



**HAL**  
open science

# Étude expérimentale et modélisation des explosions hybrides solides/solides : application au cas des mélanges de poussières graphite/métaux

Miriam d'Amico

► **To cite this version:**

Miriam d'Amico. Étude expérimentale et modélisation des explosions hybrides solides/solides : application au cas des mélanges de poussières graphite/métaux. Génie des procédés. Université de Lorraine, 2016. Français. NNT : 2016LORR0256 . tel-01622641

**HAL Id: tel-01622641**

**<https://theses.hal.science/tel-01622641>**

Submitted on 24 Oct 2017

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

**LABORATOIRE REACTIONS ET GENIE DES PROCÉDES, CNRS UMR 7274**

**ECOLE DOCTORALE :**

**Sciences et Ingénierie des Ressources, Procédés, Produits, Environnement**

## **THESE**

Soutenue publiquement le :

**14 décembre 2016**

Pour obtenir le grade de :

### **Docteur de l'Université de Lorraine en Génie des Procédés et des Produits**

par

**Miriam D'AMICO**

---

# **Etude expérimentale et modélisation des explosions hybrides solides/solides : application au cas des mélanges de poussières graphite/métaux**

---

Composition du jury :

Rapporteurs :	M. Jean-François BRILHAC	(Professeur, Université de Haute-Alsace)
	M. Christian CHAUVEAU	(Directeur de Recherche, CNRS - Orléans)
Examineurs :	Mme Wassila BENAÏSSA	(Docteur, Solvay - Saint-Fons)
	M. Jean-Claude LATCHE	(Docteur HDR, IRSN - Cadarache)
	M. Laurent PERRIN	(Professeur, Université de Lorraine - Co-Directeur de thèse)
	M. Olivier DUFAUD	(Professeur, Université de Lorraine - Directeur de thèse)
Invités :	M. André LAURENT	(Professeur émérite, Université de Lorraine)
	Mme Sophie TRELAT	(Docteur, IRSN - Fontenay aux Roses)
	M. André CARRAU	(Docteur, EDF - Lyon)



# REMERCIEMENTS

Trois ans passés dans cette merveilleuse ville de Nancy.

Trois ans qu'au début semblaient interminables, mais qu'en réalité sont passés en un clin d'œil.

Trois ans de travail dur, mais aussi de satisfactions et de bonnes rencontres, tant au niveau humain que professionnel.

Une expérience que je n'aurais jamais pu vivre si mon projet de doctorat n'avait pas été monté et rendu faisable : c'est pour cette raison que je tiens à remercier l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN), le Laboratoire Réaction et Génie des Procédés (LRGP) de Nancy et Electricité de France (EdF).

Une expérience qui s'est conclue le 14 décembre 2016 au moment de ma soutenance de thèse. Je veux alors adresser tous mes remerciements aux membres du jury qui m'ont permis de défendre mes travaux, en montrant un réel intérêt et implication. Merci à M. François Brilhac, M. Christian Chauveau, Mme Wassila Benaissa et M. André Carrau.

Je remercie plus particulièrement les personnes qui m'ont suivi de plus près et au quotidien pendant ces années, Olivier Dufaud et Laurent Perrin. 'Grazie mille' Olivier ! En toi j'ai toujours vu un exemple à suivre, une personne pour laquelle on ne peut qu'avoir une haute estime en vue de ses capacités incontestables, de sa persévérance et de son côté humain. J'ai vraiment été chanceuse de t'avoir comme directeur de thèse. Merci pour tous nos échanges, professionnels et de vie quotidienne, et pour avoir toujours continué à croire en moi. Et merci beaucoup pour les mots que tu as prononcé en italien à l'occasion de ma soutenance, ça m'a vraiment touchée (et félicitation pour ton accent).

Merci à toi Laurent, parce que tu nous as démontré qu'avec le sourire, la bonne humeur, l'optimisme et l'ironie on peut ressortir gagnants même des batailles les plus difficiles qui peuvent se présenter à nous. Cela a été un enseignement très précieux. Et merci pour nos discussions scientifiques qui m'ont permis en plusieurs occasions de réfléchir à mon travail avec plus de recul et de conscience.

Mes remerciements vont aussi à M. Jean-Claude Latché (IRSN site de Cadarache) pour son aide au long de la deuxième moitié de mon doctorat, notamment pour ce qui concerne l'aspect de modélisation. Le fait d'avoir travaillé ensemble m'a beaucoup enrichi. Merci à toi et tout le laboratoire LIE de Cadarache pour votre gentillesse lors de mon court séjour dans le Sud et pour l'intérêt que vous avez porté à mes travaux.

Je tiens particulièrement à remercier M. André Laurent. Merci beaucoup pour les échanges que l'on a pu avoir pendant mon doctorat qui m'ont permis parfois de me remettre en question et d'approfondir des aspects de mon travail. Ils ont été très formateurs pour moi, tant d'un point de vue scientifique que personnel. Merci beaucoup d'avoir accepté de participer en tant qu'invité à mon jury de thèse et d'avoir tout fait pour être présent, en bataillant même avec la SNCF.

Je tiens aussi à remercier Mme Sophie Trélat (IRSN site de Fontenay-aux-Roses), qui a été ma tutrice IRSN pendant la première moitié de mon doctorat. Merci Sophie pour ta disponibilité et gentillesse, cela a été un vrai plaisir de travailler avec toi et de te recroiser lors de quelques congrès, comme le Loss Prevention 2016 à Freiburg. Tu es l'énième exemple, rencontré au cours de ces trois années, qui m'a montré qu'au de-là des compétences scientifiques, la bonne réussite d'un projet se base aussi sur la capacité des acteurs d'établir entre eux des relations positives et des rapports basés sur la confiance. Merci de m'avoir toujours soutenue.

Un grand merci va à tout le personnel du LRGP avec lesquels je suis rentrée en contact : dès mon arrivé j'ai été accueillie de façon à m'intégrer rapidement. Pour cela, je remercie particulièrement l'équipe SAFE (Sécurité Aérosol Filtration Explosion) dont j'ai fait partie : merci, entre autres, à

Augustin, Nathalie, Stéphanie, Jean-Christophe, Dominique pour votre disponibilité et gentillesse, pour les blagues dans la salle de vie qui s'intensifiaient pendant les deux championnats de foot qu'on a vécu ensemble, et pour vos mots de support, surtout pendant la dernière période de mon doctorat, celle de rédaction, bien connue pour ne pas être la plus agréable à traverser.

Merci à mes collègues doctorants (d'ailleurs, tous docteurs aujourd'hui !), David Albarracin, Alice Bodin, Karine Gérardin, Jérémy Rodrigues, François Vuong, avec lesquels j'ai pu donner vie à l'actuel Bureau des Jeunes Chercheurs (BJC) du LRGP. A l'origine, notre but était de faciliter l'intégration des nouveaux arrivés de manière à ce qu'ils ne se sentent pas seuls dans leur travail, mais plutôt la 'partie d'un tout', en contribuant à la consolidation d'un sens d'appartenance à notre laboratoire. Je profite de cette occasion pour remercier le directeur du LRGP, M. Laurent Falk, et toutes les personnes des services du laboratoire (SAFIC, RAID, CIEL, atelier mécanique) pour leur disponibilité et pour la confiance et l'aide qu'ils nous ont donné lors de l'organisation d'événements, tels que l'Assemblée Scientifique annuelle du laboratoire et les journées d'intégration annuelles des nouveaux arrivés. Un grand merci va aussi à Mme Véronique Stolf. Véro, tu es formidable, ta bonne humeur et ta joie de vivre me manqueront beaucoup. Merci pour ton aide inconditionné, ta gentillesse et toutes nos discussions le matin en arrivant. Collègues du BJC, je me souviendrai toujours avec le sourire de nos réunions de brainstorming et je vous dis que nous pouvons dormir sur nos deux oreilles car nos successeurs ont bien repris la main et certainement feront encore mieux que nous.

Je tiens à remercier mes amis, et collègues, de l'équipe SAFE à commencer par ceux avec lesquels j'ai partagé mon bureau, et beaucoup plus ! Vous avez été mon premier support dans les situations de difficulté sur le travail ainsi que les premières personnes avec lesquelles j'ai partagé la joie d'une première publication, ou la participation à un congrès scientifique mondial ou encore l'obtention de résultats intéressants. Nos blagues, nos discussions philosophiques, le tableau de notre bureau, les vendredis de 'travail en musique' vont me manquer ! Merci Guillemette, collègue également de tir à l'arc, pour ta gentillesse, je te souhaite plein de courage pour la fin et la rédaction de ta thèse, tu es forte et c'est sûr que tout ira très bien ! Merci David pour nos échanges, souvent scientifiques, toujours très intéressants que l'on a eu un peu partout dans le monde, même en Chine à l'occasion de ISHPMIE 11, par exemple. Merci de m'avoir supporté et de l'agréable voyage que nous avons fait à la découverte de Pékin et Shanghai ! Merci Selven pour ta sympathie et pour ta façon de vivre à l'apparence toujours très relaxée et tranquille. Je souhaite le mieux à toi et ta petite Daphné !

Un merci particulier va aussi aux autres amis de l'équipe SAFE. Merci Carlitos pour les fous rire à chaque fois que tu faisais ce que l'on a renommé 'une Carlos' ! On pourrait en faire une longue énumération ! Je suis très contente de t'avoir rencontré et de notre amitié. Merci d'avoir traversé la France pour être présent à ma soutenance de thèse et pour vivre avec moi ces moments uniques. 'T'es génial' (malgré tes innombrables retards !). Merci aussi à Nicolas, Loïc, Quentin et Grégoire pour votre sympathie et votre façon d'être, si différente de la mienne, qui m'a donc enrichi énormément. Merci à François, rencontré à la photocopieuse du premier étage le premier jour de ton doctorat, pour ta gentillesse et pour les kilos que tu nous as fait prendre au cours de ces années car tu étais le chef cuisinier de l'équipe !

Merci également à Jérémy qui a été une très agréable découverte de la dernière moitié de mon doctorat, et à Karine qui a représenté pour nous tous un exemple de gentillesse, courage et persévérance.

Je voudrais remercier aussi mes copains de salsa cubaine du SUAPS, Aurélien T., Aurélie et Edouard. Je me suis amusée énormément avec vous et je me souviendrai toujours de nos mercredis dansants au DNM. J'attendais toute la semaine pour y aller et décompresser dans la bonne humeur.

Un merci tout particulier va à toi, Zineb. Dès la première fois que l'on s'est rencontré (merci Luc, je ne t'ai pas oublié !) on s'est tout de suite lié. Les fous rire de ces années, les soirées filles, nos aventures aux urgences, tes cheveux qui prennent feu dans le jardin de la Ravinelle de François, les club bières ENSIC vont me manquer énormément ! Tu es l'une des personnes les plus gentilles et généreuses que j'ai connu pendant ma vie et je suis sûre que notre amitié sera pour toujours, n'importe où la vie nous ramènera.

Un gigantesque merci va aussi à la personne que j'ai eu la chance d'avoir à mes côtés pendant les derniers 21 mois de mon doctorat, Aurélien. Merci de tous les bons moments passés ensemble, d'avoir été compréhensif surtout à la fin et d'avoir toujours cru en moi.

Un dernier et énorme merci va à mes parents et mes sœurs qui, même à des kilomètres de distance, ont toujours été mon point de repère. C'est à vous que je dédie ma réussite.

Pour terminer, Nancy pour moi n'est pas seulement le lieu où j'ai eu la possibilité de débiter ma vie professionnelle grâce à mon doctorat, ou la ville de Stanislas, place saint Epvre, la Pep', le sushi éclair, le VoYou ou la bouche à l'oreille (selon les envies), le mythique et au même temps mystérieux 915 ou le Shortbus..pour moi Nancy c'est vous, tous les personnes et Amis qui ont partagé avec moi cette fantastique expérience de vie !

C'est pour cela que je vous remercie, parce que sans vous Nancy n'aurait pas été NANCY !

Et parce que chaque fin coïncide toujours avec le début de quelque chose d'autre, je souhaite à vous tous le mieux !

AD MAIORA SEMPER

Miriam



# RINGRAZIAMENTI

Tre anni passati nella meravigliosa città di Nancy.

Tre anni che all'inizio sembravano interminabili, ma che alla fine sono passati in un battito di ciglia.

Tre anni di duro lavoro, ma anche di soddisfazioni e di begli incontri, sia dal punto di vista umano che professionale.

Un'esperienza che non avrei mai potuto vivere se il mio progetto di dottorato non fosse stato creato e reso fattibile: per questo motivo tengo a ringraziare l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN), il Laboratoire Réaction et Génie des Procédés (LRGP) di Nancy e Electricité de France (EdF).

Un'esperienza che si è conclusa il 14 dicembre 2016 con la discussione della mia tesi di dottorato. Vorrei allora ringraziare i membri della commissione che mi hanno dato l'opportunità di difendere il mio lavoro, mostrandosi realmente interessati e coinvolti. Grazie al Sig. François Brillhac, al Sig. Christian Chauveau, alla Sig.ra Wassila Benaissa e al Sig. André Carrau.

Ringrazio più particolarmente le persone che mi hanno seguito da vicino e quotidianamente in questi anni, il Sig. Olivier Dufaud e il Sig. Laurent Perrin. Grazie mille Olivier! Ho sempre visto in te un esempio da seguire, una persona che non si può non stimare viste le sue incontestabili competenze, la sua perseveranza e la sua umanità. Grazie per tutti i nostri scambi, professionali e di vita quotidiana, e per aver sempre continuato a credere in me. Grazie mille per le parole che hai pronunciato in italiano alla mia discussione, mi hanno fatto davvero piacere (e bravo per il tuo accento).

Grazie a te, Laurent, perché ci hai dimostrato che con il sorriso, il buon umore, l'ottimismo e l'ironia possiamo uscire vincenti anche dalle battaglie più difficili in cui possiamo imbatterci durante la vita. È stato un insegnamento molto prezioso. E grazie per le nostre discussioni scientifiche che mi hanno consentito in svariate occasioni di riflettere sul mio lavoro con più distacco e consapevolezza.

I miei ringraziamenti vanno anche al Sig. Jean-Claude Latché (IRSN sito di Cadarache) per il suo aiuto durante la seconda metà del mio dottorato, soprattutto per la parte di modellizzazione. L'aver lavorato insieme mi ha arricchito molto. Grazie a te e a tutto il laboratorio LIE di Cadarache per la gentilezza dimostratami durante il mio breve soggiorno nel sud e per l'interesse prestato al mio lavoro.

Tengo particolarmente a ringraziare il Sig. André Laurent. Mille grazie per gli scambi avuti durante il mio dottorato che mi hanno permesso a volte di rimettermi in questione e di approfondire degli aspetti del mio lavoro. Sono stati molto formativi per me, sia da un punto di vista scientifico che personale. Grazie molte di aver accettato di partecipare come invitato alla mia commissione di tesi e di aver fatto di tutto per essere presente, combattendo perfino contro la SNCF.

Vorrei anche ringraziare la Sig.ra Sophie Trélat (IRSN sito di Fontenay-aux-Roses), che è stata la mia tutrice IRSN durante la prima metà del mio dottorato. Grazie Sophie per la tua disponibilità e gentilezza, è stato un vero piacere lavorare con te e rincontrarti in occasione di qualche congresso, come il Loss Prevention 2016 a Friburgo. Sei l'ennesimo esempio, incontrato in questi tre anni, di come al di là delle competenze scientifiche, la buona riuscita di un progetto si basi anche sulla capacità delle persone coinvolte di stabilire tra di loro delle relazioni positive e dei rapporti fondati sulla fiducia. Grazie di avermi sempre sostenuta.

Un grande grazie va a tutte le persone dell'LRGP: fin dal mio arrivo sono stata accolta in maniera da integrarmi velocemente. Per questo, ringrazio specialmente il team SAFE (Sécurité Aérosol Filtration

Explosion) a cui appartenevo: grazie, tra gli altri, a Augustin, Nathalie, Stéphanie, Jean-Christophe, Dominique per la vostra disponibilità, per le battute divertenti, che si intensificavano durante i due campionati di calcio che abbiamo vissuto insieme, e per le vostre parole di supporto, soprattutto durante l'ultimo periodo del mio dottorato, quello della redazione di questo manoscritto, ben conosciuto per non essere il più facile da attraversare.

Grazie ai miei colleghi dottorandi (tutti dottori oggi!), David Albarracin, Alice Bodin, Karine Gérardin, Jérémy Rodrigues, François Vuong, con i quali ho potuto dare vita all'attuale Bureau des Jeunes Chercheurs (BJC) dell'LRGP. In principio il nostro obiettivo era di facilitare l'integrazione dei nuovi arrivati in maniera tale che non si sentissero soli nel loro lavoro, ma piuttosto la 'parte di un tutto', contribuendo in tal modo alla consolidazione di un senso d'appartenenza al nostro laboratorio. Colgo l'occasione per ringraziare il direttore dell'LRGP, il Sig. Laurent Falk, e tutte le persone dei servizi del laboratorio (SAFIC, RAID, CIEL, atelier meccanico) per la loro disponibilità e per la fiducia e l'aiuto che ci hanno dato durante l'organizzazione di eventi, come l'Assemblea Scientifica annuale e le giornate di integrazione annuali dei nuovi arrivati. Un enorme grazie va anche alla Sig.ra Véronique Stolf. Véro, sei formidabile, la tua allegria e gioia di vivere mi mancheranno molto. Grazie per il tuo aiuto incondizionato, la tua gentilezza e le nostre conversazioni la mattina quando arrivavo a lavoro. Colleghi del BJC, ricorderò sempre con il sorriso le nostre riunioni di brainstorming e vi dico che possiamo dormire sogni tranquilli perché i nostri successori faranno sicuramente ancora meglio di noi.

Voglio ringraziare i miei amici, e colleghi, del team SAFE cominciando da coloro con i quali ho condiviso il mio ufficio, e molto più! Siete stati il mio primo supporto nelle situazioni difficili sul lavoro e allo stesso tempo le prime persone con le quali ho condiviso la gioia di una prima pubblicazione, o la partecipazione a un congresso scientifico mondiale o ancora l'ottenimento di risultati interessanti. Mi mancheranno le nostre battute, le nostre discussioni filosofiche, la lavagna del nostro ufficio, i venerdì di 'lavoro in musica'! Grazie Guillemette, collega anche di tiro con l'arco, per la tua gentilezza, ti faccio l'in bocca al lupo per la fine e la redazione della tua tesi, sei valida e sicuramente tutto andrà per il meglio! Grazie David per i nostri scambi, spesso scientifici, sempre molto interessanti che abbiamo avuto un pò dovunque nel mondo, perfino in Cina durante ISHPMIE 11, per esempio. Grazie di avermi sopportata e del piacevole viaggio che abbiamo fatto alla scoperta di Pechino e Shanghai! Grazie Selven per la tua simpatia e il tuo modo di vivere all'apparenza sempre molto rilassato e tranquillo. Auguro il meglio a te e alla tua piccola Daphné!

Un grazie particolare va anche agli altri amici del team SAFE. Grazie Carlitos per le folli risate ogni volta che facevi quello che abbiamo battezzato 'una Carlos'! Potremmo riempire una lista intera! Sono davvero contenta di averti incontrato e della nostra amicizia. Grazie di aver attraversato la Francia per essere presente alla mia discussione e per vivere con me questi momenti unici. 'Sei geniale' (nonostante i tuoi innumerevoli ritardi!). Grazie anche a Nicolas, Loïc, Quentin e Grégoire per la vostra simpatia e il vostro modo di essere, così diverso da me, che mi ha quindi arricchita enormemente. Grazie François, incontrato alla fotocopiatrice del primo piano il primo giorno del tuo dottorato, per la tua gentilezza e per i chili che ci hai fatto prendere in questi anni, visto che eri il cuoco del team!

Grazie allo stesso modo a Jérémy che è stata una piacevole scoperta della seconda metà del mio dottorato, e a Karine che ha rappresentato per noi tutti un esempio di gentilezza, coraggio e perseveranza.

Vorrei ringraziare anche i miei amici del corso di salsa cubana del SUAPS, Aurélien T., Aurélie e Edouard G. Mi sono divertita un sacco con voi e ricorderò sempre i nostri mercoledì di ballo al DNM. Aspettavo tutta la settimana per andarci e recuperare le forze in allegria.

Un grazie tutto particolare va a te, Zineb. Fin dalla prima volta che ci siamo incontrate (grazie Luc, non ti ho dimenticato!) siamo entrate subito in sintonia. Le risate a crepelle di questi anni, le serate 'tra ragazze', le avventure al pronto soccorso, i tuoi capelli che prendono fuoco nel giardino della Ravinelle di François, i club birra ENSIC, tutto ciò mi mancherà enormemente! Sei una delle persone più gentili e generose che abbia mai conosciuto nella mia vita e sono sicura che la nostra amicizia durerà per sempre, non importa dove la vita ci porterà.

Un gigantesco grazie va anche alla persona che ho avuto la fortuna di avere al mio fianco durante gli ultimi 21 mesi del mio dottorato, Aurélien. Grazie per tutti i bei momenti passati insieme, per essere stato comprensivo, soprattutto alla fine, e per aver sempre creduto in me.

Un ultimo e enorme grazie va ai miei genitori e alle mie sorelle che, anche a chilometri di distanza, sono stati sempre il mio punto di riferimento. Dedico a voi il conseguimento di questo obiettivo.

Per concludere, Nancy per me non rappresenta solo il luogo dove ho avuto la possibilità di cominciare la mia vita professionale grazie al mio dottorato, o la città di Stanislas, place saint Epvre, la Pep', il sushi éclair, il VoYou o la bouche à l'oreille (secondo le voglie del momento), il mitico e allo stesso tempo misterioso 915 o lo Shortbus..per me Nancy siete voi, tutte le persone e Amici con i quali ho condiviso questa meravigliosa esperienza di vita!

Per questo motivo vi ringrazio, perché senza di voi Nancy non sarebbe stata NANCY!

E poiché ogni fine coincide sempre con l'inizio di qualcosa di nuovo, auguro a tutti voi il meglio!

AD MAIORA SEMPER

Miriam



# RESUMÉ

Dans le cadre des opérations de démantèlement des centrales nucléaires UNGG (Uranium Naturel Graphite Gaz), l'occurrence de phénomènes indésirables, tels que l'inflammation et l'explosion de poudres, ne peut pas être systématiquement exclue. Plus particulièrement, le risque d'inflammation et d'explosion de poussières de graphite, pur ou mélangé avec des impuretés métalliques telles que des particules de magnésium ou de fer, nécessite d'être évalué de façon plus approfondie.

Les travaux de cette thèse s'inscrivent donc dans ce contexte et ont deux objectifs principaux : l'évaluation expérimentale de l'explosivité et sa modélisation.

1. L'évaluation expérimentale de l'explosivité des poudres d'intérêt a été réalisée tant en termes de sensibilité à l'inflammation, en couche et en nuage, que de sévérité à l'explosion. En effet, les caractéristiques explosives d'une poussière ou d'un mélange sont fortement influencées par plusieurs paramètres. Ils dépendent d'une part des conditions opératoires, tels que la turbulence, la température et l'énergie d'inflammation, et d'autre part, des propriétés physico-chimiques et de la composition des matériaux.

Cette étude s'est focalisée sur des poudres pures de graphite, de magnésium et de fer de taille micrométrique et sur leurs mélanges, dans un éventail de concentrations d'intérêt industriel. Nous avons constaté que l'introduction de métaux peut changer en premier lieu l'étape limitant la vitesse de combustion du graphite. Tout d'abord, les phénomènes cinétiques limitant de l'oxydation du graphite ont été distingués de ceux des métaux (respectivement, réaction hétérogène ou flamme de diffusion gazeuse). En deuxième lieu, il est apparu que la flamme peut être épaissie par la présence du rayonnement lors de la combustion du métal, alors que ce phénomène est négligeable pour le graphite pur. Enfin, la turbulence initiale du nuage de poussière peut être elle aussi modifiée par l'ajout d'une deuxième poudre en vue des caractéristiques granulométriques et de densité différentes. Une étude paramétrique a donc été réalisée afin d'évaluer l'explosibilité des mélanges considérés en prenant en compte les effets de l'humidité relative des poudres, de leur distribution granulométrique, de la puissance de la source d'ignition, de la turbulence initiale du milieu et de la composition. Pour ce faire, nous avons utilisé à la fois des appareils et des technologies conventionnelles, tels que la sphère de 20 litres, la vélocimétrie par images de particules et la thermogravimétrie, mais également des nouvelles installations dédiées à la caractérisation des écoulements turbulents transitoires lors de la dispersion des poudres dans la sphère d'explosion et à l'étude de la propagation d'une flamme en milieu semi-confiné. Il a été clairement démontré que l'ajout de poudres métalliques influence l'aptitude à enflammer le nuage de poussière. L'énergie et la température minimale d'inflammation diminuent fortement lorsque le magnésium est ajouté au graphite ; ce phénomène est moins sensible pour les particules de fer. De plus, la sévérité de l'explosion augmente avec une telle addition. Cet effet de promotion est particulièrement visible sur la cinétique de combustion.

2. La modélisation du phénomène explosif a été réalisée à l'aide de la simulation numérique afin d'estimer une vitesse de propagation de flamme laminaire et d'étudier les effets induits par des facteurs spécifiques d'intérêt industriel, tels que le diamètre des particules ou la concentration en poudre. L'intérêt d'estimer une vitesse de flamme laminaire réside dans son caractère pseudo-intrinsèque. En connaissant les caractéristiques turbulentes d'un milieu industriel complexe, ce paramètre donne la possibilité d'obtenir une vitesse de propagation de flamme turbulente propre au milieu réel et donc d'estimer les effets d'une explosion potentielle. Les résultats expérimentaux ont été utilisés afin de valider le modèle numérique développé.



# ABSTRACT

During the decommissioning operations of the UNGG (Natural Uranium Graphite Gas) nuclear plants, the occurrence of undesirable phenomena, such as dust ignition and explosion, cannot be systematically neglected. In particular, graphite powders, pure or mixed with metals impurities present on the sites, such as magnesium or iron, can represent a potential risk that needs to be further evaluated.

This work falls within this context and has two main objectives: the experimental evaluation of the explosion severity and its modeling.

1. The experimental evaluation of the explosivity of such a powders has been carried out both in terms of ignition sensitivity, of dust layer and cloud, and explosion severity. Actually, explosive characteristics of a dust or of a mixture are strongly influenced by several parameters. They depend on the one side on the operating conditions, such as turbulence, temperature and energy of the ignition source, and on the other side, of course, on the materials physicochemical properties and composition. This study focuses on pure micronized powders of graphite, magnesium, and iron and on their mixtures, in a concentration range of industrial interest. It has been demonstrated that the introduction of metals can change, first of all, the rate limiting step of the graphite combustion. Therefore, the kinetic phenomena controlling the graphite oxidation have been distinguished from those of metals (oxygen diffusion or metal vaporization). Secondly, the flame can be thickened by the presence of the radiation during the metal combustion, while this phenomenon is negligible for pure graphite. Finally, the initial turbulence of the dust cloud can be modified by adding a second powder because of the different granulometric characteristics and density. A parametric study was conducted to evaluate the mixtures explosivity taking into account the effects of the relative humidity, the particle size distribution of the powders, the power of the ignition source, the initial turbulence and the composition of the mixture. In order to do this, we used both conventional devices and technologies, such as 20-liters explosion sphere, the particles image velocimetry and the thermogravimetry, but also new facilities dedicated to the characterization of the transient turbulent flow during the dispersion of the powders in the explosion sphere and to study the propagation of a semi-confined flame. It was clearly demonstrated that the addition of metals influences the ability to ignite the dust cloud. The minimum ignition energy and temperature greatly decrease when magnesium powder is added to graphite dust; this phenomenon is less remarkable for iron particles. In addition, the severity of the explosion increases with such an addition. This promotion effect is particularly significant on the combustion kinetics.

2. The modeling of the explosive phenomenon has been performed using numerical simulations in order to estimate a laminar flame propagation velocity and to study the effects induced by specific factors of industrial interest, such as the particle size or the powder concentration. The interest in determining a laminar flame velocity is its pseudo-intrinsic character. Once known the turbulent characteristics of a complex industrial environment, this parameter gives the opportunity to obtain a turbulent flame propagation velocity in a real environment and, therefore, to estimate the effects of a potential explosion. Experimental results were used to validate the numerical model developed during this work.



# TABLE DES MATIERES

<b>1. INTRODUCTION</b> .....	3
1.1. Le nucléaire en France .....	3
1.2. La filière nucléaire UNGG.....	5
1.3. Le démantèlement des réacteurs UNGG .....	6
1.4. L'objectif de ce travail de thèse .....	7
<b>2. EXPLOSIONS DE GRAPHITE ET DE MÉLANGES HYBRIDES SOLIDE/SOLIDE</b> .....	11
2.1. Evaluation quantitative de l'inflammabilité et de l'explosivité des poudres .....	13
2.1.1. Sensibilité à l'inflammation : estimation de la probabilité qu'une poussière s'enflamme .....	13
2.1.1.1. Energie Minimale d'Inflammation.....	13
2.1.1.2. Concentration Minimale Explosive.....	15
2.1.1.3. Température Minimale d'Inflammation en nuage et en couche .....	16
2.1.2. Sévérité de l'explosion : quels sont les effets potentiels d'une explosion ?.....	18
2.1.2.1. Paramètres de sévérité .....	18
2.1.2.2. Vitesse laminaire de flamme .....	21
2.2. Paramètres influençant l'explosivité d'une poussière.....	23
2.2.1. Distribution de taille de particules .....	23
2.2.2. Agglomération.....	24
2.2.3. Turbulence initiale.....	25
2.2.4. Humidité et activité en eau .....	26
2.2.5. Autres paramètres influents .....	27
2.3. Inflammation et explosion de mélanges hybrides solide/solide .....	27
2.3.1. Classification des mélanges solide/solide .....	27
2.3.2. Comportements observés : étude de cas .....	28
2.3.3. Modélisation empirique ou semi-empirique : analyse bibliographique .....	33
2.4. De l'expérience aux modèles .....	38

2.4.1. Modélisation CFD .....	39
2.4.2. Modèles phénoménologiques pour les flammes planes ou sphériques.....	41
2.4.3. Proposition de modèle pour une flamme plane laminaire .....	43
<b>3. EVALUATION QUANTITATIVE DE L'INFLAMMABILITE ET DE LA SEVERITE DES POUDRES PURES ET DES MELANGES GRAPHITE/METAUX.....</b>	<b>53</b>
3.1. Caractéristiques des matériaux d'étude .....	53
3.2. Réactivité des matériaux d'étude .....	57
3.2.1. Comportement des matériaux d'étude purs en couche .....	57
3.2.1.1. Détermination de la Température Minimale d'Inflammation des matériaux purs en couche .....	58
3.2.1.2. Analyse thermogravimétrique des matériaux purs .....	59
3.2.2. Inflammabilité des matériaux d'étude purs en nuage .....	66
3.2.2.1. Détermination de la Température Minimale d'Inflammation des matériaux purs en nuage .....	66
3.2.2.2. Détermination de l'Energie Minimale d'Inflammation des matériaux purs .....	68
3.2.2.3. Détermination de la Concentration Minimale Explosive des matériaux purs .....	69
3.2.3. Sévérité des matériaux d'étude purs en milieu confiné .....	70
3.3. Les mélanges hybrides solide/solide .....	73
3.3.1. Inflammabilité des mélanges en couche.....	74
3.3.1.1. Détermination de la Température Minimale d'Inflammation des mélanges en couche .....	74
3.3.1.2. Analyse thermogravimétrique des mélanges .....	75
3.3.2. Inflammabilité des mélanges en nuage .....	78
3.3.2.1. Détermination de la Température Minimale d'Inflammation des mélanges en nuage.....	79
3.3.2.2. Détermination de l'Energie Minimale d'Inflammation des mélanges .....	82
3.3.2.3. Détermination de la Concentration Minimale Explosive des mélanges .....	83
3.3.3. Sévérité des mélanges en milieu confiné.....	84
3.3.4. Etude de sensibilité sur la sévérité des mélanges en milieu confiné.....	86
3.3.4.1. La turbulence initiale.....	87

3.3.4.2. L'humidité relative .....	89
3.3.4.3. L'énergie d'inflammation .....	92
3.3.4.4. La granulométrie .....	94
3.3.5. Propagation de flamme dans les mélanges en milieu semi-confiné.....	96
<b>4. CONCEPTION D'UN MODELE DE PROPAGATION DE FLAMME : CAS DU GRAPHITE ET DES MELANGES GRAPHITE/METAUX.....</b>	<b>115</b>
4.1. Définition du problème : description du système étudié .....	115
4.2. Représentation du problème à l'aide d'un modèle mathématique .....	117
4.2.1. Bilan de matière .....	117
4.2.2. Bilan d'énergie.....	118
4.2.3. Bilan de conservation de la quantité de mouvement.....	118
4.2.4. Equation d'état.....	119
4.3. Hypothèses simplificatrices et justifications.....	119
4.3.1. Cinétique d'oxydation .....	120
4.3.1.1. Mécanismes d'oxydation : hypothèses et validation expérimentale .....	120
4.3.1.2. Modèle à cœur rétrécissant avec limitation diffusionnelle : hypothèses et validation expérimentale .....	122
4.3.2. Caractéristiques de l'écoulement .....	125
4.3.2.1. Flux subsonique : hypothèses et validation .....	125
4.3.2.2. Impact de la turbulence .....	126
4.3.2.3. Hydrodynamique des particules .....	130
4.3.3. Transferts thermiques.....	130
4.3.3.1. Equilibre thermique local .....	130
4.3.3.2. Influence du rayonnement.....	131
4.3.4. Autres hypothèses simplificatrices .....	131
4.4. Modèle simplifié .....	132
4.5. Résolution numérique du modèle mathématique .....	133
4.5.1. Principe de discrétisation : choix de la méthode des volumes finis .....	133
4.5.2. Application du principe de discrétisation au cas d'étude .....	135

4.5.3. Schéma numérique et représentation des flux convectifs et diffusifs .....	137
4.5.4. Terme source.....	140
4.6. Conditions aux limites .....	141
4.6.1. Conditions aux bornes du domaine .....	141
4.6.2. Conditions initiales .....	142
4.7. Application du modèle .....	143
4.8. Validation du modèle .....	149
4.9. Etude de sensibilité du modèle .....	150
4.9.1. Diamètre des particules .....	151
4.9.2. Concentration en poudre .....	153
4.10. Aménagements possibles du modèle et perspectives .....	155
<b>5. CONCLUSIONS .....</b>	<b>162</b>
5.1. Résumé des résultats et perspectives d'un point de vue scientifique .....	162
5.1.1. Résultats marquants .....	162
5.1.2. Perspectives scientifiques .....	164
5.2. Interprétation des résultats dans une optique d'analyse des risques pour le démantèlement nucléaire.....	165
5.2.1. Mieux vaut prévenir... .....	166
5.2.2. ...Que guérir.....	168
5.2.3. « Γνώθι σεαυτόν » (i.e. Connais-toi toi-même) .....	169



# LISTE DES FIGURES

## Chapitre 1 :

Figure 1.1. Réacteurs nucléaires en fonctionnement en France en 2016.....	3
Figure 1.2. Réacteurs nucléaires à l'arrêt ou en cours de démantèlement en France en 2015 (ASN, 2016a). INB signifie Installation Nucléaire de Base, fixe par définition .....	4
Figure 1.3. a) Chemise de graphite et élément combustible et b) gaine métallique entourant l'élément combustible (source IRSN) .....	6
Figure 1.4. Fréquence des explosions de poudres dans différents types d'industries (Abbasi et Abbasi, 2007).....	7

## Chapitre 2 :

Figure 2.1. Tube de Hartmann modifié de type Mike 3 - Kühner AG - utilisé au LRGP.....	14
Figure 2.2. Four Godbert-Greenwald : photographie et schéma.....	16
Figure 2.3. Plaque chauffante normalisée et couche de poudre avec anneau en acier utilisées pour déterminer la TMI en couche .....	17
Figure 2.4. Sphère d'explosion de 20 litres .....	19
Figure 2.5. Granulomètre à diffraction laser Helos-Vario/KR (Sympatec GmbH).....	24
Figure 2.6. Analyseur de caractérisation de surface 3Flex (Micromeritics) .....	25
Figure 2.7. Exemples de champs de vitesse obtenus à l'aide de PIVlab pour une poussière de magnésium mise en suspension dans la sphère d'explosion de 20 litres .....	26
Figure 2.8. a) Boîte à gants et b) Aw-mètre (Rotronic) .....	26
Figure 2.9. Mélangeur chaotique Turbula (T2F - Glen Mills).....	27
Figure 2.10. Comparaison entre les EMI du mélange soufre/cellulose microcristalline données par les expériences et par le modèle harmonique en fonction du pourcentage volumique de cellulose microcristalline (Dufaud et al., 2009).....	29
Figure 2.11. Comparaison des évolutions de la TMI du mélange hybride soufre/cellulose microcristalline en fonction du pourcentage massique de cellulose microcristalline avant et après broyage (Dufaud et al., 2012).....	30
Figure 2.12. a) Pression d'explosion et b) vitesse de montée en pression du mélange graphite/tungstène en fonction du pourcentage molaire de tungstène (Denkevitz et Dorofeev, 2006) .....	31

Figure 2.13. Influence du pourcentage massique de stéarate de magnésium sur la sévérité du mélange stéarate de magnésium/lycopode (Dufaud et al., 2012) .....	31
Figure 2.14. Indice d'explosion en fonction de la concentration en poudre pour des poussières de lycopode, d'acide nicotinique et pour leur mélange (Sanchirico et al., 2014).....	32
Figure 2.15. Vitesse de montée en pression d'un mélange hybride charbon/dolomie en fonction du pourcentage massique de dolomie (Amyotte et al., 1991).....	33
Figure 2.16. Evolution de la TMI en couche d'un mélange hybride alumine/zirconium en fonction du pourcentage massique d'alumine (Bideau et al., 2011) .....	33
Figure 2.17. Comparaison entre les EMI du mélange cellulose microcristalline/niacine données par les expériences et par le modèle harmonique en fonction du pourcentage volumique de cellulose microcristalline (Dufaud et al., 2012).....	34
Figure 2.18. Comparaison entre les CME du mélange tungstène/graphite données par les expériences et par le modèle harmonique en fonction du pourcentage molaire de tungstène (Dufaud et al., 2012) .....	35
Figure 2.19. Comparaison entre les TMI en nuage du mélange soufre/cellulose microcristalline avant et après broyage données par les expériences et par le modèle harmonique en fonction de la concentration volumique et molaire de soufre (Dufaud, 2011) .....	36
Figure 2.20. Comparaison entre les EMI d'un mélange zirconium/bois de chêne données par les expériences et par le modèle harmonique en fonction du pourcentage a) volumique et b) massique de zirconium (Hosseinzadeh et al., 2015) .....	36
Figure 2.21. Evolution temporelle typique de la pression d'explosion dans la sphère de 20 litres.....	40
Figure 2.22. Schémas des modèles à a) flamme infiniment mince et b) à trois zones (Dahoe, 2000) .	42
Figure 2.23. Schéma de la structure de la flamme (Bidabadi et Azad, 2015) .....	43
<b>Chapitre 3 :</b>	
Figure 3.1. Distributions granulométriques du a) magnésium et b) graphite, obtenues à l'aide d'un granulomètre à diffraction laser en voie humide .....	54
Figure 3.2. a) Distribution granulométrique du fer, obtenue à l'aide d'un granulomètre à diffraction laser en voie humide et b) image d'un agglomérat de particules de fer obtenue par MEB.....	54
Figure 3.3. Images MEB des particules de a) graphite, b) magnésium et c) fer.....	54
Figure 3.4. Particules de graphite de grandes dimensions .....	55
Figure 3.5. Isotherme de sorption du graphite ( $d_{50} = 28,5 \mu\text{m}$ ) .....	55
Figure 3.6. Exemples a) d'inflammation en couche et b) d'absence d'inflammation respectivement pour les poudres de magnésium et graphite purs à 450°C.....	58

Figure 3.7. Thermogrammes relatifs à a) graphite et b) fer à une température de consigne de 600 et 500°C, respectivement .....	60
Figure 3.8. Evolution temporelle du taux de conversion du a) graphite et b) fer à 600 et 500°C, respectivement.....	61
Figure 3.9. Schémas décrivant la consommation d'une particule selon le modèle à a) cœur rétrécissant et b) conversion uniforme (Patisson, 2005) .....	62
Figure 3.10. Modélisation de l'évolution de la conversion du graphite à 600°C en utilisant le modèle à cœur rétrécissant avec limitation chimique, diffusionnelle interne et de transfert externe .....	63
Figure 3.11. Diagramme d'Ellingham pour le fer .....	65
Figure 3.12. Diagramme d'Ellingham pour le fer avec les régions de stabilité thermodynamique .....	66
Figure 3.13. a) Pression d'explosion et b) vitesse de montée en pression de graphite, fer et magnésium en fonction de la concentration en poussière.....	71
Figure 3.14. Images MEB des produits de l'oxydation de a) magnésium et b) fer .....	73
Figure 3.15. a) TMI en couche et b) température de début de réaction en fonction de la teneur en fer dans le mélange.....	74
Figure 3.16. Thermogramme relatif au mélange graphite/fer à 35% m. de métal et à une température de consigne de 500°C .....	76
Figure 3.17. Zooms effectués sur la figure 3.16 : intervalle temporel a) 0-5 heures, b) 5-90 heures... ..	76
Figure 3.18. a) Evolution de la différence des gains de masse relatifs au fer et au mélange en fonction de la température et b) comparaison des évolutions temporelles des gains de masse des deux matériaux. Température de consigne = 500°C.....	77
Figure 3.19. a) Modélisation de l'évolution de la conversion du mélange à 700°C en utilisant la limitation diffusionnelle interne du modèle à cœur rétrécissant et b) détermination de l'énergie d'activation et de la diffusivité maximale .....	78
Figure 3.20. TMI en nuage en fonction de la teneur en magnésium dans le mélange .....	79
Figure 3.21. Comparaison entre les TMI en nuage expérimentales et les résultats fournis par le modèle dans les cas de pertes thermiques par convection et par convection/rayonnement .....	82
Figure 3.22. a) Montage expérimental utilisé pour la détermination des EMI des mélanges magnésium/graphite et b) évolution de l'EMI en fonction de la teneur en magnésium dans le mélange.....	83
Figure 3.23. a) Pression d'explosion et b) vitesse de montée en pression des mélanges magnésium/graphite en fonction de la teneur en métal et de la concentration en poussière. Energie d'inflammation = 10 kJ, temps de retard à l'ignition = 60 ms, humidité relative = 30%.....	84

