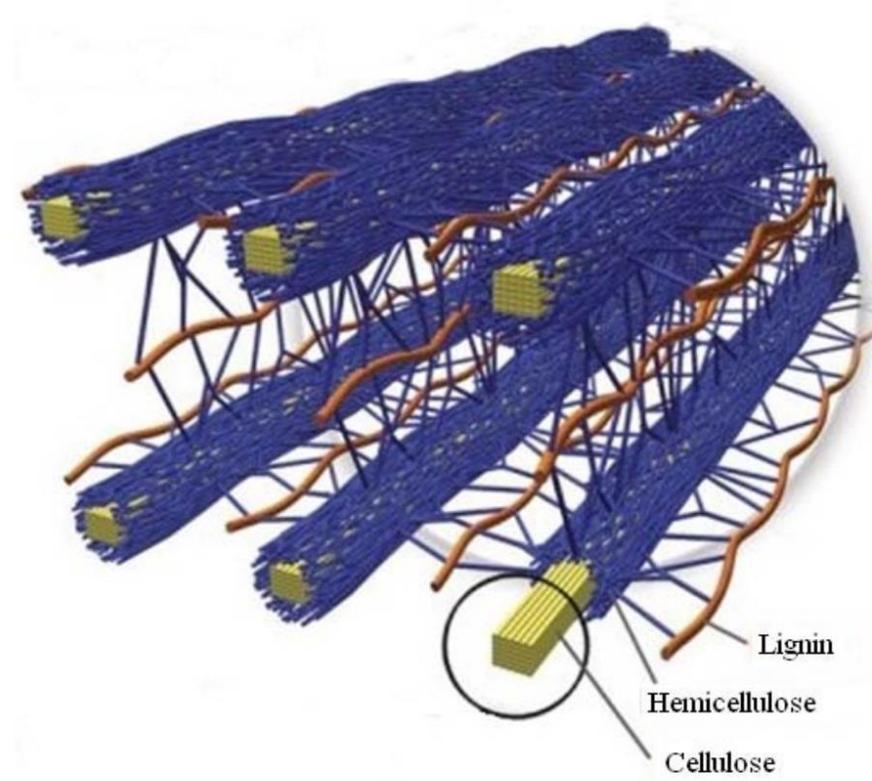
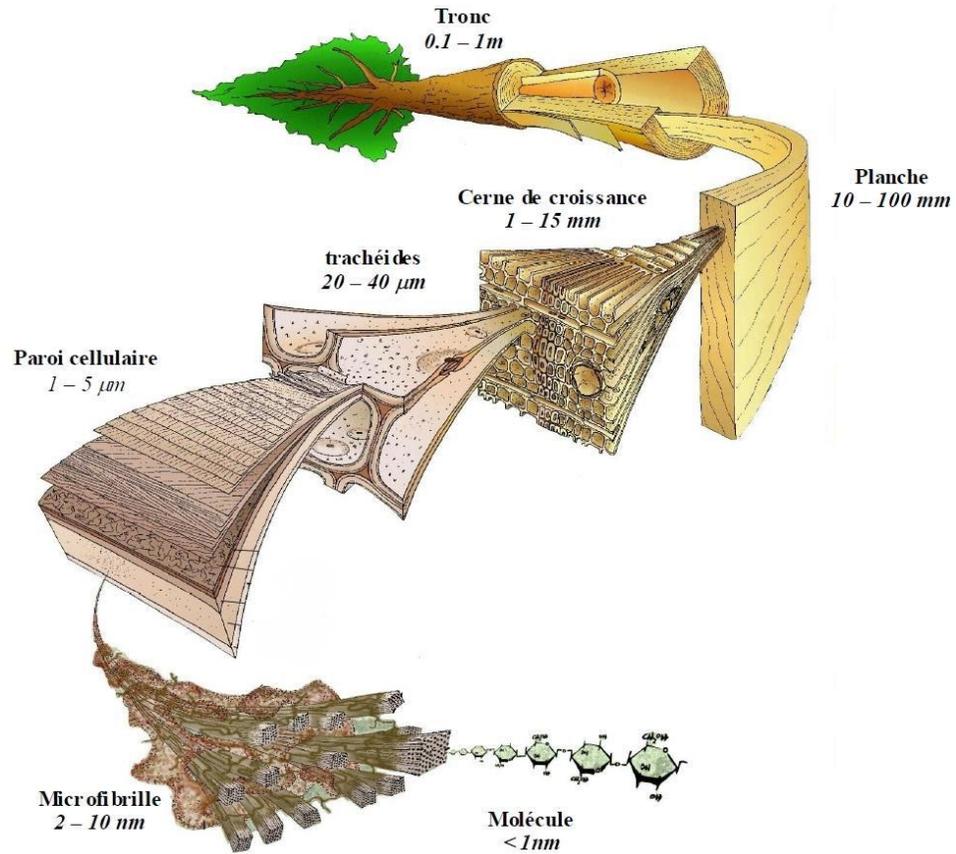
Radiation transport:
$$\frac{\partial I_{ex}}{\partial x} = -I_{ex} \sum_{j=1}^N \alpha_j \xi_j \quad \frac{\partial I_{rr}}{\partial x} = \frac{\sigma T^4 \sum_{j=1}^N \epsilon_j v_j}{I_{ex}^0} \frac{\partial I_{ex}}{\partial x}$$

Stoliarov S. I. et al. *Two-dimensional Model of Burning for Pyrolyzable Solids*; Fire and Materials; vol. 38; pp. 391-408 (2014)

Image : S. Stoliarov



Exemple du bois





Méthodologie proposée pour l'établissement du modèle

- 1) Paramètre thermique (k)
- 2) Validation du modèle

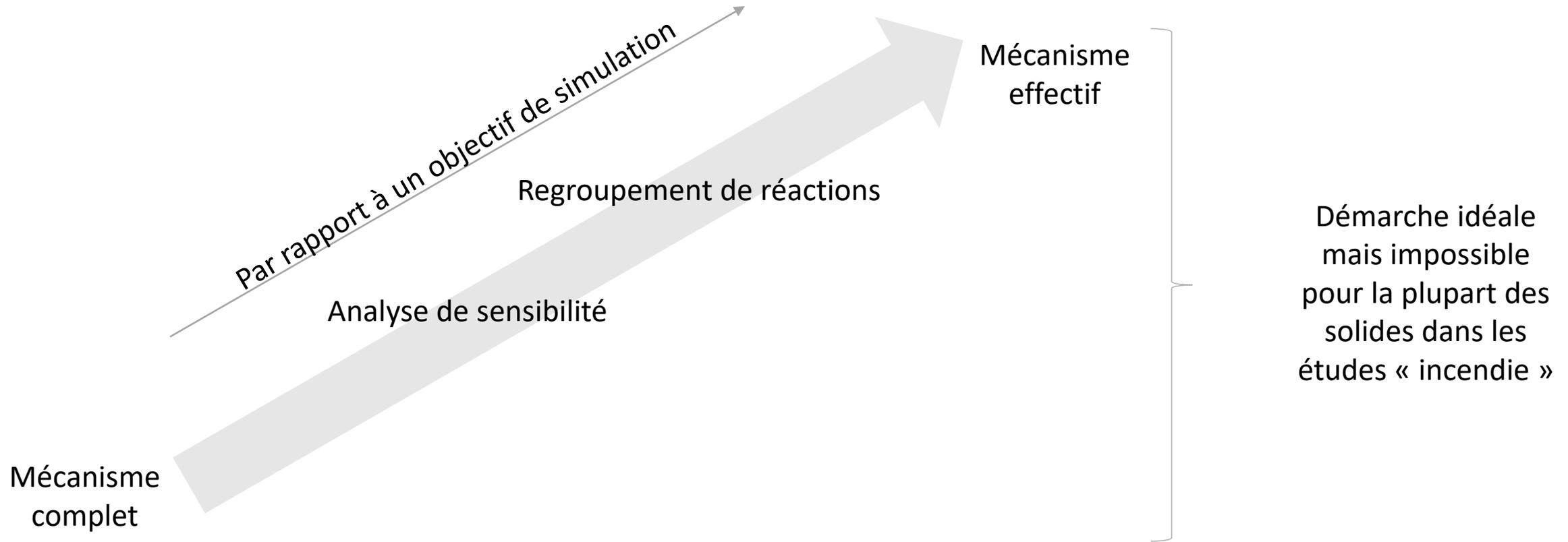
Calorimètre à cône

ATG - DSC

- 1) Mécanisme cinétique
- 2) Paramètre cinétique (A, E_a, n, nu)
- 3) Paramètre thermique (C_p et Δh_r)
- 4) Espèce gazeuse



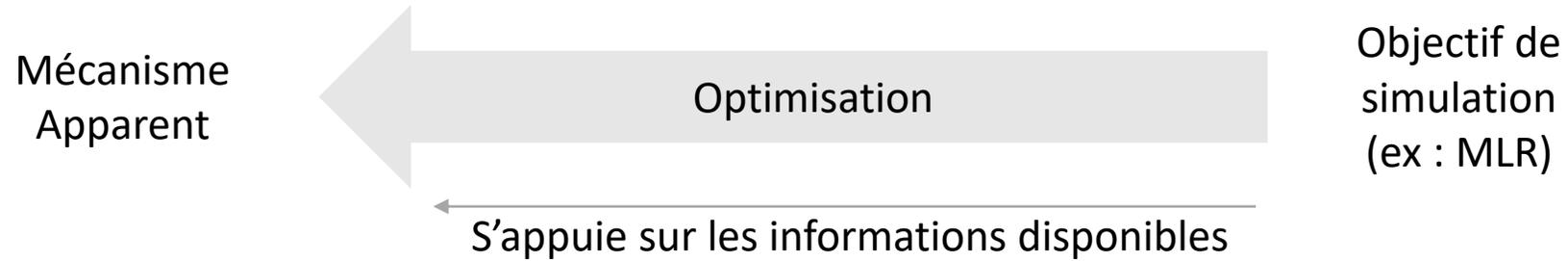
Up-scaling méthode pour l'établissement du mécanisme cinétique



Ex PE : +de 1000 espèces et 7500 réactions

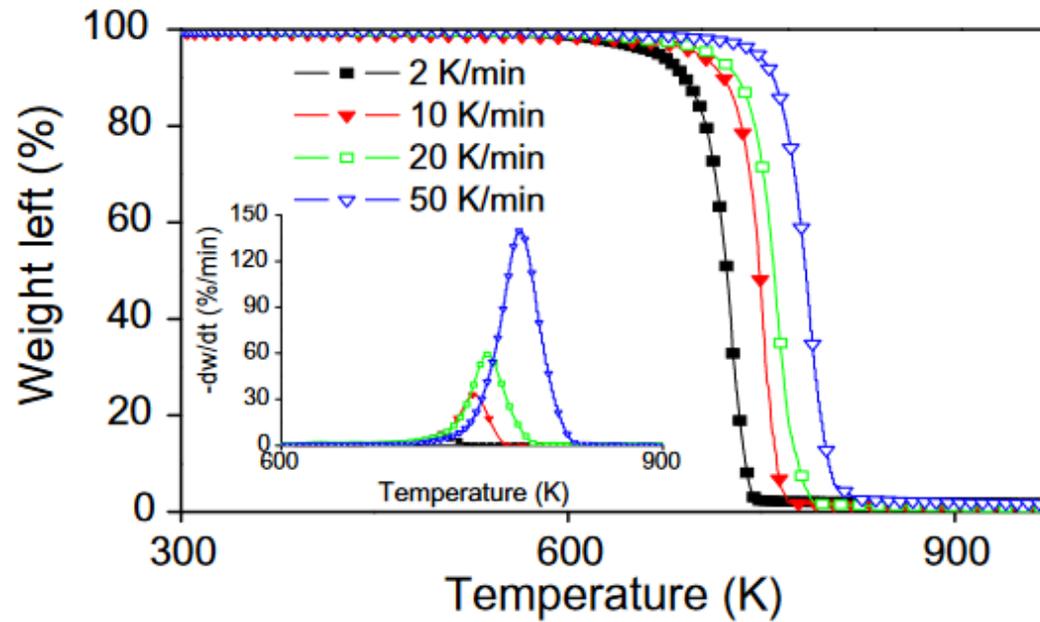
Données : A. Németh et al

Reverse engineering : Méthode par identification de pic et optimisation



Hypothèse forte : mécanisme apparent \approx mécanisme effectif

Reverse engineering : Méthode par identification de pic et optimisation



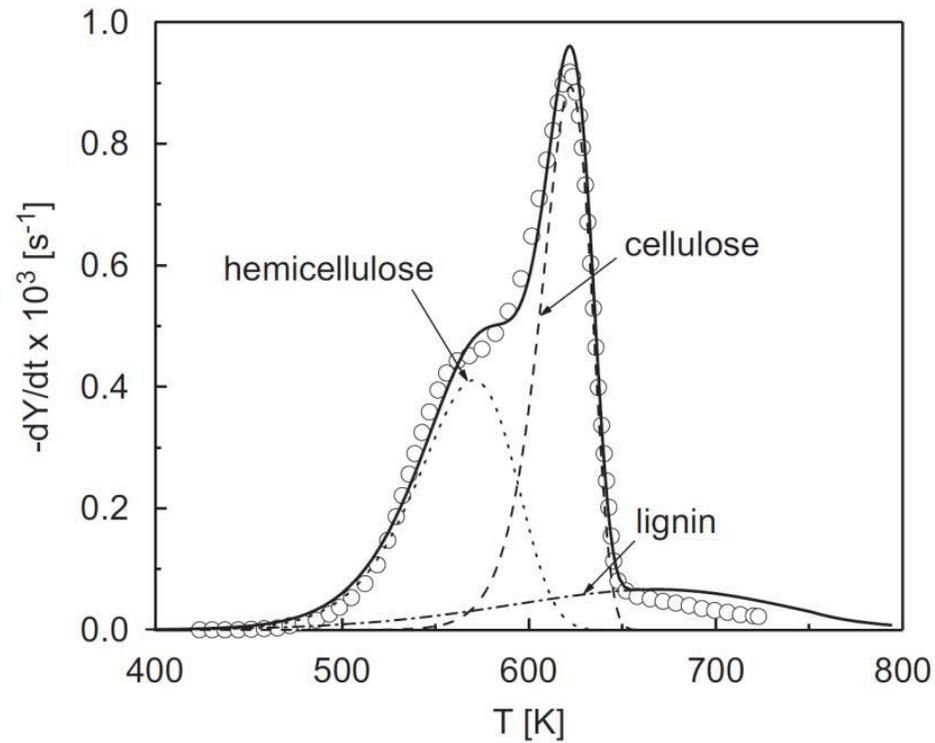
Exemple du PE

Modèle simple (1 étape)

$$\rho_{PE} \rightarrow \rho_{residu}$$

Image : A. Aboulkas

Reverse engineering : Méthode par identification de pic et optimisation



Exemple du bois (sec)