Figure 3.24. a) Pression d'explosion et b) vitesse de montée en pression des mélanges fer/graphite en fonction de la teneur en métal et de la concentration en poussière. Energie d'inflammation = 10 kJ, temps de retard à l'ignition = 60 ms, humidité relative = 30% .....	85
Figure 3.25. a) Pression maximale d'explosion et b) vitesse maximale de montée en pression des mélanges considérés en fonction de la teneur en métal. Energie d'inflammation = 10 kJ, temps de retard à l'ignition = 60 ms, humidité relative = 30% .....	85
Figure 3.26. Evolution de la turbulence en fonction du délai d'inflammation dans la sphère de 20 litres (Murillo, 2016).....	87
Figure 3.27. a) Pression d'explosion et b) vitesse de montée en pression du mélange magnésium/graphite à 30% de métal en fonction de la concentration en poussière à différents temps de retard à l'ignition. Energie d'inflammation = 10 kJ, humidité relative = 0%.....	88
Figure 3.28. a) Pression d'explosion et b) vitesse de montée en pression du mélange fer/graphite à 35% de métal en fonction du temps de retard à l'ignition. Energie d'inflammation = 10 kJ, concentration en poussière = 1250 g.m <sup>-3</sup> , humidité relative = 30% .....	89
Figure 3.29. a) Pression d'explosion du mélange magnésium/graphite à 30% de métal en fonction de l'humidité relative. Concentration en poussière = 750 g.m <sup>-3</sup> (correspondant à la vitesse maximale de montée en pression en conditions standards), temps de retard à l'ignition = 30 ms, énergie d'inflammation = 10 kJ. b) Pression d'explosion du mélange fer/graphite à 35% de métal en fonction de l'humidité relative. Concentration en poussière = 1250 g.m <sup>-3</sup> , temps de retard à l'ignition = 60 ms, énergie d'inflammation = 10 kJ .....	90
Figure 3.30. a) Vitesse de montée en pression du mélange magnésium/graphite à 30% de métal en fonction de l'humidité relative. Concentration en poussière = 750 g.m <sup>-3</sup> (correspondant à la vitesse maximale de montée en pression en conditions standards), temps de retard à l'ignition = 30 ms, énergie d'inflammation = 10 kJ. b) Vitesse de montée en pression du mélange fer/graphite à 35% de métal en fonction de l'humidité relative. Concentration en poussière = 1250 g.m <sup>-3</sup> , temps de retard à l'ignition = 60 ms, énergie d'inflammation = 10 kJ.....	90
Figure 3.31. Evolution de l'activité de l'eau pour le graphite et le magnésium en fonction de l'humidité relative .....	91
Figure 3.32. Evolution de la production d'hydrogène en fonction du pourcentage massique de magnésium dans le mélange .....	92
Figure 3.33. a) Pression d'explosion et b) vitesse de montée en pression du mélange fer/graphite à 35% de métal en fonction de la concentration en poussière à différentes énergies d'inflammation. Temps de retard à l'ignition = 60 ms, humidité relative = 30% .....	93
Figure 3.34. a) Vitesse de montée en pression du mélanges magnésium/graphite à 30% de métal en fonction de l'énergie d'inflammation. Concentration en poussière = 750 g.m <sup>-3</sup> , temps de retard à l'ignition = 30 ms, humidité relative = 0%. b) Vérification de la présence du phénomène d'« overdriving » pour les poussières de magnésium et graphite purs .....	93
Figure 3.35. a) Pression d'explosion et b) vitesse de montée en pression du mélanges magnésium/graphite à 30% de métal en fonction de la granulométrie de graphite. Concentration en	

poussière =  $750 \text{ g.m}^{-3}$ , temps de retard à l'ignition = 30 ms, humidité relative = 0%, énergie d'inflammation = 10 kJ ..... 95

Figure 3.36. a) Equipement expérimental et b) évolution temporelle de la distribution granulométrique du mélange magnésium/graphite à 30% m. Concentration en poussière =  $125 \text{ g.m}^{-3}$  ..... 96

Figure 3.37. a) Photographie et b) schéma de l'équipement expérimental utilisé pour les expériences de propagation de flamme ..... 98

Figure 3.38. Processus d'analyse d'une vidéo de propagation de flamme (Cuervo, 2015) ..... 100

Figure 3.39. Phase de propagation pseudo-sphérique pour un mélange magnésium/graphite à 30% m. de métal en fonction du temps à partir de l'ignition. Energie d'inflammation = 100 mJ, temps de retard à l'ignition = 120 ms, concentration en poussière =  $750 \text{ g.m}^{-3}$  ..... 102

Figure 3.40. Evolution de la vitesse de flamme à étirement nul en fonction du temps de retard à l'ignition pour le mélange magnésium/graphite à 30% m. de métal. Concentration en poussière =  $750 \text{ g.m}^{-3}$ , énergie d'ignition = 100 J, humidité relative = 30% ..... 103

Figure 3.41. Evaluation qualitative du rayonnement pendant la propagation de la flamme du mélange magnésium/graphite à 30% m. de métal. Concentration en poussière =  $750 \text{ g.m}^{-3}$ , énergie d'ignition = 100 J, humidité relative = 30%, temps de retard à l'ignition = 120 ms ..... 104

Figure 3.42. Evaluation qualitative du rayonnement pendant la propagation de la flamme d'une poudre d'amidon. Concentration en poussière =  $600 \text{ g.m}^{-3}$ , énergie d'ignition = 300 J, humidité relative = 30%, temps de retard à l'ignition = 120 ms ..... 105

#### Chapitre 4 :

Figure 4.1. Visualisation de la propagation d'un front de flamme à travers le mélange réactif ..... 116

Figure 4.2. Visualisation du mouvement relatif du mélange réactif dans la direction du front de flamme (référentiel du front de flamme adopté) ..... 116

Figure 4.3. Schéma du système considéré ..... 116

Figure 4.4. Evolution temporelle de la a) pression d'explosion et b) vitesse de montée en pression à différents pourcentages de magnésium en mélange. Concentration en poussière =  $500 \text{ g.m}^{-3}$ , énergie d'inflammation = 10 kJ, temps de retard à l'ignition = 60 ms, humidité relative = 30% ..... 121

Figure 4.5. Evolution temporelle de la a) pression d'explosion et b) vitesse de montée en pression pour un mélange hybride graphite/hydrogène à différentes concentrations en poussières. Pourcentage volumique d'hydrogène = 10% vol., source d'inflammation = étincelle, temps de retard à l'ignition = 60 ms (Denkevits, 2007) ..... 121

Figure 4.6. Quantités de dioxyde et de monoxyde de carbone générés pendant l'explosion de mélanges de magnésium/graphite en fonction du pourcentage de métal. Concentration en poussière =  $750 \text{ g.m}^{-3}$ , temps de retard à l'ignition = 60 ms, énergie d'ignition = 5 kJ, humidité relative = 30% ..... 122

Figure 4.7. Schéma du four Godbert-Greenwald modifié ..... 123

Figure 4.8. Régimes d'écoulement en fonction de la valeur du nombre de Mach .....	125
Figure 4.9. Equipement expérimental utilisé pour implémenter la technique de Vélocimétrie à Images de Particules (PIV) dans la sphère de 20 litres .....	127
Figure 4.10. Composantes a) horizontale et b) verticale de la vitesse moyenne pour le magnésium pur et le mélange magnésium/graphite à 30% m. de métal au centre géométrique de la sphère de 20 litres. Concentration en poussière = $10 \text{ g.m}^{-3}$ .....	127
Figure 4.11. Evolution temporelle de la vitesse RMS pour le magnésium pur, le fer pur et le mélange magnésium/graphite à 30% m. de métal en fonction du temps écoulé à partir du début de la dispersion de la poussière dans la sphère de 20 litres. Concentration en poussière = $10 \text{ g.m}^{-3}$ .....	128
Figure 4.12. Evolution de la vitesse de montée en pression en fonction de la vitesse RMS pour le mélange magnésium/graphite à 30% m. de métal. Concentration en poussière = $750 \text{ g.m}^{-3}$ , énergie d'inflammation = 10 kJ, humidité relative = 30%.....	129
Figure 4.13. Comparaison du rayonnement d'une flamme de a) magnésium/graphite à 30% m. de métal et b) d'amidon pur. Concentration en poussière = $750 \text{ g.m}^{-3}$ , énergie d'inflammation = 100 J, temps de retard à l'ignition = 60 ms .....	131
Figure 4.14. Exemple de discrétisation de type différences centrées en 1 D .....	133
Figure 4.15. Frontière du domaine de calcul et explication des signes des produits entre la vitesse et la normale sortante .....	142
Figure 4.16. Evolution temporelle de la fraction massique de combustible en fonction des coordonnées spatiales dans la région du front de flamme.....	143
Figure 4.17. Evolution temporelle de la fraction massique de combustible à différentes coordonnées spatiales dans la région du front de flamme.....	144
Figure 4.18. Evolution temporelle de la fraction massique d'oxygène en fonction des coordonnées spatiales dans le front de flamme .....	145
Figure 4.19. Evolution temporelle de la fraction massique de produit en fonction des coordonnées spatiales dans la région du front de flamme.....	146
Figure 4.20. Evolution temporelle de la température du système en fonction des coordonnées spatiales dans la région du front de flamme.....	147
Figure 4.21 Evolution de la température du système en fonction des coordonnées spatiales dans la région du front de flamme pour différents instants de temps .....	148
Figure 4.22. Evolution temporelle de vitesse spatiale de montée en température du système en fonction des coordonnées spatiales dans la région du front de flamme.....	149
Figure 4.23. Evolution de la fraction massique de graphite en fonction du temps pour deux coordonnées spatiales du front de flamme et pour trois diamètres de particules : 20, 28 et $36 \mu\text{m}$	151

Figure 4.24. Evolution de la température en fonction du temps pour deux coordonnées spatiales dans le front de flamme et trois diamètres de particules : 20, 28 et 36 $\mu\text{m}$ .....	152
Figure 4.25. Evolution de la vitesse laminaire de propagation de flamme en fonction du diamètre moyen des particules de graphite .....	153
Figure 4.26. Evolution de la fraction massique de graphite en fonction du temps pour deux coordonnées spatiales dans le front de flamme et trois concentrations en poudre : 120, 180 et 250 $\text{g.m}^{-3}$ .....	154
Figure 4.27. Evolution de la température en fonction du temps pour deux coordonnées spatiales dans le front de flamme et trois concentrations en poudre : 120, 180 et 250 $\text{g.m}^{-3}$ .....	154
Figure 4.28. Evolution de la vitesse laminaire de propagation de flamme en fonction de la concentration en poudre .....	155



# LISTE DES TABLEAUX

## Chapitre 2 :

Tableau 2.1. Valeurs des EMI de différentes poussières combustibles .....	14
Tableau 2.2. Mesures de prévention et de protection en fonction de la sensibilité de la poussière (EN 13821, 2003).....	15
Tableau 2.3. Exemples de valeurs des CME pour différentes poussières combustibles.....	15
Tableau 2.4. Valeurs des TMI en nuage et couche de différentes poussières combustibles .....	17
Tableau 2.5. Classes de température utilisées dans le cadre de la réglementation ATEX (INRS, 2011).....	18
Tableau 2.6. Relation entre le $K_{st}$ et la classe d'explosivité des poudres combustibles.....	19
Tableau 2.7. Valeurs des paramètres d'explosion de différentes poudres combustibles .....	21
Tableau 2.8. Valeurs des seuils réglementaires pour évaluer les effets de surpression .....	21
Tableau 2.9. Ordres de grandeur des vitesses laminaires de flamme pour différentes poudres combustibles .....	22
Tableau 2.10. Définitions des différents diamètres usuels avec lesquels nous pouvons caractériser la distribution granulométrique d'une poussière .....	24
Tableau 2.11. Principaux paramètres influençant l'inflammabilité et l'explosivité d'un mélange solide/solide .....	38

## Chapitre 3 :

Tableau 3.1. Fournisseurs et valeurs des diamètres caractéristiques des poussières utilisées.....	53
Tableau 3.2 Propriétés physiques des poussières utilisées .....	56
Tableau 3.3. Valeurs des TMI en couche des poussières utilisées .....	58
Tableau 3.4. Valeurs bibliographiques des TMI en couche des poussières utilisées .....	59
Tableau 3.5. Fonctions intégrées des lois cinétiques utilisées et temps de consommation totale d'une particule correspondant (Traoré, 2007).....	62
Tableau 3.6. Paramètres cinétiques pour l'oxydation du graphite et du fer dans les conditions des essais de thermogravimétrie.....	63
Tableau 3.7. Paramètres cinétiques pour l'oxydation du graphite et du fer reportés dans la littérature .....	64
Tableau 3.8. Valeurs des TMI en nuage des poussières utilisées.....	67
Tableau 3.9. Valeurs bibliographiques des TMI en nuage des poussières utilisées.....	67
Tableau 3.10. Comparaison entre les temps de chauffe des particules utilisées et leur temps de séjour dans le four Godbert-Greenwald .....	67

Tableau 3.11. Valeurs des EMI des poussières pures et équipements utilisés pour leur détermination .....	68
Tableau 3.12. Valeurs bibliographiques des EMI des poussières utilisées .....	69
Tableau 3.13. Valeurs des CME des poussières utilisées .....	69
Tableau 3.14. Valeurs bibliographiques des CME des poussières utilisées .....	69
Tableau 3.15. Valeurs des paramètres de sévérité des poussières utilisées .....	71
Tableau 3.16. Comparaison entre les concentrations stœchiométriques théoriques et celles réelles des poussières utilisées .....	71
Tableau 3.17. Valeurs bibliographiques des paramètres de sévérité des poussières utilisées .....	72
Tableau 3.18. Point d'ébullition du magnésium et du fer et température de volatilisation de leurs oxydes.....	73
Tableau 3.19. Caractéristiques des mélanges d'étude et lieux où ils peuvent être rencontrés .....	73
Tableau 3.20. Paramètres cinétiques pour l'oxydation du mélange graphite/fer. Concentration en métal = 35% m.....	78
Tableau 3.21. Valeurs des CME des mélanges étudiés .....	83
Tableau 3.22. Comparaison entre les concentrations stœchiométriques des mélanges et celles auxquelles la sévérité maximale a été obtenue (pourcentage de métal = 30% m) .....	86
Tableau 3.23. Typologie de paramètres analysés lors de l'étude de sensibilité .....	87
Tableau 3.24. Valeurs bibliographiques des vitesses laminaires de flamme pour différentes poussières .....	103

#### **Chapitre 4 :**

Tableau 4.1. Choix du régime cinétique limitant sur la base des valeurs des nombres adimensionnels de Biot et de Damköhler de matière .....	123
Tableau 4.2. Grandeurs obtenues par la résolution des équations composant le système .....	133
Tableau 4.3. Façon d'approximer les EDP dans les méthodes des différences finies, des éléments finis et des volumes finis .....	134
Tableau 4.4. Avantages et inconvénients des méthodes des différences finies, des éléments finis et des volumes finis .....	134
Tableau 4.5. Conditions imposées pour les inconnues aux bornes du domaine de calcul .....	142
Tableau 4.6. Conditions initiales imposées pour les inconnues.....	142
Tableau 4.7. Comparaison entre les vitesses de flamme fournies par l'application des relations proposées par Dahoe et Silvestrini à partir des expériences dans la sphère de 20 litres et par le modèle numérique proposé.....	150

**Chapitre 5 :**

Tableau 5.2. Origine, type et intensité des sources d'inflammation potentielles et pourcentage de magnésium critique..... 166



# NOMENCLATURE

A	Facteur pre-exponentiel	(s <sup>-1</sup> )
A <sub>r</sub>	Surface de la flamme	(m <sup>2</sup> )
A <sub>s</sub>	Projection de la flamme sur le plan perpendiculaire à son déplacement	(m <sup>2</sup> )
Bi	Nombre de Biot	(-)
C	Capacité	(F)
C <sub>O2</sub>	Concentration d'oxygène	(kg.m <sup>-3</sup> )
c <sub>p</sub>	Chaleur thermique massique	(kJ.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
d <sub>10</sub>	Diamètre caractéristique	(μm)
d <sub>50</sub>	Diamètre caractéristique	(μm)
d <sub>90</sub>	Diamètre caractéristique	(μm)
d <sub>3,2</sub>	Diamètre de Sauter	(μm)
Da	Nombre de Damköhler	(-)
D <sub>e</sub>	Diffusivité	(m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
D <sub>0</sub>	Diffusivité maximale	(m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
d <sub>p</sub>	Diamètre particule	(μm)
(dP/dt) <sub>max</sub>	Vitesse maximale de montée en pression	(bars.s <sup>-1</sup> )
dx/dt	Vitesse de variation du degré d'avancement	
E	Effusivité thermique	(J.K <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> .s <sup>-1/2</sup> )
E <sub>a</sub>	Energie d'activation	(kJ.mol <sup>-1</sup> )
F(x)	Loi cinétique lié au degré d'avancement de la réaction	
g	Accélération de la pesanteur	(m.s <sup>-2</sup> )
G	Différence entre deux prises de masse	(kg)
h	Coefficient de convection	(W.m <sup>-2</sup> .K <sup>-1</sup> )
h <sub>ray</sub>	Coefficient radiatif	(W.m <sup>-2</sup> .K <sup>-1</sup> )
j	Flux diffusif	(kg.s <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )
k	Conductivité thermique	(W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
K	Taux d'étirement d'une flamme	(s <sup>-1</sup> )
k <sub>D</sub>	Constante cinétique régime de transfert externe	(m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
k <sub>D0</sub>	Facteur pre-exponentiel régime de transfert externe	(m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
K <sub>st</sub>	Indice d'explosion	(bars.m.s <sup>-1</sup> )
ℓ <sub>i</sub>	Echelle de la turbulence	(s)
L	Longueur de Markstein	(m)
Le	Nombre de Lewis	(-)
m	Masse de matière	(kg)
M, W	Masse molaire	(kg.mol <sup>-1</sup> )
Ma	Nombre de Mach	(-)
ṁ	Débit massique	(kg.s <sup>-1</sup> )
N	Ordre de réaction vis-à-vis à l'oxygène	
n <sub>atomes</sub>	Nombre atomes	
N <sub>s</sub>	Nombre d'espèces	
Nu	Nombre de Nusselt	(-)
P	Pression	(bars)
P <sub>max</sub>	Pression maximale d'explosion	(bars)
Pr	Nombre de Prandtl	(-)
PR	Rapport entre les pressions (Kuai <i>et al.</i> , 2011)	
Q	Flux de chaleur	(W)
Q̇	Débit volumique	(m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> )

r, R	Rayon	(m)
Ray	Flux de chaleur par rayonnement	(W)
Re	Nombre de Reynolds	(-)
S	Surface	(m <sup>2</sup> )
S <sub>s</sub>	Vitesse spatiale de la flamme	(m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
S <sub>u</sub>	Vitesse fondamentale de combustion	(m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
S <sub>UL</sub>	Vitesse laminaire de flamme	(m.s <sup>-1</sup> )
S <sub>uL</sub> <sup>0</sup>	Vitesse fondamentale à étirement nul	(m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
S <sub>T</sub>	Vitesse turbulente de flamme	(m.s <sup>-1</sup> )
t	Temps	(s)
T	Température	(K)
Th	Nombre de Thiele	(-)
t <sub>v</sub>	Délai d'inflammation	(ms)
U	Vitesse de l'écoulement	(m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
U	Différence de potentiel électrique	(V)
u'	Intensité des fluctuations turbulentes	(m.s <sup>-1</sup> )
V	Volume	(m <sup>3</sup> )
ẇ	Vitesse massique de combustion	(kg.s <sup>-1</sup> )
x	Degré d'avancement	(-)
y	Fraction massique	

### Symboles grecs

α	Diffusivité thermique	(m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
α'	Rapport entre les densités des espèces brûlées et imbrûlées	
γ	Coefficient polytropique	(m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> )
δ	Épaisseur de flamme	(m)
Δ <sub>r</sub> G <sup>0</sup>	Enthalpie libre standard	(kJ.mol <sup>-1</sup> )
Δ <sub>r</sub> H <sup>0</sup>	Enthalpie standard	(kJ.mol <sup>-1</sup> )
ΔH <sub>R</sub>	Enthalpie de combustion	(kJ.mol <sup>-1</sup> )
Δm	Variation de masse	(kg)
Δ <sub>r</sub> S <sup>0</sup>	Entropie standard	(kJ.mol <sup>-1</sup> .T <sup>-1</sup> )
Δt	Pas de temps d'intégration	(s)
ε	Emissivité	
ϑ	Température code de calcul	(K)
ν	Coefficient stœchiométrique	
ρ	Densité	(kg.m <sup>-3</sup> )
τ	Tenseur des contraintes	(Pa)
ξ	Grandeur physique quelconque	
Ω	Domaine de calcul	

### Indices

Ad, flamme	Adiabatique de flamme
air	Air
C	Graphite
e, w	Face est et ouest d'un volume de contrôle
F, 2	Final
F	Fuel
Fe	Fer
g	Gaz

GG	Four Godbert-Grenwald
i	Espèce i
i, 0, 1	Initial
I, K, L	Volumes de contrôle
Ign	Inflammateurs
Int	Interne
Ip	Point d'inflexion de la courbe P-t (sphère 20 litres)
m.	Massique
Mg	Magnésium
mol.	Molaire
N	Gaz inerte
O	Oxydant
onset	Début d'une réaction
P	Produit
r	Réaction
RMS	Root mean square (quadratique moyenne)
s	Solide
vol.	Volumique
$\sigma$	Surface d'une maille



# CHAPITRE 1



## 1. INTRODUCTION

### 1.1. Le nucléaire en France

Né en 1957 avec la construction du premier réacteur électronucléaire à usage civil, le nucléaire constitue aujourd'hui la principale source de production d'électricité en France, avec une génération de 416,8 TWh d'électricité en 2015, soit 76,3% de la production totale d'électricité du pays. Avec 58 réacteurs nucléaires en fonctionnement répartis sur 19 sites (figure 1.1), le parc nucléaire français est le deuxième le plus important au monde en puissance, après celui des Etats-Unis.

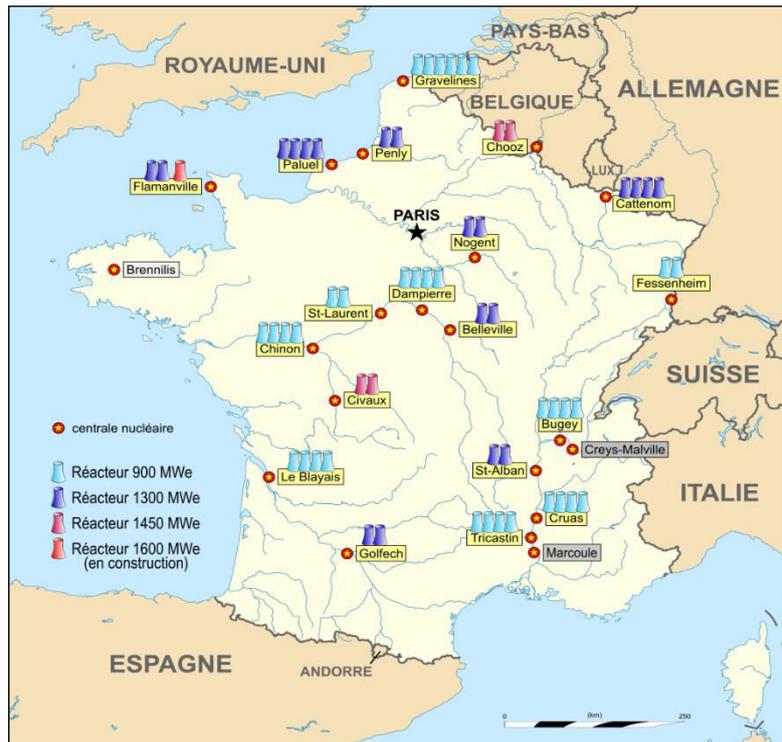


Figure 1.1. Réacteurs nucléaires en fonctionnement en France en 2016.

En France, les acteurs principaux de la sûreté nucléaire sont :

- les exploitants des installations nucléaires ;
- l'autorité de sûreté nucléaire (ASN) ;
- l'organisme d'expertise (IRSN) ;
- les Commissions locales d'information (CLI) ;
- le Haut comité pour la transparence et l'information sur la sûreté nucléaire (HCTISN).

En rentrant dans le rôle spécifique des trois premiers, les exploitants sont responsables de la sûreté de leurs installations nucléaires. A l'heure actuelle, les plus importants en France sont EDF (Electricité de France), Areva et le CEA (Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives). L'autorité de sûreté dans le domaine civil est en charge du contrôle de la sûreté nucléaire et de la radioprotection, depuis la conception des installations nucléaires jusqu'à leur démantèlement, afin de protéger les travailleurs, le public et l'environnement des risques liés aux activités nucléaires. Ce rôle est assuré par l'ASN (Autorité de sûreté nucléaire).

Enfin, l'IRSN (Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire) est l'organisme public d'expertise qui évalue, pour les différentes autorités compétentes, les dispositions proposées par les exploitants sur la base des dossiers qu'ils fournissent. Il analyse également le retour d'expérience du

fonctionnement des installations et des transports, évalue l'exposition des hommes et de l'environnement aux rayonnements et propose des mesures de protection à mettre en œuvre en cas d'un accident.

A l'heure actuelle, treize des réacteurs du parc nucléaire français sont arrêtés définitivement et la plupart d'entre eux est en cours de démantèlement (figure 1.2).

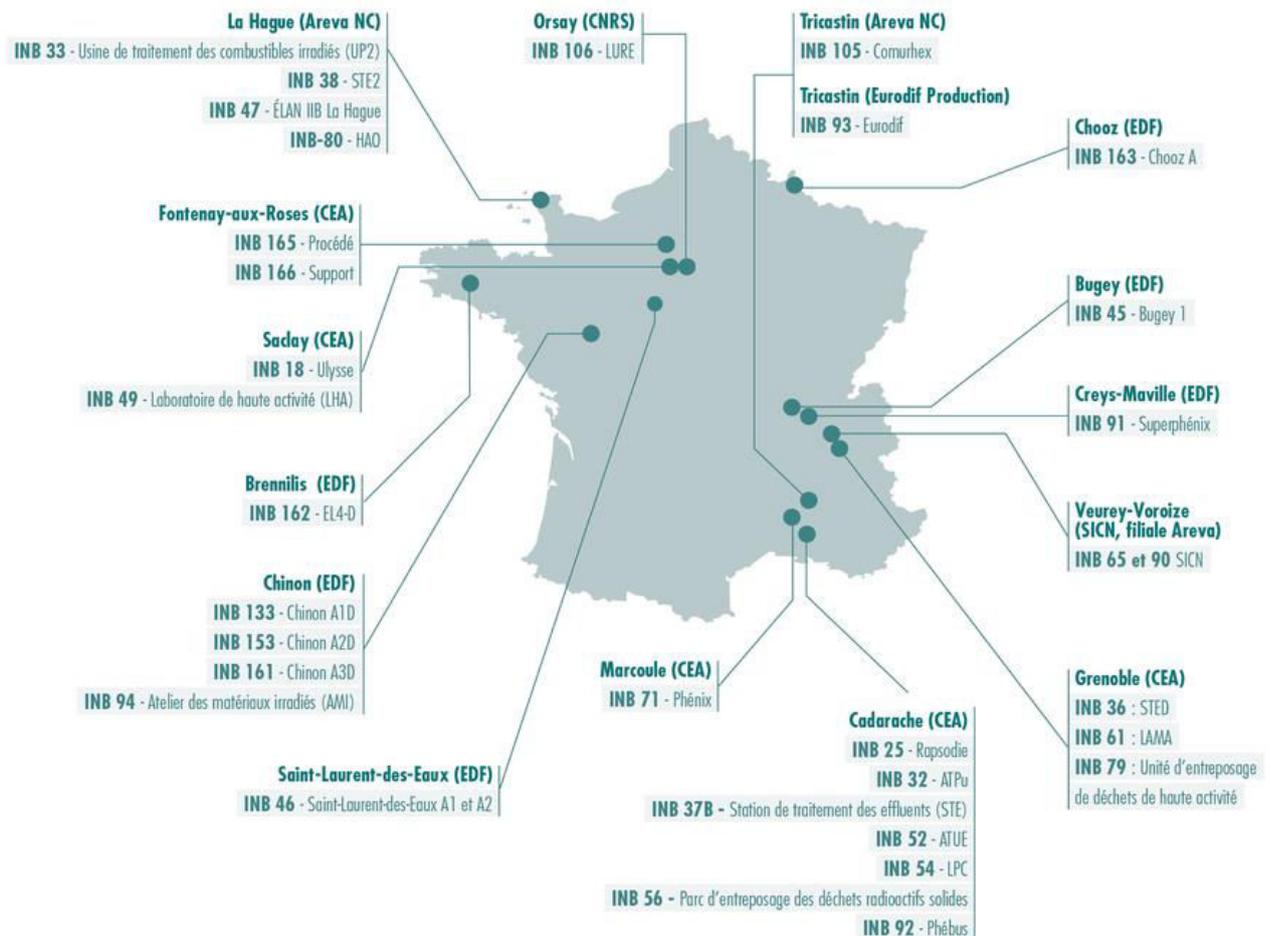


Figure 1.2. Réacteurs nucléaires à l'arrêt ou en cours de démantèlement en France en 2015 (ASN, 2016a). INB signifie Installation Nucléaire de Base, fixe par définition.

Avec le terme « démantèlement » nous entendons l'ensemble des activités, techniques et administratives, réalisées après l'arrêt définitif d'une installation nucléaire, afin d'atteindre un état final prédéfini où la totalité des substances dangereuses et radioactives a été évacuée de l'installation. Ces activités peuvent comprendre, par exemple, des opérations de démontage d'équipements, d'assainissement des locaux et des sols, de destruction de structures de génie civil, de traitement, de conditionnement, d'évacuation et d'élimination de déchets, radioactifs ou non. Cette phase de vie des installations est marquée par des changements rapides de l'état des installations et une évolution de la nature des risques (ASN, 2016b).

En France, le processus de démantèlement d'une installation nucléaire consiste en plusieurs étapes : après la mise à l'arrêt définitif de l'installation, l'autorisation de démantèlement demandée par les exploitants est donnée seulement après l'obtention d'un décret signé par le gouvernement, suite à l'avis de l'ASN et au support technique de l'IRSN. Pour cette raison, les délais d'autorisation sont

généralement longs et le démantèlement peut alors s'étendre sur une longue période temporelle, de 15 à 30 ans.

Une fois l'autorisation nécessaire obtenue, le processus de déclassement de l'installation peut commencer et consiste généralement en trois phases :

- l'évacuation des matières, des équipements et des gros composants,
- l'élimination de la radioactivité des bâtiments,
- l'assainissement et le démantèlement des structures de génie civil, voire la démolition des bâtiments accueillant les réacteurs.

Une fois ces opérations terminées, l'ASN vérifie le respect des objectifs annoncés. Dans ce cas, l'installation est « déclassée » et pourra accueillir d'autres activités (nucléaires ou non). Parallèlement, l'ANDRA (Agence Nationale pour la gestion des Déchets RAdioactifs), responsable des centres de stockage des déchets nucléaires en France, s'assure que les déchets produits répondent aux spécifications techniques établies et préalablement acceptées par l'ASN.

## **1.2. La filière nucléaire UNGG**

Parmi les réacteurs actuellement à l'arrêt, neuf appartiennent à la filière de réacteurs nucléaires dite « UNGG » (Uranium Naturel Graphite Gaz), la première à avoir fait son apparition en France. Ces réacteurs furent construits dans les années 1950-1960 : les trois premiers par le CEA sur le site nucléaire de Marcoule et les six derniers par EDF, trois dans la centrale nucléaire de Chinon, deux dans celle de Saint-Laurent-des-Eaux et un sur le site de Bugey. Ces derniers sont aujourd'hui en cours de démantèlement (HCTISN, 2016). Dernièrement, au-delà des méthodes de démantèlement initialement prévues pour l'ouverture des caissons réacteurs, i.e. sous eau et à sec, une dernière sous air a été envisagée (ASN, 2016c).

La technologie UNGG regroupe les réacteurs nucléaires dont :

- l'uranium naturel sous forme métallique est utilisé comme combustible pour la fission nucléaire ;
- le graphite est utilisé comme modérateur neutronique, sous forme d'empilements percés de canaux dans lesquels sont placés les barreaux de combustible ;
- le dioxyde de carbone gazeux sous pression est utilisé comme fluide caloporteur pour assurer le refroidissement.

Au-delà de son rôle de modérateur, le graphite est également utilisé pour les chemises, des tubes destinés à la mise en place et à la manutention de l'élément combustible (figure 1.3a), et pour les âmes, des barreaux scellés à l'intérieur de l'élément combustible qui doivent avoir une porosité aussi faible que possible afin d'éviter toute surpression à l'intérieur de la gaine. En fait, les barres de combustible sont entourées par une gaine métallique formée par un alliage de magnésium et de zirconium (ce dernier en pourcentage très faible, de l'ordre du 0,6% massique) (figure 1.3b). Elle isole le fluide caloporteur empêchant le passage des produits de fission radioactifs et leur sortie de la cuve du réacteur.



Figure 1.3. a) Chemise de graphite et élément combustible et b) gaine métallique entourant l'élément combustible (source IRSN).

### 1.3. Le démantèlement des réacteurs UNGG

Le démantèlement des centrales UNGG compte deux types d'opérations différentes : la première s'occupe du démantèlement des caissons réacteurs, tandis que la deuxième est finalisée à la reprise et au conditionnement des déchets entreposés préventivement dans les silos de stockage des sites de La Hague, Marcoule et Saint-Laurent. En vue de la grande variété d'enjeux et du fait qu'ils évoluent au fur et à mesure que les opérations avancent, le démantèlement se présente comme un processus délicat. Parmi ces enjeux majeurs le risque d'explosion des « déchets de graphite » ne peut pas être négligé. Avec le terme « déchets de graphite » nous indiquons l'ensemble des déchets produits pendant l'exploitation passée des réacteurs et le démantèlement des blocs réacteurs, dont la majeure partie se trouve encore in situ. Ils peuvent se présenter tant sous forme massive que pulvérulente ; ces derniers sont bien évidemment les plus concernés par la typologie de risque présentée auparavant. La chute des grands blocs de graphite modérateur, suite à un tremblement de terre intense ou à une grande corrosion des structures métalliques internes, pourrait causer la remise en suspension des poudres présentes, voire la génération d'une atmosphère explosive (Trélat, 2012). Dans le cas où des conditions favorables à leur allumage seraient simultanément atteintes, par exemple lors d'un accident au cours de l'extraction des blocs de graphite, une inflammation ou une explosion de telles poudres pourrait avoir lieu. La probabilité et la gravité de ces scénarios pourraient être modifiées par la présence de poudres métalliques, fréquemment rencontrées sur les sites en démantèlement comme résultat des opérations de démantèlement en elles-mêmes ou de l'érosion des tuyauteries et d'autres éléments métalliques qui a eu lieu pendant le fonctionnement des réacteurs. Ces poussières, transportées par le fluide caloporteur, se sont déposées à l'arrêt du réacteur.

Deux études chimiques préliminaires effectuées sur les tranches de faible granulométrie du réacteur de Bugey et à La Hague (source IRSN) ont montré que les poussières métalliques le plus fréquemment rencontrées sont le fer et le magnésium. Le premier se trouve dans les empilements des réacteurs avec un pourcentage maximal de 35% m. Le deuxième, au contraire, est présent dans des silos de stockage de déchets avec un pourcentage qui varie entre 7 et 27% m. selon la cuve considérée. Cette coexistence entre deux solides différents donne lieu à la formation de mélanges généralement appelés « mélanges hybrides solide/solide » dont nous parlerons en détail dans le paragraphe 2.3.

#### 1.4. L'objectif de ce travail de thèse

L'intérêt que les explosions de poussières ont suscité dans la communauté scientifique et industrielle a augmenté ces dernières années de manière progressive et proportionnelle à l'incrément du nombre de procédés industriels manipulant des poudres et donc concernés par le risque d'occurrence d'une explosion. Les récentes explosions survenues à Port Wentworth - USA (sucre, 2008), Kunshan - Chine (aluminium, 2014), Taipei - Taïwan (amidon, 2015) et Bosley - UK (bois, 2015) ont causé à elles seules près de 179 morts et 658 blessés. Elles montrent que cette problématique doit être impérativement prise en compte et que ce risque doit être évalué quantitativement.

A cet égard, la figure 1.4 montre la fréquence relative d'occurrence d'une explosion de poussières en fonction des différentes activités industrielles. Nous remarquons que les processus de pulvérisation ou de préparation de mélanges utilisant plusieurs solides constituent une source potentielle d'explosion de poudres. Une situation similaire est enregistrée pour les opérations prévoyant l'utilisation de silos ou trémies de stockage, ou encore de systèmes de transport de poudres. Les deux derniers types d'activités, en effet, se rencontrent habituellement dans l'industrie nucléaire.

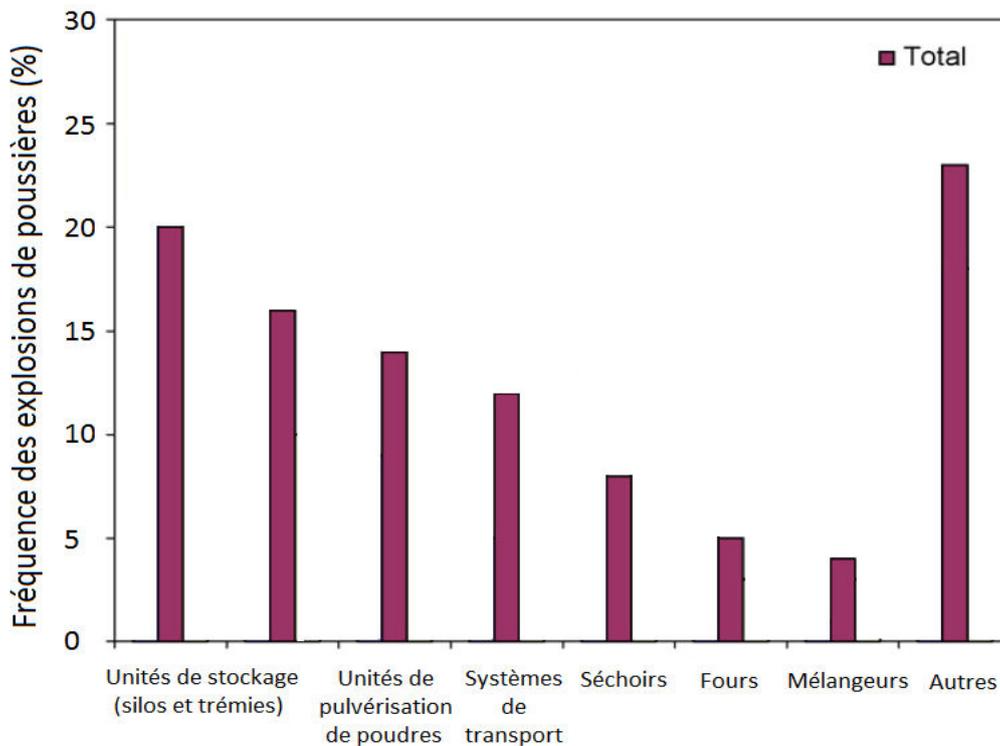


Figure 1.4. Fréquence des explosions de poudres dans différents types d'industries (Abbasi et Abbasi, 2007).

Le travail de cette thèse a un double objectif. D'une part, il veut contribuer à répondre aux besoins de l'IRSN, qui, en vue de son rôle d'appui technique, nécessite des informations supplémentaires sur l'inflammabilité et l'explosivité des poudres de graphite, pur et mélangé avec des métaux, dans une optique de sûreté nucléaire. De cette façon, ce travail contribuera indirectement au choix des moyens de prévention les plus adaptés sur les sites nucléaires UNGG en cours de démantèlement. D'autre part, il veut contribuer au progrès scientifique en matière de compréhension des phénomènes explosifs concernant les poussières combustibles et les mélanges hybrides solide/solide.

Pour répondre à ce cahier des charges, ce travail a utilisé deux approches complémentaires, qui s'appuient l'une sur une étude expérimentale des phénomènes explosifs et l'autre sur leur modélisation numérique.

Pour cette raison ce manuscrit a été structuré de la façon suivante :

- le chapitre 2 introduit les concepts de probabilité et de gravité d'une explosion de poussières, mettant en évidence les paramètres habituellement utilisés pour caractériser ces aspects. Il introduit également les différents facteurs influençant l'explosivité d'une poussière et les méthodes utilisées pour déterminer leurs effets. En outre, il fait l'état de l'art sur l'inflammation et l'explosion de poussières et de mélanges hybrides solide/solide au travers d'une analyse bibliographique concernant les principaux travaux expérimentaux, les modèles phénoménologiques et numériques à ce sujet ;
- le chapitre 3 présente l'évaluation quantitative expérimentale de l'inflammabilité, en couche et en nuage, et de la sévérité des poudres d'intérêt, pures et en mélange. Les résultats d'une analyse paramétrique réalisée dans le but de mettre en évidence l'influence de facteurs spécifiques sur l'explosivité des matériaux considérés sont aussi reportés. L'étude de la propagation de la flamme dans les mélanges, visant notamment à obtenir une vitesse de flamme non étirée, est également présentée ;
- le chapitre 4 montre les étapes du développement de l'outil de simulation numérique que nous avons proposé au cours de ce travail et dont le but est l'estimation de la vitesse de flamme laminaire pour un nuage de graphite pur. Les preuves expérimentales et les considérations théoriques à la base des hypothèses simplificatrices effectuées sont aussi discutées. Les résultats obtenus sont présentés dans la deuxième partie du chapitre, ainsi que les effets induits par la variation de paramètres spécifiques d'intérêt industriel. L'étape de validation du modèle est aussi présentée. Le chapitre se conclut avec une discussion sur l'extension du modèle au cas des mélanges solide/solide ;
- le chapitre 5, conclusif et prospectif, résume les résultats les plus marquants d'un point de vue scientifique et de sûreté nucléaire, afin de répondre aux objectifs du travail.

## **Bibliographie chapitre 1 :**

Abbasi T., Abbasi S.A., 2007. Dust explosions-Cases, causes, consequences, and control. Journal of Hazardous Materials, 140, 7 - 44.