Modèle complexe (multi-étapes)
➔ Construction de ces modèles

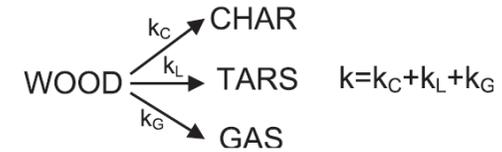
Image : C. Di Blasi



Reverse engineering : Méthode par identification de pic et optimisation

Trois types d'approches (E. Guillaume)

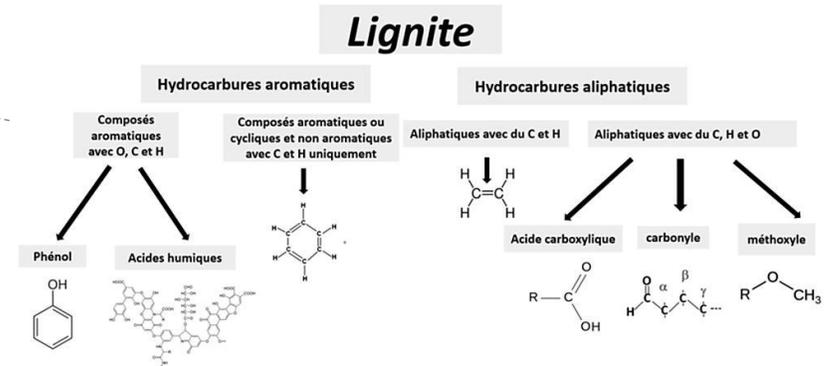
- Approche LPA



- Approche Globale

$\left\{ \begin{array}{l} \text{Cellulose} \Rightarrow \text{char} \\ \text{Hemicellulose} \Rightarrow \text{char} \\ \text{Lignine} \Rightarrow \text{char} \end{array} \right.$

- Approche par groupements fonctionnels

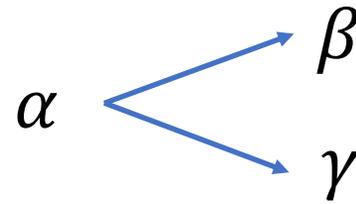


Reverse engineering : Méthode par identification de pic et optimisation

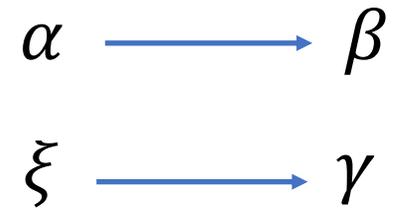
Plusieurs types de réactions :



Consécutives



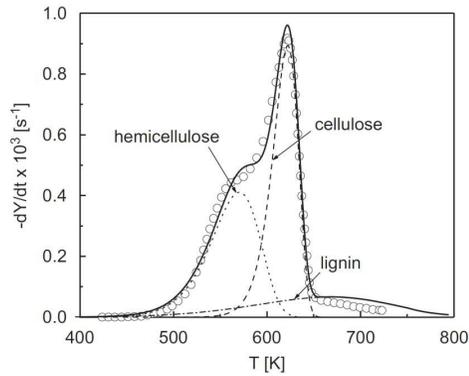
Concurrentes



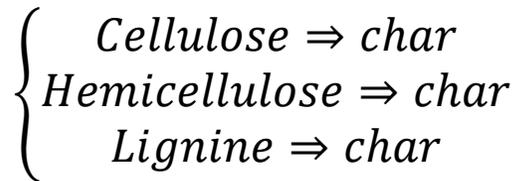
Indépendantes



Conservation de la masse



Mécanisme fictif :
 - Approche globale
 - 3 réactions indépendantes



$$\frac{d\rho_{cel}}{dt} = -\dot{\omega}_{cel}$$

$$\frac{d\rho_{Hc}}{dt} = -\dot{\omega}_{Hc}$$

$$\frac{d\rho_{Lg}}{dt} = -\dot{\omega}_{Lg}$$

$$\frac{d\rho_{char}}{dt} = \nu_{cel}\dot{\omega}_{cel} + \nu_{Hc}\dot{\omega}_{Hc} + \nu_{char}\dot{\omega}_{char}$$

Formulation générale

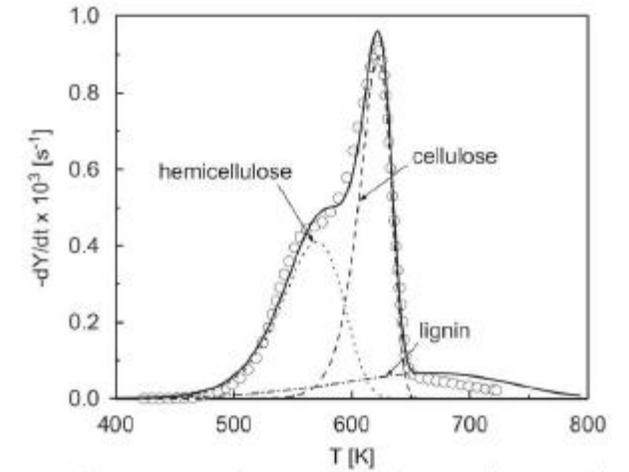
$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_s = \rho_s(0) \sum_{i=1}^m \left(\sum_{\gamma \in P_i} \nu_{\gamma} \dot{\omega}_{\gamma} - \sum_{\epsilon \in R_i} \dot{\omega}_{\epsilon} \right)$$



Conservation de l'énergie



Décomposer les problèmes d'abord à petite échelle



$$\dot{q}_{pyr}'''(x) = -\rho_{0,s} \sum_{\alpha=1}^{N_m} \sum_{\beta=1}^{N_r,\alpha} \dot{\omega}_{\alpha\beta}(x) \Delta H_{\dot{\omega},\alpha\beta}$$

$$\dot{\omega} = A e^{-\frac{E}{RT}} Y_s^n Y_{O_2}^m$$

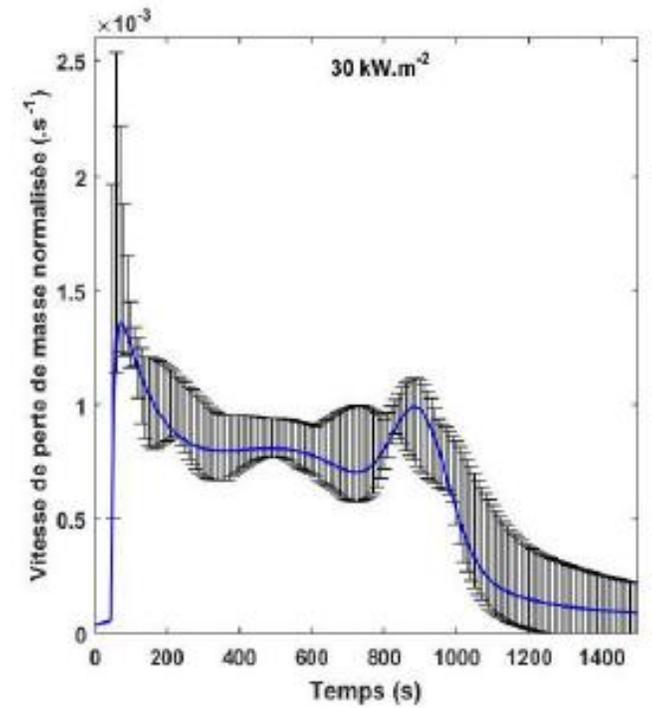


Conservation de l'énergie



Up-scaling : échelle matériau

$$\rho_s c_{ps} \frac{\partial T_s}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_s \frac{\partial T_s}{\partial x} \right) + q_{pyr}'''$$





Résolution numérique de l'équation de la chaleur

Nous considérons un solide homogène et isotrope, l'équation de la chaleur s'écrit :
(tous les transferts sont portés par une conductivité effective)

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$$

Discrétisation du problème (modélisation en 1D)

Forme approchée discrétisée de la dérivée temporelle de la température

$$\frac{\partial T}{\partial t} \sim T_{x_i}^{t_{n+1}} - T_{x_i}^{t_n}$$

Forme approchée discrétisée de la dérivée spatiale seconde de la température :

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \sim \frac{T_{x_{i+1}}^t - 2T_{x_i}^t + T_{x_{i-1}}^t}{\Delta x^2}$$

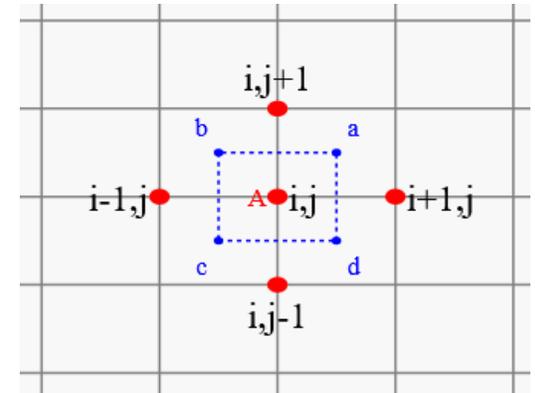
Forme discrète de l'équation de la chaleur

$$T_{x_i}^{t_{n+1}} = T_{x_i}^{t_n} + Fo(T_{x_{i+1}}^{t_n} - 2T_{x_i}^{t_n} + T_{x_{i-1}}^{t_n})$$

$$\text{Avec } Fo = \frac{k}{\rho C_p} \frac{\Delta t}{\Delta x^2}$$

Finalement, nous obtenons la matrice tri-diagonale :

$$T_{x_i}^{t_{n+1}} = Fo T_{x_{i+1}}^{t_n} + (1 - Fo) T_{x_i}^{t_n} + Fo T_{x_{i-1}}^{t_n}$$

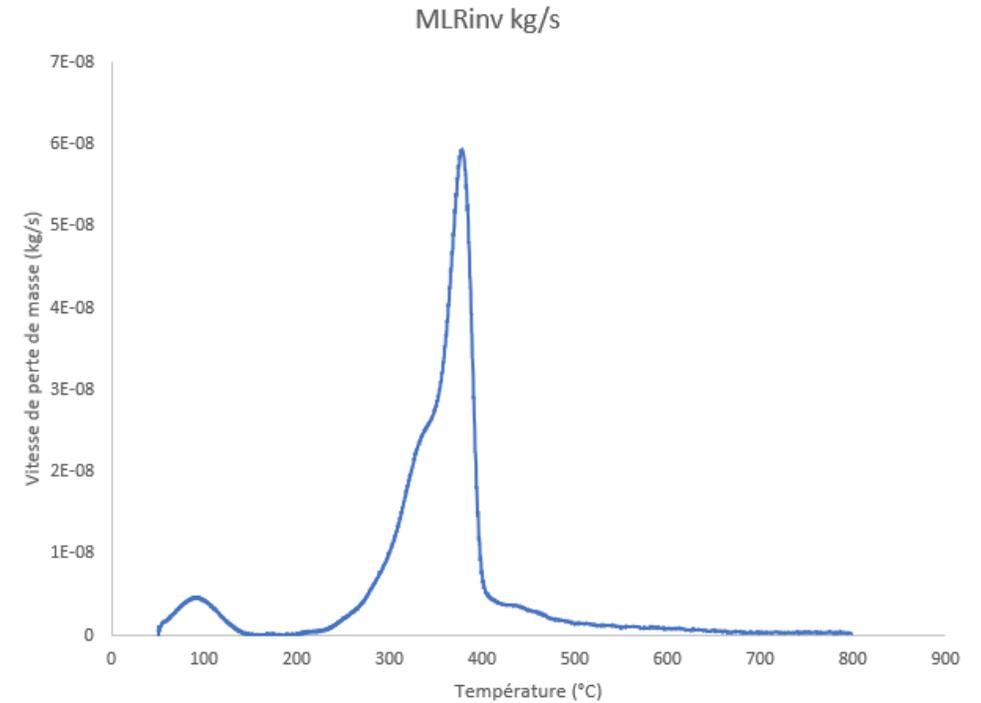




Modèle de cinétique de dégradation des solides – échelle matière

A partir de données brut d'ATG

- 1) Construire les courbes de perte de masse et de vitesse de perte de masse
- 2) Optimiser les paramètres cinétiques pour représenter ces courbes avec un modèle simple à une étape





Fonctionnement du modèle cinétique pour l'optimisation « facile »