Autorité de Sûreté Nucléaire, ASN a (accédé le 18/10/2016). Les installations en cours de démantèlement : <http://www.asn.fr/Informer/Dossiers/Le-demantelement-des-installations-nucleaires/Les-installations-en-cours-de-demantelement>.

Autorité de Sûreté Nucléaire, ASN b (accédé le 18/10/2016). Le démantèlement des installations nucléaires : <http://www.asn.fr/Informer/Dossiers/Le-demantelement-des-installations-nucleaires>.

Autorité de Sûreté Nucléaire, ASN c (accédé le 18/10/2016). Démantèlement des centrales nucléaires de première génération : le collège de l'ASN a auditionné EDF : [http://www.asn.fr/Informer/Actualites/Demantelement-des-centrales-nucleaires-de-premiere-generation#\\_ftn1](http://www.asn.fr/Informer/Actualites/Demantelement-des-centrales-nucleaires-de-premiere-generation#_ftn1).

Haut comité pour la transparence et l'information sur la sûreté nucléaire, HCTISN (accédé le 18/10/2016). Déconstruction EDF : Les chantiers en cours : [http://www.hctisn.fr/IMG/pdf/4\\_b\\_EDF\\_Demantelement\\_cle464437.pdf](http://www.hctisn.fr/IMG/pdf/4_b_EDF_Demantelement_cle464437.pdf).

Trélat S., 2012. Dust explosion risk during graphite-moderated reactors decommissioning, International Conference of Agricultural Engineering, Valence.



## CHAPITRE 2



## **2. EXPLOSIONS DE GRAPHITE ET DE MELANGES HYBRIDES SOLIDE/SOLIDE**

### **2.1. Evaluation quantitative de l'inflammabilité et de l'explosivité des poudres**

L'évaluation du risque d'explosion dans les procédés utilisant des poussières inflammables constitue une étape incontournable lors du choix des moyens de prévention et de protection pour les installations industrielles. Ainsi, dans le cadre des études de dangers relatives aux opérations de démantèlement de centrales nucléaires à l'arrêt, la connaissance des paramètres de sécurité permet, par exemple, de quantifier et classer les zones à atmosphère explosive (99/92/CE, 1999) et de comprendre où l'inertage des appareils ou l'installation de matériels résistant à la surpression de l'explosion deviennent des actions nécessaires.

L'analyse quantitative du risque d'explosion nécessite la connaissance des caractéristiques d'inflammabilité et d'explosivité des poussières considérées. Si d'une part, l'inflammabilité exprime la sensibilité d'une poudre à s'enflammer et à permettre à la réaction de combustion de s'initier, d'autre part, l'explosivité précise les conditions de la propagation en termes de vitesse et des effets de surpression résultants.

Nous parlerons plus en détail de ces deux aspects dans les paragraphes suivants.

#### **2.1.1. Sensibilité à l'inflammation : estimation de la probabilité qu'une poussière s'enflamme**

Etudier l'inflammabilité d'une poudre consiste soit à déterminer ses paramètres d'inflammation dans des conditions opératoires précises (approche pragmatique), soit à identifier l'ensemble des conditions pour lesquelles sa probabilité d'inflammation est la plus élevée (approche conservative). De nombreux paramètres peuvent être évalués lors de ce type d'étude, tels que la CLO (Concentration Limite en Oxygène), l'IEMS (Interstice Expérimental Maximal de Sécurité) ou encore la CSE (Concentration Supérieure d'Explosion). Cependant, dans le cadre de ce manuscrit, nous nous sommes focalisés sur trois paramètres plus usuels : l'Energie Minimale d'Inflammation (EMI), les Températures Minimales d'Inflammation (TMI), en couche et en nuage, et la Concentration Minimale Explosive (CME).

##### **2.1.1.1. Energie Minimale d'Inflammation**

L'Energie Minimale d'Inflammation ou EMI se définit comme la plus faible énergie électrique capacitive permettant, par décharge, d'enflammer un nuage de poussière combustible-air à pression atmosphérique et à température ambiante (Laurent, 2011). L'EMI est déterminée de façon standardisée à l'aide du tube de Hartmann modifié (CEI 1241-2-3, 1994) : un tube vertical de Pyrex de 1,2 L posé sur une base munie d'une buse d'injection sur laquelle une certaine quantité de poudre est disposée (figure 2.1). L'échantillon est mis en suspension par un jet d'air comprimé (7 bars) via un disperseur en forme de champignon, puis le nuage formé est allumé par un arc électrique d'énergie variable de 1 à 1000 mJ, produit par une décharge de condensateur. Le tube est fermé à son extrémité supérieure par un clapet pivotant librement afin d'évacuer la surpression engendrée par l'inflammation. Si le couvercle du tube s'est ouvert au cours de l'expérience ou si la propagation de flamme est observée visuellement au sein du nuage, la poudre est classée comme inflammable. La masse de produit mis en suspension, le délai d'inflammation ou  $t_v$  (délai entre le début de la dispersion et l'arc électrique), ainsi que l'énergie d'inflammation sont modifiés pendant le test.



Figure 2.1. Tube de Hartmann modifié de type Mike 3 - Kühner AG - utilisé au LRGP.

Les poussières peuvent être classées en différentes classes d'inflammabilité selon la valeur de leur énergie minimale d'inflammation : d'« extrêmement sensible » à « non sensible » à l'allumage électrostatique (Janès *et al.*, 2008). A titre d'exemple, le tableau suivant reporte les EMI de différents produits pulvérulents :

Poussière	Energie Minimale d'Inflammation (J)	Classe d'inflammabilité	Référence
Thorium	0,005	Extrêmement sensible	INRS, 2006
Amidon (blé)	0,025	Très sensible	INRS, 2006
Cacao	0,100	Très sensible	INRS, 2006
Zinc	960	Non sensible	INRS, 2006
Noir de fumée	> 1000	Non sensible	Traoré, 2007
Antimoine	1900	Non sensible	INRS, 2006

Tableau 2.1. Valeurs des EMI de différentes poussières combustibles.

Comme nous pouvons le remarquer, la nature chimique du produit (métaux, poudres organiques, etc.) ne suffit pas à assurer que deux poussières présentent une EMI du même ordre de grandeur. Nous pouvons considérer, par exemple, le cas du thorium, du zinc et de l'antimoine qui possèdent des EMI très différentes, respectivement de 5 mJ, 960 J et 1,9 kJ tout en étant des métaux ou des métalloïdes. Ceci sera un aspect à considérer très attentivement pendant la phase d'évaluation des risques et sera abordé dans la suite de ce manuscrit. Hormis leur nature chimique, d'autres critères comme la distribution de taille de particules, l'activité en eau ou la porosité des poudres doivent être considérés afin de fournir des données expérimentales fiables et reproductibles.

Comme évoqué précédemment, la connaissance de l'EMI des poudres et des mélanges d'intérêt aura un impact sur les mesures de prévention à mettre en œuvre pour assurer une maîtrise acceptable du risque d'explosion. Ainsi, en cas d'EMI jugée faible, les étincelles d'origine électrique, électrostatique et mécanique pourront être identifiées comme des sources d'inflammation potentielles pour les nuages de poussières éventuellement présents sur les lieux de travail. Ces divers types d'étincelles peuvent résulter de l'ouverture ou de la fermeture d'un circuit, d'un faux contact, de courants transitoires, d'un processus de friction, de choc ou d'abrasion. Des actions de prévention doivent être, bien sûr, mises en œuvre et être personnalisées selon la nature de la source d'inflammation et la sensibilité de la poussière considérée (tableau 2.2) : dans le cas de décharges liées à l'électricité

statique ces actions peuvent, par exemple, se concrétiser dans l'utilisation de matériaux conducteurs avec équipotentialité et liaison à la terre (INRS, 2014).

Sensibilité à l'inflammation selon Janès <i>et al.</i> , 2008	Critère expérimental	Exemples simples mais exhaustifs de mesures de prévention et de protection
Sensibilité normale	100 mJ < EMI < 1 J	Eviter/bannir les sources d'inflammation fortes (permis feu notamment)
Particulièrement sensible	10 mJ < EMI ≤ 100 mJ	Evaluation par un expert
Extrêmement sensible	1 mJ ≤ EMI ≤ 10 mJ	Inertage à l'azote ou dispositions constructives et élimination des sources d'inflammation

Tableau 2.2. Mesures de prévention et de protection en fonction de la sensibilité de la poussière (EN 13821, 2003).

### 2.1.1.2. Concentration Minimale Explosive

La Concentration Minimale Explosive ou CME d'un nuage de poussières est définie comme la plus faible concentration en poussière qui permet la propagation d'une flamme à travers le mélange combustible-comburant (Laurent, 2011). Ce paramètre doit être lui aussi utilisé avec précaution parce qu'il n'est pas intrinsèque à la poussière et dépend sensiblement de la granulométrie et des conditions d'inflammation (turbulence, température et pression initiales, énergie de la source d'inflammation, volume et forme de l'enceinte utilisée pour le test). Il faut noter que la concentration maximale ou supérieure d'explosion, parfois appelée CSE, n'est généralement pas déterminée, bien qu'elle existe physiquement. En effet, la sédimentation des poussières peut permettre à un nuage dont la concentration est supérieure à sa CSE, donc théoriquement non sujet à l'inflammation, d'atteindre naturellement la zone d'explosivité, si la turbulence ne permet plus une mise en suspension des poudres.

Le tube de Hartmann modifié (figure 2.1) et la sphère d'explosion de 20 L (figure 2.4) peuvent être utilisés pour la détermination expérimentale de la concentration minimale explosive. Dans le cadre de ce travail nous avons utilisé uniquement la sphère de 20 L dont le fonctionnement sera expliqué au paragraphe 2.1.2.1, et qui permet une évolution plus précise et plus fiable de la CME. De plus, elle permet d'utiliser des gammes d'énergie plus élevées, ce qui était impératif notamment dans le cas des poudres que nous avons étudié.

Le tableau 2.3 indique quelques valeurs de concentration minimale explosive :

Poussière	Concentration Minimale Explosive (g.m <sup>-3</sup> )	Référence
Amidon (blé)	25	INRS, 2006
Charbon de Pittsburgh	55	INRS, 2006
Thorium	75	INRS, 2006
Cacao	75	INRS, 2006
Aluminium	100	Traoré, 2007
Antimoine	420	INRS, 2006
Zinc	460	INRS, 2006

Tableau 2.3. Exemples de valeurs des CME pour différentes poussières combustibles.

Il apparaît clairement que l'antimoine et le zinc, possédant déjà des énergies minimales d'inflammation élevées, ont également une CME importante, notamment en comparaison avec la poudre de thorium.

Comme nous pouvons l'imaginer, les émissions et les dépôts de poussières, très fréquents sur les lieux de travail (silos de stockage, sites de production, etc.), doivent être évités d'autant plus que la CME de la poussière est faible. Afin de minimiser la fréquence d'occurrence des explosions, toutes les parties composant les silos, les bâtiments ou les locaux de stockage ou de génération des poussières (sol, parois, chemins de câbles, gaines, canalisations, appareils et équipements) doivent faire régulièrement l'objet de procédures de nettoyage par aspiration. Notons que lors de ces phases, l'utilisation de matériel de soufflage est à proscrire du fait de la remise en suspension des poudres dans un environnement non contrôlé. Une démarche de conception intrinsèquement sûre consisterait à minimiser les quantités stockées ou les zones de dépôts non-intentionnels.

### 2.1.1.3. Température Minimale d'Inflammation en nuage et en couche

La Température Minimale d'Inflammation en nuage ou TMI en nuage est définie comme étant la plus faible température de la paroi interne d'un four dans lequel un nuage de poussière s'enflamme (Laurent, 2011). A cette température la quantité de chaleur produite par le système excède tout juste les pertes de chaleur. Deux fours sont généralement utilisés pour la détermination expérimentale de ce paramètre : le four horizontal dit BAM, développé par le BundesAnstalt für Materialforschung und Prüfung de Berlin, et le four vertical Godbert-Greenwald (figure 2.2), qui a été utilisé dans le cadre de ce travail. En effet, le four BAM est positionné horizontalement, contrairement au four utilisé, ce qui peut conduire à des « faux positifs » en cas de dépôt dû à la sédimentation des poudres.

Le four Godbert-Greenwald est un tube vertical en silice chauffé électriquement, dont la partie haute est reliée par un raccord en verre à une nacelle contenant l'échantillon de poussière, qui est dispersé pneumatiquement dans le four. Pour une masse donnée, une turbulence et un temps de passage fixé (par le biais de la pression de dispersion), la température du four est augmentée par palier successifs de 50°C jusqu'à obtenir inflammation, puis elle est réduite par paliers de 20°C jusqu'à ne plus l'obtenir sur 10 essais consécutifs (CEI/IEC 1241-2-1, 1994). Ensuite, la concentration en poussière et la pression de l'air sont modifiées. Cet appareil, muni d'une résistance électrique en Kanthal, peut travailler à une température maximale d'environ 1200 K. L'inflammation est validée à partir du moment où la flamme dépasse la base du tube (figure 2.2). Afin de faciliter les observations expérimentales, un miroir incliné est installé en dessous de l'embouche inférieure du four.

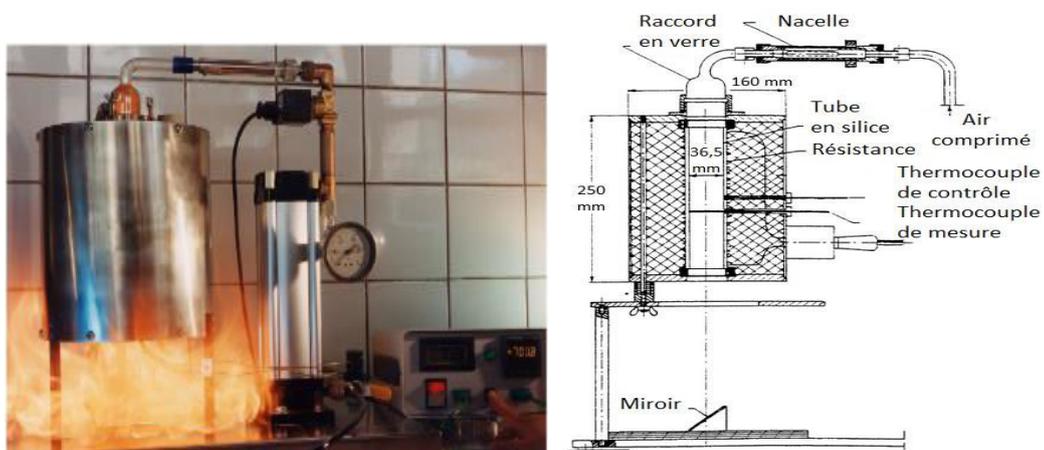


Figure 2.2. Four Godbert-Greenwald : photographie et schéma.

La Température Minimale d'Inflammation en couche ou TMI en couche se détermine à l'aide d'une plaque chauffante normalisée (figure 2.3) en suivant la norme CEI/IEC 1241-2-1 (1994). Un anneau en acier délimite une couche de poussière de 10 cm de diamètre et de 5 mm d'épaisseur. La formation de la couche se fait par arasement et sans compression excessive afin de ne pas modifier notablement la porosité naturelle des dépôts formés par sédimentation. Deux thermocouples mesurent la température de la plaque et celle au sein de la couche. Une inflammation se produit si l'un des phénomènes suivants est observé :

- Apparition de flammes ;
- Présence de rougeoiement ;
- Température de la couche supérieure à 723 K ;
- Différence de température entre la plaque et la couche d'au moins 250 degrés.

La température minimale d'inflammation qui sera considérée à l'issue des tests ne doit pas dépasser de plus de 10 K la température la plus élevée pour laquelle l'inflammation n'a pas eu lieu.

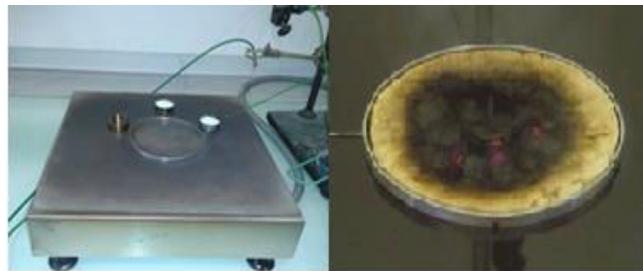


Figure 2.3. Plaque chauffante normalisée et couche de poudre avec anneau en acier utilisées pour déterminer la TMI en couche.

A titre d'illustration, le tableau 2.4 reporte quelques valeurs de température minimale d'inflammation en nuage et en couche :

Poussière	Température Minimale d'Inflammation en nuage (K)	Température Minimale d'Inflammation en couche (K)	Référence
Amidon (blé)	673	653	INRS, 2006
Antimoine	688	603	INRS, 2006
Cacao	783	513	INRS, 2006
Charbon de Pittsburgh	883	443	INRS, 2006
Zinc	963	813	INRS, 2006
Titane	> 1123	783	Bideau, 2010

Tableau 2.4. Valeurs des TMI en nuage et couche de différentes poussières combustibles.

Une poussière est d'autant plus dangereuse (au regard de sa capacité d'inflammation) que sa TMI est faible. En outre, nous pouvons remarquer que, pour une même poudre dans un environnement aux caractéristiques fixes, la TMI en couche est plus faible que la TMI en nuage. Ce comportement est dû à l'accumulation de chaleur qui est facilitée en couche, contrairement au cas du nuage, ce qui favorise l'inflammation.

Les matériaux utilisés dans une atmosphère explosive sont généralement classés de T1 à T6 en fonction de la température maximale de surface qu'ils génèrent lors d'une inflammation, selon les directives CEI/IEC, CENELEC et NEC 505 (1996) :

Classe de température	Valeur maximale (°C)
T1	450
T2	300
T3	200
T4	135
T5	100
T6	85

Tableau 2.5. Classes de température utilisées dans le cadre de la réglementation ATEX (INRS, 2011).

D'un point de vue pratique et afin de garantir une marge de sécurité suffisante, ces températures doivent en tous cas être inférieures ou égales à la valeur la plus faible des deux critères suivants :

- Deux-tiers de la TMI du nuage air-poussière,
- TMI en couche de la poudre considérée diminuée de 75 K.

### 2.1.2. Sévérité de l'explosion : quels sont les effets potentiels d'une explosion ?

En complément de la détermination des paramètres de sensibilité, l'évaluation de la sévérité d'une explosion représente une étape obligée pour la quantification de la violence du phénomène, que cela soit en termes de destruction des biens, de dégradation de l'environnement ou, bien sûr, d'atteinte aux individus.

#### 2.1.2.1. Paramètres de sévérité

Les paramètres fondamentaux permettant d'évaluer la sévérité d'une explosion de poussière sont généralement la pression maximale d'explosion,  $P_{max}$ , qui est la valeur maximale de pression atteinte au cours du phénomène explosif, et la vitesse maximale de montée en pression,  $(dP/dt)_{max}$ , qui est la valeur maximale de vitesse avec laquelle la  $P_{max}$  est rejointe (INRS, 2006). Bien que plusieurs équipements expérimentaux existent pour leur évaluation, au cours de ce travail de thèse nous avons utilisé la sphère de 20 litres (figure 2.4). Elle présente en effet l'avantage d'être standardisée (EN 14034-1, 2005 et EN 14034-2, 2006) et d'avoir fait l'objet de nombreuses études documentées. Il s'agit d'une chambre sphérique en acier inoxydable munie d'une double enveloppe permettant la circulation d'un fluide caloporteur qui maintient la température constante pendant les essais. Un réservoir de 0,6 litres relié à la chambre accueille une masse connue d'échantillon et est pressurisé à l'air sous une pression de 20 bars. Une vanne à ouverture rapide permet la dispersion de la poussière dans la sphère par un jet d'air comprimé. La source d'inflammation est constituée par deux allumeurs pyrotechniques placés au centre de l'enceinte et déclenchés après un délai d'inflammation fixé appelé  $t_v$  (temps entre le début de la dispersion de la poudre et son inflammation). Ce dernier peut être associé à un degré de turbulence spécifique du nuage au moment de l'ignition. Des tests réalisés en Vélocimétrie par Image de Particules (PIV) ainsi que des simulations numériques (CFD) ont récemment permis de lier  $t_v$  et l'énergie cinétique turbulente (Murillo, 2016). Deux capteurs piézoélectriques de pression reliés à un système d'acquisition permettent l'enregistrement de l'évolution de la pression interne en fonction du temps.



Figure 2.4. Sphère d'explosion de 20 litres.

La détermination des grandeurs caractéristiques de sévérité est généralement réalisée dans les conditions standards définies par la norme EN 14034-1 (2005) et 2 (2006), en utilisant respectivement une énergie et un délai d'inflammation de 10 kJ et 60 ms. Cependant, les paramètres ainsi obtenus ne sont pas directement exploitables dans le cas de volumes plus grands, représentatifs des sites industriels réels, afin de choisir les mesures de protections les plus adéquates. Ils ont besoin d'être transposés à travers une loi d'échelle. Ceci n'est pas forcément nécessaire pour la pression d'explosion, qui peut être considérée à peu près indépendante du volume dans lequel le phénomène explosif a eu lieu, bien que les conditions dans lesquelles ce dernier se produit ne soient jamais adiabatiques (Di Benedetto et Di Sarli, 2016). La prise en compte de l'accroissement d'échelle est, au contraire, nécessaire pour la vitesse de montée en pression qui, quant à elle, dépend du volume de l'enceinte de test. Une loi d'échelle, dite loi « cubique » et exprimée par l'équation 2.1 (Bartknecht, 1989), est donc utilisée pour normaliser le paramètre  $(dP/dt)_{\max}$  par le volume de l'enceinte de test, en obtenant un paramètre théoriquement indépendant du volume : l'indice d'explosion ou  $K_{st}$ . Sur la base de ces valeurs la classification présentée dans le tableau 2.6 est communément utilisée afin de classer les poussières d'intérêt en différentes classes d'explosivité, selon les effets que leurs explosions peuvent générer. Ceci rend le  $K_{st}$  un facteur très important pour les études de dangers, parce qu'il fournit des informations utiles pour le dimensionnement des événements et pour le calcul des distances d'effets.

$$K_{st} = \left( \frac{dP}{dt} \right)_{\max} V^{\frac{1}{3}} \quad (2.1)$$

$K_{st}$ (bars.m.s <sup>-1</sup> )	Classe d'explosivité
$0 < K_{st} \leq 200$	St 1
$201 < K_{st} \leq 300$	St 2
$K_{st} > 300$	St 3

Tableau 2.6. Relation entre le  $K_{st}$  et la classe d'explosivité des poudres combustibles.

Bien que la loi cubique soit un moyen de prédiction de la sévérité très rapide et fréquemment utilisé, des hypothèses très fortes sont à la base de sa formulation. En fait, la vitesse de combustion doit être la même au moment où la vitesse de montée en pression atteint son maximum dans l'enceinte de test et dans celle où la sévérité veut être prédite ; les deux enceintes doivent ainsi présenter la même

géométrie et l'amorçage doit avoir lieu à leur centre géométrique. De plus, l'épaisseur de flamme doit être négligeable par rapport au rayon de l'enceinte. Bien évidemment, ces hypothèses ne sont jamais entièrement vérifiées dans la réalité. Enfin, les effets de l'épaisseur de la flamme et ceux liés à la turbulence ne sont pas pris directement en compte (Dahoe *et al.*, 2001). Ceci peut conduire à des fausses estimations de la vitesse de montée en pression en passant à des volumes plus grands.

Afin d'étudier la validité de la loi cubique pour la prédiction de la sévérité à grande échelle, les indices d'explosion obtenus avec la sphère de 20 litres ont été comparés avec ceux déterminés dans une autre enceinte de test, la sphère de 1 m<sup>3</sup>, en utilisant les valeurs de  $t_v$  considérées nécessaires pour assurer les mêmes conditions de turbulence initiale dans les deux équipements (respectivement 60 et 600 ms) (Proust et Accorsi, 2007). L'intérêt de cette comparaison réside dans le fait que le volume de l'enceinte d'1 m<sup>3</sup> la rend plus proche des conditions réelles des sites industriels que celle de 20 litres. Cependant, d'un point de vue expérimental, cette dernière reste un équipement plus accessible et pratique à utiliser (Dahoe *et al.*, 2001). Les résultats trouvés dans les deux enceintes sont en désaccord, contrairement à ce qu'il avait été affirmé précédemment par Bartknecht (1989) : les indices d'explosion issus de l'utilisation de la sphère de 20 litres sont seulement du même ordre de grandeur que les résultats obtenus en sphère d'1 m<sup>3</sup>, ne fournissant pas toujours les résultats les plus conservatifs. Ensuite, en étudiant l'évolution temporelle du niveau de turbulence dans les deux enceintes, la valeur de 200 ms a été identifiée comme le  $t_v$  à utiliser dans la sphère de 20 litres pour obtenir des résultats comparables dans les deux enceintes (Pu *et al.*, 1990 ; Dahoe *et al.*, 2001). Cependant, des valeurs différentes, égales à 165 ms, avaient été déjà proposées en conduisant des études similaires (van der Wel, 1992). Ces désaccords montrent bien que le couple (propriétés physico-chimiques de la poudre ; conditions opératoires) ne peut pas être dissocié et que ces dernières doivent être adaptées aux premières pour assurer des tests fiables et reproductibles. En outre, le fait que les conditions initiales de turbulence soient les mêmes dans les deux enceintes n'assure pas que la turbulence générée pendant la propagation de la flamme soit la même.

Ces considérations montrent que la discussion au sujet de la correspondance entre les indices d'explosion des deux enceintes et, plus généralement, de la validité de la loi cubique n'est pas encore close. Les résultats obtenus doivent alors être considérés avec prudence. Des approches plus fondamentales, basées sur des relations entre des grandeurs thermodynamiques et hydrodynamiques caractérisant le milieu, pourraient présenter une alternative intéressante. Un exemple est constitué par des modèles de flamme capables de prédire la totalité de l'évolution temporelle de la pression au cours d'une explosion. Cela représenterait une évolution par rapport à la loi cubique qui, au contraire, utilise une seule valeur de la vitesse de montée en pression enregistrée dans l'enceinte de test, précisément son maximum, pour prédire le maximum de la vitesse de montée en pression d'une explosion industrielle réelle (Dahoe *et al.*, 2001). Nous parlerons de ces modèles dans le paragraphe 2.4.

Le tableau 2.7 reporte, à titre d'illustration sommaire, les valeurs des paramètres de sévérité de différentes poudres. Au vu de la variabilité de ces paramètres, il faut à nouveau souligner que l'applicabilité de ces valeurs lors d'études de dangers est d'autant plus fondée que l'ensemble des conditions opératoires et des caractéristiques des poudres (distribution granulométrique, activité en eau...) sont fournies.

Poussière	$P_{\max}$ (bars)	$(dP/dt)_{\max}$ (bars.s <sup>-1</sup> )	$K_{st}$ (bars.m.s <sup>-1</sup> )	Classe d'explosivité	Référence
Zinc	3,5	120	36	St 1	INRS, 2006
Cacao	5	85	23	St 1	INRS, 2006
Charbon de Pittsburgh	6,5	200	54	St 1	INRS, 2006
Amidon (blé)	8	500	136	St 2	INRS, 2006
Aluminium	11,5	1100	300	St 3	INRS, 2015

Tableau 2.7. Valeurs des paramètres d'explosion de différentes poudres combustibles.

Les conséquences d'une explosion varient aussi selon les conditions et l'environnement dans lesquels elle se produit. Afin de réaliser une estimation la plus réaliste possible, une large typologie d'effets doit être prise en compte pour la mise en place de moyens de prévention. Les effets de surpression, par exemple, sont d'autant plus importants que l'explosion est confinée. Le niveau de confinement est donc souvent limité en aménageant, par exemple, des surfaces spéciales appelées événements, s'ouvrant sous l'effet d'une surpression pré-calculée et évacuant l'énergie de l'explosion avant qu'elle ne se transmette à d'autres zones à atmosphère explosive. Cette mesure de protection correspond à un découplage des volumes et réduit la probabilité d'une propagation de l'explosion, notamment celle du soulèvement progressif des poussières déposées ou stockées (explosion secondaire).

Les valeurs des seuils réglementaires pour l'évaluation des effets de surpression sur l'Homme et les structures sont les suivantes (arrêté PCIG, 2005) :

Valeurs seuils/de référence (mbars)	Effets sur les structures et sur l'Homme
20	Bris de vitres et blessures indirectes par bris de vitres
50	Effets irréversibles et dégâts légers sur les structures. Effets irréversibles pour l'Homme
140	Premiers effets létaux par effet indirects pour la vie humaine et dégâts graves sur les structures
200	Effets létaux significatifs (5% de décès) par effets indirects pour la vie humaine et dégâts graves sur les structures. Seuil des effets domino
300	Effets directs pour la vie humaine, 1% de probabilité de rupture des tympans et dégâts très graves sur les structures

Tableau 2.8. Valeurs des seuils réglementaires pour évaluer les effets de surpression.

Au-delà de ces effets, il faut également prendre en compte les effets thermiques, essentiellement dus au rayonnement de la flamme et des gaz chauds de combustion. Leur portée et gravité sont variables selon l'étendue de la propagation de la flamme et sa vitesse. Si l'explosion est confinée, les effets de surpression restent de toute manière nettement prépondérants par rapport aux effets thermiques, car la vitesse de la flamme, très élevée, ne permet pas des échanges de chaleur efficaces (MEEM, 2016).

### 2.1.2.2. Vitesse laminaire de flamme

La vitesse de flamme est un autre paramètre très important pour l'évaluation de la sévérité de l'explosion d'une poussière. Une flamme peut être visualisée comme une région séparant un milieu

frais des gaz brûlés, se propageant à une vitesse donnée et occupant une certaine épaisseur dans l'espace. La vitesse que nous pouvons observer expérimentalement est une vitesse de propagation turbulente, le degré de turbulence étant apporté, d'une part, par la mise en suspension de la poussière et, de l'autre, par la courbure et l'étirement du front de flamme. Si cette vitesse n'est généralement pas utilisée pour caractériser la sévérité d'une explosion dans le cadre des études de dangers, elle permet cependant d'accéder (indirectement) à une vitesse de flamme laminaire qui, quant à elle, présente un caractère intrinsèque. En effet, elle dépend seulement des propriétés du mélange combustible-air considéré. Cependant, si ces conditions sont avérées pour les mélanges gazeux, elles sont remises en question pour les mélanges gaz/poussières pour lesquels ce caractère intrinsèque n'est plus aussi affirmé (cf. chapitre 3).

Afin de mesurer une vitesse de propagation en l'absence de toute perturbation, ou en les limitant, différents méthodes ont été utilisées au cours du temps :

- la méthode du brûleur (Dahoe, 2000) : la flamme est stabilisée sur un brûleur pour différents débits de mélange gazeux. La vitesse de flamme est obtenue par exemple en fonction des pertes thermiques déterminées à travers la mesure du flux et l'augmentation de température de l'eau de refroidissement (Dirrenberger, 2014). Des brûleurs à particules ou hybrides ont été développés récemment (Julien *et al.*, 2016) ;
- la propagation de flamme en milieu confiné (Pu *et al.*, 1990) : à partir de l'analyse de l'évolution temporelle de la pression à l'intérieur de l'enceinte de test, notamment pendant la phase initiale adiabatique de propagation de la flamme, une vitesse de combustion maximale effective est déterminée ;
- la méthode du tube ouvert (Andrews et Bradley, 1972) : c'est la méthode que nous avons utilisée lors de ce travail et qui sera détaillée et justifiée au paragraphe 3.3.5.

Des valeurs caractéristiques de vitesse laminaire de flamme sont reportées dans le tableau suivant :

Poussière	Vitesse laminaire de flamme (m.s <sup>-1</sup> )	Méthode utilisée	Référence
Fécule de maïs	0,13	Sphère de 20 litres	van der Wel, 1993
Fer	0,18	Tube cylindrique, d = 50 mm, L = 700 mm	Goroshin <i>et al.</i> , 2005
Fécule de maïs	0,20	Brûleur	van der Wel, 1993
Fécule de maïs	0,26	Tube à section carrée, 200 x 200 mm <sup>2</sup>	Proust, 1993
Lycopode	0,28	Tube à section circulaire, d = 60 mm	Krause <i>et al.</i> , 1996
Soufre	0,29	Tube à section carrée, 160 x 160 mm <sup>2</sup>	Proust, 2006
Charbon de Pittsburg	0,33	Tube vertical	Horton <i>et al.</i> , 1977
Aluminium	0,39	Brûleur, d = 19 mm	Cassel, 1964
Lycopode	0,47	Tube à section carrée, 200 x 200 mm <sup>2</sup>	Proust et Veyssière, 1988
Aluminium	0,49	Tube cylindrique, d = 50 mm, L = 700 mm	Goroshin <i>et al.</i> , 2005

Tableau 2.9. Ordres de grandeur des vitesses laminaires de flamme pour différentes poudres combustibles.

Nous pouvons remarquer que l'utilisation de différentes méthodes conduit à des estimations très variées de la vitesse laminaire de flamme. En outre, la comparaison des résultats obtenus par différents groupes de recherche devient difficile en raison de la nature unique de chaque poudre utilisée. Même des poudres avec des diamètres moyens similaires peuvent être caractérisées par des distributions de tailles de particules très différentes. De plus, la pureté, le degré d'oxydation et la forme des particules peuvent aussi affecter sensiblement la vitesse de la flamme résultante (Julien *et al.*, 2016). Cela fait que la reproductibilité des mesures expérimentales reste faible.

Malgré la complexité du problème, dont nous parlerons au paragraphe 3.3.5, l'intérêt de déterminer une vitesse laminaire de flamme réside essentiellement dans le fait qu'elle peut être implémentée dans des codes de simulation numérique CFD pour la détermination de la vitesse réelle (turbulente) de propagation d'une flamme, en permettant un gain de temps et de ressources non négligeable. En fait, des nombreuses relations existent pour relier la vitesse laminaire à une vitesse turbulente en connaissant les caractéristiques du milieu de propagation et particulièrement le degré de turbulence du milieu industriel complexe considéré (Dahoe *et al.*, 2013). Un exemple commun est l'équation de Schelkin, initialement établie pour des gaz (Lewis et Von Elbe, 1985) :

$$\frac{S_T}{S_{uL}} = \sqrt{1 + \left(\frac{2u'}{S_{uL}}\right)^2} \quad (2.2)$$

où  $S_T$ ,  $S_{uL}$  et  $u'$  sont respectivement la vitesse turbulente de propagation de flamme, la vitesse laminaire et les fluctuations turbulentes de vitesse.

## 2.2. Paramètres influençant l'explosivité d'une poussière

Comme nous l'avons déjà précisé, les caractéristiques d'inflammabilité et d'explosivité d'une poussière dépendent de nombreux paramètres liés aux conditions opératoires, à l'environnement et aux caractéristiques de la poudre en elle-même. Nous allons détailler quelques-unes de ces influences dans les paragraphes qui suivent.

### 2.2.1. Distribution de taille de particules

De manière générale, l'explosivité d'une poudre est d'autant plus élevée que ses particules sont fines. Cependant, le degré de « finesse » d'une poudre ne peut pas être simplement caractérisé par un seul diamètre de type  $d_{50}$  ou diamètre médian. En effet, la distribution granulométrique d'une poussière issue d'un milieu industriel n'est généralement pas monomodale, encore moins pour un mélange de poudres, et sa connaissance, bien qu'insuffisante, permet de mieux prédire son explosivité. L'une des techniques de caractérisation les plus utilisées est la diffraction laser, qui mesure la variation angulaire de l'intensité de la lumière diffusée lorsqu'un faisceau laser traverse un échantillon de particules dispersées. Les grosses particules diffusent la lumière à des petits angles par rapport au faisceau laser ; les petites particules, au contraire, la diffusent à des angles supérieurs. Les données relatives à l'intensité diffusée en fonction de l'angle sont analysées pour calculer la taille des particules qui ont créé l'image de diffraction en suivant la théorie de Mie (Malvern, 2016). Cette dernière suppose que les propriétés optiques de l'échantillon mesuré (indice de réfraction et partie imaginaire) et du dispersant (indice de réfraction) sont connues. Une approche plus simple consiste à utiliser l'approximation de Fraunhofer, qui ne nécessite pas la connaissance des propriétés optiques de l'échantillon. Elle donne des résultats précis pour des particules supérieures à  $50 \mu\text{m}$  (ISO 13320-1, 2009). Toutefois, une grande précaution et une adaptation de la théorie s'imposent dans le cas de particules inférieures à  $50 \mu\text{m}$  ou relativement transparentes.

Pendant ce travail de thèse nous avons utilisé deux types de granulomètre à diffraction laser : l'un de type Mastersizer 2000 (Malvern Instrument) pour la caractérisation granulométrique des échantillons en voie liquide et l'autre de type Helos-Vario/KR (Sympatec GmbH) (figure 2.5) en voie sèche, qui nous a permis d'étudier l'évolution temporelle de la taille de particules de l'échantillon considéré. De cette façon, quatre diamètres caractéristiques ont été déterminés pour chaque échantillon analysé :

Diamètres	Définition
$d_{10}$	Diamètre (en $\mu\text{m}$ ) tel que 10% du volume de l'aérosol soit constitué de poussières plus petites
$d_{50}$	Diamètre (en $\mu\text{m}$ ) tel que 50% du volume de l'aérosol soit constitué de poussières plus petites
$d_{90}$	Diamètre (en $\mu\text{m}$ ) tel que 90% du volume de l'aérosol soit constitué de poussières plus petites
$d_{3,2}$ (diamètre de Sauter)	Diamètre d'une sphère ayant le même ratio volume/surface que la particule qu'elle doit représenter

Tableau 2.10. Définitions des différents diamètres usuels avec lesquels nous pouvons caractériser la distribution granulométrique d'une poussière.



Figure 2.5. Granulomètre à diffraction laser Helos-Vario/KR (Sympatec GmbH).

### 2.2.2. Agglomération

Selon ses caractéristiques structurelles et les propriétés des particules qui la composent, une poussière peut présenter une tendance plus ou moins marquée à s'agglomérer, voire à se désagglomérer si elle est déjà constituée de groupements de particules. Dans les deux cas, la taille des particules réellement impliquées dans la réaction de combustion ainsi que la surface réactive peuvent changer : par conséquent, la sévérité et l'inflammabilité de la poudre considérée sont inévitablement influencées. En outre, le niveau d'agglomération varie tout au long du phénomène de dispersion, cela notamment en fonction de la turbulence initiale. Nous pouvons avoir une idée de la présence d'agglomérats, de la surface et de la structure d'un échantillon en combinant trois techniques d'analyse : les mesures granulométriques, dont nous venons de parler, celles de surface spécifique (BET) et de Microscopie Electronique à Balayage (MEB). Cette dernière technique est capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en projetant un faisceau d'électrons sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre les deux génère des électrons secondaires, de basse énergie, qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond un signal électrique dont l'intensité dépend de la nature et de la topographie de l'échantillon. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée.

Quant à la technique d'analyse qui évalue la surface spécifique, elle estime cette grandeur à partir de la quantité d'azote adsorbée sur l'échantillon en relation avec sa pression à la température d'ébullition de l'azote liquide et sous une pression atmosphérique normale. L'isotherme d'adsorption est déduite point par point et, en étant une fonction de la porosité, permet de caractériser la surface spécifique de l'échantillon ainsi que sa microporosité et méso-porosité (distribution poreuse, volume poreux). Les informations expérimentales sont généralement interprétées avec la méthode BET, selon le modèle de Braunauer, Emmet et Teller (Rouquerol *et al.*, 2003). L'appareil expérimental que nous avons utilisé (3Flex de Micromeritics) est visible en figure 2.6.



Figure 2.6. Analyseur de caractérisation de surface 3Flex (Micromeritics).

### 2.2.3. Turbulence initiale

Lors de la mise en suspension de dépôts de poussières, un certain degré de turbulence, appelé « turbulence initiale » ou « turbulence froide », est inévitablement généré afin que le processus soit efficace. Bien évidemment, ce type de turbulence se rencontre non seulement au cours de phases d'expérimentation, mais aussi sur les sites des installations industrielles, résultant, par exemple, de l'action de machines mécaniques ou de transport. Dans le cas d'un mélange de poussières de différentes tailles ou densités, la turbulence initiale peut aussi conduire à des phénomènes de ségrégation et à l'apparition de zones hétérogènes dans le nuage combustible avec une composition, et donc une réactivité, légèrement différente. En outre, lorsque l'intensité de la turbulence diminue, une sédimentation différentielle peut se produire car la concentration réelle en poussière devient plus faible, en compliquant l'interprétation des résultats expérimentaux (Zhen et Leuckel, 1997).

La connaissance de l'évolution temporelle de l'intensité de la turbulence semble alors être une donnée très importante lors d'une analyse quantitative des risques. Différentes techniques existent pour cartographier un écoulement dans ses microstructures. Lors de ce travail, nous avons choisi la technique de Vélocimétrie par Images de Particules ou PIV (Raffel *et al.*, 2007 ; Brossard *et al.*, 2009) : il s'agit d'une technique optique non intrusive permettant d'évaluer un champ instantané de vitesses en fonction du temps dans un plan de l'écoulement étudié. Le principe général consiste à enregistrer des images de particules éclairées par un faisceau laser à des instants successifs. Le déplacement local de chacune des particules dans le fluide donne accès à un vecteur instantané de vitesse et, en considérant le déplacement de plusieurs particules, au champ instantané de vitesse (figure 2.7). La particule doit rester bien évidemment dans l'épaisseur du plan d'éclairage entre les instants de prise de vue. Un laser continu RayPower 2000 (Dantec Dynamics) et une caméra ultrarapide Phantom

V711 avec une fréquence de 22006 fps et une résolution 640x480 pixels ont permis d'implémenter cette technique lors de nos expériences. Les données expérimentales ont été traitées et analysées à l'aide de PIVlab (Thielicke et Stamhuis, 2014), un outil open source basé sur l'environnement de développement d'interfaces utilisateurs graphiques (GUI) de Matlab. Nous en parlerons en détail dans le chapitre 4.3.2.2.

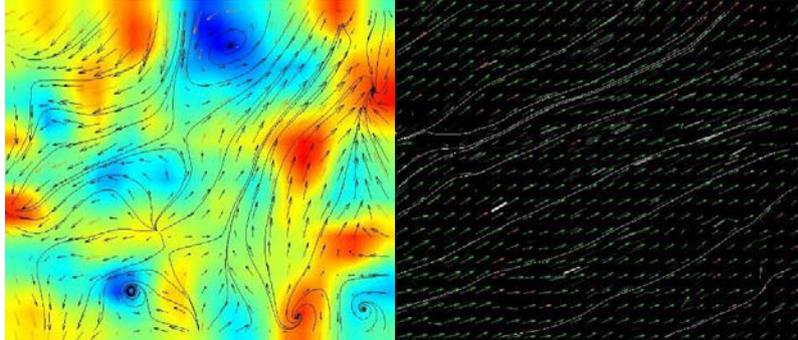


Figure 2.7. Exemples de champs de vitesse obtenus à l'aide de PIVlab pour une poussière de magnésium mise en suspension dans la sphère d'explosion de 20 litres.