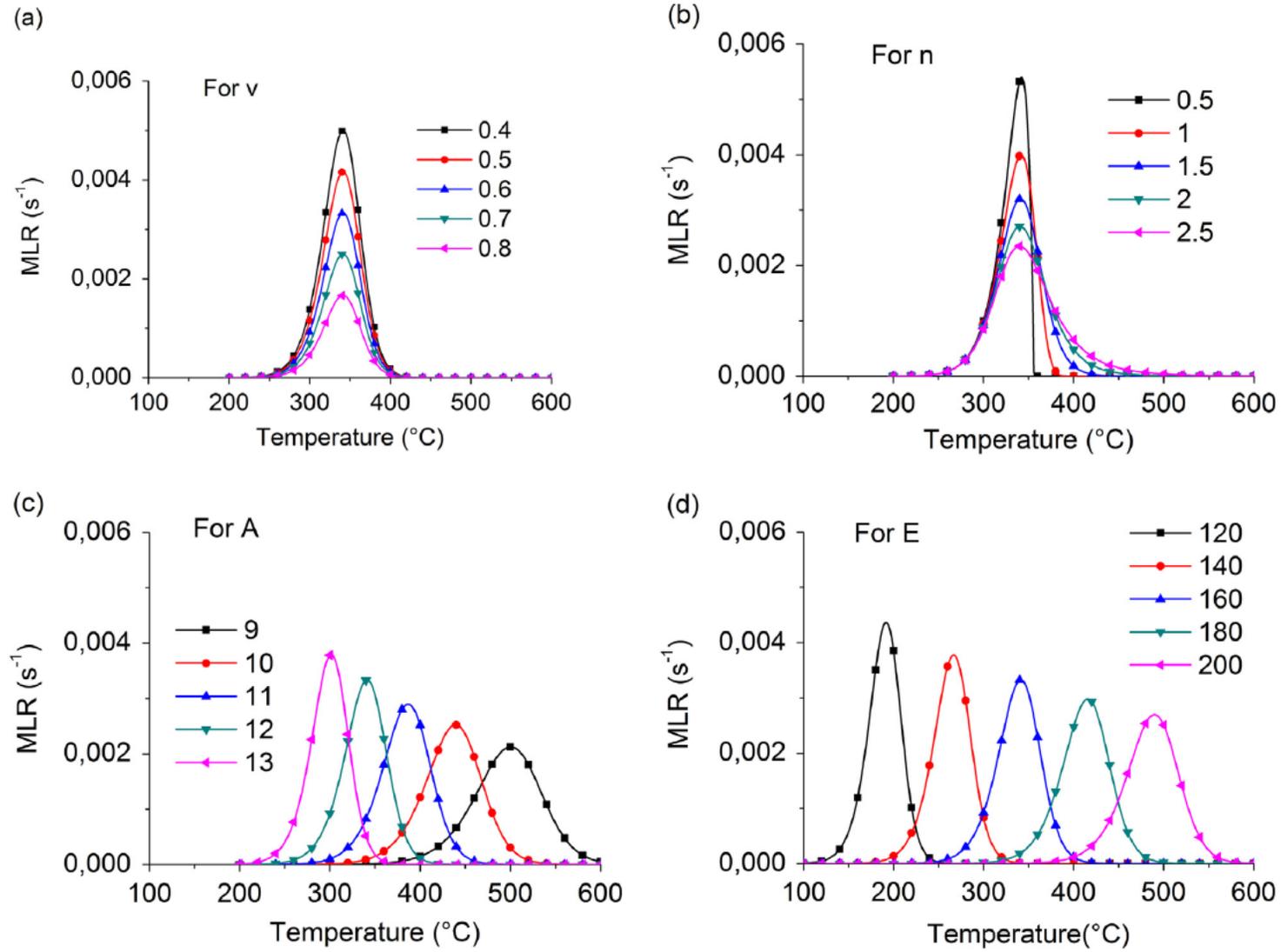
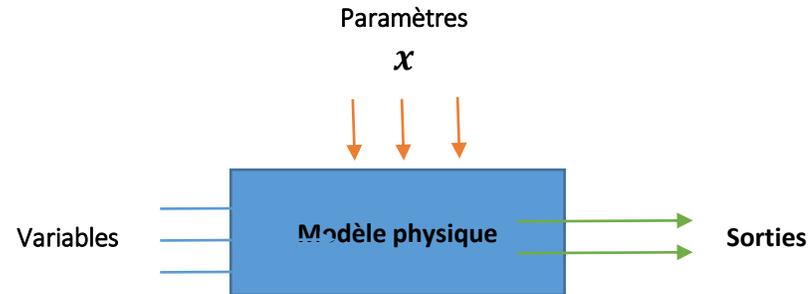


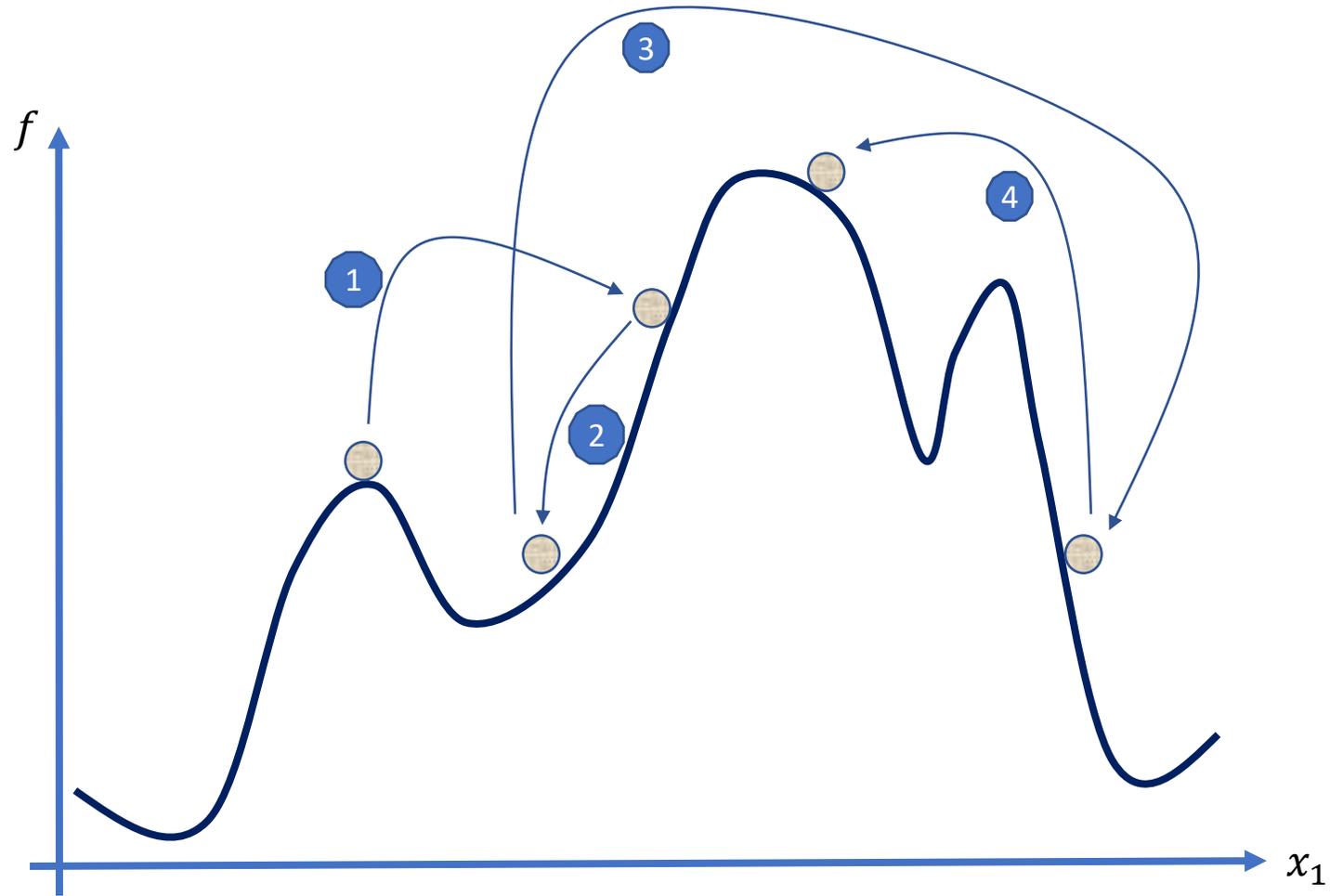
Fig. 8. Impact of ν (a), n (b), A (c) and E (d) variations for a mechanism of 1 step.



- Tout problème physique, lié à l'incendie ou non, peut se résumer de la sorte,

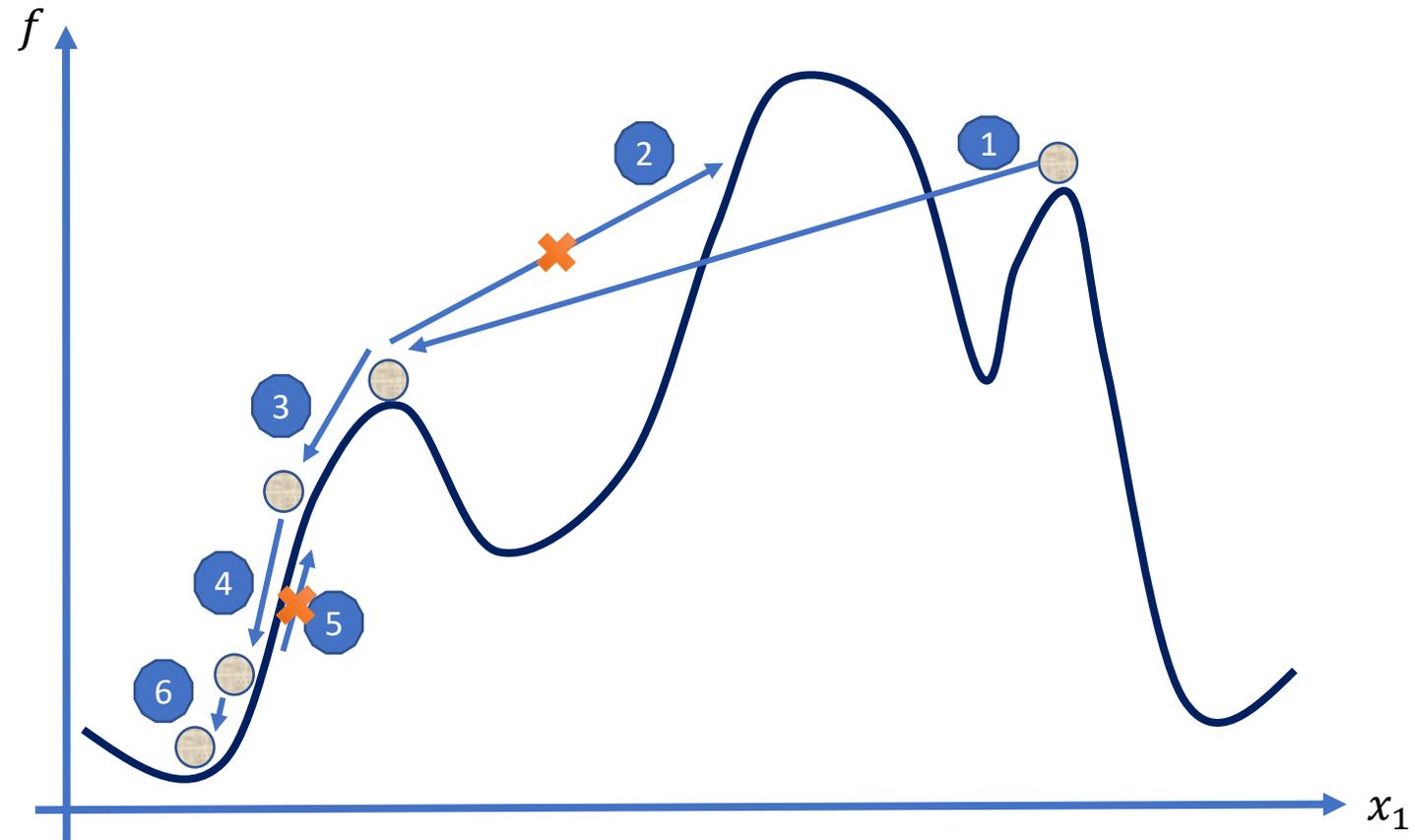


- Sorties : grandeurs observées par le modèle physique, comme le MLR, ...
- Variables : grandeurs qui vont faire évoluer les sorties, le temps, ...
- **Paramètres** : grandeurs qui caractérisent le modèle physique, des constantes physiques, les dimensions d'une pièce en feu, les propriétés physiques des matériaux, ...





Méthode de la promenade aléatoire



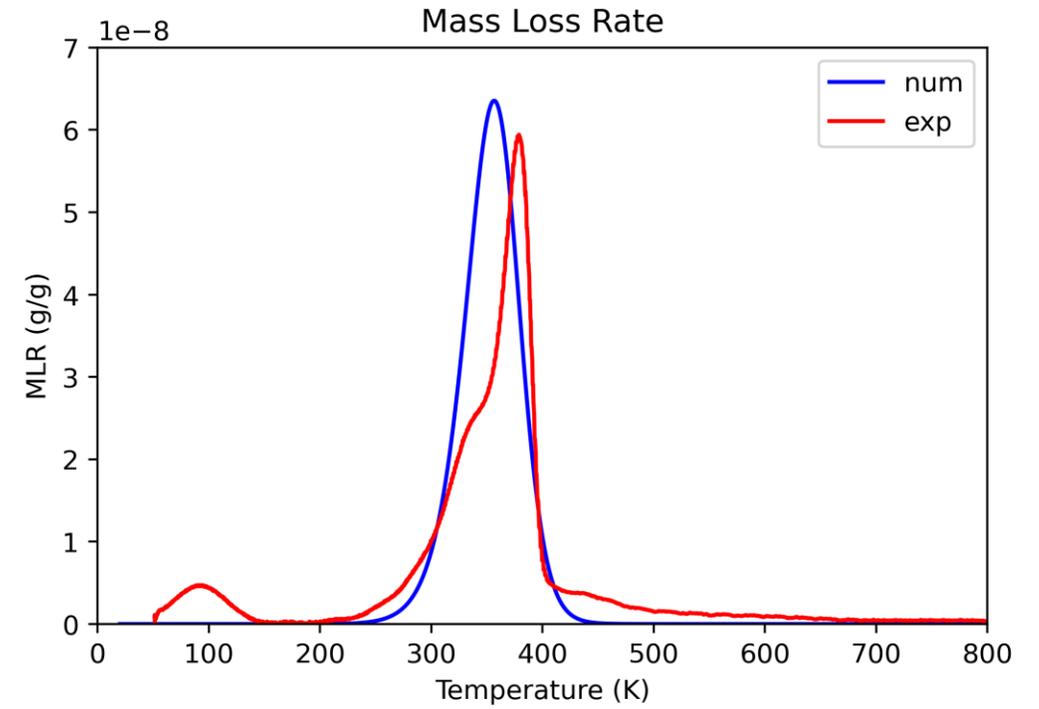
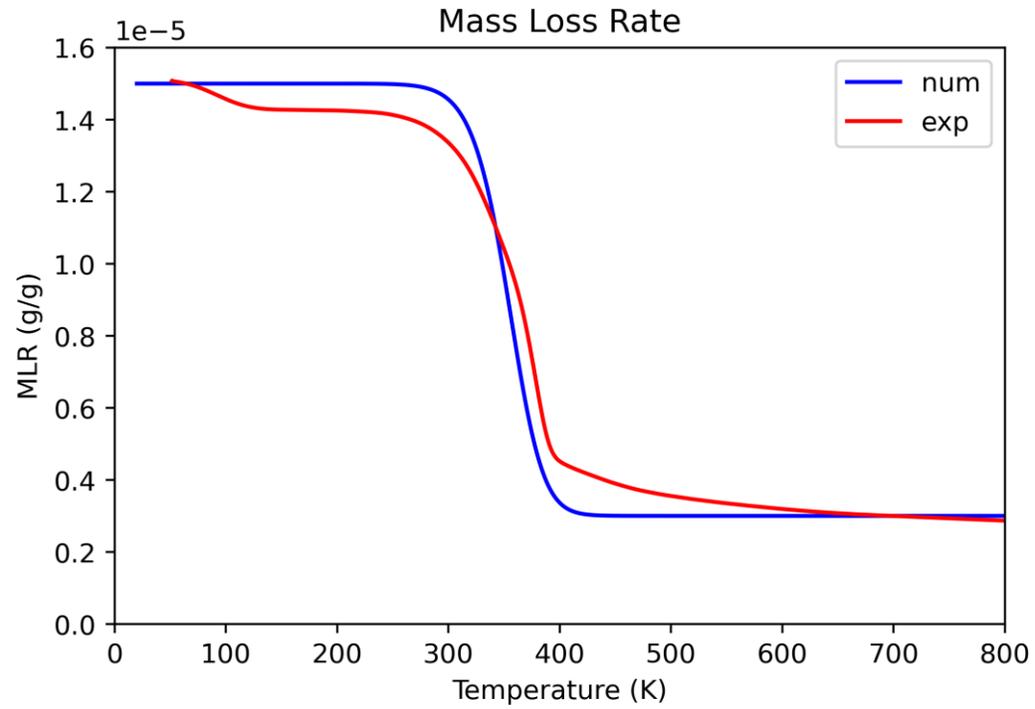