#### 2.2.4. Humidité et activité en eau

La quantité d'eau présente sur la surface ou adsorbée dans la structure poreuse d'une poudre influence également sa sévérité et son inflammabilité. En favorisant la cohésion des particules et leur agglomération, en absorbant une partie de l'énergie calorifique du système et en générant de la vapeur d'eau, une humidité élevée est souvent perçue comme un facteur bénéfique d'un point de vue lié à la sécurité. Cependant, cela dépend fortement de la nature chimique de la poussière, comme nous le remarquerons au chapitre 3 pour les composés métalliques.

Il est important de ne pas confondre humidité relative, teneur en eau et activité en eau. L'humidité relative caractérise l'atmosphère environnante alors que l'activité en eau correspond à la pression de vapeur d'eau d'une poudre rapportée à la pression de vapeur saturante ; elle définit l'eau « libre » du produit. La teneur en eau, quant à elle, représente la quantité totale d'eau comprise dans la poudre. Au cours de ce travail, nous avons utilisé une boîte à gants (figure 2.8a) pour contrôler l'activité de l'eau des échantillons, en présence d'une source de vapeur dans le cas d'une élévation désirée de l'humidité ou sous balayage d'azote dans le cas contraire. Une fois l'humidité relative souhaitée atteinte, les sources de vapeur ou d'azote ont été supprimées afin de laisser l'équilibre s'établir. Parallèlement, l'activité de l'eau des poudres a été mesurée à l'aide d'un Aw-mètre (figure 2.8b).



Figure 2.8. a) Boîte à gants et b) Aw-mètre (Rotronic).

### 2.2.5. Autres paramètres influents

L'énumération des paramètres influençant l'explosivité d'une poudre effectuée jusqu'à présent ne peut pas être considérée comme exhaustive : d'autres paramètres doivent être également pris en considération. Notons que la plupart de ces paramètres sont interdépendants. Par exemple, la nature chimique de la poudre influence évidemment la vitesse de consommation de l'oxygène de l'air, mais joue aussi un rôle prépondérant dans l'adsorption de l'eau et les phénomènes d'agglomération. Le type et la puissance de la source d'allumage affectent également de manière significative le déclenchement et la progression de l'explosion. Cet effet est plus important dans les premiers stades du développement de la flamme et peut être couplé à l'influence de la turbulence initiale et aux variations de la concentration en poussière.

La sévérité de l'explosion d'une poudre dépend aussi fortement de sa surface spécifique de réaction, notamment couplée à la forme et la surface de ses particules. Afin d'obtenir des informations sur ce point, l'échantillon est généralement étudié à l'aide des méthodes analytique présentées dans le paragraphe 2.2.2.

Enfin, l'introduction d'une deuxième espèce combustible, qu'elle soit gazeuse ou solide, modifie inévitablement l'explosivité de la première poussière. Nous parlerons de cet aspect de façon plus approfondie dans le chapitre 3. Si la deuxième espèce est sous forme pulvérulente, l'homogénéité du mélange joue également un rôle sur son explosivité. Afin d'assurer que les mélanges étudiés pendant ce travail de thèse soient le plus homogènes possible, nous avons utilisé un mélangeur chaotique Turbula (T2F - Glen Mills) (figure 2.9).



Figure 2.9. Mélangeur chaotique Turbula (T2F - Glen Mills).

### 2.3. Inflammation et explosion de mélanges hybrides solide/solide

Les mélanges hybrides « solide/solide » sont une typologie de mélanges hybrides caractérisés par la coprésence de deux matériaux combustibles, chacun à l'état de solide pulvérulent. Ils se rencontrent très fréquemment dans nombreuses applications industrielles, tels que dans les industries pharmaceutiques sous forme de mélanges d'excipients et/ou de principes actifs, dans les industries graphiques et des peintures sous forme de mélanges de pigments, dans l'industrie agroalimentaire, textile ou des plastiques, dans l'industrie nucléaire ...

#### 2.3.1. Classification des mélanges solide/solide

Bien qu'il ait été déjà montré qu'il n'est pas possible de déduire la réactivité et la sensibilité des mélanges hybrides en considérant uniquement les propriétés des composés purs (Nagy *et al.*, 1968), nous pouvons néanmoins préciser les différents comportements observables en fonction de la nature des deux solides.

Une fois encore, différents facteurs doivent être examinés. Les distributions granulométriques et les densités des poudres, par exemple, influencent sensiblement le comportement du mélange en lui-même : si elles sont très différentes, des phénomènes marqués de ségrégation peuvent intervenir et l'explosivité du mélange peut fortement varier en étant plus proche des caractéristiques des particules qui restent le plus longtemps en suspension. Un phénomène de découplage similaire peut se rencontrer dans le cas où les deux poussières sont caractérisées par une réactivité très différente (Dufaud *et al.*, 2009).

De manière générale, trois différents comportements ont été observés jusqu'à présent pour des mélanges hybrides solide/solide (Perrin *et al.*, 2007) :

- 1) les deux solides peuvent interagir ou réagir ensemble (de manière plus ou moins directe) et augmenter l'inflammabilité et/ou sévérité du mélange ;
- 2) les propriétés de ce dernier peuvent être uniformément situées entre celles des composés purs ;
- 3) l'explosibilité du mélange peut subir une diminution par rapport à celle des poussières pures.

### **2.3.2. Comportements observés : étude de cas**

Dans ce paragraphe, nous allons parler plus en détail des comportements précédemment évoqués, en faisant référence à des cas présents dans la littérature.

Si les paramètres d'inflammabilité des deux solides composant le mélange hybride sont très différents, des phénomènes de seuil apparaissent souvent à partir d'un certain pourcentage du composé le plus inflammable. Cela dépend principalement du régime cinétique qui limite la réaction de combustion des solides. Par exemple, dans le mélange hybride composé de soufre et de cellulose microcristalline (diamètres moyens de 110 et 108  $\mu\text{m}$ , respectivement), étudié par Dufaud *et al.* (2012) le soufre se présente comme la poussière la plus inflammable. De plus, en conditions ambiantes, l'étape cinétique contrôlant la combustion est de type diffusif pour la cellulose microcristalline et réactif (combustion des vapeurs en phase homogène) pour le soufre. Ainsi, en augmentant la température, le soufre se vaporise et le mélange initial solide/solide/air devient rapidement un mélange gaz/poussière/air. La présence de la vapeur de soufre inflammable influence sensiblement le comportement à l'ignition du mélange, en provoquant un changement du régime cinétique limitant pour le mélange, qui passe de diffusionnel à réactionnel (Dufaud *et al.*, 2012). L'inflammabilité du mélange est alors plus élevée que celle des deux poussières pures et beaucoup plus proche de celle du soufre (comportement général 1, figure 2.10).

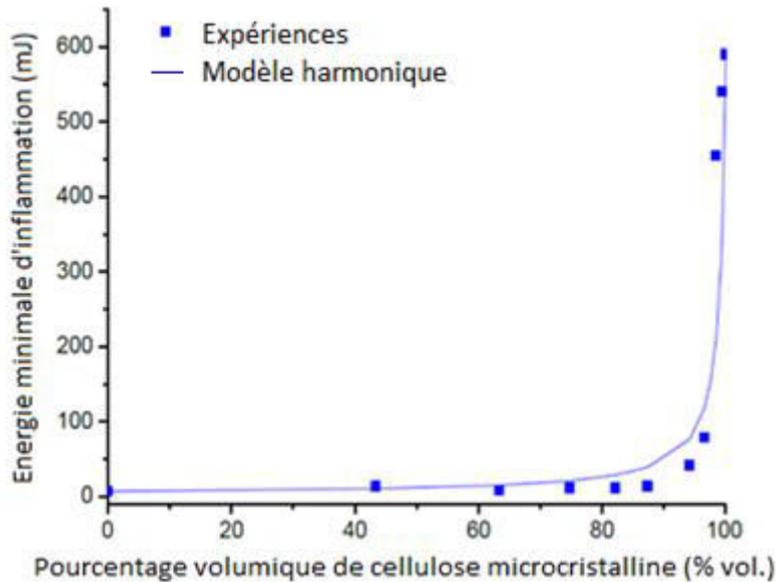


Figure 2.10. Comparaison entre les EMI du mélange soufre/cellulose microcristalline données par les expériences et par le modèle harmonique en fonction du pourcentage volumique de cellulose microcristalline (Dufaud *et al.*, 2009).

Dans le cas où le régime qui limite la vitesse de combustion est le même pour les deux solides et l'ajout de l'une des deux poudres n'induit pas de changement de la cinétique réactionnelle, le comportement à l'ignition du mélange n'est pas modifié drastiquement. C'est le cas du mélange hybride d'acétaminophène et de cellulose microcristalline étudié par Dufaud *et al.* (2012), pour lequel le régime qui limite l'oxydation est de type diffusionnel pour les deux solides. C'est également le cas du mélange dont nous avons parlé précédemment, constitué par du soufre et de la cellulose microcristalline, une fois qu'il a été broyé (diamètre moyen d'environ 10  $\mu\text{m}$ ). La contribution des deux composés apparaît beaucoup plus équilibrée (figure 2.11), car dans ces conditions le régime limitant est de type réactionnel pour les deux solides. La nature de l'étape qui limite la vitesse de la réaction de combustion ne dépend donc pas seulement de la nature du solide, mais aussi de la taille de ses particules. Il existe ainsi une taille critique, caractéristique de chaque poussière, pour laquelle nous pouvons observer le passage d'un régime cinétique diffusionnel à un régime de type réactionnel en phase homogène. Pour l'amidon, par exemple, cette taille limite est environ 30  $\mu\text{m}$ .

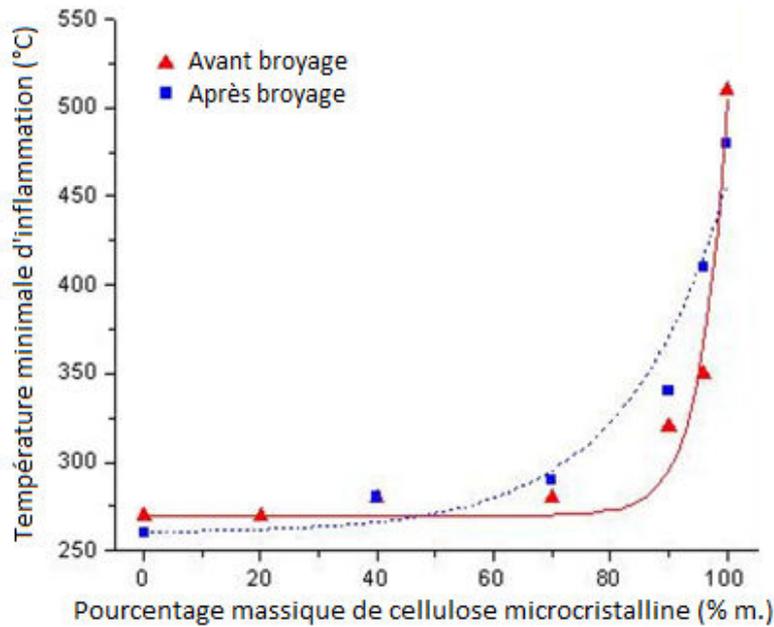


Figure 2.11. Comparaison des évolutions de la TMI du mélange hybride soufre/cellulose microcristalline en fonction du pourcentage massique de cellulose microcristalline avant et après broyage (Dufaud et al., 2012).

La taille des particules joue aussi sensiblement sur les paramètres de sévérité, comme montré par Denkevits et Dorofeev (2006) qui, dans le cadre du projet ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor), ont étudié des mélanges de graphite fin et tungstène en différentes proportions. La vitesse de montée en pression apparaît beaucoup plus dépendante de la taille des particules que la pression maximale d'explosion : en effet, le paramètre  $(dP/dt)_{\max}$  est directement lié à la vitesse de flamme et à la cinétique d'oxydation, donc à la surface spécifique de réaction des particules. Au contraire,  $P_{\max}$  est plutôt lié au dégagement global de chaleur, du coup à des aspects essentiellement thermodynamiques. Nous reparlerons de ces aspects dans le chapitre 3.

Par conséquent, la pression maximale du mélange varie entre les deux bornes du domaine obtenu pour les composés purs (Denkevits et Dorofeev, 2003 ; Denkevits et Dorofeev, 2004). Au contraire, la vitesse de montée en pression du mélange est plus élevée que celles des produits pris isolément (comportement général 1, figure 2.12).

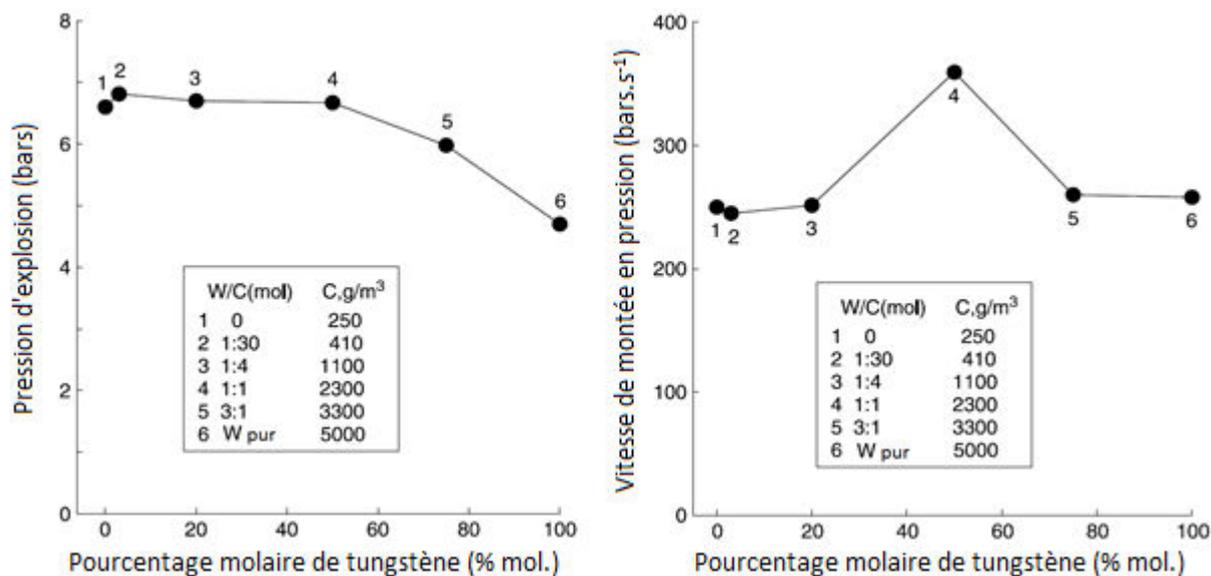


Figure 2.12. a) Pression d'explosion et b) vitesse de montée en pression du mélange graphite/tungstène en fonction du pourcentage molaire de tungstène (Denkevitz et Dorofeev, 2006).

Des résultats similaires ont été trouvés pour des mélanges constitués respectivement par du stéarate de magnésium et du noir de carbone et du stéarate de magnésium et du lycopode, étudiés par Dufaud *et al.* (2012). La pression maximale varie linéairement, mais pas significativement, avec la composition du mélange, tandis que la vitesse maximale de montée en pression est fortement influencée par la quantité du composé le plus inflammable, comme montré par la figure 2.13. Une fois encore, il s'agit d'un effet dû au changement de régime limitant du mélange.

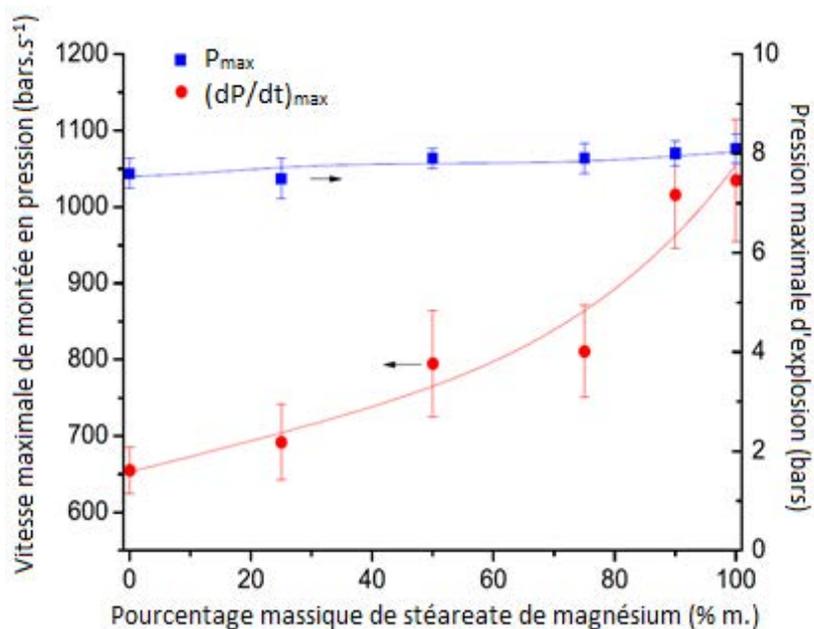


Figure 2.13. Influence du pourcentage massique de stéarate de magnésium sur la sévérité du mélange stéarate de magnésium/lycopode (Dufaud *et al.*, 2012).

L'ensemble des propriétés d'un mélange hybride peut aussi être uniformément situé entre celles des composés purs. C'est le cas du mélange d'acide nicotinique et de lycopode étudié par Sanchirico *et*

al. (2014), dont le  $K_{st}$  se place entre les valeurs des poussières pures, en restant cependant plus proche du composé le plus réactif, l'acide nicotinique (comportement général 2, figure 2.14).

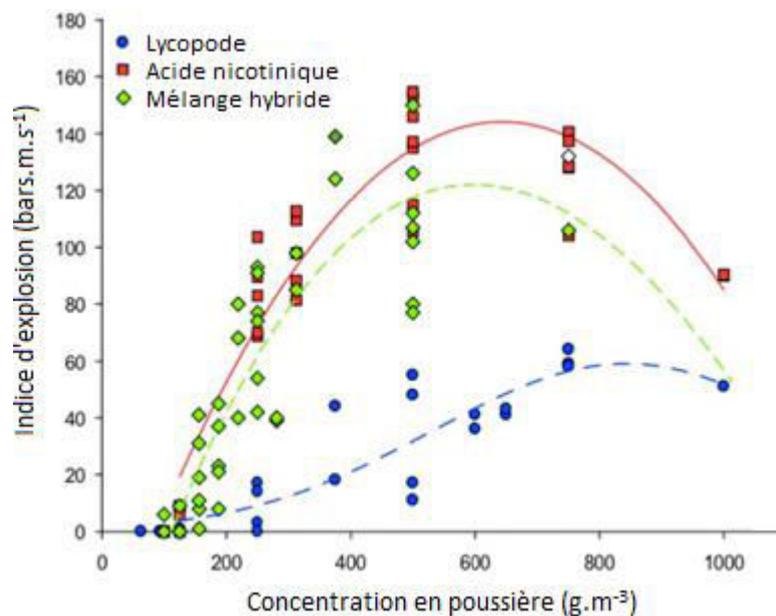


Figure 2.14. Indice d'explosion en fonction de la concentration en poudre pour des poussières de lycopode, d'acide nicotinique et pour leur mélange (Sanchirico et al., 2014).

La figure 2.14 nous donne l'opportunité de remarquer que l'incertitude expérimentale liée aux mesures de sévérité et d'inflammabilité est généralement non négligeable. Il est alors important de ne pas confondre les variations expérimentales dues à la faible reproductibilité des mesures et les effets réels, comme cela pourrait être le cas par exemple pour le  $K_{st}$  de mélanges à des faibles concentrations. Cette réflexion est importante au vu des résultats que nous présenterons dans le chapitre 3.

Au-delà des comportements dont nous avons parlé jusqu'à présent, des poussières inertes sont fréquemment additionnées volontairement à un combustible solide, afin d'éviter la formation d'atmosphères explosives ou ATEX (Amyotte, 2006 ; Chunmiao et al., 2014 ; Janès et al., 2014). Certains auteurs préconisent, en effet, cette mesure de prévention afin d'éviter l'inflammation de nuages de poussières lors de leur remise en suspension. Des pourcentages massiques supérieurs à 70, 80 voire 90 % sont cependant nécessaires pour atteindre un inertage efficace. Ainsi, autant la sévérité que l'inflammabilité du solide combustible sont sensiblement influencées par l'ajout de poudres inertes, comme nous pouvons le remarquer dans le cas de poussières de dolomie additionnées à du charbon (figure 2.15) et de poudres d'alumine ajoutées à du zirconium (figure 2.16, comportement général 3). Ces deux exemples confirment les seuils d'inertage précédemment indiqués.

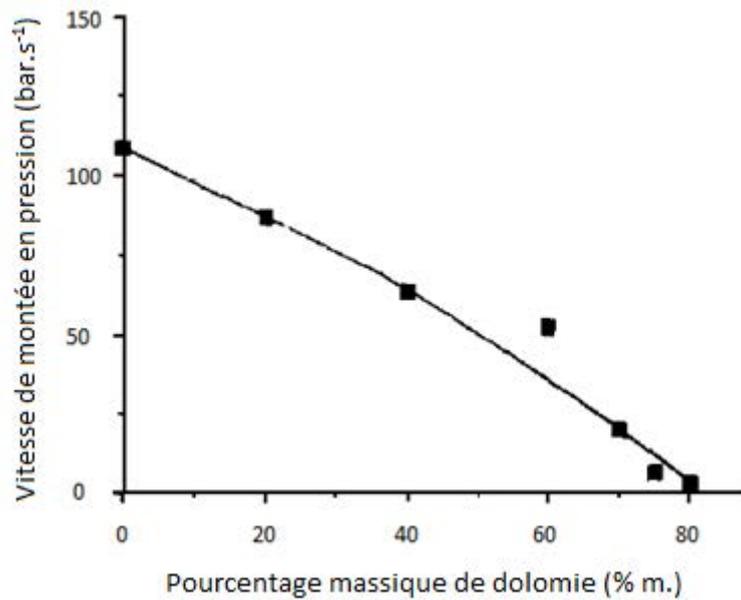


Figure 2.15. Vitesse de montée en pression d'un mélange hybride charbon/dolomie en fonction du pourcentage massique de dolomie (Amyotte et al., 1991).

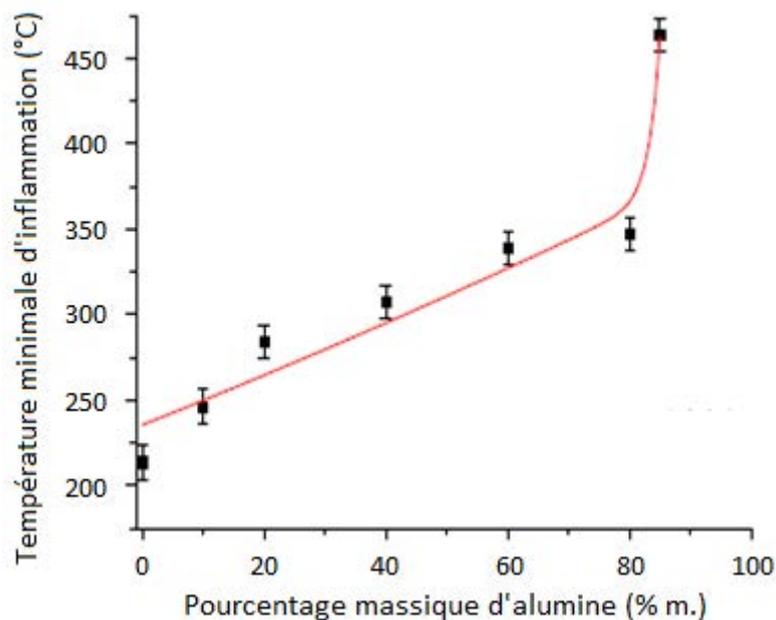


Figure 2.16. Evolution de la TMI en couche d'un mélange hybride alumine/zirconium en fonction du pourcentage massique d'alumine (Bideau et al., 2011).

### 2.3.3. Modélisation empirique ou semi-empirique : analyse bibliographique

Au-delà des études expérimentales dédiées à la détermination de l'explosivité d'une poudre, le développement de modèles visant à sa prédiction, se basant sur les observations expérimentales et sur les propriétés physico-chimique de la poussière d'intérêt, a débuté très tôt. Cependant, dès le début, cette mission s'est présentée comme extrêmement compliquée (Oigle, 2016). Elle reste encore un grand enjeu dans le domaine de l'analyse des risques et nous pouvons imaginer qu'elle devient une tâche encore plus complexe dans le cas d'un mélange de poudres différentes. Bien qu'aucune relation universelle satisfaisante n'ait encore été trouvée, de nombreuses propositions ont été formulées.

Un exemple est constitué par des modèles théoriques comme celui de Kalkert et Schecker (Kalkert et Schecker, 1979 ; Eckhoff, 2003) initialement conçu pour la prédiction de l'inflammabilité d'une poussière pure. Cependant, il a été souvent étendu au cas de mélanges hybrides (Dufaud *et al.*, 2012 ; Janès *et al.*, 2014). Ce modèle relie l'EMI aux propriétés thermiques de la poudre ou du mélange, telles que la capacité calorifique volumique, la conductivité et la température adiabatique de flamme, ainsi que le diamètre des particules élevé au cube :

$$EMI = \left( \frac{4\pi k_{air}}{\rho_{air} c_{p,air}} \right)^{\frac{3}{2}} \rho_{air} c_{p,air} \left[ \frac{\ln 2}{12} \frac{\rho_s c_{p,s}}{k_{air}} \right]^{\frac{3}{2}} T_{ad,flame} d_p^3 \quad (2.3)$$

Des modèles harmoniques semi-empiriques ont également été proposés pour l'estimation de l'EMI d'un mélange hybride (Dufaud *et al.*, 2009), en se basant sur la règle de mélange pour la prédiction des limites d'inflammabilité de mélanges gazeux (Le Chatelier, 1891). Ils prennent en compte le pourcentage volumique du composé le plus inflammable (indice 1 dans l'équation 2.4) et les Paramètres de Sensibilité à l'Inflammation (PSI) des poussières pures, i.e. leur EMI, CME ou TMI :

$$\frac{1}{PSI_{mélange}} = \frac{\%vol_1}{PSI_1} + \frac{(1 - \%vol_1)}{PSI_2} \quad (2.4)$$

Dans des nombreux cas, le modèle s'est révélé être en bon accord avec les résultats expérimentaux, comme nous pouvons le voir sur les figures 2.17 et 2.18, concernant la prédiction de l'EMI d'un mélange niacine/cellulose microcristalline (Dufaud *et al.*, 2009) et de la CME du mélange graphite fin/tungstène étudié par Denkevitz et Dorofeev (2006), dont nous avons parlé auparavant.

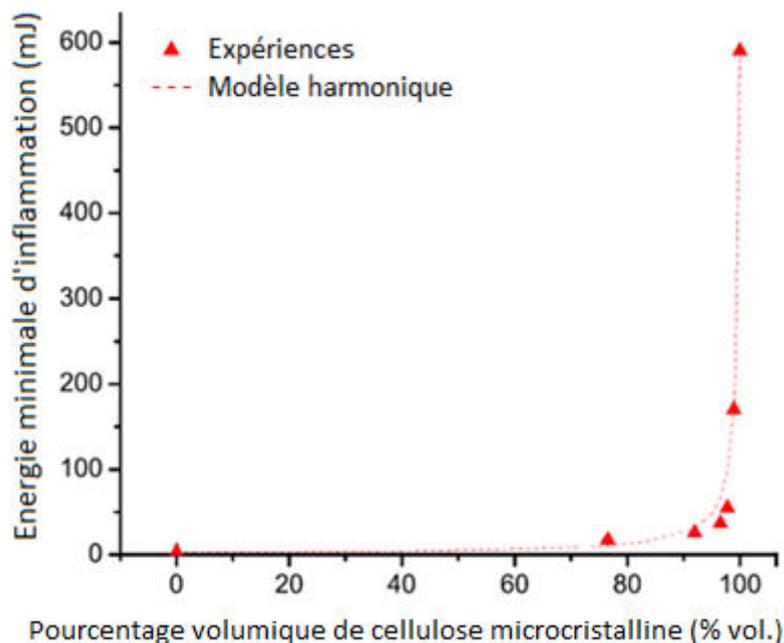


Figure 2.17. Comparaison entre les EMI du mélange cellulose microcristalline/niacine données par les expériences et par le modèle harmonique en fonction du pourcentage volumique de cellulose microcristalline (Dufaud *et al.*, 2012).

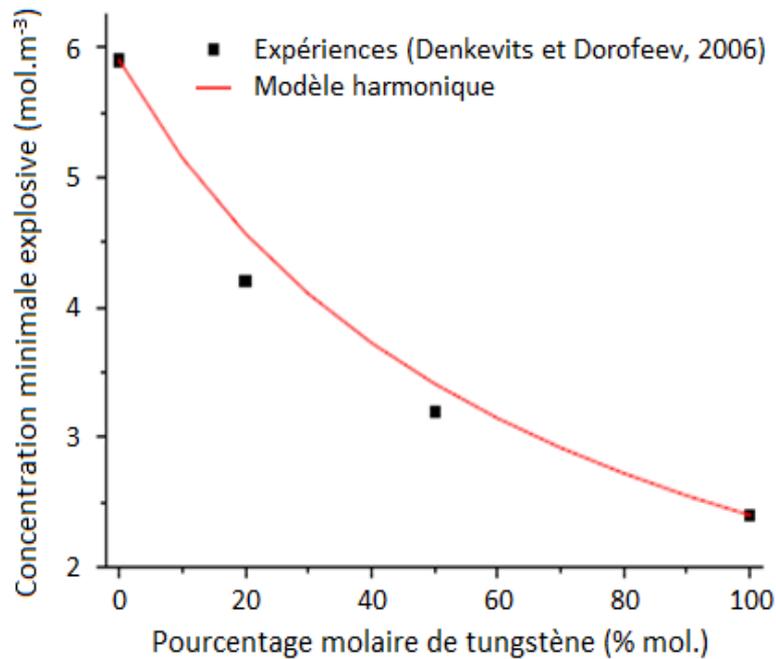


Figure 2.18. Comparaison entre les CME du mélange tungstène/graphite données par les expériences et par le modèle harmonique en fonction du pourcentage molaire de tungstène (Dufaud et al., 2012).

Les figures 2.17 et 2.18 nous permettent également d'effectuer une remarque au sujet de l'utilisation de différents pourcentages pour exprimer la quantité du composé le plus inflammable en mélange dans le modèle harmonique. En effet, le choix du type de concentration dépend de la propriété qui gouverne le comportement du mélange. En fait, l'utilisation de pourcentages molaires permet de réduire les phénomènes de seuils (visibles, par exemple, en figure 2.17) et de mettre plutôt l'accent sur les aspects liés à la cinétique réactionnelle des deux composés. L'utilisation de pourcentages de type volumique, au contraire, met plus en évidence les propriétés thermiques du système considéré. Ceci est visible en figure 2.19, qui montre l'évolution de la TMI en nuage du mélange soufre/cellulose microcristalline dont nous avons parlé dans le paragraphe 2.3.2. Initialement caractérisé par des limitations diffusionnelles, nous rappelons que le régime cinétique contrôlant la combustion de la cellulose microcristalline était devenu de type réactionnel, comme pour le soufre, après que la poudre avait été broyée. Pour cette raison, le modèle harmonique apparaît plus en accord avec ces résultats expérimentaux qu'avec ceux obtenus avant le broyage de la poussière. Pour généraliser, nous remarquons un bon accord entre les données expérimentales et celles fournies par le modèle lorsque le deux composés du mélange, ou à minima le plus inflammable des deux, se volatilisent ou pyrolysent facilement. Le mélange solide/solide devient donc un mélange gaz/gaz ou hybride gaz/solide, ce qui se rapproche des conditions initiales prévues par Le Chatelier sur lesquelles se base la formulation du modèle.

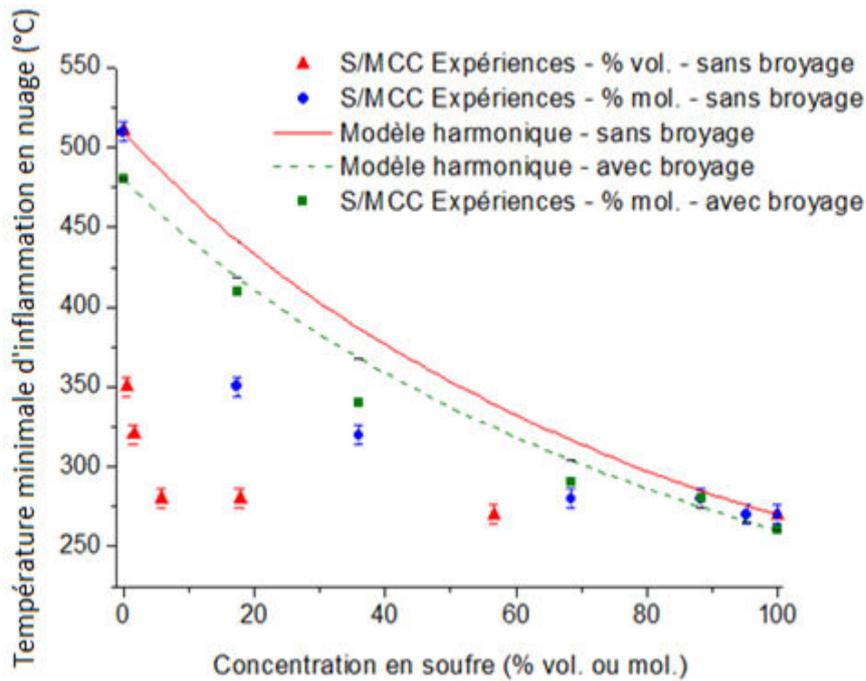


Figure 2.19. Comparaison entre les TMI en nuage du mélange soufre/cellulose microcristalline avant et après broyage données par les expériences et par le modèle harmonique en fonction de la concentration volumique et molaire de soufre (Dufaud, 2011).

Afin d'examiner l'effet de la densité des poussières sur leur sensibilité, Hosseinzadeh *et al.* (2015) ont repris l'équation 2.4, en l'exprimant en fractions massiques au lieu des fractions volumiques. Pour les mélanges de poussières avec des densités similaires les deux approches conduisent globalement aux mêmes résultats alors que, lorsque la densité des deux poussières est fortement différente (cas d'un mélange de zirconium/ bois de chêne), seul le modèle basé sur des pourcentages volumiques peut être validé (figure 2.20). Dans ce cas, les phénomènes de transfert de chaleur, notamment liés au rayonnement du métal, sont probablement très importants.

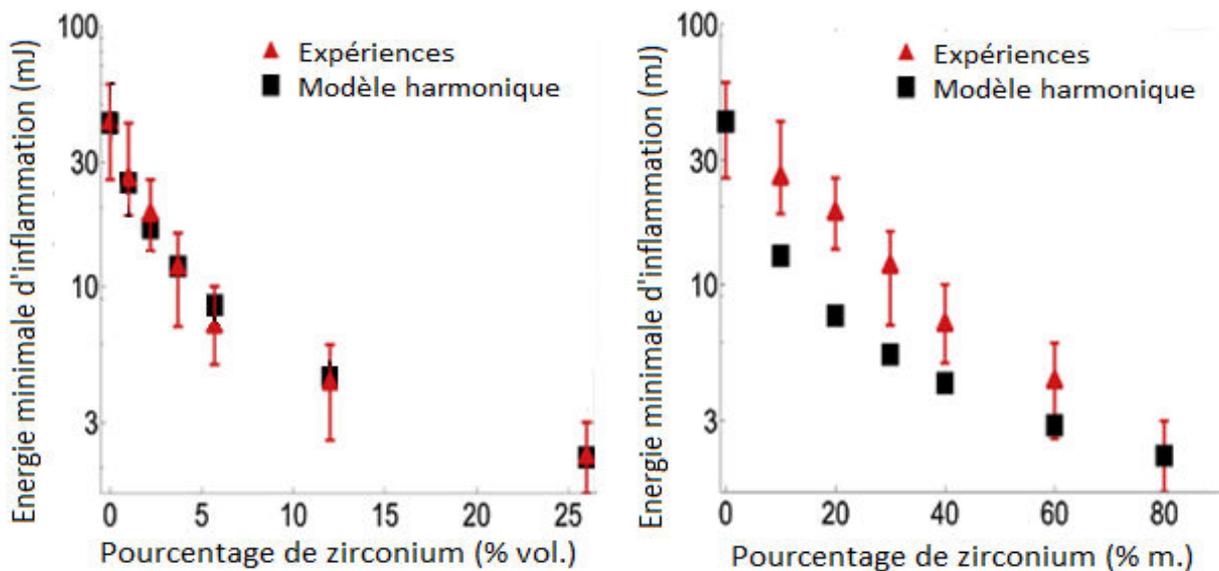


Figure 2.20. Comparaison entre les EMI d'un mélange zirconium/bois de chêne données par les expériences et par le modèle harmonique en fonction du pourcentage a) volumique et b) massique de zirconium (Hosseinzadeh *et al.*, 2015).

De la même façon que pour l'EMI et la CME, les modèles harmoniques donnent des résultats satisfaisants pour l'estimation de la TMI en nuage (Dufaud *et al.*, 2009), mais ils ne sont pas forcément transposables en couche (Dufaud *et al.*, 2012). L'addition de faibles quantités du composé le plus inflammable produit un effet assez limité et il est nécessaire d'atteindre des concentrations très élevées pour engendrer une variation significative. Uniquement dans ces conditions, le modèle harmonique arrive à « prédire » le comportement du mélange, car le composé le plus inflammable définit/impose ses caractéristiques d'inflammabilité. Ceci est cohérent, encore une fois, avec l'origine du modèle. Des résultats similaires ont été obtenus par Sweis (1998), Reddy *et al.* (1998), pour des mélanges huile de schiste et sables bitumineux/calcaire et charbons/dolomie et calcaire, respectivement, ou par Janès *et al.* (2014). Ces derniers ont proposé le modèle empirique suivant pour représenter l'inflammabilité de différents mélanges solides/inertes :

$$\left(\frac{\text{PSI}_{\text{solide}}}{\text{PSI}_{\text{mélange}}}\right)^a = A - K (f_{\%vol} - f_{\text{CMI}}) \quad (2.5)$$

L'estimation des paramètres de sensibilité à l'inflammation passe par l'utilisation de plusieurs facteurs : *a* sert à minimiser la déviation entre les points expérimentaux et la courbe de tendance ; *A* est un facteur expérimental proche de l'unité et *K* est une constante indépendante de l'inerte solide utilisé.  $f_{\%vol}$  et  $f_{\text{CMI}}$  sont respectivement la fraction volumique de solide inerte et la concentration minimale d'inerte à partir de laquelle nous observons une diminution d'inflammabilité. Nous précisons que le but de ce modèle n'était pas de se proposer comme un outil de prédiction, mais d'interpolation/extrapolation du comportement inflammable des mélanges à partir de quelques résultats expérimentaux déjà obtenus.

Le même type d'équation a été repris par Danzi *et al.* (2015) pour la estimation de la TMI en nuage de mélanges de farine/calcaire et de farine/poudres d'extinction. A la différence de Janès *et al.* (2014), le facteur *K* n'est pas constant mais dépend de la nature de la poussière inerte, afin de considérer les différentes capacités des inertes à se décomposer de façon endothermique et à agir comme suppresseur, en dissipant la chaleur et/ou en appauvrissant la phase gazeuse en oxygène.

Bien que l'utilisation des précédents modèles constitue une avancée importante dans la compréhension des comportements des mélanges hybrides solide/solide, des limites ont été inévitablement remarquées : le fait de prendre en compte des aspects uniquement relatifs à la thermodynamique du système ou les caractéristiques des poussières pures ne suffit pas pour prédire correctement ces comportements. Des phénomènes différents ont été en fait mis en lumière : il apparaît notamment que la cinétique d'oxydation et l'hydrodynamique du milieu doivent être également prises en compte pour développer un modèle d'explosivité complet et satisfaisant (Dufaud *et al.*, 2012). Le tableau 2.11 résume les principales interactions à considérer entre différents paramètres caractérisant un mélange solide/solide, en précisant leur nature et les aspects sur lesquels ils vont jouer. Bien sûr, le tableau ne peut pas être considéré comme exhaustif, plusieurs de ces interactions étant très complexes. Nous parlerons de ceci dans les chapitres suivants de ce manuscrit.

Type de paramètre	Paramètre	Aspect modifié	Nature de la modification
Physique	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Distribution granulométrique</li> <li>• Densité</li> </ul>	Degré de dispersion	Phénomènes d'agglomération (de particules du même type ou des plus fines sur les plus grossières)
		Concentration en poussière	Différence entre concentration théorique et réelle à cause de phénomènes de sédimentation
			Différence entre composition théorique et réelle à cause de phénomènes de ségrégation différentielle
	Ecoulement	Degré de turbulence modifié à cause de la différence d'inertie entre les particules	
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Chaleur thermique massique</li> <li>• Conductivité</li> <li>• Diffusivité thermique</li> </ul>	Thermique	Rapidité et facilité des échanges de chaleur (différente inertie thermique)
		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Diffusivité massique</li> <li>• Nature de la couche d'oxyde métallique</li> </ul>	Cinétique
Chimique	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Energie d'activation</li> <li>• Chaleur de combustion</li> </ul>	Cinétique/Thermique	Combustion préférentielle de l'une des deux poudres selon les conditions du milieu
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Humidité</li> </ul>	Cinétique/Degré de dispersion	Rendement réactionnel, réactions de réduction avec production d'hydrogène, phénomènes d'agglomération

Tableau 2.11. Principaux paramètres influençant l'inflammabilité et l'explosivité d'un mélange solide/solide.

#### 2.4. De l'expérience aux modèles

La mise en place de mesures de prévention et de protection contre les phénomènes explosifs, constituant une menace constante pour les industries qui manipulent des poudres, est une action incontournable et nécessite des informations additionnelles regardant la gravité de leurs effets. De nombreuses normes et directives fournissent alors des corrélations empiriques ou semi-empiriques pour prédire les paramètres d'explosivité des poudres utilisées (Skjold, 2007). Bien qu'elles soient généralement suffisantes pour assurer un niveau de risque acceptable, elles proviennent d'un nombre très limité d'essais expérimentaux et, par conséquent, les incertitudes associées à leur extrapolation bien au-delà de la gamme des conditions couvertes par les expériences sont souvent importantes. De plus, il serait illusoire de vouloir couvrir l'ensemble des conditions réelles possibles, tant en marche normale qu'en mode dégradé, par des essais normalisés.