- Beaucoup d'algorithmes très différents
 - Optimisation par essaims de particules (PSO)
 - Algorithme génétique (AG)
 - shuffle complex evolution (SCE)
 - Ant colony (AC)
 - Algorithme par mémétique (MA)
 - Shuffle Frog Leaping (SFL)
- Etude de Elbeltagi et al* montre que globalement PSO fonctionne mieux que AG, MA, AC, SFL.
- Attention ces performances peuvent évoluer en fonction du problème mathématique à résoudre

**E. Elbeltagi, T. Hegazy, D. Grierson. Comparison among five evolutionary-based optimization algorithms. Advanced engineering informatics, Elsevier, 19, 43-53, 2005.*



Résultats de simulation de l'ATG



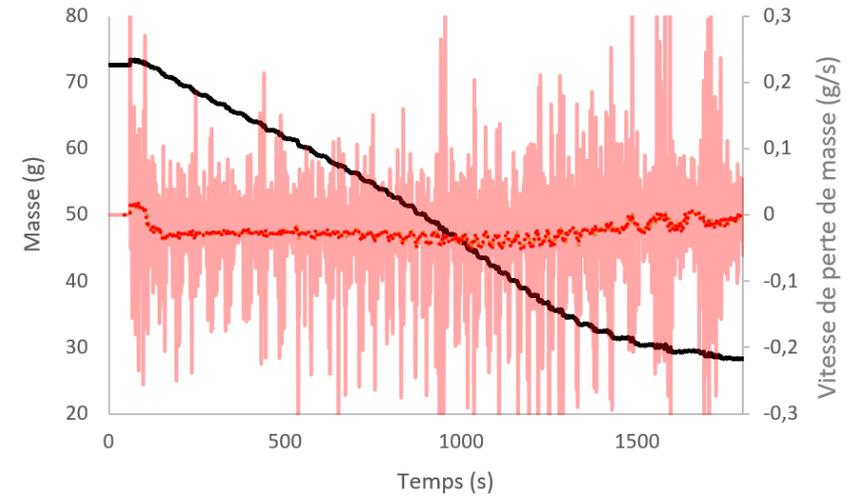
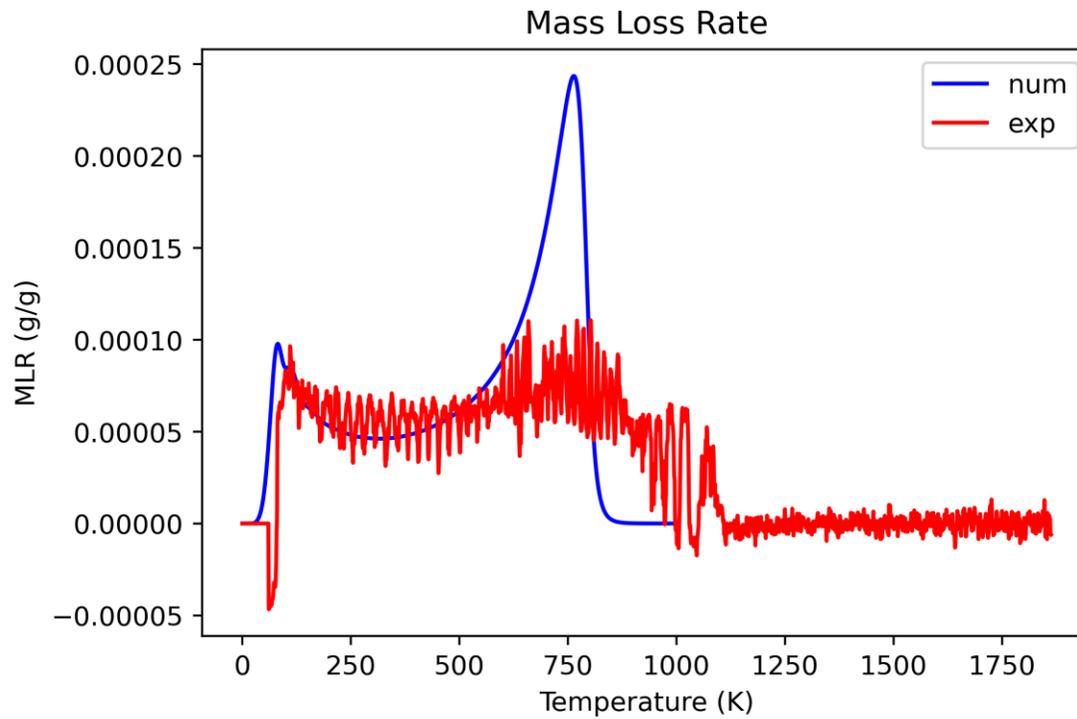