Compte tenu de l'impossibilité de réaliser une étude expérimentale complète, des coûts engendrés et de l'évolution des puissances de calcul, l'intérêt des outils de simulation numérique est devenu de plus en plus marqué. Si d'un côté ils permettent un gain de temps considérable, de l'autre, ils offrent

également la possibilité de couvrir un plus large éventail de scénarios d'explosions par rapport aux corrélations empiriques et semi-empiriques simples. De plus, ils permettent une meilleure prédiction de l'écoulement, de la propagation de flamme et de la surpression, même en géométries complexes.

Les modèles développés à ce jour rentrent schématiquement dans deux classes :

- les modèles CFD : dans cette approche, on résout, dans un domaine bi- ou tridimensionnel quelconque, les équations de bilan qui régissent les écoulements turbulents réactifs. La difficulté de la modélisation de l'explosion de poussière tient essentiellement dans le calcul du taux de réaction (ou de la vitesse de flamme) local(e) dans un écoulement turbulent.
- des modèles simplifiés, en une dimension d'espace (en coordonnées cartésiennes ou sphériques), généralement dédiés au calcul des flammes planes ou sphériques, où l'on se donne une structure particulière de la flamme (un découpage en zones), pour en déduire un système d'équations de bilan de résolution (raisonnablement) aisée.

Nous allons succinctement décrire dans ce qui suit ces deux approches. Dans le présent travail, nous avons suivi une approche intermédiaire, qui consiste à résoudre les équations de bilan "originelles" (i.e. sans hypothèse particulière sur la structure de l'écoulement) pour une flamme plane. Ce point sera évoqué en fin de chapitre.

#### **2.4.1. Modélisation CFD**

Kjaldman (1992) fut l'un des pionniers dans le domaine de la CFD, en utilisant le code PHOENICS 81 de CHAM (Concentration Heat and Momentum Limited) pour modéliser la propagation de flamme turbulente issue d'une explosion de poussières (Eckhoff, 2005). Bien que la connaissance des modèles phénoménologiques sur lesquels la simulation se basait ne fût pas encore assez poussée, il considérait que la simulation numérique pouvait offrir une image qualitativement correcte du système analysé, que l'on pouvait difficilement obtenir au travers d'autres moyens.

Ce point de vue est à la base du développement de DESC (Dust Explosion Simulation Code), un outil de simulation des conséquences potentielles d'une explosion de poussières dans un milieu industriel complexe. Ce code a été développé entre 2002 et 2005 lors du 5<sup>ème</sup> programme cadre de la Communauté Européenne sur la base d'un autre code de CFD déjà existant pour les explosions de gaz, FLACS (FLame ACceleration Simulator) originairement conçu par Hjertager *et al.* (1982). En amont des phases de développement et de validation de DESC, le projet comptait une phase d'étude expérimentale conséquente à l'échelle du laboratoire, afin d'obtenir des informations concernant principalement le phénomène de dispersion des poudres et les paramètres caractérisant l'écoulement turbulent et la propagation de flamme. Ces résultats ont été successivement implémentés comme données d'entrée dans le modèle de combustion. A l'heure actuelle, DESC fonctionne encore à partir de données expérimentales collectées suite à des expériences en récipient standardisé. La vitesse de combustion turbulente  $S_T$  est extraite à partir du point d'inflexion des courbes expérimentales pression-temps enregistrées dans la sphère de 20 L (figure 2.21), afin de minimiser les effets des parois et de la source d'ignition, en utilisant l'approximation de flamme mince fournie par l'équation suivante (Skjöld, 2014) :

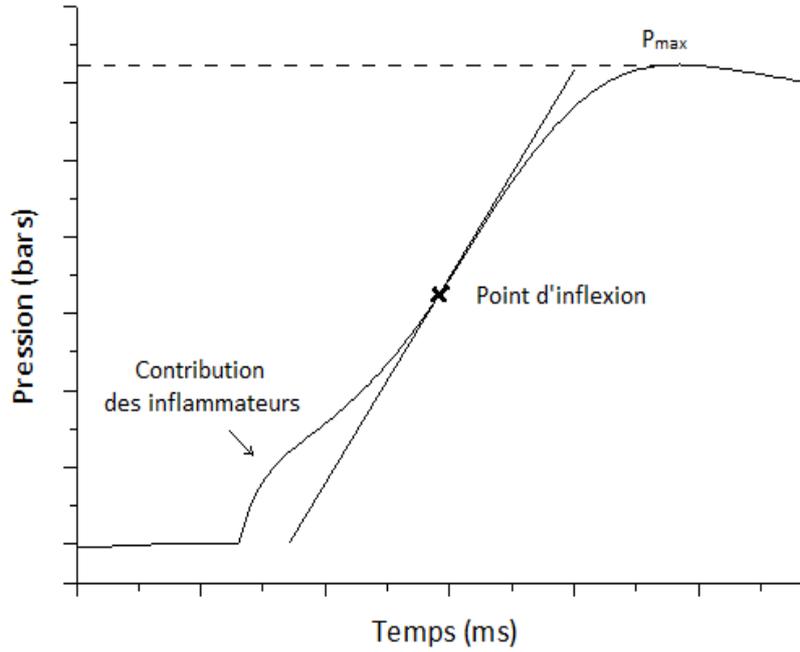


Figure 2.21. Evolution temporelle typique de la pression d'explosion dans la sphère de 20 litres.

$$S_T(t_{ip}) = \frac{1}{3(p_f - p_i)} \left( \frac{dp}{dt} \right)_m V^{\frac{1}{3}} \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \left( \frac{p(t_{ip})}{p_i} \right)^{-\frac{1}{\gamma}} \left\{ 1 - \frac{p_f - p(t_{ip})}{p_f - p_i} \left( \frac{p(t_{ip})}{p_i} \right)^{-\frac{1}{\gamma}} \right\}^{-\frac{2}{3}} \quad (2.6)$$

où  $t_{ip}$  et  $p(t_{ip})$  définissent le point d'inflexion de la courbe pression-temps,  $p_i$  et  $p_f$  sont respectivement les pressions absolues initiale et finale,  $\gamma$  le coefficient adiabatique,  $V$  le volume de l'enceinte d'explosion et  $K_{st}$  l'indice d'explosion. Nous pouvons remarquer que la loi cubique est utilisée comme facteur d'échelle : les mêmes limitations précédemment évoquées pour cette loi s'appliqueront donc à l'équation 2.6. Une corrélation empirique est ensuite utilisée pour relier la vitesse de combustion turbulente, acquise à une turbulence donnée, à une vitesse laminaire de flamme, ou supposée comme telle (Skjöld, 2014) :

$$\widetilde{S}_L(t_{ip}) = C_L 0,0315 [S_T(t_{ip})]^{1,276} [u'_{rms}(t_{ip})]^{-0,526} [\ell_l(t_{ip})]^{-0,250} \quad (2.7)$$

où  $u'_{rms}$  est la vitesse RMS (Root Mean Square), liée à l'intensité de la turbulence,  $\ell_l$  l'échelle de la turbulence et  $C_L$  une constante adimensionnelle introduite pour prendre en compte les incertitudes des hypothèses effectuées pour l'estimation de  $S_T$ ,  $S_L$  et  $\ell_l$ . Ce paramètre  $S_L$  est ensuite utilisé afin de modéliser la propagation d'une flamme dans un milieu industriel complexe à l'aide d'un cheminement inverse :  $S_L$  est alors transformé en  $S_T$  à l'aide des caractéristiques de turbulence du milieu réel (voir équation 2.2) (Dahoe *et al.*, 2013).

Bien que, entre autres avantages, les procédures de test dans la sphère de 20 L soient standardisées et les conditions d'écoulement transitoire dans cette enceinte soient désormais bien documentées (Dahoe *et al.*, 2001 ; Du *et al.*, 2015, Murillo, 2016), une telle approche empirique présente des limites. La méthode, par exemple, ne peut pas être utilisée pour prédire l'explosivité de poussières ayant une faible réactivité, pour lesquelles le point d'inflexion du signal pression-temps se trouve au-delà de 200 ms (valeur limite choisie par le code pour le calcul). De plus, comme évoqué précédemment, les conditions d'application de relations comme l'équation 2.6 ou la loi cubique sont très restrictives : la vitesse maximale de montée en pression peut être prédite de manière satisfaisante si l'épaisseur de flamme relative (épaisseur de flamme  $\delta$ /rayon de l'enceinte sphérique

$R_{\text{enceinte}}$ ) est inférieure à 1% (cas des flammes minces). Dans le cas contraire il faudra prendre en compte un facteur correctif,  $f\left(\frac{\delta}{R_{\text{enceinte}}}\right)$  dans l'équation 2.8, dépendant de la forme du signal de pression-temps enregistré, comme proposé par Dahoe *et al.* (1996), afin d'obtenir la même valeur de  $K_{\text{st}}$  quelle que soit l'enceinte de test :

$$K_{\text{st}} = \left(\frac{dp}{dt}\right)_{\text{max}} V^{\frac{1}{3}} f\left(\frac{\delta}{R_{\text{enceinte}}}\right) \quad (2.8)$$

La difficulté de cette correction réside bien entendu dans l'estimation de l'épaisseur de flamme. Cependant, également dans ces cas nous ne pourrions pas faire abstraction de campagnes expérimentales conséquentes pour fournir les informations complémentaires nécessaires au modèle.

Au-delà de DESC, d'autres logiciels de CDF existent et sont couramment utilisés comme outil de simulation numérique. Un exemple est ANSYS Fluent, qui a été employé dans les travaux de Krause et Kasch (2000) et de Salamonowicz *et al.* (2015), afin de prédire la propagation d'une flamme laminaire de lycopode dans un tube vertical et la combustion de charbon et de farine dans la sphère de 20L, respectivement. Cependant, les vitesses de réaction et la sévérité des explosions des poudres considérées apparaissent très souvent surévaluées par rapport à la réalité. Alors, une grande marge d'amélioration existe encore par rapport notamment à la modélisation de l'écoulement et du modèle cinétique, la complexité des phénomènes à modéliser étant très élevée.

#### 2.4.2. Modèles phénoménologiques pour les flammes planes ou sphériques

Un des problèmes rencontrés dans la phase de conception d'un outil de simulation numérique est la modélisation de la structure d'une flamme se propageant. Pour ce faire, divers « modèles de flamme », peuvent être utilisés. Ils se différencient par la complexité de la structure de flamme qu'ils considèrent.

Le modèle de flamme le plus simple est celui dit « à flamme mince », ou bi-zones (Dahoe *et al.*, 1996) : il décrit l'augmentation de pression due au développement d'un front de flamme infiniment fin se déplaçant du centre de l'enceinte sphérique de test (zone d'ignition) vers les parois. Les hypothèses simplificatrices à la base de ce modèle sont diverses (Dahoe *et al.*, 1996) : l'une des limites les plus pénalisantes est certainement le fait que la propagation sphérique uniforme d'une flamme à partir du centre de l'enceinte est un phénomène utopique dans le cas de poussières micrométrique dont la mise en suspension implique inmanquablement une turbulence initiale conséquente (souvent spatialement hétérogène). Sur la base de ce modèle, un modèle tri-zones a été également développé (Dahoe *et al.*, 1996). Il vise à prédire la vitesse de combustion et l'épaisseur de la flamme d'un mélange, en considérant ceux-ci comme les paramètres clés pour la modélisation du phénomène explosif. Lorsque le front de flamme est complètement développé, l'enceinte de test est supposée être constituée par trois zones sphériques : une région interne occupée par le mélange complètement brûlé, une zone intermédiaire d'épaisseur finie représentant le front de flamme et une dernière zone externe occupée par le mélange des imbrûlés. La figure 2.22 représente les schémas des deux modèles dont nous avons parlé jusqu'à présent :

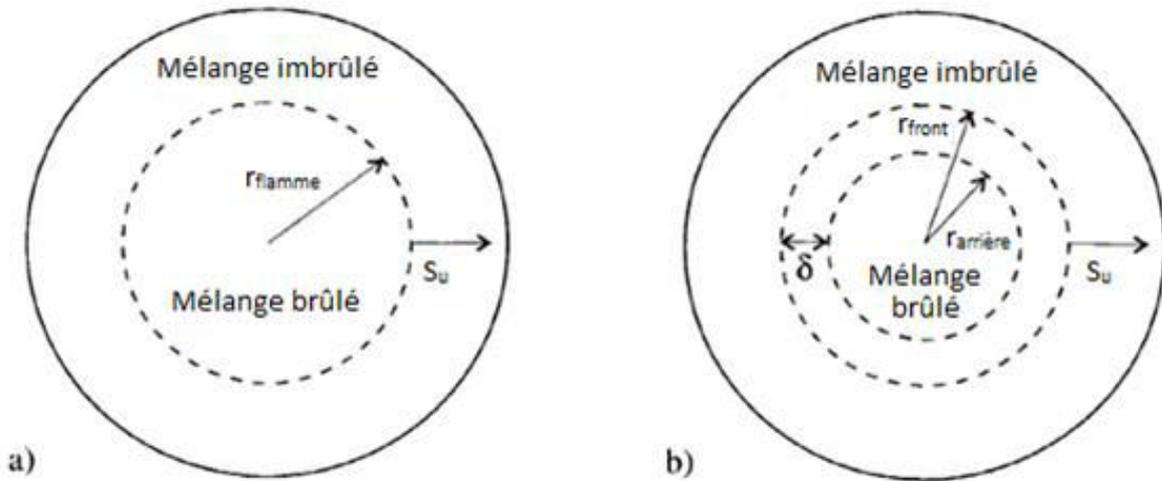


Figure 2.22. Schémas des modèles à a) flamme infiniment mince et b) à trois zones (Dahoe, 2000).

La procédure de calcul numérique du modèle tri-zones était la suivante (van der Wel, 1993) : à partir d'une valeur initiale d'épaisseur du front de flamme, de pression et de vitesse de combustion, la masse des imbrûlés était calculée. Ensuite, la position du front de flamme arrière et avant (respectivement  $r_{\text{arrière}}$  et  $r_{\text{front}}$  en figure 2.22b) et enfin la vitesse de montée en pression étaient aussi calculées. Finalement, la pression était recalculée et utilisée pour le deuxième cycle de calcul. Le processus s'arrêtait quand la position du front de flamme arrière touchait les parois de l'enceinte. Pendant le calcul, les valeurs de vitesse de combustion et d'épaisseur du front de flamme étaient adaptées par rapport aux conditions de température et pression actuelles de la région des imbrûlés. Nous remarquons donc que ce modèle se présente, d'une part, comme un outil de prédiction de la vitesse de combustion et de l'épaisseur du front de flamme d'un mélange, mais, d'autre part, que ces deux paramètres figurent également comme des données d'entrée. En outre, le modèle prend en compte les seules dépendances de la vitesse de combustion de la pression et de la température, en négligeant totalement celles de la concentration en poussière et de la turbulence. Cette limitation peut être à la base des différences remarquées par exemple lorsque le modèle a été appliqué à l'explosion d'un mélange amidon/air, étudiée expérimentalement dans la sphère d'explosion de 20 litres (Dahoe *et al.*, 1996). Enfin, la validation de ce modèle était difficile, notamment en ce qui concerne la valeur prédite de l'épaisseur de flamme, en absence de résultats expérimentaux à utiliser pour effectuer une comparaison.

Les deux modèles de flamme que nous avons présentés ont été successivement repris pour le développement de modèles mathématiques capables de prédire le comportement de différents systèmes physiques. Le modèle bi-zones a été, par exemple, appliqué dans le cas de la prédiction des paramètres caractérisant la combustion turbulente de mélanges poussière-air, en considérant l'effet de nombreux facteurs, tels que la taille des particules et la concentration en poussière (Mittal, 2015). Il a été également utilisé pour modéliser la propagation d'une flamme turbulente de féculé de maïs dans des convoyeurs industriels (Bielert et Sichel, 1999), ou encore d'une flamme pré mélangée dans un mélange combustible contenant des particules volatiles (Bidabadi *et al.*, 2009). Le modèle tri-zones, au contraire, a été appliqué au cas de la propagation d'une flamme de poudres organiques (Bidabadi *et al.*, 2010) et de lycopode (Bidabadi *et al.*, 2009). Lors de ces dernières applications, il faut signaler que les termes cinétiques sont très souvent simplifiés, notamment en considérant la transformation totale et quasi immédiate du solide organique en méthane. En Bidabadi *et al.* (2009), la première région de la flamme a été supposée être concernée par le préchauffage et la vaporisation

des particules de lycopode, la deuxième être représentative de la zone de réaction et la dernière d'une zone de convection, comme montré dans la figure suivante :

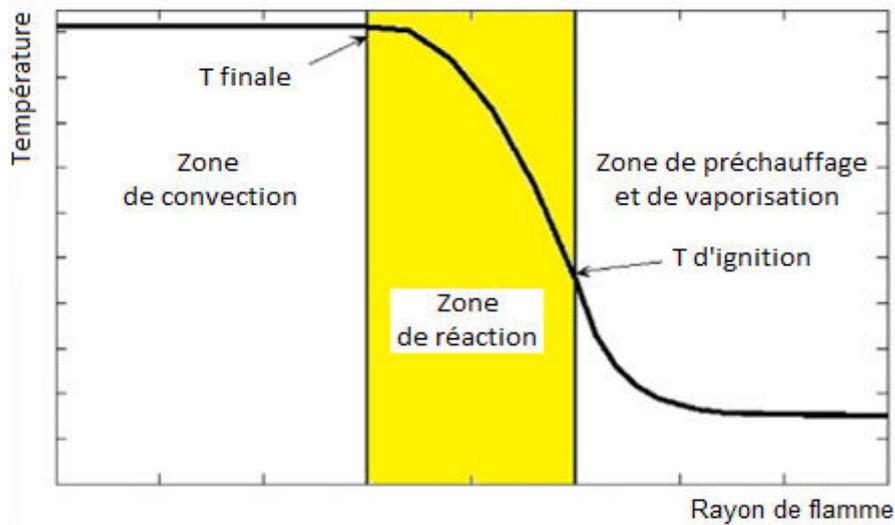


Figure 2.23. Schéma de la structure de la flamme (Bidabadi et Azad, 2015).

Au cours du temps, différents essais de complexification de la première zone de la structure de flamme ont été enregistrés : Rahbari *et al.* (2016) et Haghiri et Bidabadi (2010), par exemple, ont effectué une nette division entre la zone de préchauffage et celle de volatilisation ; Qiao *et al.* (2012) ont même ajouté une cinquième région en amont du préchauffage, occupée par les imbrulés en conditions ambiantes.

Quel que soit le nombre des zones prévu par le modèle, cette approche mathématique implique la résolution d'un système d'équations différentielles ou aux dérivées partielles, stationnaire ou instationnaire selon les cas, dans chacune des régions de la flamme. Des hypothèses relatives aux processus dominants interviennent afin de simplifier la résolution : selon la zone considérée certaines contributions relatives aux différents termes d'échange de chaleur, de matière et de réaction sont négligées. En outre, à cause de la complexité du problème, la résolution analytique recourt souvent à des variables adimensionnelles (Bidabadi et Rahbari, 2009 ; Haghiri et Bidabadi, 2010). Comme nous l'avons affirmé à l'égard des modèles de CFD, une grande marge d'amélioration existe également pour ce type de modèles.

#### 2.4.3. Proposition de modèle pour une flamme plane laminaire

Au-delà de la thèse, l'objectif de ce travail est de proposer un modèle permettant de simuler numériquement une explosion d'un mélange solide/solide en milieu confiné. Basé sur la description de la structure de la flamme, il vise à prédire la gravité de l'explosion d'un nuage de particules en analysant les champs de température, de vitesse et de concentration résultant. Dans une première étape, en raison de la complexité du phénomène (à savoir le nombre et la diversité des processus impliqués), le modèle a été développé pour un nuage de particules de graphite isolées, qui sont converties en produits gazeux à travers une flamme statique.

Afin de pouvoir valider le code, la connaissance des cinétiques d'oxydation des poussières considérées et de paramètres tels que ceux caractérisant la propagation de la flamme a été nécessaire pour simuler le plus fidèlement possible le phénomène. Bien que le modèle se concentre principalement sur l'aspect lié à la sévérité, les résultats expérimentaux de détermination des paramètres de sensibilité à l'ignition ont été également considérés dans les phases de

développement et de validation. Nous entrerons dans les détails du modèle dans le chapitre 4 de ce manuscrit. Dans le prochain chapitre nous parlerons de l'étude expérimentale qui en est à la base.

## **Bibliographie chapitre 2 :**

Amyotte P.R., 2006. Solid inertants and their use in dust explosion prevention and mitigation. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 19, 161-173.

Amyotte P.R. Mintz K.J., Peg M.J., Sun Y-H., Wilkie K.I., 1991. Effects of methane admixture, particle size and volatile content on the dolomite inerting requirements of coal dust. *Journal of Hazardous Materials*, 27, 187-203.

Andrews G.E., Bradley D., 1972. Determination of Burning Velocities: A Critical Review. *Combustion and Flame*, 18, 133-153.

Arrêté PCIG, 2005. Arrêté relatif à l'évaluation et à la prise en compte de la probabilité d'occurrence, de la cinétique, de l'intensité des effets et de la gravité des conséquences des accidents potentiels dans les études de dangers des installations classées soumises à autorisation, *Journal Officiel de la République Française* n° 234.

Bartknecht W., 1989. *Dust Explosions: Course, Prevention, Protection*. Springer-Verlag, Berlin, Germany.

Bidabadi M., Rahbari, 2009. Modeling combustion of lycopodium particles by considering the temperature difference between the gas and the particles. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 45, 278-285.

Bidabadi M., Haghiri A., Rahbari A., 2010. The effect of Lewis and Damkohler numbers on the flame propagation through micro-organic dust particles. *International Journal of Thermal Sciences*, 49, 534-542.

Bidabadi M., Azad A.V., 2015. Effects of radiation on propagating spherical flames of dust-air mixtures. *Powder Technology*, 276, 45-59.

Bideau D., 2010. Développement d'un modèle instationnaire pour l'étude de l'instabilité thermique de mélanges de solides pulvérulents - Application aux dépôts de poussières métalliques. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France.

Bideau D., Dufaud O., Le Guyadec F., Perrin L., Genin X., Corriou J.P., Caleyron A., 2011. Self-ignition of layers of powders mixtures: effect of solid inertants. *Powder Technology*, 209, 81-91.

Bielert U., Sichel M., 1999. Numerical simulation of dust explosions in pneumatic conveyors. *Shock Waves* 9, 125-139.

Brossard C., Monnier J-C., Barricau P., Vandernoot F-X., Le Sant Y., Champagnat F., Le Besnerais G., 2009. Principles and applications of Particle Image Velocimetry. *Journal AerospaceLab*, 1, 1-10.

Bureau of Mines, 1993. Improved 6.8-L Furnace for Measuring the Autoignition Temperatures of Dust Clouds. RI 9467.

Cassel H.M., 1964. Some fundamental aspects of dusts flames. Report Inv. 6551, US Bureau of Mines, Washington, Unites States.

CEI/IEC, CENELEC et NEC 505, 1996. Classes de température et températures de surface maximum autorisées des équipements électriques.

Chunmiao Y., Amyotte P.R., Hossain M.N., Li C., 2014. Minimum ignition temperature of nano and micro Ti powder clouds in the presence of inert nano TiO<sub>2</sub> powder, *Journal of Hazardous Materials*, 275, 1-9.

Dahoe A.E., Zevenbergen J.F., Lemkowitz S.M., Scarlett B., 1996. Dust explosions in spherical vessels: The role of flame thickness in the validity of the 'tube-root law'. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 9, 33-44.

Dahoe A.E., 2000. Dust explosions: a study of flame propagation. PhD thesis, University of Delft, Netherlands.

Dahoe A.E., Cant R.S., Scarlett B., 2001. On the Decay of Turbulence in the 20-Liter Explosion Sphere. *Flow, Turbulence and Combustion*, 67, 159-184.

Du B., Huang W., Liu L., Zhang T., Li H., Ren Y., Wang. H., 2015. Visualization and analysis of dispersion process of combustible dust in a transparent Siwek 20-L chamber. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 33, 213-221.

Dahoe A. E., Skjold T., Roekaerts D. J. E. M., Pasman H. J., Eckhoff R. K., Hanjalic K., Donze M., 2013. On the Application of the Levenberg–Marquardt Method in Conjunction with an Explicit Runge-Kutta and an Implicit Rosenbrock Method to Assess Burning Velocities from Confined Deflagrations. *Flow Turbulence Combust*, 91,281-317.

Danzi E., Marmo L, Riccio D., 2015. Minimum Ignition Temperature of layer and cloud dust mixtures. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 36, 326-334.

Denkevits A., Dorofeev S., 2003. Dust explosion experiments: Measurement of explosion indices of graphite dust, Report on EFDA Subtask TW2-TSS-SEA5.2.

Denkevits A., Dorofeev S., 2004. Dust explosion experiments: Measurement of explosion indices of tungsten dust and graphite-tungsten dust mixtures, Report on EFDA Subtask TW3-TSS-SEA5.2.

Denkevits A., Dorofeev S., 2006. Explosibility of fine graphite and tungsten dusts and their mixtures. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 19, 174-180.

Di Benedetto A., Di Sarli V., 2016. The role of turbulence in the validity of the cubic relationship. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, In Press.

Directive ATEX 99/92/CE.

Dirrenberger, 2014. Etude expérimentale et théorique des vitesses de flamme laminaires d'hydrocarbures. Thèse de doctorat, Université de Lorraine, Nancy, France.

Dufaud O., Perrin L., Traoré M., Chazelet S., Thomas D., 2009. Explosions of vapour/dust hybrid mixtures: A particular class. *Powder Technology*, 190, 269-273.

Dufaud, 2011. Application des principes de la sécurité intrinsèque aux explosions de poussières : de la modération en toutes choses. Habilitation à diriger des recherches, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France.

Dufaud O., Perrin L., Bideau D., Laurent A., 2012. When solids meet solids: A glimpse into dust mixture explosion. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 25, 853-861.

Eckhoff R. K., 2003. Dust explosions in the process Industries. Gulf Professional Publishing, 3rd edition.

Eckhoff R. K., 2005. Current status and expected future trends in dust explosion research. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 18, 225-237.

EN 13821, 2003. Potentially explosive atmosphere. Explosion prevention and protection. Determination of MIE of dust/air mixtures.

EN 14034-1, 2005. Détermination des caractéristiques d'explosion des nuages de poussières - Partie 1 : détermination de la pression maximale d'explosion  $P_{max}$  des nuages de poussière.

EN 14034-2, 2006. Détermination des caractéristiques d'explosion des nuages de poussières - Partie 2 : détermination de la vitesse maximale de montée en pression de l'explosion  $(dP/dt)_{max}$  des nuages de poussières.

Fluent (accédé le 18/09/2016). Modeling Premixed Combustion, <http://www.afs.enea.it/fluent/Public/Fluent-Doc/PDF/chp15.pdf>.

Goroshin S., Bidabadi M., and Lee J.H S. 1996. Quenching distance of laminar flame in aluminium dust cloud. *Combustion and Flame*, 105, 147-160.

Hosseinzadeh S., Norman F., Verplaetsen F., Berghmans J., Van den Bulck E., 2015. Minimum ignition energy of mixtures of combustible dusts. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 36, 92-97.

Horton M.D., Goodson F.P., Smoot L.D., 1977. Characteristics of flat, laminar coal dust flames. *Combustion and Flame*, 28, 187-195.

Hjertager B.H., 1982. Simulation of Transient Compressible Turbulent Reactive Flows. *Combustion Science and Technology* 27, 159-170.

Haghir A., Bidabadi M., 2010. Modeling of laminar flame propagation through organic dust clouds with thermal radiation effect. *International Journal of Thermal Sciences*, 49, 1446-1456.

ISO 13320-1, 2009. Analyse granulométrique - Méthodes par diffraction laser.

INRS, 2006. Les mélanges explosifs. Partie 2 : poussières combustibles. ED 944.

INRS, 2011. Mise en œuvre de la réglementation relative aux atmosphères explosives. Guide méthodologique. ED 945.

INRS, 2014. Elimination des sources d'inflammation dans les zones à risque d'explosion. ED 6183.

INRS, 2015. Incendie et explosion lors du travail mécanique de l'aluminium. Mesures préventives. ED 6123.

Janès A., Chaineaux J., Carson D., Le Lore P.A., 2008. MIKE 3 versus HARTMANN apparatus: Comparison of measured minimum ignition energy (MIE). *Journal of Hazardous Materials* 152, 32-39.

Janès A., Vignes A., Dufaud O., Carson D., 2014. Experimental investigation of the influence of inert solids on ignition sensitivity of organic powders, *Process Safety and Environment Protection*, 92, 311-323.

Julien P., Whiteley S., Soo M., Goroshin S., Frost D.L., Bergthorson J.M., 2016. Flame speed measurement in aluminum suspension using a counterflow burner. *Proceedings of the Combustion Institute*, In press.

Kalkert N., Schecker H.G., 1979. Theoretische Überlegungen zum Einfluss der Teilchengröße auf die Mindestzündenergie von Stäuben. *Chemie Ingenieur Technik*, 51, 1248-1249.

Kjaldman L., 1992. Numerical flow simulation of dust deflagrations. *Powder Technology*, 71, 163-169.

Krause U., Kasch T., Gebauer B., 1996. Velocity and concentration effects on the laminar burning velocity of dust-air mixtures. *Proceedings of the 7th International Coll. Dust Explosions*, 51-54. Bergen.

Krause U., Kasch T., 2000. The influence of flow and turbulence on flame propagation through dust-air mixtures, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 13, 291-298.

Laurent A., 2011. Sécurité des procédés chimiques-connaissance de base et méthodes d'analyse de risques. Tec Doc Lavoisier, 2<sup>e</sup> édition.

Le Chatelier H., 1891. Estimation of firedamp by flammability limits. *Ann. Mines*, 19, 388-395.

Lewis B., Von Elbe G., 1985. *Combustion, flames and explosions of gases*, 3rd edition, Academic Press.

Malvern (accédé le 18/09/2016). Diffraction laser, <http://www.malvern.com/fr/products/technology/laser-diffraction/>.

Ministère de l'Environnement, de l'Energie et de la Mer, MEEM (accédé le 18/09/2016). Inspection des installations classées : <http://www.installationsclassées.developpement-durable.gouv.fr/Risque-explosion.html>.

Mittal M., 2015. Model for prediction of explosion pressures of organic dust clouds in industrial units. *International Journal of Advanced Engineering Technology*, 6, 19-28.

Murillo C., 2016. Experimental and numerical approaches to particles dispersion in a turbulent flow: application to dusts explosion, PhD thesis, University of Lorraine, Nancy, France.

Nagy, J., Cooper, A.R., Dorsett, H.G., 1968. Explosibility of miscellaneous dusts, Report Inv. 7208 US, Bureau of Mines, Washington D.C, United States.

Oigle R.A., 2016. *Dust Explosion Dynamics*. Elsevier.

Perrin L., Dufaud O., Traoré M., Laurent A., 2007. Ignition sensibility and explosion severity of solid/solid mixtures, *Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Seminar on Fire and Explosion Hazards*, Edinburgh, UK.

Proust C., Veyssièrè B., 1988. Fundamental properties of flames propagating in starch dust-air mixtures. *Combined Science and Technology*, 62, 149-172.

Proust, C., 1993. Experimental determination of the maximum flame temperatures and of the laminar burning velocities for some combustible dust-air mixtures. *Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Coll. Dust Explosions*, 161-175.

Proust C., 2006. Flame propagation and combustion in some dust-air mixtures. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 19, 89-100.

Proust C., Accorsi A., Dupont L., 2007. Measuring the violence of dust explosions with the "20 l sphere" and with the standard "ISO 1m3 vessel". Systematic comparison and analysis of the discrepancies. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 20, 599-606.

Pu Y.K., Jarosinski J., Johnson V.G., Kauffman C.W., 1990. Turbulence effects on dust explosions in the 20-liter spherical vessel. *Proceedings of the Twenty-Third Symposium (International) on Combustion*. The Combustion Institute, Pittsburgh, 843-849.

Qiao L., Xu J., 2012. Detailed numerical simulations of flame propagation in coal-dust clouds. *Combustion Theory and Modelling*, 1-27.

Raffel M., Willert C., Wereley S.T., Kompenhans J., 2007. *Particle Image Velocimetry: A practical guide*. Springer, 2nd edition.

Rahbari A., Wong K-F., Vakilabadi M.A., Poorfar A.K., Afzalabadi A., 2016. Theoretical Investigation of Particle Behavior on Flame Propagation in Lycopodium Dust Cloud. *J. Energy Resour. Technol*, 139, In press.

- Reddy P.D., Amyotte P.R., Pegg M.J., 1998. Effect of inerts on layer ignition temperature of coal dust, *Combustion and Flame*, 114, 41-53.
- Rouquerol F., Luciani L., Llewellyn P., Denoyel R., Rouquerol J., 2003. Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. *Techniques de l'ingénieur*, P1050 v3.
- Salamonowicz Z., Kotowski M., Polka M., Barnat W., 2015. Numerical simulation of dust explosion in the spherical 20l vessel. *Technical sciences*, 63, 289-293.
- Sanchirico R., Russo P., Di Sarli V., Di Benedetto A., 2014. Explosibility and flammability characteristics of nicotine acid-lycopodium/air mixtures, *Chemical Engineering Transaction*, 36, 265-270.
- Skjold T., 2007. Review of the DESC project. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 20, 291-302.
- Skjold T., 2014. Flame propagation in dust cloud. Numerical simulation and experimental investigation. PhD thesis, University of Bergen, Norway.
- Sweis F.K., 1998. The effect of admixed material on the ignition temperature of dust layer in hot environments, *Journal of Hazardous Materials*, 63, 25-35.
- Thielicke W. and Stamhuis E.J., 2014. PIVlab - Towards user-friendly, affordable and accurate digital Particle Image Velocimetry in MATLAB. *Journal of Open Research Software*, 2.
- Traoré M., 2007. Explosions de poussières et de mélanges hybrides. Etude paramétrique et relation entre la cinétique de combustion et la violence de l'explosion, Thèse de doctorat, Université de Lorraine, Nancy, France.
- Van der Wel P.G.J., van Veen J.P.W., Lemkowitz S.M., Scarlett B., van Wingerden C.J.M., 1992. An interpretation of dust explosion phenomena on the basis of time scales. *Powder Technology*, 71, 207-215.
- Van der Wel P., 1993. Ignition and propagation of dust explosions. Delft: Delft University Press, Netherlands.
- Zhen G., Leuckel W., 1997. Effects of ignitors and turbulence on dust explosions. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 10, 317-324.



## CHAPITRE 3



### 3. EVALUATION QUANTITATIVE DE L'INFLAMMABILITE ET DE LA SEVERITE DES POUDRES PURES ET DES MELANGES GRAPHITE/METAUX

Les résultats relatifs à la caractérisation des poussières pures et de leurs mélanges vis-à-vis de l'inflammabilité et de la sévérité seront présentés dans ce chapitre. Ils seront analysés et expliqués au fur et à mesure, en commençant par le comportement des poudres pures ; leur impact dans le cadre d'une analyse de risques sera discuté dans le chapitre 5 concernant les conclusions et les perspectives de ce travail de thèse.

Pour commencer, les caractéristiques physiques, granulométriques, morphologiques et d'oxydation des poussières pures seront présentées dans le paragraphe suivant. Cette étude préliminaire, si elle n'a pas d'application directe dans le cadre de l'industrie nucléaire en ce qui concerne le magnésium et le fer purs, sera essentielle afin de comprendre le comportement des mélanges solide/solide et d'entreprendre leur modélisation.

#### 3.1. Caractéristiques des matériaux d'étude

Les matériaux considérés et leurs granulométries ont été choisis sur la base d'une étude préliminaire réalisée sur la tranche de plus faible granulométrie ( $< 100 \mu\text{m}$ ) des poudres analysées sur le site du réacteur nucléaire en démantèlement de Bugey 1 et sur le site de stockage de La Hague. La poudre de graphite que nous avons utilisée présente des caractéristiques similaires au graphite constituant les chemises des réacteurs nucléaires UNGG. Bien évidemment, les tests ont été effectués sur des poudres non irradiées. L'impact éventuel de la radioactivité sur l'explosivité des poussières n'a cependant pas été considéré pendant ce travail.

Les noms des fournisseurs et les caractéristiques des distributions granulométriques des poussières, en termes de diamètres caractéristiques volumiques  $d_{10}$ ,  $d_{50}$ ,  $d_{90}$  et de diamètre de Sauter  $d_{3,2}$ , sont résumés dans le tableau 3.1 :

Poussière	Fournisseur	$d_{10}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{90}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{3,2}$ ( $\mu\text{m}$ )
Fer	Goodfellow	1,0	2,2	6,6	1,9
Magnésium	SFM SA	8,7	19,8	36,0	15,4
Graphite	SGL Group	4,7	28,5	82,7	12,1

Tableau 3.1. Fournisseurs et valeurs des diamètres caractéristiques des poussières utilisées.

Les diamètres caractéristiques ont été obtenus en réalisant des analyses granulométriques en voie sèche (Helos Vario, Sympatec) et liquide (Mastersizer 2000, Malvern - dans l'éthanol absolu), comme présenté au paragraphe 2.2.1. En voie liquide, par exemple, le diamètre moyen du graphite est  $28,5 \mu\text{m}$  alors que le  $d_{50}$  obtenu en voie sèche est  $35 \mu\text{m}$ . Nous remarquons que les résultats des deux modalités d'analyse sont proches et peuvent être considérés en bon accord même si des effets d'agglomération plus marqués peuvent être à craindre en voie humide. Notons néanmoins l'importance d'effectuer des analyses en voie sèche car les conditions de test sont les plus représentatives de celles de mise en suspension éventuelle des poudres dans le milieu industriel et sont en tout point similaires à celles utilisées lors de la caractérisation des paramètres de sécurité.

Les distributions granulométriques sont essentiellement monomodales pour le magnésium et le graphite (figure 3.1). Ce dernier, plus particulièrement, possède une faible traîne notable vers les faibles diamètres, entre 1 et  $10 \mu\text{m}$ . Le fer, au contraire, montre une distribution bimodale (figure 3.2a), caractérisée par un deuxième pic pour des valeurs de taille de particules plus élevées, aux environs de  $20 \mu\text{m}$ . Des analyses de Microscopie Electronique à Balayage, MEB, couplées à celles de

granulométrie, nous ont permis de le relier à des phénomènes isolés d'agglomération de particules (figure 3.2b).

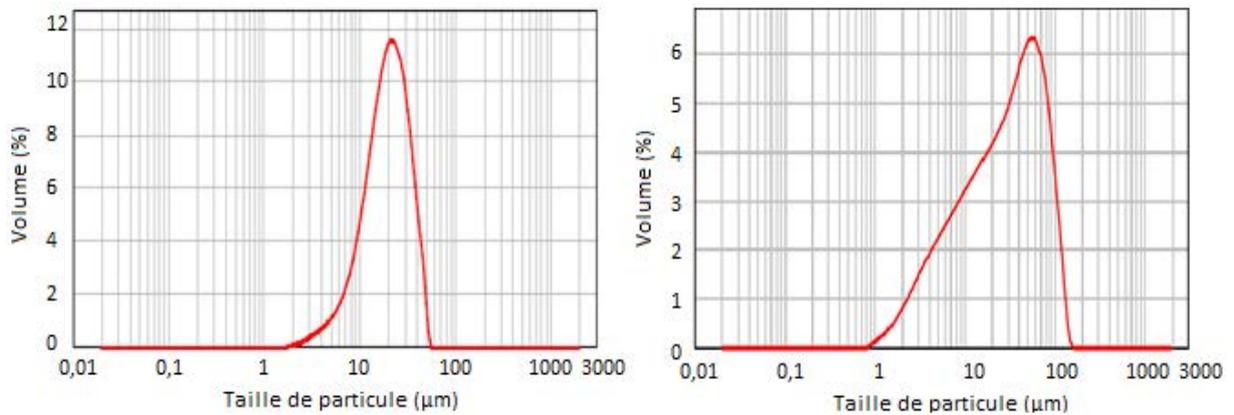


Figure 3.1. Distributions granulométriques du a) magnésium et b) graphite, obtenues à l'aide d'un granulomètre à diffraction laser en voie humide.

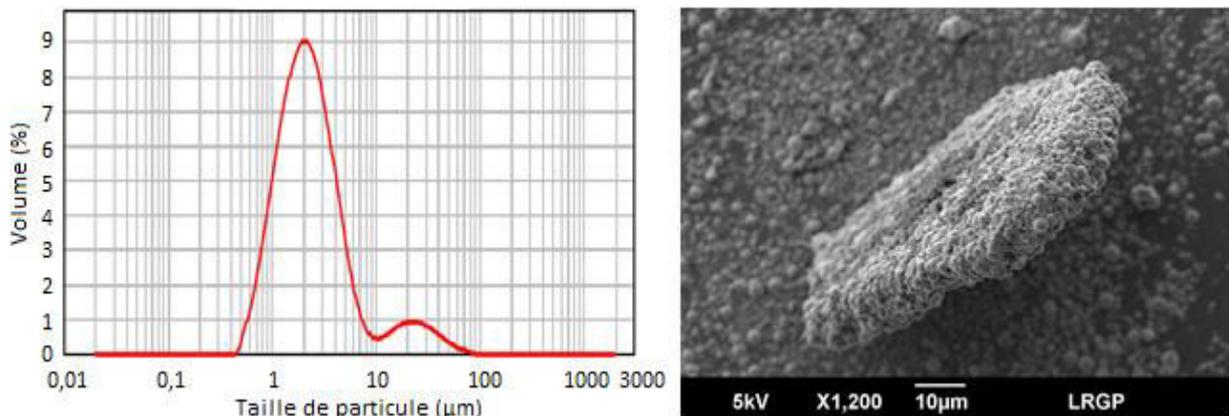


Figure 3.2. a) Distribution granulométrique du fer, obtenue à l'aide d'un granulomètre à diffraction laser en voie humide et b) image d'un agglomérat de particules de fer obtenue par MEB.

La technique de Microscopie Electronique à Balayage nous a également permis de caractériser la structure et la forme des poudres : les résultats sont montrés en figure 3.3.

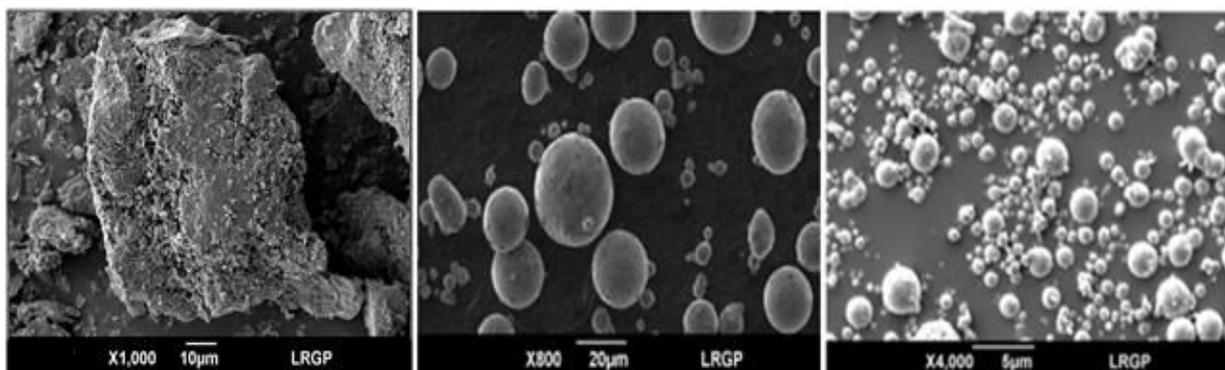


Figure 3.3. Images MEB des particules de a) graphite, b) magnésium et c) fer.

Contrairement aux particules de fer et de magnésium, celles de graphite ne sont pas lisses et de forme sphérique ; leur surface apparaît beaucoup plus irrégulière et formée par une superposition de feuillets ou couches. De tels feuillets sont caractéristiques des particules de graphite, comme observé

par Vente (2013) et par Bonal et Robin (2005), et pourront avoir un impact sur des phénomènes tels que l'adsorption de l'eau ou l'accessibilité de l'oxygène à la surface. En outre, il est possible d'observer la présence de grosses particules (figure 3.4), qui pourraient être fragmentées lors des phases de manipulation et de mélange.

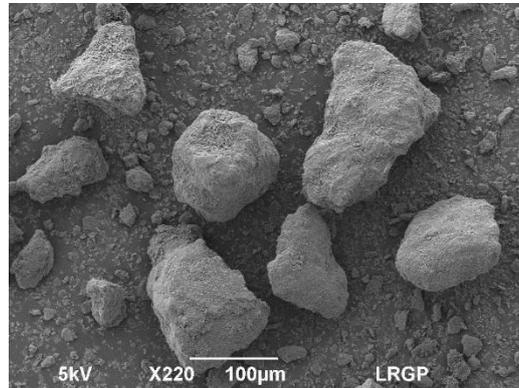


Figure 3.4. Particules de graphite de grandes dimensions.

Les poudres métalliques, ayant été stockées dans un environnement à humidité ambiante contrôlée, sont certainement caractérisées par un degré d'oxydation spécifique, pouvant influencer leur comportement. Nous parlerons plus spécifiquement de ce point au paragraphe 3.3.4.2. Tant le graphite que les poudres de magnésium et de fer présentent une isotherme de sorption de deuxième type, de forme sigmoïdale (Rouquerol *et al.*, 2003 ; Timofeev et Naboichenko, 2013 ; Masoud *et al.*, 2012), comme montré en figure 3.5. Par conséquent, une forte augmentation de l'humidité relative n'induit pas nécessairement une augmentation marquée de l'activité de l'eau. Cette forme d'isotherme est caractéristique des solides non poreux ou macro poreux. Des analyses de surface spécifique réalisées sur des échantillons de graphite à l'aide d'un analyseur de caractérisation de surface 3Flex Micromeritics (cf. paragraphe 2.2.2) ont confirmé ce résultat. Le graphite est caractérisé par une surface spécifique, déterminée par la méthode BET, égale à  $34,9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Si cette valeur reste très faible comparée à celle d'un charbon actif (surface spécifique comprise entre 400 et  $2500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), elle est tout de même supérieure à la surface spécifique développée par une sphère parfaite de graphite avec le même diamètre (environ  $0,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ).

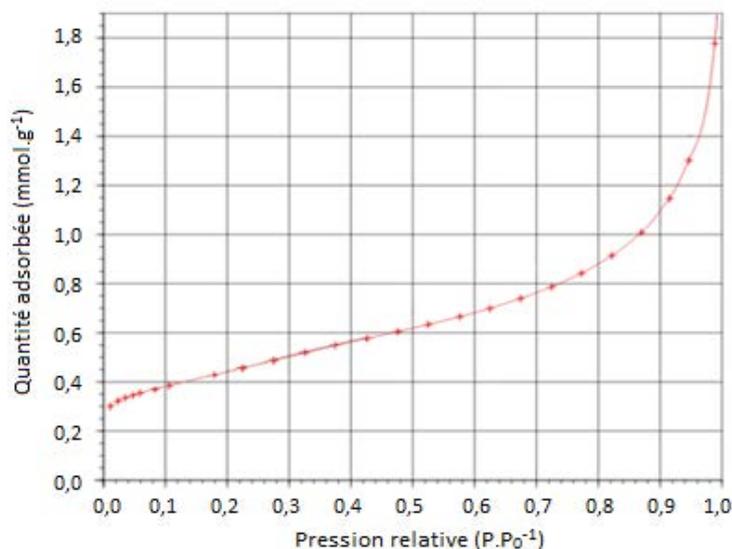


Figure 3.5. Isotherme de sorption du graphite ( $d_{50} = 28,5 \mu\text{m}$ ).

Le tableau 3.2 résume les principales propriétés physiques en conditions ambiantes des trois poudres et l'encart situé en fin du paragraphe 3.1 développe notamment les notions de diffusivité et d'effusivité thermiques. L'ensemble de ces caractéristiques seront ensuite utilisées afin d'expliquer l'inflammabilité des poussières considérées. Nous remarquons une grande variété de propriétés dans le tableau 3.2.

Poussière	Densité, $\rho$ ( $\text{kg.m}^{-3}$ )	Chaleur thermique massique, $c_p$ ( $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )	Conductivité thermique, $k$ ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )	Diffusivité thermique, $\alpha$ ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )	Effusivité thermique, $E$ ( $\text{J.K}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1/2}$ )
Magnésium	1740	1023	156,0	$8,7\text{E}^{-5}$	$16,6\text{E}^{+3}$
Graphite	2200	709	4,9	$3,1\text{E}^{-6}$	$2,8\text{E}^{+3}$
Fer	7870	449	50,1	$1,4\text{E}^{-5}$	$13,3\text{E}^{+3}$

Tableau 3.2. Propriétés physiques des poussières utilisées.

Cette diversité peut être reliée à la nature carbonée ou métallique de la poudre, mais aussi, pour les métaux, aux propriétés de la couche d'oxyde entourant les particules. En effet, en cas d'oxydation lente, la vitesse d'accroissement de telle couche métallique suit une loi parabolique, proposée par Wagner en 1933 (Peraldi, 2000). La formation d'une masse d'oxyde,  $m_{\text{oxyde}}$ , dépend alors de la racine carrée du temps de réaction,  $t_r$ , et de la constante parabolique,  $k_p$  :

$$m_{\text{oxyde}} = \sqrt{k_p t_r} \quad (3.1)$$

En outre, la résistance à l'oxydation d'un métal peut être liée au rapport du volume entre la cellule élémentaire d'oxyde métallique et celle du métal à partir duquel l'oxyde est créé. Cette relation est exprimée par le rapport de Pilling et Bedworth RPB (Pilling et Bedworth, 1923), qui peut s'écrire comme :

$$\text{RPB} = \frac{V_{\text{oxyde}}}{V_{\text{métal}}} = \frac{M_{\text{oxyde}} \rho_{\text{métal}}}{n_{\text{atomes}} M_{\text{métal}} \rho_{\text{oxyde}}} \quad (3.2)$$

où  $V_{\text{oxyde}}$ ,  $V_{\text{métal}}$ ,  $M_{\text{oxyde}}$ ,  $M_{\text{métal}}$ ,  $\rho_{\text{oxyde}}$  et  $\rho_{\text{métal}}$  sont les volumes, les masses molaires et les densités respectives de l'oxyde et du métal.  $n_{\text{atomes}}$  est le nombre d'atomes de métal par molécule d'oxyde.

Le fer et le magnésium sont caractérisés respectivement par un RPB de 2,1 et 0,8 : cela indique que la couche d'oxyde recouvre totalement et de manière très protectrice les particules de fer, ce qui n'est pas le cas pour celles de magnésium (Xiao, 2014). Ainsi, ces caractéristiques auront inmanquablement un effet sur l'accessibilité de l'oxygène à la surface, la cinétique d'oxydation et la réactivité au sens large de ces poudres.

Les mécanismes d'oxydation des poussières considérées sont également très différents. Vu que le graphite que nous avons utilisé n'est pas un matériau microporeux, sa combustion a lieu essentiellement au niveau de la surface externe des particules (Broumand et Bidabadi, 2013). Pour ce qui concerne les métaux, les caractéristiques du couple métal/oxyde considéré déterminent leur modalité de combustion. En 1959 Glassman a proposé un critère, connu désormais comme critère de Glassman, utilisé pour prédire le mode de combustion d'un métal. Plus particulièrement, si le point d'ébullition d'un métal est plus bas que la température de dissociation/volatilisation de son oxyde, l'oxydation se produit en phase gazeuse (Frost *et al.*, 2016). Dans ce cas, la zone de flamme se trouve à une certaine distance de la particule, qui dépend de la température de flamme. Cette dernière est plus élevée que la température de la particule (qui est égale à celle d'ébullition du métal). Les oxydes

généralisés se condensent en formant généralement des particules de taille nanométrique, agglomérées ou non. Au contraire, si le point d'ébullition du métal est plus élevé que la température de dissociation/volatilisation de son oxyde, la réaction a lieu sur la surface de la particule métallique : la température de flamme est égale à celle de la particule et inférieure à celle de vaporisation du métal. La taille des produits d'oxydation est, cette fois-ci, similaire au diamètre initial de la particule métallique. Il existe aussi un troisième mode de combustion, dit de transition, caractérisé par une structure de flamme intermédiaire entre celles vues précédemment. La température de flamme est plus élevée que celle d'ébullition du métal mais nettement inférieure à la température adiabatique de flamme. Ce dernier aspect fait que la zone de réaction est plus rapprochée de la particule par rapport au mode de combustion en phase vapeur. Il se peut alors que des réactions en phase hétérogène surviennent. Pour cette raison, les produits de la combustion peuvent présenter tant des dimensions nanométriques que plus élevées tout autant que des dimensions similaires aux poudres initiales. Les modes de combustion des métaux utilisés pour cette étude seront présentés dans le paragraphe 3.2.3.

#### Calcul de la diffusivité et de l'effusivité thermique :

- Diffusivité thermique :

$$\alpha = \frac{k}{\rho c_p} \quad (3.3)$$

Elle décrit la rapidité du déplacement d'un flux de chaleur à travers la masse d'un matériau.

- Effusivité thermique :

$$E = \sqrt{k \rho c_p} \quad (3.4)$$

Elle caractérise la rapidité avec laquelle un matériau absorbe les calories. Le matériau absorbe d'autant plus d'énergie sans se réchauffer notablement qu'elle est élevée.

Ces deux grandeurs servent à quantifier l'inertie thermique d'un matériau.

### **3.2. Réactivité des matériaux d'étude**

Les caractéristiques des matériaux d'étude que nous venons de voir influencent fortement leur réactivité. Pour cette raison, nous y ferons souvent référence dans les paragraphes suivants.

Maintenant, nous sommes prêts pour présenter les résultats relatifs aux poussières pures, en commençant par ceux liés à leur inflammabilité, en couche et en nuage, et en continuant avec ceux regardant leur sévérité.

#### **3.2.1. Comportement des matériaux d'étude purs en couche**

Deux techniques différentes ont été utilisées afin d'étudier le comportement en couche des matériaux purs. D'une part, la Température Minimale d'Inflammation (TMI) a été déterminée en suivant le protocole exposé au chapitre 2.1.1.3. D'autre part, des analyses de thermogravimétrie (ATG) ont été réalisées pour obtenir des informations concernant la cinétique du processus d'inflammation en couche. Les paramètres obtenus permettront d'évaluer la potentialité d'inflammation de dépôts de poudres, stockages ou couches, mais ne pourront pas être transposés directement aux nuages de poudres pour lesquels les mécanismes en jeu seront différents.

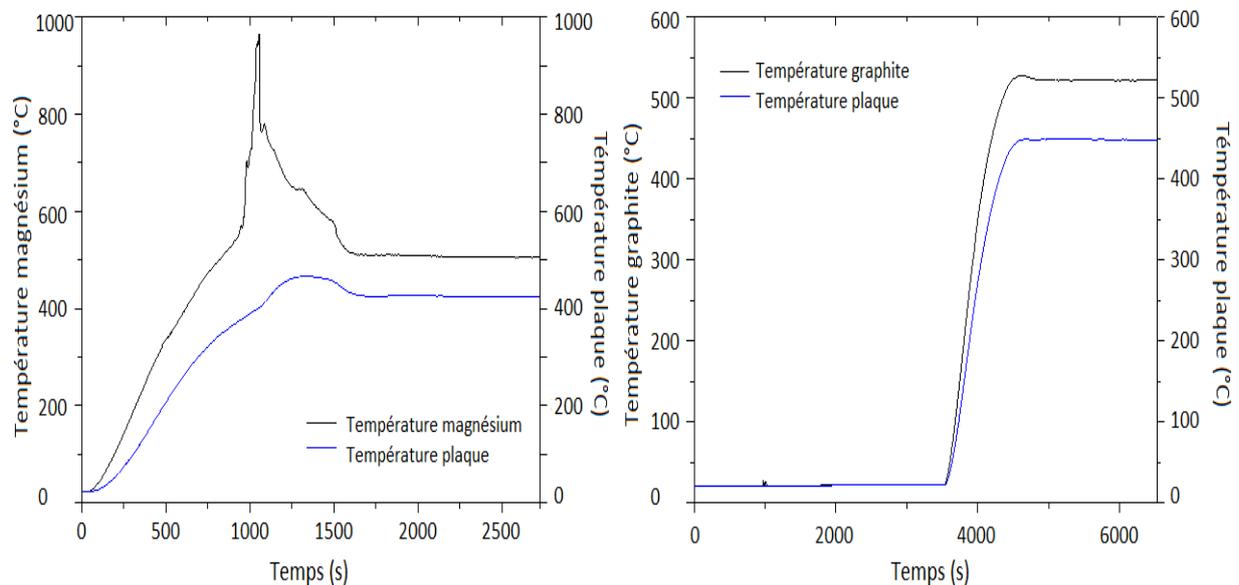
### 3.2.1.1. Détermination de la Température Minimale d'Inflammation des matériaux purs en couche

La température maximale de travail de la plaque chauffante étant d'environ 450°C, seules les températures minimales d'inflammation en couche des poudres métalliques ont pu être déterminées expérimentalement (tableau 3.3).

Poussière	TMI en couche (°C)
Fer	155
Magnésium	450
Graphite	> 450

Tableau 3.3. Valeurs des TMI en couche des poussières utilisées.

La figure 3.6 montre les résultats obtenus pour le magnésium et le graphite purs à une température de consigne de 450°C.



Nous remarquons une différence de vitesse d'échauffement entre les deux poudres : en fait, le graphite nécessite un intervalle de temps plus élevé que le magnésium pour atteindre une même température. Par exemple, il rejoint une température de 400°C en 4301 s, alors que le magnésium nécessite à peine de 619 s à rampe de température équivalente. De la même façon, la température maximale de l'essai est atteinte après 5401 s par le graphite et après 1056 s par le magnésium. Cela nous donne des informations sur la cinétique et l'auto échauffement des poudres, bien que le graphite ne s'enflamme pas à 450°C, un auto-échauffement est toutefois notable, ce qui génère une élévation de température de près de 80°C.

Dans le tableau 3.3 nous pouvons observer une différence entre les TMI des deux métaux, qui peut s'expliquer en faisant référence à leurs propriétés thermiques. Vu que la diffusivité thermique de la poussière de magnésium est six fois plus élevée que celle du fer, la variation de température à laquelle la plaque chauffante est soumise se transmet plus facilement à travers les couches élémentaires constituant le tas de poudre. Le flux thermique est donc libre de se propager, sans qu'il y ait une accumulation de la chaleur et la génération de points chauds. De cette façon les pertes

thermiques sont plus élevées par rapport au cas du fer. Au contraire, pour ce dernier, les premières couches de poudre ont une tendance plus marquée à accumuler la chaleur, ce qui contribue à une inflammation plus aisée à une température plus faible. Ainsi, comme la conductivité et l'effusivité thermique du magnésium sont respectivement trois et deux fois plus élevées que celle du fer, le transfert de chaleur au sein de la couche se produit plus rapidement.

Dans le cas du graphite, son inertie thermique élevée contribue à expliquer le fait qu'aucune inflammation ne s'est produite jusqu'à des températures de plaque égales à 450°C.

Afin de valider les résultats expérimentaux obtenus, ils ont été comparés avec les données de TMI en couche présentes dans la littérature (tableau 3.4). L'accord obtenu est très bon, voire parfait, pour le fer et le magnésium ; pour le graphite, les valeurs obtenues dans la littérature sont effectivement plus importantes que 450°C.

Poussière	TMI en couche (°C)	Taille moyenne de particules (µm)	Référence
Fer	155	1-6	Dufaud <i>et al.</i> , 2014
	280	0-125	BGIA, 2016
	290	53	Bideau, 2010
Magnésium	460	6	Gang <i>et al.</i> , 2008
	490	47	Gang <i>et al.</i> , 2008
Graphite	540-580	non communiquée	Hertzberg <i>et al.</i> , 1992
	580	non communiquée	NMAB, 1982
	680	non communiquée	Nifuku <i>et al.</i> , 2007

Tableau 3.4. Valeurs bibliographiques des TMI en couche des poussières utilisées.

### 3.2.1.2. Analyse thermogravimétrique des matériaux purs

Les comportements en couche du graphite et du fer ont été également étudiés en thermogravimétrie pour des dépôts de poussières de quelques dizaines de milligrammes. Nous avons décidé de nous focaliser sur une seule poudre de nature métallique, et particulièrement sur le fer au détriment du magnésium, car le premier présente une TMI en couche beaucoup plus faible par rapport à celle de la poudre carbonée. Cela peut se traduire par une contribution plus marquée et distinguable lors de l'étude du comportement en couche des mélanges graphite/métaux.

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées à l'Institut Jean-Lamour IJL de Nancy. Le programme de chauffe suivant a été utilisé :

- un palier à température ambiante pendant une heure sous air,
- une rampe de chauffe à 10 K.min<sup>-1</sup> sous air,
- un palier isotherme sous air pendant un intervalle de temps qui dépend de la stabilisation de la masse à la température de consigne (de quelques heures à plusieurs jours),
- un refroidissement.

Les températures de consigne sont de 550 et 600°C pour le graphite et de 350, 400, 450 et 500°C pour le fer. Des températures plus faibles n'ont pas pu être utilisées dans le cas du graphite, car il était impossible d'atteindre la stabilisation de la masse de l'échantillon dans des temps raisonnables, du fait de la cinétique lente mise en jeu.

La figure 3.7 montre les évolutions temporelles de la masse de graphite (a) et de fer (b), respectivement à des températures de consignes égales à 600 et 500°C. Contrairement au graphite, l'oxydation du fer est accompagnée par une prise de masse liée à la formation de l'oxyde de fer

solide entourant les particules. De plus, nous pouvons observer que l'oxydation du fer a lieu très rapidement (comparativement au graphite), en prenant environ trois heures avant d'atteindre un palier. Par conséquent, la masse de l'échantillon atteint une valeur de plateau, aux environs de 140% de sa masse initiale (figure 3.7b). Au contraire, l'oxydation du graphite est très lente et graduelle (figure 3.7a), elle se produit sur un intervalle de temps d'environ trente heures, bien que la température du four utilisée soit de cent degrés plus élevée par rapport au cas du fer. Cela nous donne des informations précieuses au sujet de la réactivité des poudres d'intérêt.

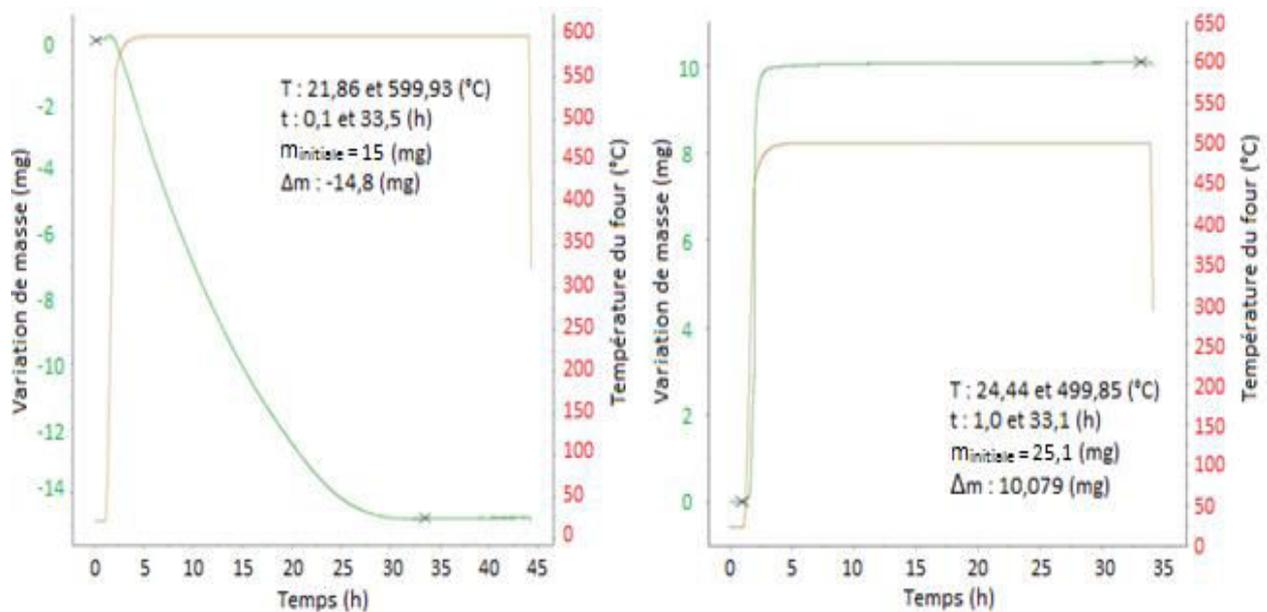


Figure 3.7. Thermogrammes relatifs à a) graphite et b) fer à une température de consigne de 600 et 500°C, respectivement.

Deux allures différentes ont été remarquées en comparant les courbes cinétiques du graphite et du fer (figure 3.8) : le graphite est caractérisé par une conversion lente en une seule étape, alors que le fer s'oxyde beaucoup plus rapidement mais en deux étapes distinctes. La présence de deux étapes est probablement liée à la production de deux différents types d'oxyde : nous pouvons supposer qu'initialement le fer s'oxyde à  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et qu'ensuite ce dernier, étant une espèce thermodynamiquement instable (cf. encart à la fin du paragraphe), se transforme en  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

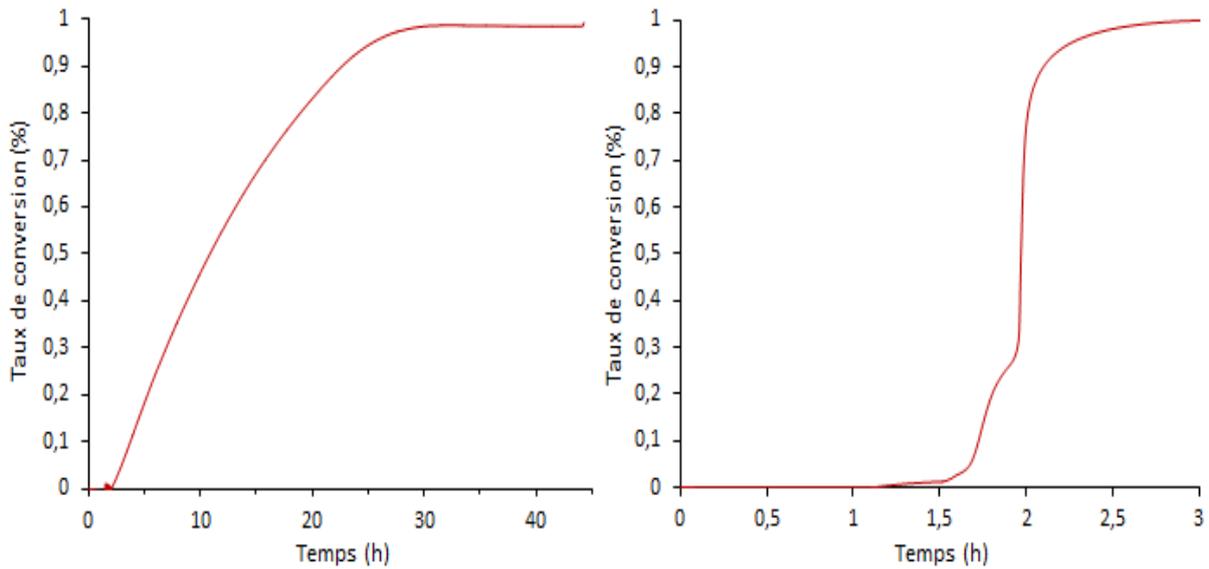


Figure 3.8. Evolution temporelle du taux de conversion du a) graphite et b) fer à 600 et 500°C, respectivement.

Les réactions gaz-solide que nous avons considérées sont les suivantes :



En effet, aux températures d'intérêt, la forme la plus stable d'oxyde de fer est le tétr oxyde de trifer. Nous en parlerons en détail à la fin du paragraphe.

Afin d'obtenir des informations cinétiques concernant les réactions 3.5 et 3.6 à partir des données thermogravimétriques, nous avons utilisé des méthodes isoconversionnelles isothermes, bien que des méthodes non-isothermes, comme celle de Osawa-Flynn-Wall (Guillaume, 2013) auraient pu être également utilisées. La vitesse de variation du degré d'oxydation en isotherme peut s'exprimer comme :

$$\frac{dx}{dt} = f(x) k_T(T) \quad (3.7)$$

Elle dépend de  $f(x)$ , qui est une fonction cinétique dont la forme mathématique traduit le mécanisme réactionnel, et d'une fonction de la température, la constante cinétique  $k_T(T)$ . En supposant qu'elle suive la loi d'Arrhenius, cette dernière peut s'écrire comme suit :

$$k_T(T) = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{R T}\right) \quad (3.8)$$

où  $E_a$  et  $k_0$  sont les paramètres cinétiques que nous voulons déterminer. En disposant de plusieurs expériences à différentes températures,  $E_a$  et  $k_0$  peuvent être obtenus respectivement de la pente et de l'ordonnée à l'origine du diagramme représentant le logarithme de  $k_T(T)$  en fonction de l'inverse de la température. Pour déterminer cette constante cinétique, nous avons testé plusieurs lois cinétiques  $f(x)$  afin de trouver celle qui décrit le mieux l'évolution de notre système. Deux modèles cinétiques ont été utilisés : le modèle à cœur rétrécissant et celui à conversion uniforme (Yagi et Kunii, 1955 ; Levenspiel, 1999). Les deux font l'hypothèse que toutes les particules sont sphériques, ont le même rayon et brûlent en même temps avec le même rendement. Par contre, le modèle à cœur rétrécissant prévoit que le rayon des particules décroît en fonction du temps, alors que celui à

conversion uniforme suppose que les particules se convertissent en bloc sans un front réactionnel raide (figure 3.9).

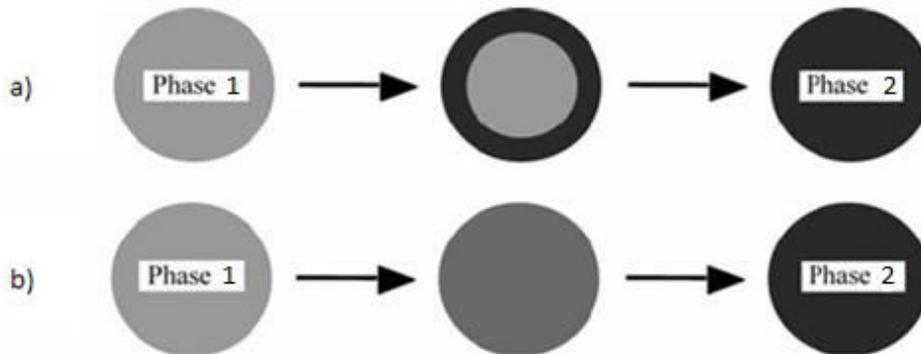


Figure 3.9. Schémas décrivant la consommation d'une particule selon le modèle à a) cœur rétrécissant et b) conversion uniforme (Patisson, 2005).

Pour ce qui concerne le modèle à cœur rétrécissant, nous avons considéré trois différents sous cas liés aux étapes cinétiques limitantes possibles. En effet, en se basant sur l'approximation de l'étape limitante, nous avons supposé qu'une des étapes élémentaires du mécanisme de réaction « impose » sa vitesse aux autres (Pijolat, 2016) : la vitesse de réaction est donc égale à la seule vitesse de l'étape limitante. Trois étapes réactionnelles ont été prises en compte : le régime de diffusion ou transfert externe (dans la couche limite), le régime de diffusion interne (dans les cendres, par exemple, si le matériau en produit en s'oxydant) et le régime chimique. Dans les deux premiers cas, le phénomène contrôlant la vitesse de réaction est la diffusion des espèces gazeuses, respectivement, dans la couche limite entourant la surface de la particule et dans le solide. Dans le dernier cas, la vitesse est limitée par la réaction chimique en elle-même. Les lois cinétiques, dans leur forme intégrée correspondant aux différents régimes limitants, sont reportées dans le tableau suivant en fonction du taux de conversion  $x$  :

Modèle	Régime réactionnel	Fonction intégrée, $t. t_0^{-1}$	Temps de consommation totale d'une particule, $t_0$
Cœur rétrécissant	Chimique	$1 - (1 - x)^{\frac{1}{3}}$	$\frac{\rho_{\text{solide}} r_0}{v M_{\text{solide}} k_i C_{O_2}^n}$
	Diffusion	$1 - 3(1 - x)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - x)$	$\frac{\rho_{\text{solide}} r_0^2}{6 v M_{\text{solide}} D_e C_{O_2}}$
	Transfert externe	$1 - (1 - x)^{\frac{2}{3}}$	$\frac{\rho_{\text{solide}} r_0}{3 v M_{\text{solide}} k_D C_{O_2}}$
Conversion uniforme	-	$-\ln(1 - x)$	$\frac{3 \rho_{\text{solide}}}{v M_{\text{solide}} k C_{O_2}^n}$

Tableau 3.5. Fonctions intégrées des lois cinétiques utilisées et temps de consommation totale d'une particule correspondant (Traoré, 2007).

où  $\rho_{\text{solide}}$ ,  $r_0$ ,  $v$ ,  $M_{\text{solide}}$ ,  $C_{O_2}$  et  $n$  sont respectivement la densité du solide, le rayon initial de la particule de solide, le coefficient stœchiométrique, la masse molaire de solide, la concentration d'oxygène et l'ordre de réaction vis-à-vis de ce dernier.

Le modèle à conversion uniforme a été tout de suite écarté car il restituait des résultats très éloignés par rapport aux autres fonctions cinétiques testées. Cela est compréhensible parce que, d'un point de vue physique, il répond moins à la réalité du phénomène d'oxydation que le modèle à cœur

rétrécissant. La figure 3.10 montre les résultats de la modélisation des données expérimentales pour le graphite à 600°C, en ayant utilisé les trois lois cinétiques du modèle à cœur rétrécissant. Nous remarquons que parmi les régimes proposés par ce modèle celui qui modélise le mieux la réaction d'oxydation est de type transfert externe. Nous avons obtenu des résultats similaires à 550°C. En suivant le même raisonnement, nous avons observé que le régime qui modélise le mieux l'oxydation du fer est de type diffusionnel interne, à toutes les températures testées.

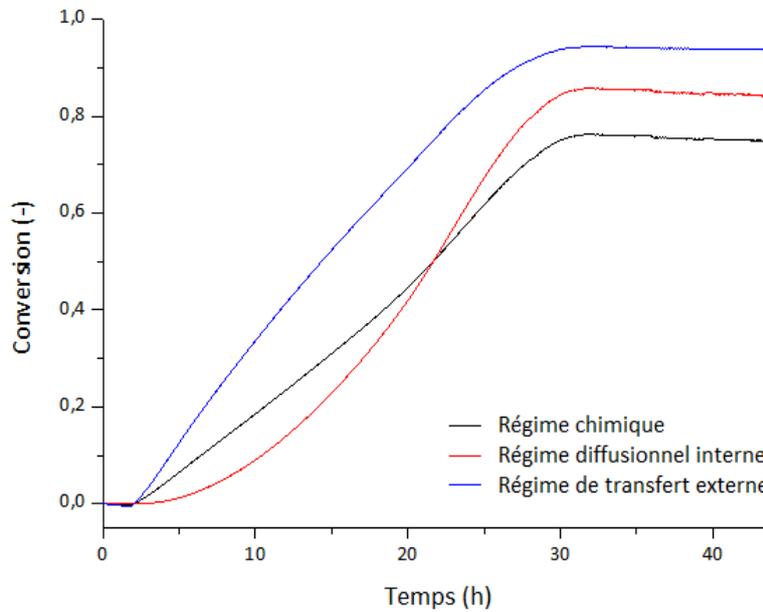


Figure 3.10. Modélisation de l'évolution de la conversion du graphite à 600°C en utilisant le modèle à cœur rétrécissant avec limitation chimique, diffusionnelle interne et de transfert externe.

Une fois le régime limitant déterminé, nous avons déduit la constante cinétique à partir de l'expression du temps de consommation totale d'une particule,  $t_0$ . En outre, de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite représentant le logarithme naturel de la constante cinétique en fonction de l'inverse de la température, nous avons déterminé l'énergie d'activation de la réaction,  $E_a$ , et le coefficient pre-exponentiel,  $k_{D0}$ , ou la diffusivité maximale,  $D_0$ , selon que l'on se réfère au graphite ou au fer, tels que :

$$k_D = k_{D0} \exp\left(-\frac{E_{aC}}{RT}\right) \quad (3.9)$$

$$D_e = D_0 \exp\left(-\frac{E_{aFe}}{RT}\right) \quad (3.10)$$

Le tableau suivant reporte les valeurs des paramètres cinétiques obtenus :

Poussière	Energie d'activation (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Coefficient pre-exponentiel (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	Diffusivité maximale (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
Graphite	103,5	1,9	-
Fer	290,1	-	3,1 <sup>-15</sup>

Tableau 3.6. Paramètres cinétiques pour l'oxydation du graphite et du fer dans les conditions des essais de thermogravimétrie.

La limitation liée à la diffusion des espèces gazeuses est à considérer comme dérivant d'une diffusion au travers de la couche d'oxyde solide enrobant les particules de fer et d'un transfert au travers de la couche limite gazeuse à l'extérieur des particules de graphite. Cependant, nous tenons à souligner que ces résultats sont valables seulement dans les conditions des essais ATG, en présence donc de couches de poudres et de dépôts fins. Ils ne sont pas automatiquement transposables au cas de particules en suspension pour lesquelles le contact entre l'oxydant et les particules solides ne se fera pas de la même façon.

Les valeurs des énergies d'activation obtenues ont été comparées avec celles présentes dans la littérature (tableau 3.7). Nous remarquons que l'énergie d'activation du graphite se place dans l'éventail d'énergies retrouvées, alors que celle du fer apparait un peu élevée. Cependant, les écarts observés peuvent s'expliquer par le fait que les paramètres cinétiques sont fortement dépendants de facteurs tels que les caractéristiques des poudres testées (impuretés, granulométrie, etc..) et les conditions opératoires (température, modalité de test, etc..). Donc la présente méthode a été également utilisée pour l'estimation des paramètres cinétiques des mélanges graphite/fer, comme nous le verrons dans le paragraphe 3.3.1.2.

Poussière	Energie d'activation (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Taille moyenne de particules (µm)	Référence
Fer	37	5	Yang <i>et al.</i> , 2010
	58	40	Yang <i>et al.</i> , 2010
	222	10	Channing et Graham, 1972
Graphite	72	20	Xiaowei <i>et al.</i> , 2004
	160	-	Blanchard, 2003
	166	47-106	Yang <i>et al.</i> , 2006

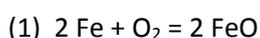
Tableau 3.7. Paramètres cinétiques pour l'oxydation du graphite et du fer reportés dans la littérature.

#### Détermination du type d'oxyde de fer généré :

Selon les conditions de température et de pression, trois différents oxydes peuvent être produits par l'oxydation du fer:

- Oxyde de fer (n. o. II) ou oxyde ferreux, FeO,
- Oxyde de fer (n. o. III) ou oxyde ferrique, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,
- Oxyde de fer (n. o. II, III) ou oxyde magnétique, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Afin de prévoir les équilibres entre le métal et ses oxydes en fonction de la température et, par le fait, de déterminer les réactions d'oxydoréduction thermodynamiquement possibles entre les différentes espèces dans les conditions testées, nous avons utilisé le diagramme d'Ellingham du fer (figure 3.11). Il s'appuie sur la seconde loi de la thermodynamique et sur l'approximation d'Ellingham (Ellingham, 1944) : l'enthalpie et l'entropie standard de réaction sont supposées indépendantes de la température en dehors de tout changement de phase ; en général, les valeurs que nous utilisons sont données à 298 K. Nous avons obtenu l'évolution temporelle de l'enthalpie libre standard de réaction en fonction de la température,  $\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0$ , pour les réactions d'oxydation du fer suivantes :



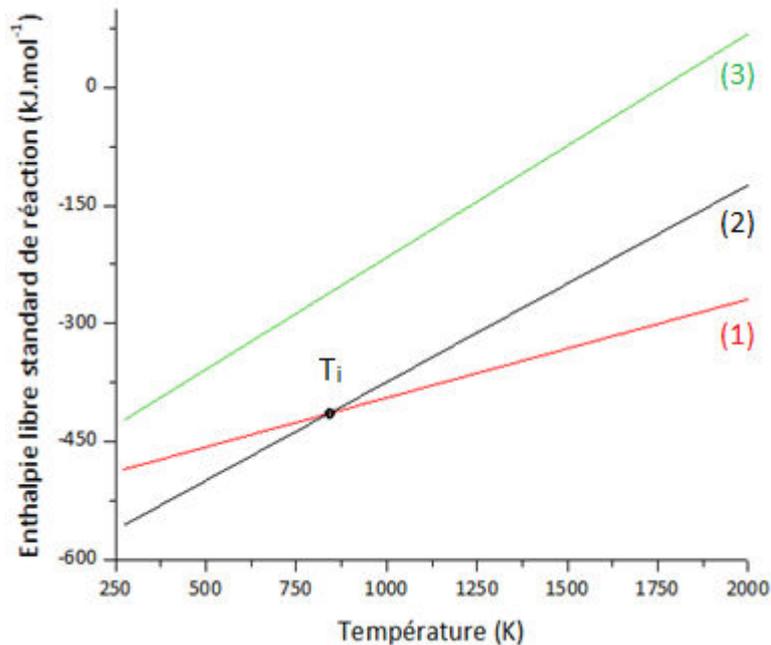
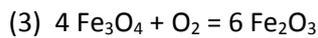
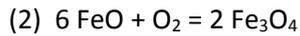


Figure 3.11. Diagramme d'Ellingham pour le fer.

Nous pouvons observer que la réaction (3) de formation de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  est caractérisée par l'enthalpie libre standard de réaction la plus élevée quelle que soit la température. Cela veut dire que cet oxyde est le moins stable d'un point de vue thermodynamique. En outre, les droites relatives aux réactions (1) et (2) présentent un point d'intersection pour  $T_i = 840 \text{ K}$ .

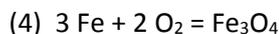
En effet, en fonction des conditions de température nous avons deux situations possibles :

1.  $T > T_i$  :

L'oxyde le plus stable est  $\text{FeO}$ , car  $\Delta_r G^0_1 < \Delta_r G^0_2$ .

2.  $T < T_i$  :

En cette zone  $\Delta_r G^0_1 > \Delta_r G^0_2$ . Par conséquent,  $\text{FeO}$  est thermodynamiquement instable à basse  $T$  et se dismute suivant le bilan  $4 \text{FeO} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}$ . Dans ces conditions, l'oxydation du fer conduit directement à  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  suivant le bilan :



En outre, dans ces conditions, le  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  présente le potentiel d'oxydoréduction le plus élevé de tous les oxydes (respectivement  $-0,44$ ,  $+0,085$  et  $+0,77 \text{ V}$  pour  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), en indiquant qu'il s'agit de l'oxydant le plus fort.

En intégrant la relation (4) dans le diagramme de la figure 3.11, nous obtenons les régions de stabilité thermodynamiques et d'équilibre des trois espèces :

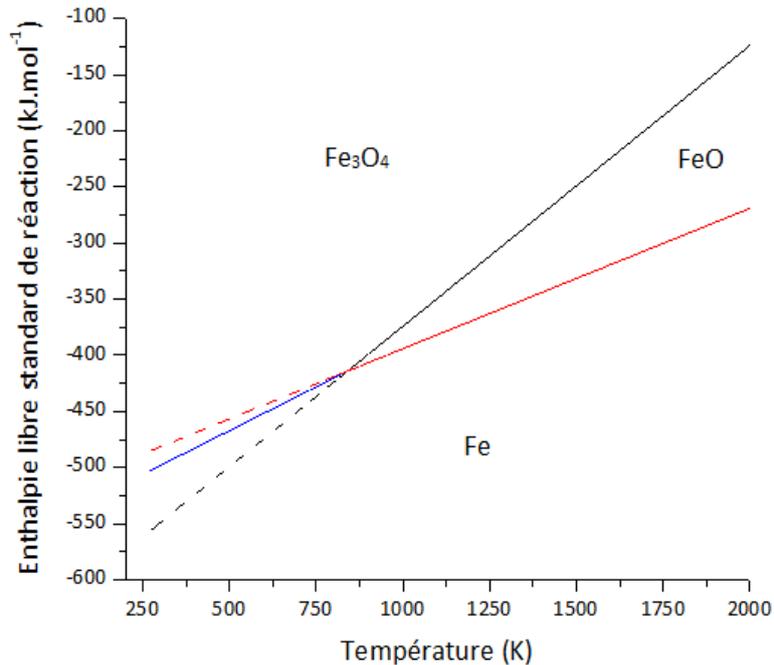


Figure 3.12. Diagramme d'Ellingham pour le fer avec les régions de stabilité thermodynamique.