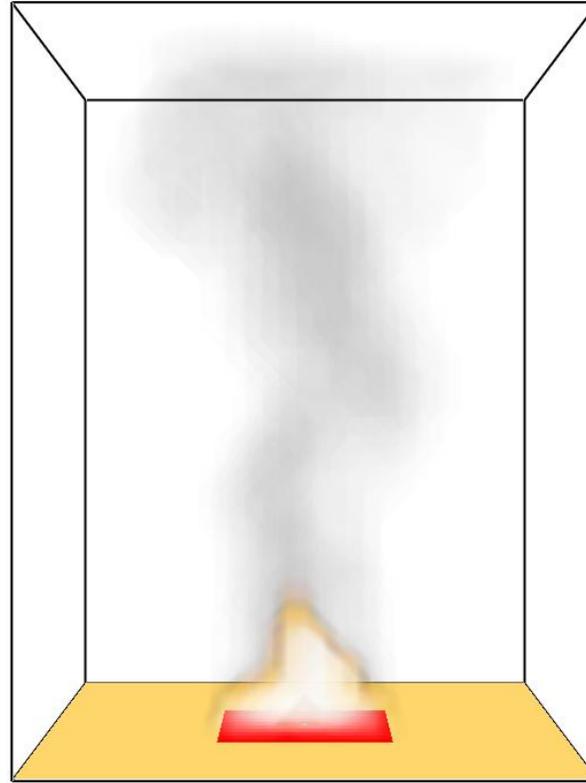
Des résultats qui reposent sur des hypothèses fortes

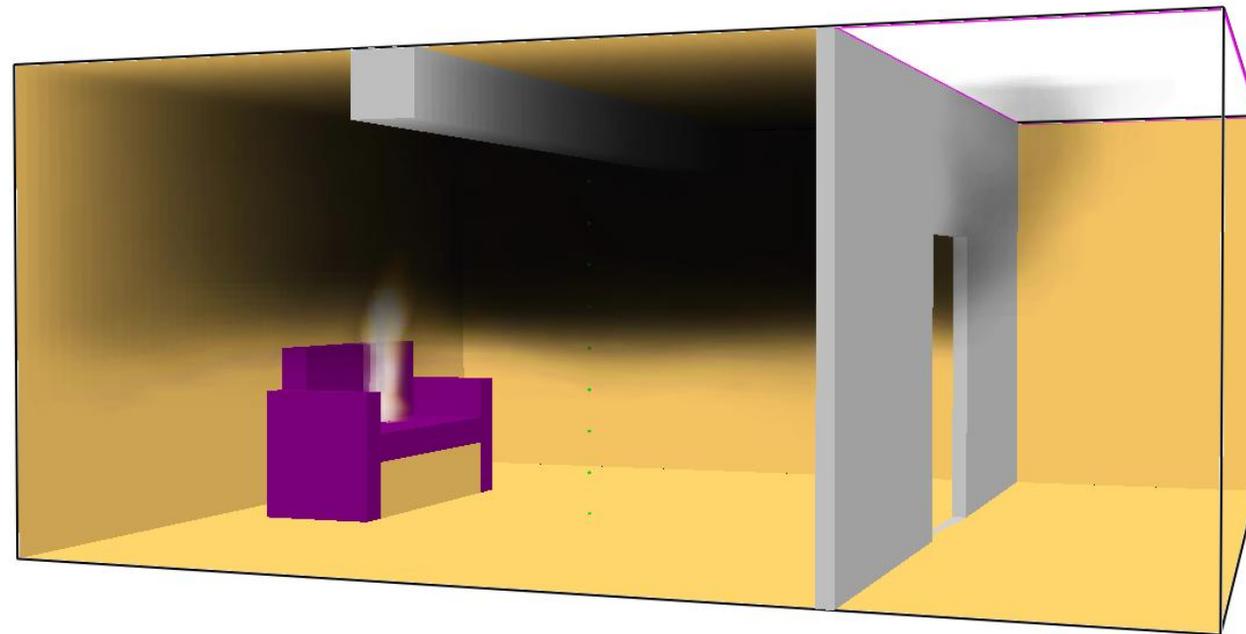
- Le système constitué des phases condensée et gazeuse peut être considéré en équilibre thermodynamique à chaque instant.
- Il n'existe aucun gradient de température au sein de l'échantillon, qui s'échauffe de manière homogène à la température du four.
- Les mécanismes de transfert gazeux en surface du matériau et leur interaction avec l'atmosphère d'essai sont supposés négligeables. Les conditions de concentration en oxygène imposées sont ainsi supposées vérifiées en tout point de la surface et au sein du matériau.
- La pression est constante au sein du matériau et à sa surface durant tout l'essai. Une vitesse de chauffage trop élevée peut ainsi induire des phénomènes de surpression locaux au sein du matériau.
- Les phénomènes observés sont de nature purement chimique. Les effets physiques (mécanique par exemple) sont supposés négligeables à l'échelle étudiée. La plupart des effets sont combinés au sein des paramètres pseudo-cinétiques du modèle. Cela signifie que le modèle n'est par définition pas rigoureux chimiquement.
- Le volume occupé par l'élément considéré ne varie pas au cours du temps.
- Le matériau est homogène et isotrope à l'échelle de l'élément de volume dV considéré.



Modèle de cinétique de dégradation des solides – Echelle matériau

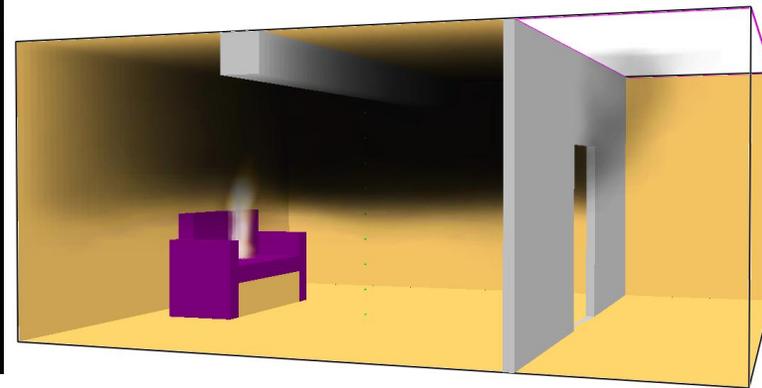








Modélisation d'essais grande échelle





- V. Biasi. Modélisation thermique des la dégradation d'un matériau composite soumis au feu. ISAE, 2014.
- J.L. Torero. Solid degradation. SFPE Handbook, 5^{ème} édition, 2018.
- S. Stoliarov. Pyrolysis model parameterization and fire growth. IAFSS, plenary conference, Tsukuba, 2023.
- A. Németh, M. Blazso, P. Baranyai, T. Vidoczy. Thermal dergadation of polyethylene modeled on tetracontane. JAAP, 81, 237-242, 2007.
- A. Aboulkas, K. Elharfi, A. ElBouadili. Thermal degradation behaviors of polyethylene and polypropylene. Part I: Pyrolysis kinetics and mechanism. Energy Conversion Management, 51, 1363-1369, 2010.
- C. Di Blasi. Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. Progress in Energy and Combustion Sciences, 34, 47-90, 2007.
- E. Elbeltagi, T. Hegazy, D. Grierson. *Comparison among five evolutionary-based optimization algorithms. Adavcned engineering informatics, Elsevier, 19, 43-53, 2005.*