Ce que nous venons de présenter explique pourquoi nous avons supposé que l'oxyde qui se génère lors des expériences de thermogravimétrie est Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, les températures maximales atteintes au cours de ces essais étant inférieures ou de l'ordre de T<sub>i</sub>. Selon un raisonnement similaire nous aurions dû supposer que l'oxydation du fer conduit à FeO lors des expériences d'explosion, car les températures atteintes sont largement plus élevées que T<sub>i</sub>, de l'ordre de plus de 1500°C. Par contre, les analyses du diagramme d'Ellingham sont uniquement d'ordre thermodynamique, les aspects liés à la cinétique de la réaction ne sont pas pris en compte. L'oxydation du fer à FeO est en fait très lente.

### 3.2.2. Inflammabilité des matériaux d'étude purs en nuage

Afin d'étudier le comportement des poussières pures en nuage, leurs paramètres de sensibilité à l'inflammation ont été déterminés. Nous présenterons les résultats obtenus dans les paragraphes qui suivent. Rappelons que la connaissance de ces paramètres a une importance toute particulière dans la mise en place de moyens de prévention adéquats. Ainsi, le choix des matériels à positionner en zones à risque d'explosion devra prendre en considération des critères liés à l'énergie minimale d'inflammation et aux TMI. Par exemple, la classe de température des matériaux (de T1 à T6) dépend directement de la température maximale de surface qu'ils génèrent. Elle sera donc choisie en fonction des TMI.

#### 3.2.2.1. Détermination de la Température Minimale d'Inflammation des matériaux purs en nuage

La température maximale de travail du four Godbert-Greenwald étant d'environ 900°C, seule la Température Minimale d'Inflammation en nuage du magnésium a pu être déterminée expérimentalement (tableau 3.8).

Poussière	TMI en nuage (°C)
Magnésium	540
Fer	> 900
Graphite	> 900

Tableau 3.8. Valeurs des TMI en nuage des poussières utilisées.

Les résultats obtenus ont été comparés avec les données présentes dans la littérature, afin de les valider et d'estimer les TMI relatives aux poussières de graphite et de fer.

Poussière	TMI en nuage (°C)	Taille moyenne de particules (µm)	Référence
Magnésium	480	6	Gang <i>et al.</i> , 2008
	520	0-20	Nifuku <i>et al.</i> , 2007
	520	-	Jacobson <i>et al.</i> (Bureau of Mines), 2009
	520	47	Gang <i>et al.</i> , 2008
Fer	880	-	Jacobson <i>et al.</i> (Bureau of Mines), 2009
	900	-	Jacobson <i>et al.</i> (Bureau of Mines), 2009
Graphite	920	-	Conti <i>et al.</i> (Bureau of Mines), 1993
	925	43	Hertzberg, 1991
	Pas d'inflammation	-	Petit (INRS), 2006

Tableau 3.9. Valeurs bibliographiques des TMI en nuage des poussières utilisées.

Nous pouvons remarquer une grande différence entre les TMI des deux poussières métalliques. Bien que la conductivité et la diffusivité thermique du magnésium soient plus élevées que celles du fer, ce qui pourrait faire penser à un échauffement plus rapide et favorable, la différence de taille très marquée entre les deux poussières utilisées fait que le temps caractéristique de chauffe d'une seule particule de fer est plus faible que celui d'une particule de magnésium. De plus, les particules de fer devraient avoir un temps suffisant pour s'échauffer et s'enflammer, car les temps de chauffe des deux métaux sont plus faibles que le temps caractéristique de séjour des particules dans le four (voir encart) (tableau 3.10).

Poussière	Temps de chauffe d'une particule (s)	Temps de séjour (s)
Fer	$3,41^{E-7}$	$3,2^{E-4}$
Magnésium	$4,47^{E-6}$	
Graphite	$2,58^{E-4}$	

Tableau 3.10. Comparaison entre les temps de chauffe des particules utilisées et leur temps de séjour dans le four Godbert-Greenwald.

Finalement, ce qui pourrait expliquer la différence entre les TMI en nuage enregistrées semble être la nature de la couche d'oxyde, qui dans le cas du magnésium est poreuse ( $R_{PB} < 1$ ) et plus facilement pénétrable par les molécules d'oxygène par rapport à celle du fer. En outre, les particules de fer utilisées ont une granulométrie pas assez faible pour qu'aux températures de travail des contraintes mécaniques suffisamment fortes soient générées (loi de Laplace) et permettent de casser complètement la couche d'oxyde pour l'accès des molécules d'oxydant.

Calcul des temps de chauffe d'une particule et de séjour dans le four Godbert-Greenwald :

- Temps de chauffe :

$$t_{\text{chauffe}} = \frac{\rho c_p d_{50}^2}{k} \quad (3.11)$$

- Temps de séjour :

Le volume du four  $V_{GG}$  a été calculé en sachant que son diamètre interne et sa hauteur sont respectivement  $3,65^{E-2}$  et  $2,5^{E-1}$  m : il est donc  $2,6^{E-4}$  m<sup>3</sup>. Vu que l'écoulement peut être considéré comme compressible isentropique à faible vitesse, le débit massique d'air rentrant dans le four,  $\dot{m}_{GG}$ , peut s'écrire de la manière suivante :

$$\dot{m}_{GG} = S_{GG, \text{int}} \sqrt{2P_1 \rho_1 \frac{\gamma}{\gamma-1} \left[ \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{2}{\gamma}} - \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma+1}{\gamma}} \right]} \quad (3.12)$$

où  $S_{GG, \text{int}}$  est la surface de passage interne du four,  $P_1$  la pression en amont,  $P_2$  celle en aval,  $\gamma$  et  $\rho_1$  respectivement le coefficient polytropique et la densité de l'air à la pression  $P_1$ . Le débit volumique  $\dot{Q}_{GG}$  s'obtient en divisant celui massique par la densité de l'air.

Le temps de séjour dans le four s'exprime alors comme suit :

$$t_{\text{séjour}} = \frac{V_{GG}}{\dot{Q}_{GG}} = \frac{2,6^{-4} \text{ m}^3}{8,2^{-1} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}} = 3,2^{-4} \text{ s} \quad (3.13)$$

### 3.2.2.2. Détermination de l'Energie Minimale d'Inflammation des matériaux purs

Les Energies Minimales d'Inflammation des poussières pures déterminées expérimentalement sont reportées dans le tableau suivant :

Poussière	EMI (J)	Equipement
Magnésium	0,004	Hartmann modifié
Fer	1000	Sphère de 20 litres
Graphite	2000	Sphère de 20 litres

Tableau 3.11. Valeurs des EMI des poussières pures et équipements utilisés pour leur détermination.

Les EMI de chaque poussière ont été déterminées en faisant varier la concentration en poudre sur une plage allant de 500 g.m<sup>-3</sup> à 1250 g.m<sup>-3</sup> et en modifiant la turbulence initiale du milieu ( $t_v$  allant de 60 à 150 ms). Selon la classification présentée au chapitre 2.1.1.1 (Janès *et al.*, 2008), la poudre de magnésium peut être considérée comme étant « extrêmement sensible » à l'allumage électrostatique, alors que le graphite et le fer apparaissent comme des poussières non sensibles, en ayant une EMI beaucoup plus élevée.

Les résultats expérimentaux sont en bon accord avec les données présentes dans la bibliographie, qui ont été reportées dans le tableau 3.12.

Poussière	EMI (J)	Taille moyenne de particules ( $\mu\text{m}$ )	Référence
Magnésium	> 0,002	6	Gang <i>et al.</i> , 2008
	0,004	0-20	Nifuku <i>et al.</i> , 2007
	0,004	28	Choi <i>et al.</i> , 2016
	0,046 - 0,054	47	Gang <i>et al.</i> , 2008
Fer	> 1000	0-63	BGIA, 2016
Graphite	2000	4	Denkevits et Dorofeev, 2006

Tableau 3.12. Valeurs bibliographiques des EMI des poussières utilisées.

### 3.2.2.3. Détermination de la Concentration Minimale Explosive des matériaux purs

Le tableau 3.13 montre les valeurs des Concentrations Minimales Explosives des poudres utilisées pour cette étude et déterminées à l'aide de la sphère de 20 L :

Poussière	CME ( $\text{g.m}^{-3}$ )
Magnésium	60
Graphite	120
Fer	200

Tableau 3.13. Valeurs des CME des poussières utilisées.

Il apparaît clairement que le fer et le graphite, possédant déjà des énergies minimales d'inflammation élevées, ont également une CME importante, en comparaison avec la poudre de magnésium. D'un point de vue pratique, cela se traduit par le fait que les opérations de nettoyage et dépoussiérage des lieux de travail où se manipule du magnésium doivent être réalisées beaucoup plus fréquemment par rapport au cas du fer et du graphite et que les zones ATEX seront plus étendues pour le magnésium.

Le tableau 3.14 résume les valeurs de CME que nous avons trouvées dans la littérature, relatives aux poudres d'intérêt :

Poussière	CME ( $\text{g.m}^{-3}$ )	Taille moyenne de particules ( $\mu\text{m}$ )	Référence
Magnésium	30	28	Beck <i>et al.</i> , 1997
	55	16	Cashdollar et Zlochower, 2007
	60	20	Hertzberg <i>et al.</i> , 1992
	90	0-20	Nifuku <i>et al.</i> , 2007
Graphite	70	4	Denkevits et Dorofeev, 2006
	90	1	Cashdollar et Zlochower, 2007
	120	40	Rocher, 2012
	125	10	Beck <i>et al.</i> , 1997
Fer	220	4	Cashdollar et Zlochower, 2007
	230	5	Hertzberg <i>et al.</i> , 1992
	500	12	Beck <i>et al.</i> , 1997

Tableau 3.14. Valeurs bibliographiques des CME des poussières utilisées.

Nous savons que les concentrations minimales explosives des poussières ne sont pas connues avec autant de précision que celles des gaz, du fait que la génération d'un nuage de poudres homogène est difficile à réaliser. Pour cette raison, nous pouvons remarquer dans le tableau 3.14 une dispersion, bien que limitée, des données. En outre, les valeurs bibliographiques relatives au graphite nous permettent d'observer que la CME est une grandeur très dépendante de la granulométrie de l'échantillon testé. En ce qui concerne nos valeurs, elles sont en bon accord avec les données bibliographiques.

### 3.2.3. Sévérité des matériaux d'étude purs en milieu confiné

Afin d'avoir une vision globale de l'explosivité des poussières pures, et après avoir parlé de leur inflammabilité, dans les paragraphes suivants nous discuterons de l'intensité que leur explosion éventuelle peut atteindre en milieu confiné.

Dix concentrations en poussière, dans l'intervalle allant de 60 et 1500 g.m<sup>-3</sup>, ont été étudiées en condition standard, c'est-à-dire en utilisant un délai d'inflammation ou  $t_v$  de 60 ms et une énergie d'inflammation, délivrée par des inflammateurs pyrotechniques (Sobbe GmbH), de 10 kJ. Les poussières ont été testées en condition d'humidité relative ambiante. Ce choix permet d'éviter les phénomènes d'adsorption rapide de l'eau lors de la manipulation de poudres sèches et d'accroître la reproductibilité des tests tout en étant dans des conditions industrielles 'habituelles'. Nous parlerons plus en détail de l'influence de ces différents paramètres dans le paragraphe 3.3.4.2. La reproductibilité expérimentale a été évaluée en effectuant le même test d'explosion quatre fois en conditions stœchiométriques, puis en supposant le même écart-type pour les autres concentrations de carburant. Il semble qu'un écart de 4,5% pourrait être évalué pour la pression maximale d'explosion et de 11% pour la vitesse maximale de montée de pression, ce qui est en bon accord avec les valeurs présentées par Proust *et al.* (2007).

La figure 3.13 montre l'évolution de la pression d'explosion et de la vitesse de montée en pression en fonction de la concentration en poussière pour les trois matériaux considérés. Les valeurs maximales des paramètres de sévérité déterminés, en termes de pression maximale d'explosion,  $P_{max}$ , de vitesse maximale de montée en pression,  $(dP/dt)_{max}$ , et d'indice d'explosion,  $K_{st}$ , sont résumées dans le tableau 3.15. L'indice d'explosion, comme nous l'avons dit au chapitre 2.1.2.1, nous a permis de hiérarchiser la sévérité des explosions et donc de classer les poussières en diverses classes d'explosivité.

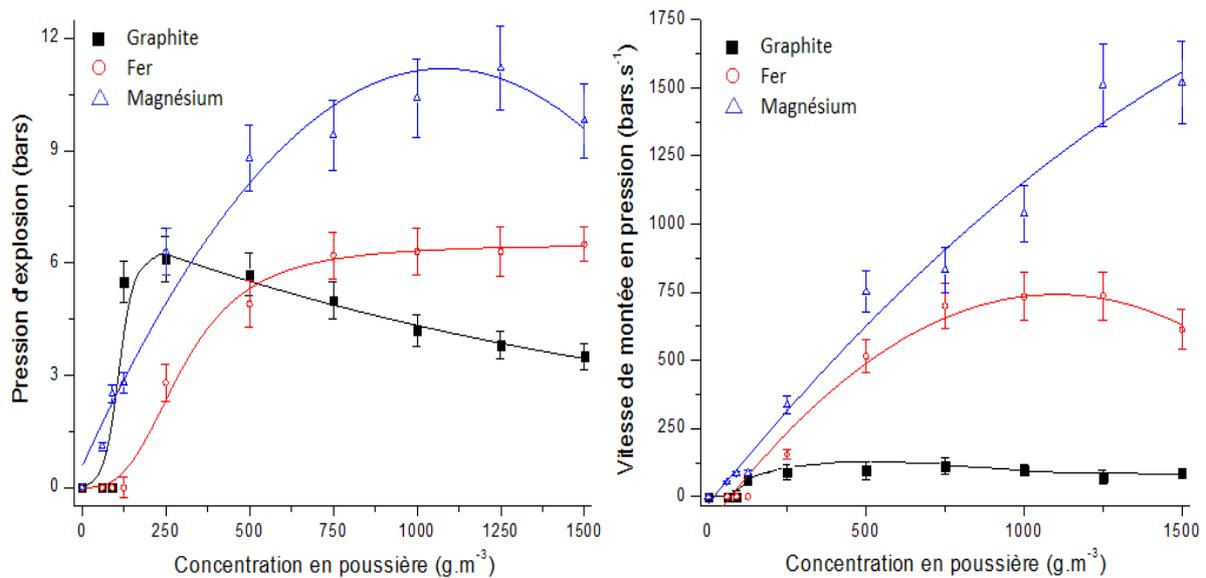


Figure 3.13. a) Pression d'explosion et b) vitesse de montée en pression du graphite, fer et magnésium en fonction de la concentration en poussière.

Poussière	$P_{\max}$ (bars)	$\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max}$ (bars. s <sup>-1</sup> )	$K_{st}$ (bars.m.s <sup>-1</sup> )	Classe d'explosivité	Caractère de l'explosion
Graphite	6,1	111	30	St1	Faible à moyenne
Fer	6,5	736	200	St2	Forte
Magnésium	11,2	1519	412	St3	Très forte

Tableau 3.15. Valeurs des paramètres de sévérité des poussières utilisées.

Sans surprise, le magnésium se présente comme la poudre la plus réactive de celles étudiées. En outre, nous pouvons remarquer que les pressions d'explosion du graphite et du magnésium atteignent un maximum, relativement à environ 250 et 1250 g.m<sup>-3</sup>. Ces concentrations correspondent aux conditions de mélange stœchiométrique réel, qui, pour des poussières, s'enregistrent très souvent au-delà des correspondantes valeurs théoriques à cause de la combustion incomplète et des phénomènes de sédimentation et d'hétérogénéité des nuages de poudres (Lee *et al.*, 1992). Au vu de la concentration stœchiométrique théorique très élevée du fer (cf. tableau 3.16), le maximum de la pression d'explosion se trouve très probablement au-delà de 1500 g.m<sup>-3</sup>.

Poussière	Concentration stœchiométrique théorique (g.m <sup>-3</sup> )	Concentration stœchiométrique réelle (g.m <sup>-3</sup> )
Graphite	120	250
Magnésium	425	1250
Fer	652	> 1500

Tableau 3.16. Comparaison entre les concentrations stœchiométriques théoriques et celles réelles des poussières utilisées.

En examinant les données de la littérature relatives notamment à la sévérité du graphite et du magnésium (tableau 3.17), nous observons que la vitesse maximale de montée en pression dépend de la taille de particules de manière beaucoup plus marquée que la pression maximale montrant

clairement la dissociation entre phénomènes liés à la cinétique et liés à la thermodynamique. Nous discuterons de cela au paragraphe 3.3.3.

Poussière	$P_{\max}$ (bars)	$\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max}$ (bars. s <sup>-1</sup> )	Taille moyenne de particules (µm)	Référence
Fer	3,7	254	0-96	BGIA, 2016
	4,2	152	-	Jacobson <i>et al.</i> (Bureau of Mines), 2009
	4,5	-	4	Cashdollar et Zlochower, 2007
Graphite	6	80	40-45	Denkevits et Dorofeev, 2006
	6,1	95	25-32	Denkevits et Dorofeev, 2006
	6,6	250	4	Denkevits et Dorofeev, 2006
Magnésium	8,8	744	74	Mittal, 2014
	10,8	1474	30	Roser, 1998
	12,4	1657	22	Mittal, 2014

Tableau 3.17. Valeurs bibliographiques des paramètres de sévérité des poussières utilisées.

Si les données expérimentales relatives au magnésium et au graphite sont en bon accord avec les résultats de la littérature, nous pouvons aussi remarquer des différences entre les données bibliographiques relatives au fer et les résultats que nous avons obtenus. Ces écarts peuvent trouver une explication dans la diversité des conditions opératoires utilisées (niveau de turbulence, énergie d'inflammation) et des caractéristiques de la poussière (granulométrie, degré d'oxydation). Nous en parlerons plus en détail dans le paragraphe 3.3.4.

Lors des essais en sphère de 20 litres, les particules résiduelles ont été collectées après refroidissement de l'enceinte. Une analyse MEB réalisée sur les produits de la combustion des métaux purs (cf. figure 3.14) ainsi que la comparaison entre les propriétés des couples magnésium/oxyde de magnésium et fer/oxydes de fer (cf. tableau 3.18) ont permis d'identifier les modalités de combustion de ces poudres. Le magnésium, étant caractérisé par une température d'ébullition inférieure à celle de volatilisation de son oxyde, réagit en phase homogène gazeuse avec une flamme détachée de la particule (Liebman *et al.*, 1972 ; Yetter *et al.*, 2009 ; Lomba *et al.*, 2015). L'oxyde métallique résultant, instable en phase vapeur, se condense (Coffin et Brokaw, 1957 ; Cassel et Liebman, 1962 ; Florko *et al.*, 1982 ; Pisarenko et Kozitskii, 1994) sous forme de particules nanométriques (figure 3.14a) ou s'agrège sous forme de structures de tailles inférieures à celles des particules primaires. Les cubes de différentes tailles visibles en figure 3.14a correspondent aux particules de MgO. Au contraire, les produits de combustion du fer se présentent sous deux aspects (figure 3.14b) : en très fines billes nanométriques (témoins d'une oxydation en phase vapeur) et en billes de taille similaire aux particules initiales de fer avec des craquelures dans la couche d'oxyde qui les enveloppe (témoins d'une oxydation hétérogène de surface). Nous pouvons donc affirmer que le fer est caractérisé par un mode de combustion de type transitionnel.

Couple métal/oxyde	Point d'ébullition du métal (°C)	Température de volatilisation de l'oxyde (°C)
Mg/MgO	1093	3157
Fe/FeO	2862	3414
Fe/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2862	1462
Fe/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2862	1597

Tableau 3.18. Point d'ébullition du magnésium et du fer et température de volatilisation de leurs oxydes.

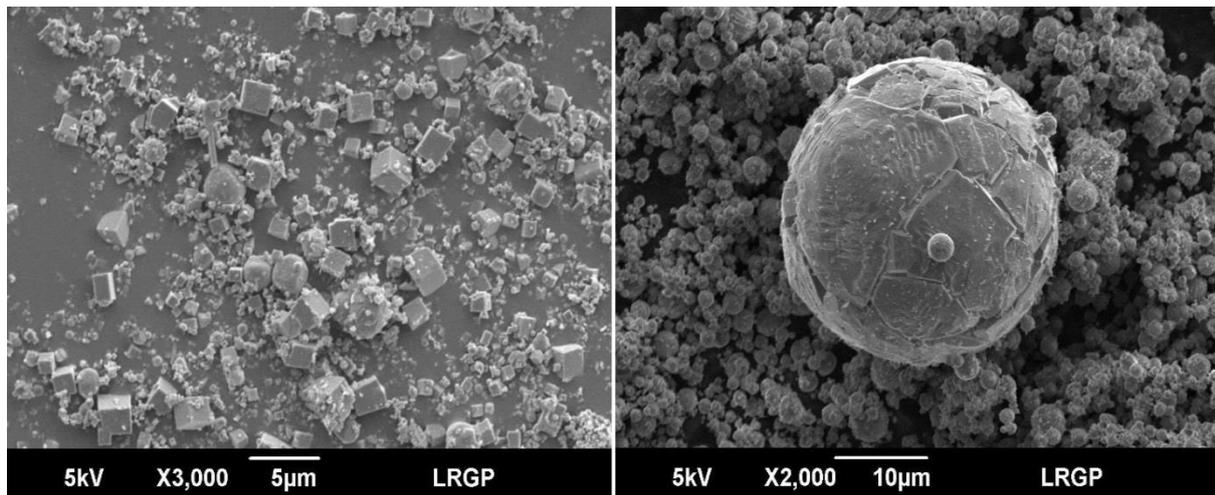


Figure 3.14. Images MEB des produits de l'oxydation de a) magnésium et b) fer.

### 3.3. Les mélanges hybrides solide/solide

Comme précisé au chapitre 1, des mélanges hybrides solide/solide sont fréquemment rencontrés sur les sites de démantèlement des réacteurs nucléaires UNGG ainsi que sur les sites de stockage des déchets. Le tableau 3.19 résume les caractéristiques des mélanges sur lesquels ce travail de thèse a porté et décrit la gamme de concentration d'intérêt utilisées en fonction des métaux. Ces gammes ont été choisies sur la base d'une précédente étude réalisée in situ (source IRSN). Le tableau rappelle aussi les lieux où ces types de mélanges peuvent être rencontrés.

L'homogénéité des mélanges a été assurée au cours des expériences grâce à un mélangeur chaotique Turbula (T2F - Glen Mills) (cf. paragraphe 2.2.5).

Type de mélange	Pourcentage massique de métal	Lieux où ils peuvent être rencontrés
Fer/graphite	0-35	Réacteurs nucléaires UNGG en démantèlement
Magnésium/graphite	0-30	Silos de stockage des déchets nucléaires

Tableau 3.19. Caractéristiques des mélanges d'étude et lieux où ils peuvent être rencontrés.

Comme nous l'avons fait pour les matériaux purs, nous présenterons tout d'abord les résultats concernant l'inflammabilité des mélanges hybrides, en couche et en nuage, pour ensuite détailler ceux liés à leur sévérité.

### 3.3.1. Inflammabilité des mélanges en couche

Afin d'évaluer la sensibilité à l'auto-échauffement et à l'inflammation des mélanges hybrides, mais aussi pour modéliser leur oxydation dans un second temps, des analyses thermogravimétriques ont été combinées à des mesures de Température Minimale d'Inflammation, de la même façon que pour les poussières pures.

#### 3.3.1.1. Détermination de la Température Minimale d'Inflammation des mélanges en couche

Le but étant de déterminer l'évolution de la TMI en couche des mélanges hybrides en fonction de la concentration en métal, ainsi que d'identifier les températures à partir desquelles la réaction d'oxydation se produit ou  $T_{onset}$ , nous avons utilisé la plaque chauffante normalisée selon deux différentes modalités : statique et dynamique. Les principales différences entre les deux modalités résident dans les vitesses de chauffe utilisées et dans les températures testées. En fait, les vitesses de chauffe sont égales à 20 et 15°C.min<sup>-1</sup> respectivement pour les modalités statique et dynamique. En mode statique nous avons testé différentes températures de consigne, maintenues ensuite constantes pour au moins 45 minutes, alors qu'en modalité dynamique une seule température (450°C, la température maximale de travail de la plaque) a été employée. Enfin, les plages de pourcentages de métal testées sont différentes.

Comme nous pouvons le voir en figure 3.15, la TMI du graphite pur diminue progressivement lorsque la teneur en fer augmente. Aucune inflammation n'a été enregistrée pour un pourcentage de fer inférieur ou égal à 20%, tandis que des rougeoiements ont été observés pour des concentrations plus élevées. Selon la norme CEI/IEC 1241-2-1 (1994), ce résultat signifie que l'addition d'une quantité supérieure à 20% m. de fer est suffisante pour considérer ces mélanges comme étant inflammables en couche d'épaisseur supérieure ou égale à 5 mm.

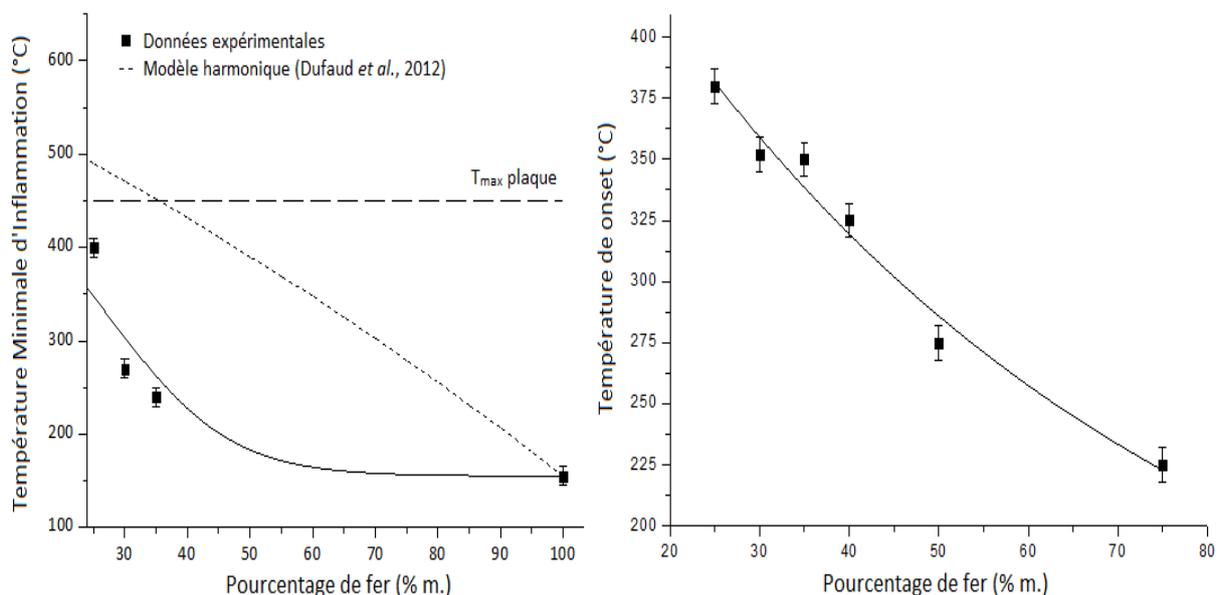


Figure 3.15. a) TMI en couche et b) température de début de réaction en fonction de la teneur en fer dans le mélange.

Au-delà d'une simple proportionnalité, dérivant de la différence entre les TMI des composés purs et de la composition du mélange, ces résultats peuvent également être reliés à la cinétique d'oxydation et à la sensibilité thermique des poudres. En considérant les résultats obtenus en modalité statique, nous avons choisi d'étendre les tests à une plage de pourcentages de fer allant de 25 à 75% m. afin

de déterminer la température de début de réaction de ces mélanges (figure 3.15b). Sa détermination se base sur l'obtention du point d'intersection de la tangente à la courbe de montée en température prise juste avant l'allumage et la tangente de la courbe prise juste après (Bideau *et al.*, 2011). Nous pouvons remarquer une diminution de  $T_{\text{onset}}$  de 41% en allant de 25% m. à 75% m. de fer dans le mélange : le début du processus d'oxydation est alors d'autant plus facilité que le pourcentage de fer est élevé. En effet, l'ajout du fer va notamment changer la compacité de la couche : les particules métalliques, étant plus fines que celles carbonées, tendent à occuper les espaces vides entre les particules de graphite. Par conséquent, les phénomènes de convection interne, l'un des responsables de l'évacuation de la chaleur, sont moins marqués. La tendance observée peut être également expliquée en considérant la sensibilité intrinsèque des deux poudres à l'inflammation en couche (cf. paragraphe 3.2.1.1).

En support de la discussion que nous avons développée au chapitre 2.3.3 au sujet de la validité et de l'applicabilité des modèles harmoniques pour la prédiction des comportements hybrides, la figure 3.15a compare également les données expérimentales de TMI et les valeurs prédites par ces modèles. Comme nous pouvions nous y attendre, la différence est très importante.

Les TMI en couche des mélanges hybrides graphite/magnésium n'ont pas pu être déterminées à cause de la limite imposée par la température maximale de travail de la plaque chauffante. Comme nous l'avons présenté au paragraphe 3.2.1.1, les TMI du magnésium et du graphite purs sont respectivement de 450 et 580°C : en n'ayant pas enregistré d'inflammation jusqu'à 450°C, les TMI hybrides sont certainement placées dans cette plage de valeurs. Les origines des différences observées dans le comportement des mélanges avec le fer et le magnésium peuvent être recherchées dans les caractéristiques des métaux, comme nous en avons parlé au paragraphe 3.2.1.1, ainsi que dans la nature de la couche d'oxyde entourant les particules métalliques qui peut être plus ou moins couvrante et protectrice (cf. paragraphe 3.1).

### **3.3.1.2. Analyse thermogravimétrique des mélanges**

Au vu de leur comportement en couche, les mélanges graphite/fer, notamment le mélange à 35% m., ont fait également l'objet d'une étude thermogravimétrique visant à obtenir des informations sur leur cinétique d'oxydation. Les températures de consigne du four qui ont été utilisées sont 500, 550, 600, 650 et 700°C. Tous les thermogrammes montrent une tendance assez particulière, visible en figure 3.16 relative au thermogramme obtenu à une température de consigne de 500°C.

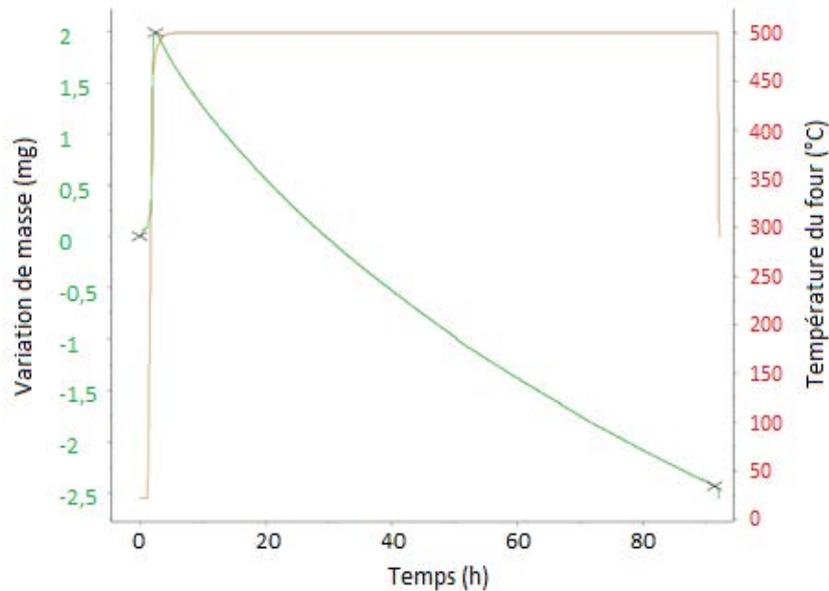


Figure 3.16. Thermogramme relatif au mélange graphite/fer à 35% m. de métal et à une température de consigne de 500°C.

Trois phénomènes différents, se succédant temporellement, peuvent être clairement distingués. Afin de faciliter l'observation, nous avons réalisé des zooms de la figure 3.16 : les figures 3.17a et b correspondent alors respectivement à la première partie du thermogramme, du début de l'expérience jusqu'à 5 heures, et à la deuxième partie, de 5 heures jusqu'à la fin de l'expérience.

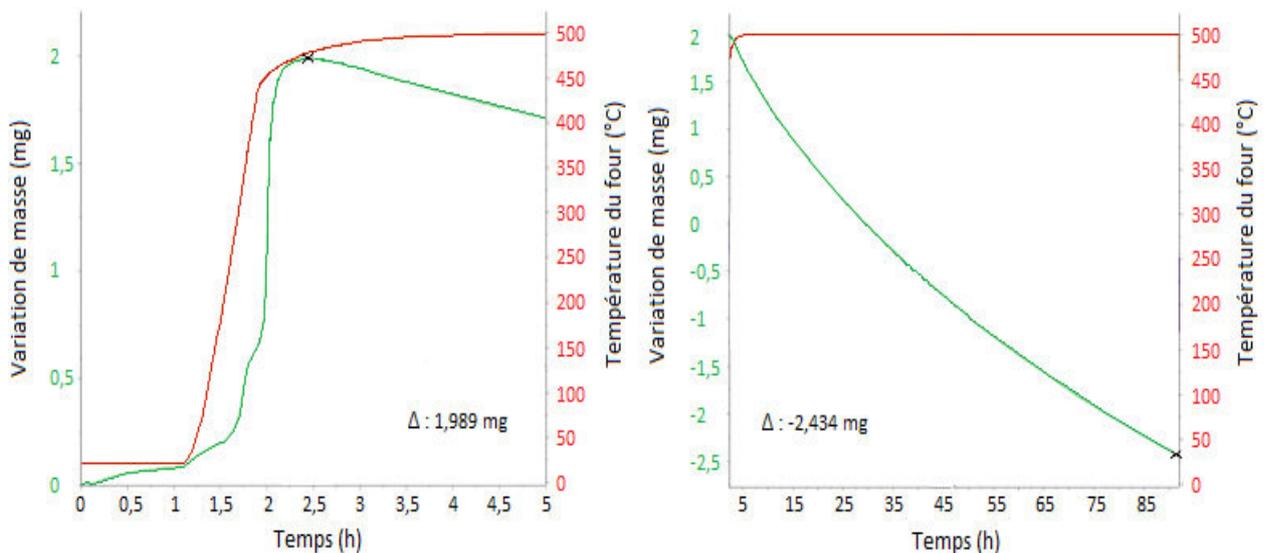


Figure 3.17. Zooms effectués sur la figure 3.16 : intervalle temporel a) 0-5 heures, b) 5-90 heures.

Dans la figure 3.17a nous pouvons remarquer une toute première phase impactée par la désorption de l'eau éventuellement présente dans les poudres. Ensuite, la deuxième phase présente un comportement très similaire à celui que nous avons trouvé pour le fer pur (figures 3.7b et 3.8b) et qui peut donc être relié à l'oxydation des particules de fer présentes dans le mélange. Ceci est confirmé par le gain de masse correspondant à cette phase (gain égal à 1,989 mg dû à la formation d'un oxyde solide dense accompagnant typiquement la combustion du fer). Ainsi, les durées et les températures correspondant à cette phase sont tout à fait comparables avec celles que nous avons enregistrées pour le métal pur (figure 3.7b). Par exemple, pour obtenir un rendement de réaction de

0,12 à la même température de four, le mélange et le fer pur prennent des temps de réaction qui sont respectivement 2,1 et 1,9 heures.

A partir de deux heures et demie, une nouvelle phase peut être observée. Elle est caractérisée par une perte de masse, quantifiée à 2,434 mg, et présente la même tendance que celle observée sur le thermogramme relatif au graphite pur (figure 3.6a). Nous pouvons remarquer que, par rapport au cas du graphite pur, la perte de masse est moins prononcée et étalée sur un intervalle de temps beaucoup plus grand. Au-delà de la différence de températures de consigne (la température était plus élevée de 100°C dans le cas du thermogramme du graphite pur), cet effet peut être aussi relié à l'effet compensateur que l'oxydation du fer induit. Les deux phénomènes dont nous venons de parler ne sont donc pas à considérer de manière distincte et déconnectée : bien que l'oxydation du fer commence avant celle du graphite, qui réagit uniquement à des températures plus élevées (supérieures à 300°C), les deux phénomènes s'influencent mutuellement.

En support de ce que l'on vient de dire, la figure 3.18a montre l'évolution de la différence G entre la prise de masse du fer pur et celle du mélange en fonction de la température. Cette différence est non significative jusqu'à 450°C quand un changement soudain est observé ; après G augmente linéairement. En effet, nous avons remarqué que la forte modification de comportement correspond au moment où le gain de masse du mélange commence à diminuer de façon linéaire, tandis que le gain de masse du fer atteint une valeur constante (figure 3.18b) (D'Amico *et al.*, 2015). Cette diminution est à imputer à la réaction d'oxydation du graphite et, donc, à la génération des oxydes de carbone gazeux.

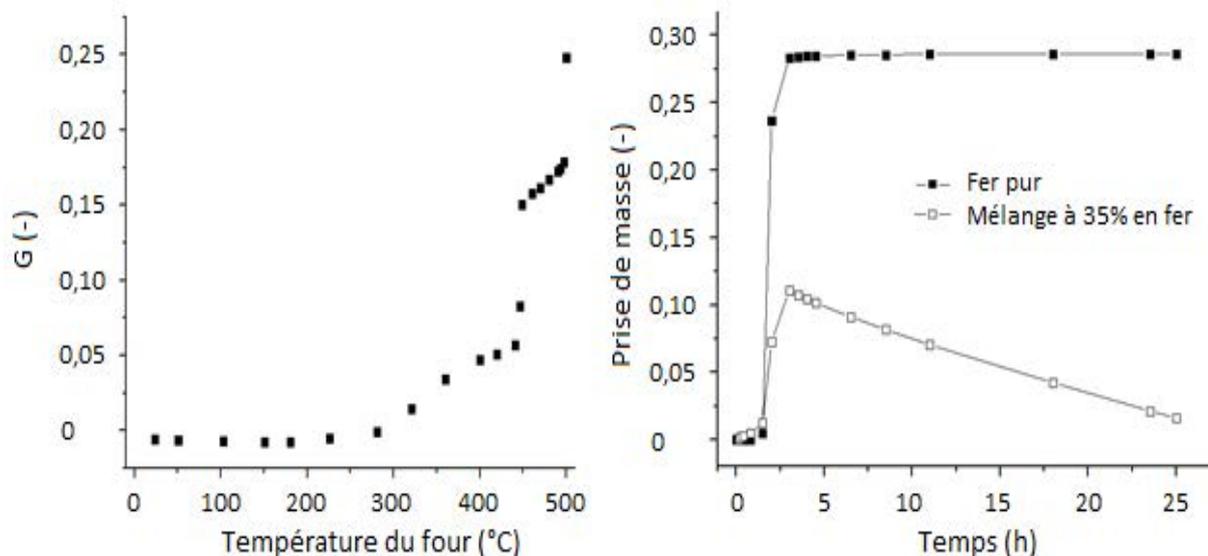


Figure 3.18. a) Evolution de la différence des gains de masse relatifs au fer et au mélange en fonction de la température et b) comparaison des évolutions temporelles des gains de masse des deux matériaux. Température de consigne = 500°C.

La méthode que nous avons présentée au paragraphe 3.2.1.2, basée sur l'approximation de l'étape limitante et sur la modélisation des données expérimentales à travers les lois cinétiques relatives aux modèles à cœur rétrécissant et à conversion uniforme, a été également appliquée aux mélanges graphite/fer. Cela nous a permis d'identifier le phénomène qui gouverne l'inflammation en couche de ce type de mélanges et de déterminer les paramètres cinétiques à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la figure 3.19b. Les résultats obtenus ont été reportés dans le tableau 3.20. Comme dans le cas du fer pur, le régime cinétique qui modélise le mieux le phénomène d'oxydation

est la diffusion de l'oxydant au travers de la couche d'oxyde entourant les particules métalliques et des feuillets ou couches superposés constituant la structure des particules de graphite.

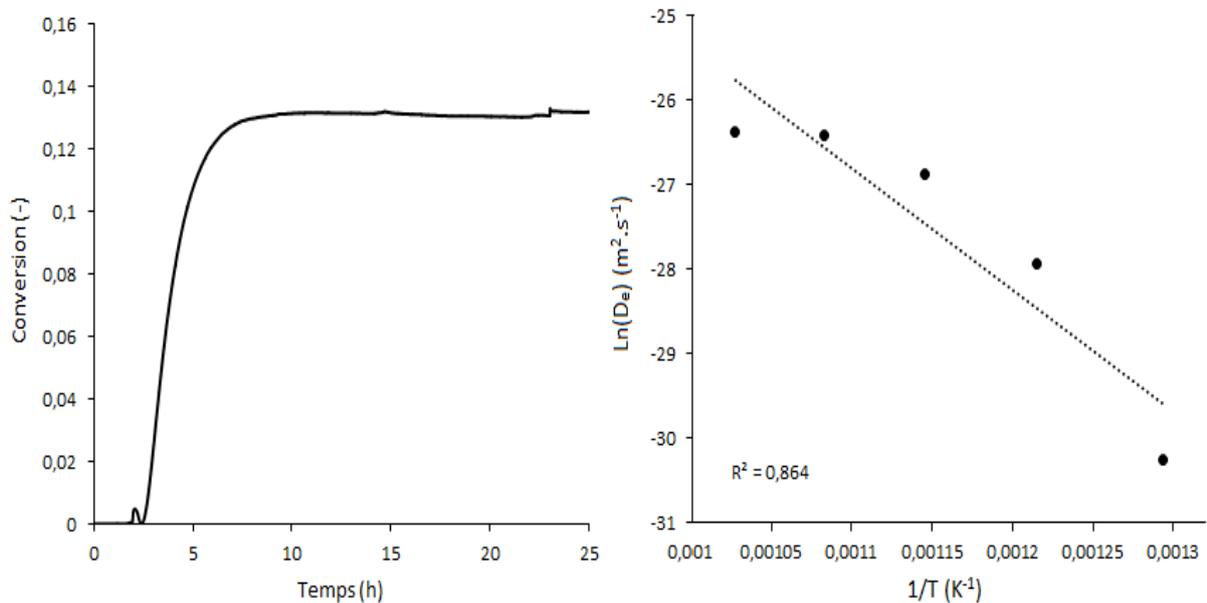


Figure 3.19. a) Modélisation de l'évolution de la conversion du mélange à 700°C en utilisant la limitation diffusionnelle interne du modèle à cœur rétrécissant et b) détermination de l'énergie d'activation et de la diffusivité maximale.

Nature de l'étape limitante	Energie d'activation (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Diffusivité maximale (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
Diffusive	119	1,6 <sup>E-5</sup>

Tableau 3.20. Paramètres cinétiques pour l'oxydation du mélange graphite/fer. Concentration en métal = 35% m.

Vu l'originalité du sujet et en n'ayant pas trouvé de données bibliographiques relatives à des mélanges similaires, nous n'avons pas pu effectuer des comparaisons. Cependant, nous avons pu valider la méthode pour les poussières pures et, en outre, les valeurs trouvées nous semblent tout à fait cohérentes car comprises dans des gammes d'énergie et de diffusivité probables.

#### Calcul de la prise de masse et de G :

- Prise de masse :

$$\text{Prise de masse} = \frac{m(t) - m(0)}{m(t)} \quad (3.14)$$

où m(t) et m(0) sont respectivement la masse de l'échantillon à l'instant de temps t et à celui initial.

- G :

$$G = \text{Prise de masse}_{\text{fer}} - \text{Prise de masse}_{\text{mélange à 35\%}} \quad (3.15)$$

### 3.3.2. Inflammabilité des mélanges en nuage

Dans les paragraphes qui suivent, nous présenterons les résultats obtenus lors de la caractérisation du comportement inflammable des mélanges en nuage.

### 3.3.2.1. Détermination de la Température Minimale d'Inflammation des mélanges en nuage

Lors de la détermination expérimentale de la Température Minimale d'Inflammation en nuage des mélanges, nous sommes parvenus à des résultats complètement différents par rapport à ceux obtenus en couche. Nous avons enregistré des inflammations pour les mélanges magnésium/graphite, mais pas pour ceux fer/graphite, jusqu'à la température maximale de travail du four Godbert-Greenwald (environ 900°C). Ces résultats dépendent d'une part de la limite expérimentale imposée par l'appareil utilisé, car nous n'avons pas pu tester des températures plus élevées et, d'autre part, des caractéristiques des poudres métalliques considérées. En effet, dans un nuage de particules, les molécules d'oxydant peuvent idéalement diffuser au niveau de la couche d'oxyde métallique entourant une particule. Cela n'est pas le cas pour les couches de poudres pour lesquelles les conditions expérimentales induisent des limitations diffusionnelles intrinsèques au protocole de test. Le comportement observé peut donc trouver son explication dans le fait que la couche d'oxyde de magnésium peut être plus facilement brisée, lorsqu'elle est soumise à des températures élevées, que celle d'oxyde de fer (cf. rapport RPB au paragraphe 3.1 et 3.2.2.1). En outre, au vu des faibles tailles des particules de fer, nous pouvons imaginer la présence d'importantes forces attractives de Van der Waals. Des phénomènes d'agglomération ne sont donc pas à exclure, ce qui nécessiterait une énergie plus élevée pour enflammer les particules. Enfin et surtout, en nuage, la conductivité thermique élevée du magnésium ne joue plus un rôle prédominant par rapport aux pertes de chaleur, comme c'était le cas en couche.

La figure 3.20 montre les résultats obtenus pour les mélanges magnésium/graphite :

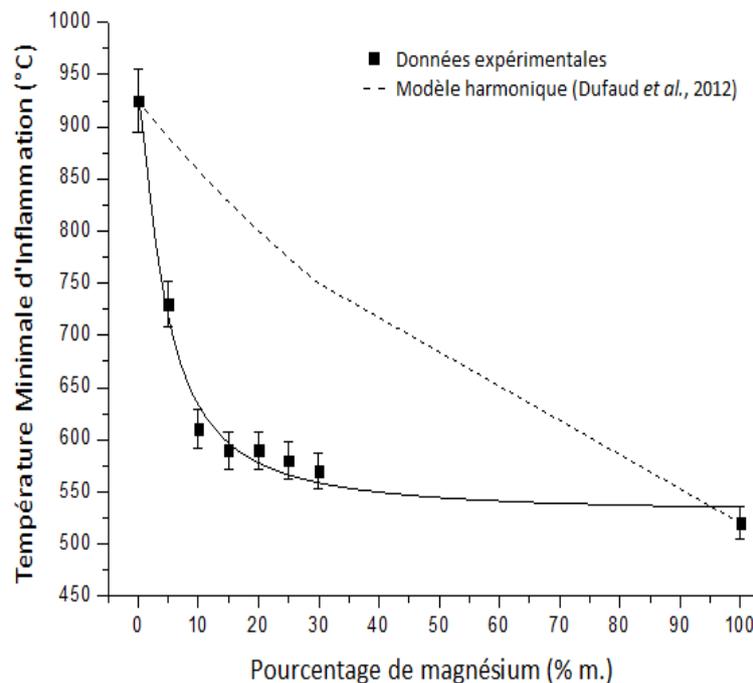


Figure 3.20. TMI en nuage en fonction de la teneur en magnésium dans le mélange.

La Température Minimale d'Inflammation du graphite apparaît sensiblement modifiée par la présence de particules de magnésium en suspension : en fait, l'introduction d'un faible pourcentage de métal égal à 5% en masse se traduit par une baisse de cette température d'environ 200°C. Cette dernière subit une diminution de 43% dans le cas du mélange à 30% m. de magnésium. Ces résultats sont évidemment importants dans le contexte du démantèlement des centrales nucléaires et nous en parlerons plus spécifiquement dans la conclusion de ce manuscrit.

La figure 3.20 montre aussi la comparaison effectuée entre les données expérimentales et celles obtenues par l'application du modèle harmonique semi-empirique proposé par Dufaud *et al.* (2012). Nous pouvons remarquer qu'elles ne sont pas en bon accord, contrairement à la tendance généralement retrouvée et présentée au paragraphe 2.3.3. Le même résultat a été obtenu en prenant en compte des pourcentages volumiques de magnésium. Ce résultat pourrait être lié à un changement de cinétique, car la nature et les limitations cinétiques des deux poudres sont foncièrement différentes. Dans cette hypothèse, nous avons voulu tester un nouveau modèle prenant en compte la cinétique selon des lois d'ordre 1 par rapport à l'oxydant, des constantes de vitesse suivant des lois d'Arrhenius et des propriétés thermiques des poussières. Il s'agit d'un modèle phénoménologique et pas empirique.

Nous avons alors considéré les conditions d'inflammation du système « four Godbert-Greenwald » exprimées à travers les conditions de Van't Hoff et Taffanel Le Floch (Essenhigh *et al.*, 1989), respectivement les équations 3.16 et 3.17. En effet, comme nous l'avons dit au chapitre 2.1.1.3, l'ignition correspond au moment où la quantité de chaleur générée par le système excède tout juste les pertes de chaleur (Kotoyori, 2005) :

$$Q_{\text{perdue}} = Q_{\text{générée}} \quad (3.16)$$

$$\frac{dQ_{\text{perdue}}}{dT} = \frac{dQ_{\text{générée}}}{dT} \quad (3.17)$$

Le bilan thermique a été réalisé sur le système constitué par le four et, par conséquent, le flux de chaleur perdu peut être imputé aux échanges convectifs et radiatifs entre les parois chaudes du four et le nuage de particules. Nous avons particularisé les conditions de Van't Hoff et Taffanel Le Floch en considérant, dans un premier cas, seulement les pertes par convection et, dans un deuxième cas, en prenant en compte les deux. Le but était d'évaluer l'importance des échanges radiatifs sur la température minimale d'inflammation du mélange d'intérêt. Le flux de chaleur généré est issu, quant à lui, des réactions exothermiques d'oxydation des espèces solides. Dans le cas de pertes de chaleur uniquement dues à la convection, les équations précédentes deviennent :

$$h \frac{S_{GG}}{V_{GG}} (T - T_{\text{parois}}) = A_s \exp\left(-\frac{E_{a,s}}{RT}\right) \Delta H_{R,s} C_{O_2} \frac{S_s}{V_{GG}} \quad (3.18)$$

$$h \frac{S_{GG}}{V_{GG}} = \frac{E_{a,s}}{RT^2} A_s \exp\left(-\frac{E_{a,s}}{RT}\right) \Delta H_{R,s} C_{O_2} \frac{S_s}{V_{GG}} \quad (3.19)$$

où  $h$ ,  $V_{GG}$ ,  $S_{GG}$ ,  $A_s$ ,  $E_{a,s}$ ,  $S_s$ ,  $\Delta H_{R,s}$ ,  $R$  et  $C_{O_2}$  sont respectivement le coefficient de convection, le volume et la surface du four, le facteur pré-exponentiel, l'énergie d'activation, la surface totale mise à disposition par le solide dispersé, l'enthalpie de combustion, la constante universelle des gaz parfaits et la concentration d'oxygène, calculée à partir des conditions de température et de pression du milieu.

En les transposant au cas du mélange magnésium/graphite considéré, nous obtenons :

$$h \frac{S_{GG}}{V_{GG}} (T - T_{\text{parois}}) = A_{Mg} \exp\left(-\frac{E_{a,Mg}}{RT}\right) \Delta H_{R,Mg} C_{O_2} \frac{S_{Mg}}{V_{GG}} + A_C \exp\left(-\frac{E_{a,C}}{RT}\right) \Delta H_{R,C} C_{O_2} \frac{S_C}{V_{GG}} \quad (3.20)$$

$$h \frac{S_{GG}}{V_{GG}} = \frac{E_{a,Mg}}{RT^2} A_{Mg} \exp\left(-\frac{E_{a,Mg}}{RT}\right) \Delta H_{R,Mg} C_{O_2} \frac{S_{Mg}}{V_{GG}} + \frac{E_{a,C}}{RT^2} A_C \exp\left(-\frac{E_{a,C}}{RT}\right) \Delta H_{R,C} C_{O_2} \frac{S_C}{V_{GG}} \quad (3.21)$$

Les proportions du mélange ont été prises en compte dans l'expression des rapports suivants, en ayant supposé que les particules en suspension soient sphériques :

$$\frac{S_{Mg}}{V_{GG}} = \frac{6 C_{solide} \%Mg}{d_{p,Mg} \rho_{Mg}} \quad (3.22)$$

$$\frac{S_C}{V_{GG}} = \frac{6 C_{solide} (1-\%Mg)}{d_{p,C} \rho_C} \quad (3.23)$$

Cette supposition est tout à fait valide pour les particules de magnésium, mais comprend une marge d'erreur pour celles de graphite (cf. figure 3.3). Les énergies d'activation utilisées sont respectivement 252 et 166 kJ.mol<sup>-1</sup> pour le magnésium (Chunmiao *et al.*, 2013) et le graphite (Yang *et al.*, 2006).

En résolvant les équations 3.20 et 3.21 de façon couplée, nous avons obtenu l'évolution de la température minimale d'inflammation du mélange solide/solide en fonction du pourcentage de métal. La même procédure a été utilisée dans le cas de pertes de chaleur dues à la convection et au rayonnement, en explicitant, cette fois-ci, la quantité de chaleur perdue par le système comme suit :

$$Q_{général} = h \frac{S_{GG}}{V_{GG}} (T - T_{parois}) + h_{ray} \frac{S_{GG}}{V_{GG}} (T - T_{parois}) \quad (3.24)$$

$h_{ray}$  est le coefficient radiatif qui peut être exprimé par :

$$h_{ray} = \epsilon \sigma (T^3 - T_{parois}^3) \quad (3.25)$$

où  $\sigma$  est la constante de Stefan-Boltzmann et  $\epsilon$  l'émissivité du mélange, qui varie entre les émissivités du graphite et du magnésium (respectivement 0,95 et 0,2) en fonction de la teneur en métal.

Le coefficient de convection,  $h$ , a été défini au travers des nombres de Nusselt, de Reynolds et de Prandtl comme suit :

$$h = \frac{Nu \lambda_{air}}{d_{GG}} = \frac{0,023 (Re^{0,8} Pr^{0,33})}{d_{GG}} \quad (3.26)$$

où  $d_{GG}$  est le diamètre du four.

La figure 3.21 montre les résultats obtenus en utilisant les deux variantes du modèle présentées et les compare avec les données expérimentales. Le comportement du système est décrit de manière satisfaisante par le modèle qui prend en compte les pertes de chaleur dues à la convection et au rayonnement : cela indique que le rayonnement est un phénomène non négligeable dans le cas du mélange solide/solide considéré, et cela est encore plus vrai car l'une des deux poudres est un métal (Shoshin et Atman, 2002). Ce que l'on vient de dire est confirmé par le fait qu'une contribution moins marquée (se concrétisant en une différence de température de l'ordre de quelques degrés entre le cas sans et avec rayonnement) a été mise en évidence par Zellagui *et al.* (2016) lors de l'étude de la pyrolyse de charbon et de biomasse ligneuse dans un four chauffé électriquement, similaire au four Godbert-Greenwald.

Des essais complémentaires doivent être réalisés, mais nous pouvons imaginer développer ce type de modèle pour d'autres mélanges solide/solide et, à minima, l'utiliser pour interpoler nos résultats.

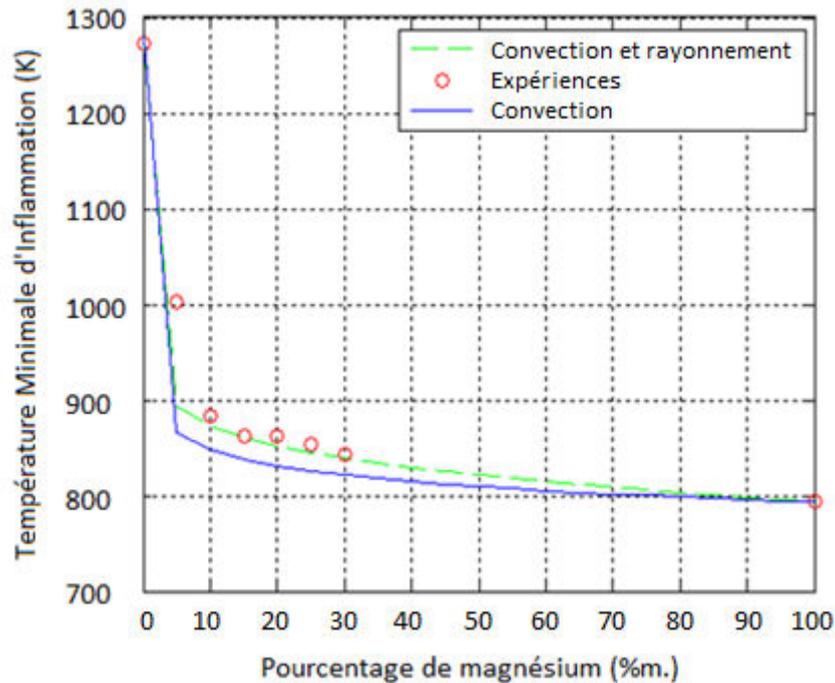


Figure 3.21. Comparaison entre les TMI en nuage expérimentales et les résultats fournis par le modèle dans les cas de pertes thermiques par convection et par convection/rayonnement.

### 3.3.2.2. Détermination de l'Énergie Minimale d'Inflammation des mélanges

Lors de la détermination de l'Énergie Minimale d'Inflammation des mélanges, nous avons été confrontés à un problème expérimental lié au fait que l'énergie maximale délivrée par le tube de Hartmann modifié n'était pas suffisante pour déclencher l'inflammation des mélanges (1 J maximum). Le développement d'un nouveau système d'allumage, capable de générer des arcs électriques plus puissants s'est alors imposé. Avec une puissance de 225 W, ce système délivre un arc continu, ainsi l'énergie est d'autant plus élevée que la durée de la décharge électrique entre les deux électrodes est longue. La durée est réglable mais ne peut être inférieure à 10 ms. À l'inverse, des durées trop longues induisent une dissipation de l'énergie non négligeable et un changement des conditions du milieu (variations de la turbulence, sédimentation de la poudre...). Pour cette raison, nous avons pu déterminer expérimentalement les seules EMI des mélanges magnésium/graphite, qui nécessitaient des énergies d'inflammation contenues (inférieures à 1000 J). Le tube vertical de 1 m à section carrée de la figure 3.22a a été utilisé pour ces expériences. Son fonctionnement est globalement similaire à celui du tube de Hartmann modifié et sera détaillé dans le paragraphe 3.3.5. La figure 3.22b montre l'évolution des EMI du mélange en fonction du pourcentage de magnésium. Nous remarquons que l'influence de l'ajout de la poudre métallique est tout d'abord faible tant que les pourcentages concernés sont inférieurs à 15-20% m. Cependant, des concentrations supérieures conduisent rapidement à une forte décroissance de l'EMI : en fait, l'énergie minimale d'inflammation du mélange à 30% est 67 mJ, ce qui est considérablement plus faible par rapport aux 2000 kJ nécessaires pour enflammer la poudre de graphite pur. Il apparaît alors que des mélanges comprenant des concentrations en magnésium supérieures ou égales à 30% peuvent être enflammés par des décharges d'électricité statique, alors que seules des décharges glissantes de surface (de type Lichtenberg) permettraient d'enflammer les mélanges dont la teneur serait inférieure à 25% m. Ces résultats seront repris dans le chapitre conclusif et commentés dans une optique d'étude de risques.

Des modèles expérimentaux, comme celui de Kalkert (cf. équation 2.3 du paragraphe 2.3.3), ont été utilisés pour décrire le comportement du mélange. Cependant, si le modèle de Kalkert arrive à

prédire avec précision l'EMI du magnésium pur (4 mJ), il sous-estime celles du graphite pur (18 mJ) et des mélanges (e.g. EMI du mélange à 30% égale à 14 mJ).

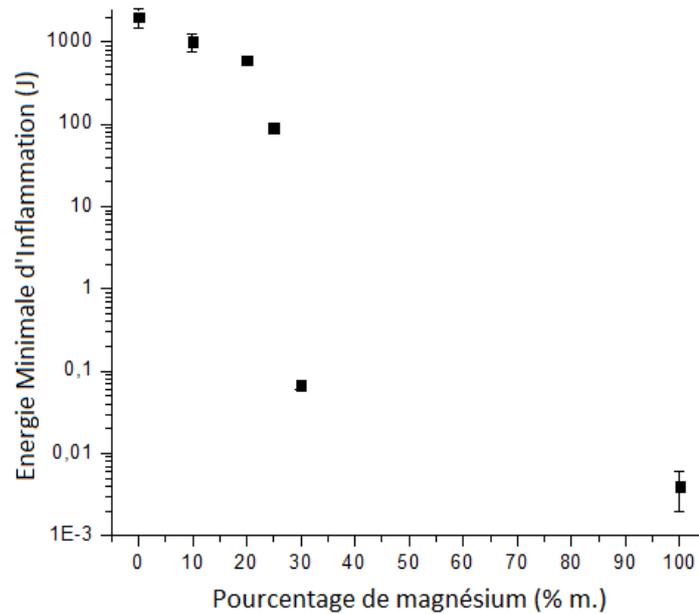
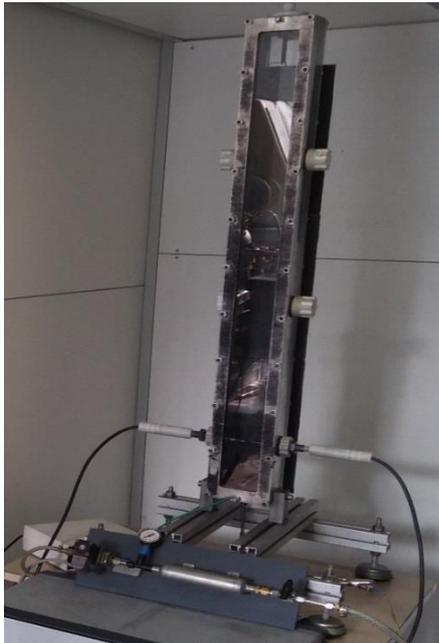


Figure 3.22. a) Montage expérimental utilisé pour la détermination des EMI des mélanges magnésium/graphite et b) évolution de l'EMI en fonction de la teneur en magnésium dans le mélange.

### 3.3.2.3. Détermination de la Concentration Minimale Explosive des mélanges

Le tableau 3.21 résume les valeurs expérimentales obtenues pour les Concentrations Minimales Explosives des mélanges à partir des essais menés dans la sphère de 20 litres :

Pourcentage de métal (% m.)	CME mélanges magnésium/graphite (g.m <sup>-3</sup> )	CME mélanges fer/graphite (g.m <sup>-3</sup> )
0	125	125
5	90	-
10	90	250
15	110	125
20	90	250
25	60	250
30	90	250
35	-	250
100	60	200

Tableau 3.21. Valeurs des CME des mélanges étudiés.

Nous pouvons remarquer qu'à la différence des autres paramètres liés à la sensibilité à l'inflammation, la Concentration Minimale Explosive ne varie pas significativement en fonction du pourcentage de métal en mélange, ou tout du moins, ses variations sont plus difficilement prévisibles. En fait, elles sont fortement liées à l'hétérogénéité du nuage au moment de son inflammation. Cette dernière dépend, à son tour et entre autres, des phénomènes de sédimentation, et donc de la densité des poudres étudiées. En tous cas, si pour les mélanges magnésium/graphite la

CME se place dans l'intervalle limité par les valeurs caractéristiques des poudres pures, dans le cas des mélanges fer/graphite, la CME est toujours plus élevée que celle du graphite pur. Cela peut venir aussi du fait que les particules de fer, beaucoup plus fines que celles de graphite, peuvent recouvrir partiellement leur surface en changeant, par conséquent, leurs propriétés de dispersibilité (Groos-Gerardin *et al.*, 2015). Denkevits et Dorofeev (2006) avaient déjà mis en évidence que l'ajout d'un deuxième solide, le tungstène, caractérisé par une CME très élevée, pouvait causer une augmentation de la CME du graphite pur. Cependant, le paramètre variait en manière graduelle entre les CME des composants purs, car ils étaient de granulométrie comparable.

Un dernier point mérite d'être évoqué : l'écoulement de charges éventuelles dans le nuage solide/solide. La présence de poudres conductrices modifie probablement les propriétés d'écoulement des charges et donc leur sensibilité à ce mode d'allumage.

### 3.3.3. Sévérité des mélanges en milieu confiné

Après avoir caractérisé les mélanges vis-à-vis du phénomène d'inflammation, nous allons présenter les résultats obtenus lors de l'étude de leur sévérité. De la même façon que pour les poussières pures, pour chaque composition de mélange nous avons testé dix concentrations en poudre entre 0 et 1500 g.m<sup>-3</sup>. Il faut également remarquer que chaque point expérimental a été reproduit quatre fois. Les résultats ont été résumés en figure 3.23 et 3.24, en termes d'évolutions des paramètres de sévérité, respectivement pour les mélanges magnésium/graphite et fer/graphite.

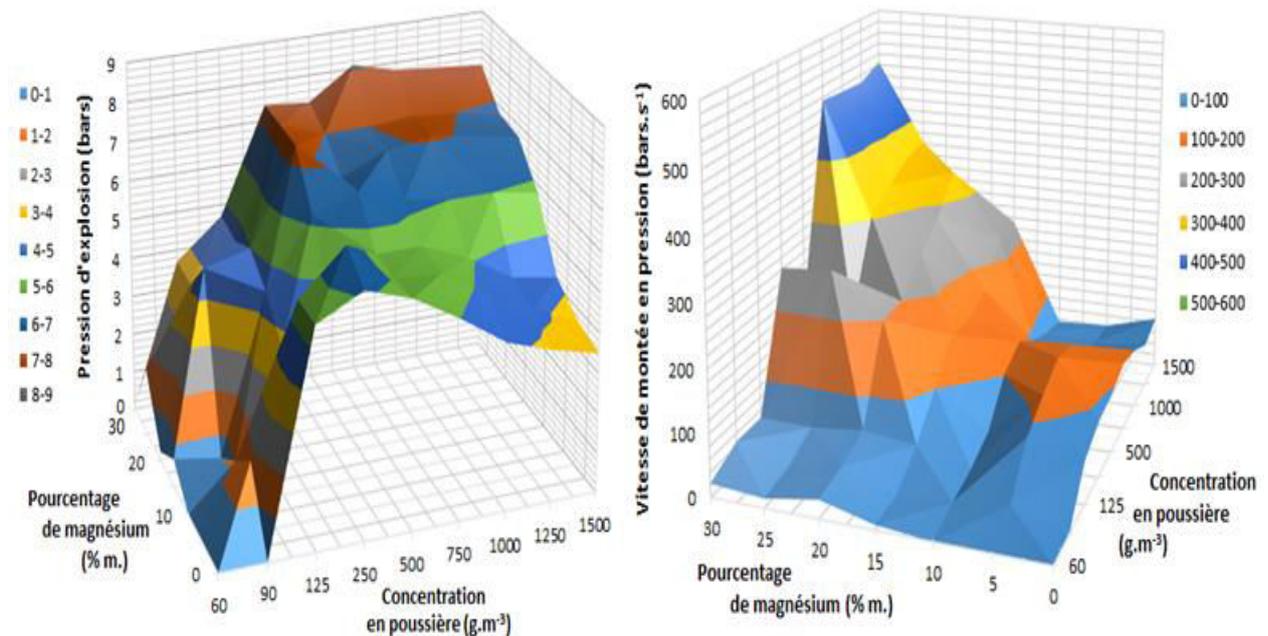


Figure 3.23. a) Pression d'explosion et b) vitesse de montée en pression des mélanges magnésium/graphite en fonction de la teneur en métal et de la concentration en poussière. Energie d'inflammation = 10 kJ, temps de retard à l'ignition = 60 ms, humidité relative = 30%.

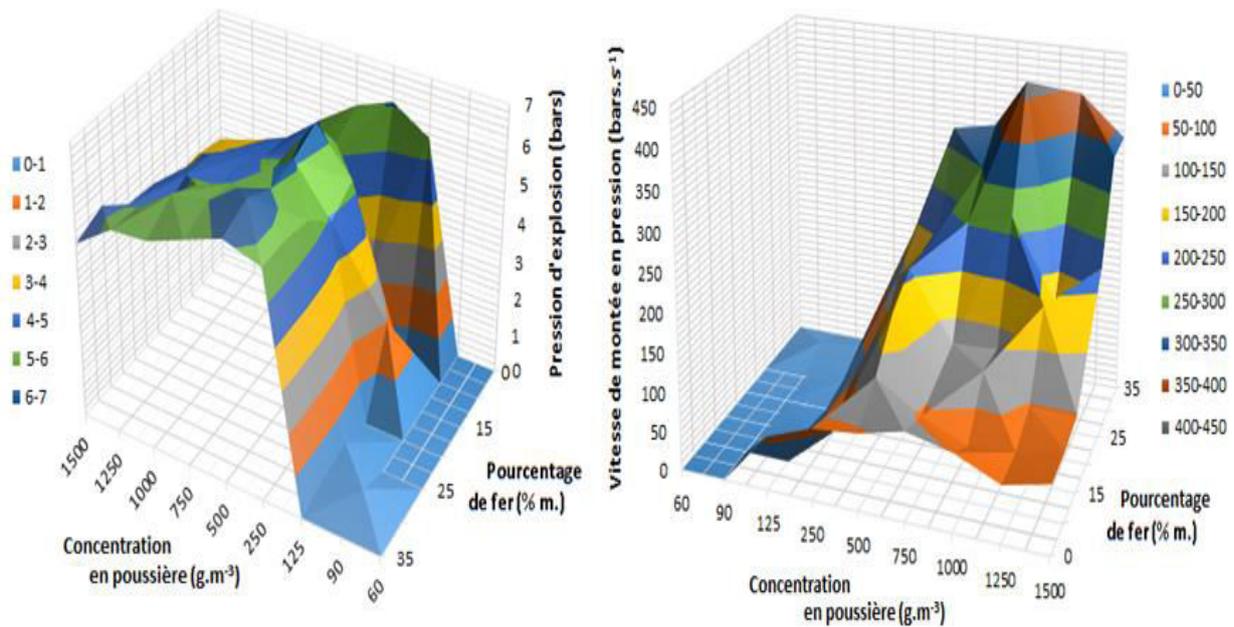


Figure 3.24. a) Pression d'explosion et b) vitesse de montée en pression des mélanges fer/graphite en fonction de la teneur en métal et de la concentration en poussière. Energie d'inflammation = 10 kJ, temps de retard à l'ignition = 60 ms, humidité relative = 30%.

Les figures précédentes, données essentiellement à titre illustratif des tendances, mais également la figure 3.25, nous permettent de remarquer qu'autant la pression d'explosion que la vitesse de montée en pression du graphite pur augmentent à cause de l'introduction des composés métalliques. D'une part, cette addition améliore les propriétés de transfert de chaleur du système, en jouant notamment sur le terme de rayonnement, et, d'autre part, cet apport induit un effet positif sur la vitesse d'oxydation. Ceci se traduit par une augmentation de la sévérité, car la pression d'explosion à volume constant est un paramètre thermodynamique dépendant de l'énergie totale libérée par le système, alors que la vitesse de montée en pression est un paramètre dynamique fortement lié à la cinétique de la réaction d'oxydation (Lee *et al.*, 1992).

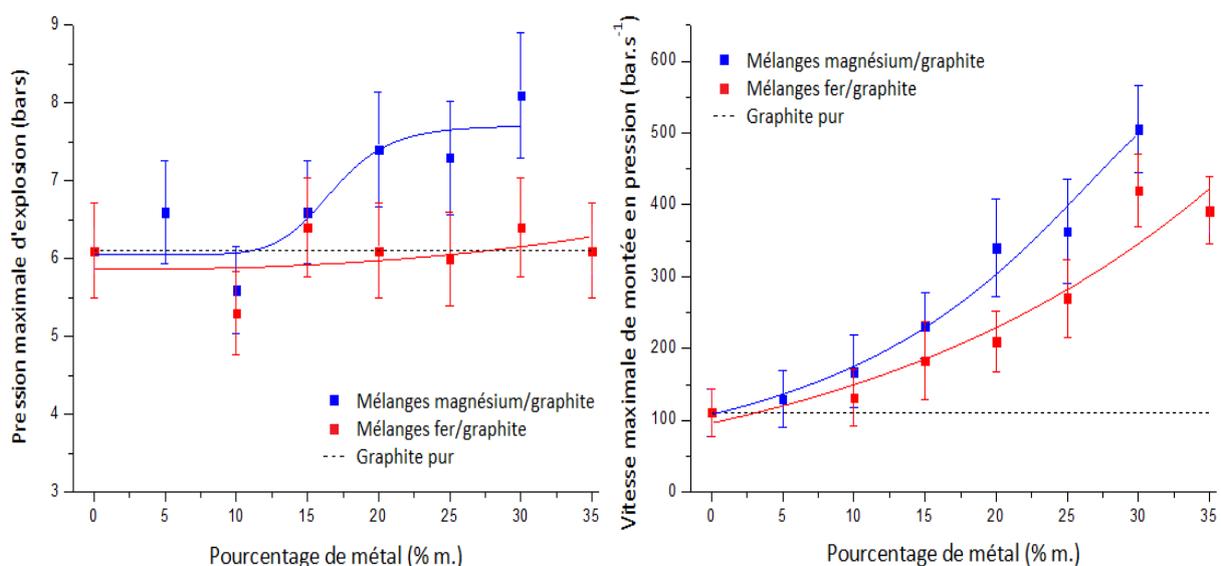


Figure 3.25. a) Pression maximale d'explosion et b) vitesse maximale de montée en pression des mélanges considérés en fonction de la teneur en métal. Energie d'inflammation = 10 kJ, temps de retard à l'ignition = 60 ms, humidité relative = 30%.

La figure 3.25 montre également que l'effet induit par le magnésium sur la sévérité du graphite est plus marqué que celui d'un même pourcentage de fer. Pour ce qui concerne la pression maximale, l'une des raisons de ce comportement, en plus de l'effet majorant de l'enthalpie de réaction plus élevée du magnésium, pourrait être une différence dans les contributions du rayonnement au transfert de chaleur des deux mélanges. De la même façon, en termes de vitesse maximale de montée en pression, les mélanges magnésium/graphite apparaissent plus réactifs que les mélanges fer/graphite, à pourcentage de métal similaire. En fait, en considérant des mélanges à 30% m., nous remarquons une augmentation de ce paramètre de 355% et 278%, respectivement dans le cas du magnésium et du fer.

La valeur maximale des paramètres de sévérité a été obtenue pour des mélanges à 30% m. de métal et a été toujours enregistrée pour des conditions de mélange riche en combustible (tableau 3.22). Cet effet, comme nous l'avons évoqué au paragraphe 3.2.3, s'observe fréquemment pour des explosions de poussières en raison du fait que la poussière utilisée n'arrive pas à être dispersée de manière homogène à cause notamment de phénomènes de sédimentation. Un nuage réel, en effet, comprend des zones à concentrations inférieures et d'autres à concentrations supérieures à la CME : cela contribue au fait que son oxydation est souvent partielle (combustion incomplète).

Mélange	Concentration stœchiométrique (g.m <sup>-3</sup> )	Concentration P <sub>max</sub> (g.m <sup>-3</sup> )	Concentration (dP/dt) <sub>max</sub> (g.m <sup>-3</sup> )
Magnésium/graphite	200	750	1500
Fer/graphite	370	500	1000

*Tableau 3.22. Comparaison entre les concentrations stœchiométriques des mélanges et celles auxquelles la sévérité maximale a été obtenue (pourcentage de métal = 30% m).*

Les résultats que nous venons de présenter apparaissent en accord avec ceux du Centre National de Prévention et de Protection CNPP (Wickham et Rahmani, 2010) qui avait évalué l'explosivité de poudres de graphite contenant des matériaux issus de débris qui peuvent se rencontrer dans un réacteur nucléaire en démantèlement. Entre autres, un mélange fer/graphite à 30% m. de métal de granulométrie inférieure à 45 µm avait été étudié, ce mélange pouvant résulter de l'utilisation de chalumeaux pour le découpage de composants à l'intérieur d'un réacteur en démantèlement. Le mélange s'était montré extrêmement réactif par rapport au cas du graphite pur et il apparaît évident que tout rejet devait être évité dans la cuve du réacteur, si ce type de technologie devait être adoptée (Wickham et Rahmani, 2010). Notre étude étend ces considérations aussi au cas d'impuretés constituées par du magnésium partialement oxydé. Toutefois, il est nécessaire de préciser que ces résultats ne sont pas 'universels', ayant été obtenus dans des conditions expérimentales particulières correspondantes à celles définies par les standards internationaux. Par conséquent, une étude paramétrique a également été réalisée au cours de cette thèse, afin d'étudier l'influence de ces dernières sur les caractéristiques des explosions des mélanges. Nous en présenterons les résultats dans les paragraphes suivants.

### **3.3.4. Etude de sensibilité sur la sévérité des mélanges en milieu confiné**

En raison des propriétés physico-chimiques des poudres, de leur concentration et de leur mécanisme cinétique, mais aussi, comme nous l'avons signalé à la fin du paragraphe précédent, en fonction des conditions expérimentales, l'efficacité des mesures de prévention utilisées communément peut se révéler variable. Cette variabilité se rencontre non seulement dans le cas de mélanges de poussières, mais aussi pour les composés purs. Nous avons voulu donc détailler cet aspect en identifiant les

paramètres les plus influents sur la sévérité des mélanges étudiés. Nous nous sommes alors focalisés sur les paramètres reportés dans le tableau 3.23.

Type de paramètre	Paramètre	Gamme de variation
Physique	• Pourcentage de métal	0 - 35 % m.
	• Concentration en poussière	60 - 1500 g.m <sup>-3</sup>
	• Temps de retard à l'ignition	0 - 180 ms
	• Energie d'ignition	100 - 10000 J
	• Diamètre des particules de graphite	20 - 150 μm
Physico-chimique	• Humidité relative	0 - 80%

Tableau 3.23. Typologie de paramètres analysés lors de l'étude de sensibilité.

### 3.3.4.1. La turbulence initiale

Parmi les paramètres les plus influents, la turbulence est généralement reconnue comme ayant un rôle principal (Zhang et Zhang, 2015). Elle affecte la sévérité d'une explosion de poussière avant l'ignition ('cold turbulence'), ainsi que pendant la phase de propagation de la flamme (Amyotte, 1989). La «turbulence froide» est générée par un jet d'air comprimé intense utilisé pour disperser la poussière dans l'appareil expérimental et pour tenter que le nuage poussière-air soit le plus "uniforme" possible. Son intensité diminue avec le temps et son évolution temporelle est fonction de la source de la turbulence, ainsi que du contenant concerné (Zhen et Leuckel, 1997; Dahoe *et al.*, 2001). Bien évidemment, ce type de turbulence se rencontre non seulement dans les phases d'expérimentation, mais aussi dans les installations industrielles réelles, comme résultat de l'action de machines mécaniques ou de transport, par exemple. Dans le cas d'un mélange de poussières de différentes tailles ou densités, la turbulence peut également conduire à des phénomènes de ségrégation et à l'apparition de zones dans le nuage combustible avec une composition et une concentration (donc une réactivité) légèrement différente, voire inférieure à la CME.

Pour ces raisons, l'un des paramètres sur lesquels notre étude paramétrique a porté est l'intensité de la turbulence dans la sphère d'explosion de 20 litres, que nous avons contrôlée au travers du délai d'inflammation,  $t_v$ . En fait, à chaque délai  $t_v$  correspond un niveau de turbulence initiale (Mercer *et al.*, 2001 ; Pu *et al.*, 1990), comme nous pouvons le visualiser dans la figure 3.26 (Murillo, 2016).

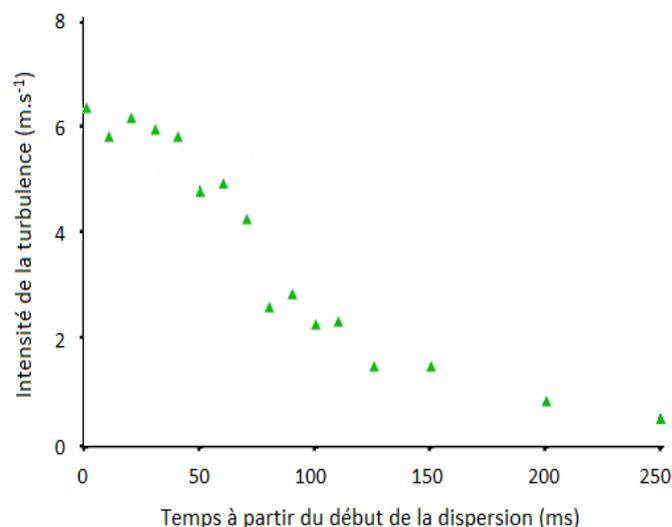


Figure 3.26. Evolution de la turbulence en fonction du délai d'inflammation dans la sphère de 20 litres (Murillo, 2016).

Au cours de cette étude, nous avons considéré un seul pourcentage de métal pour chaque mélange solide/solide d'intérêt, correspondant aux limites supérieures des intervalles de pourcentages utilisés pendant le travail de thèse, c'est-à-dire 30% et 35% m., respectivement pour le magnésium et le fer. Pour le mélange fer/graphite considéré, seule la concentration pour laquelle nous avons obtenu la valeur maximale de vitesse de montée en pression a été étudiée, égale à  $1250 \text{ g.m}^{-3}$ .

La figure 3.27 montre la dépendance des paramètres de sévérité du mélange magnésium/graphite à la fois en fonction de la concentration en poussière et de l'intensité de la turbulence.

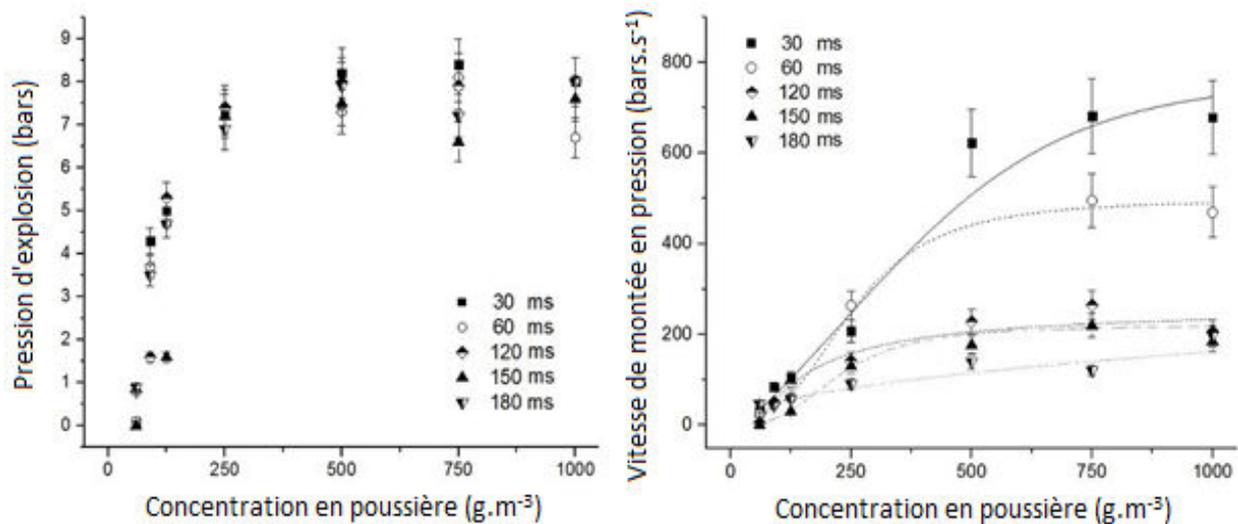


Figure 3.27. a) Pression d'explosion et b) vitesse de montée en pression du mélange magnésium/graphite à 30% de métal en fonction de la concentration en poussière à différents temps de retard à l'ignition. Energie d'inflammation = 10 kJ, humidité relative = 0%.

La pression d'explosion apparaît relativement indépendante de la turbulence (figure 3.27a), notamment pour des concentrations en poussières inférieures à  $750 \text{ g.m}^{-3}$  : en effet, la turbulence influence majoritairement les paramètres dynamiques, mais moins ceux thermodynamiques. A des concentrations supérieures à  $750 \text{ g.m}^{-3}$  et à des  $t_v$  plus élevés, le cisaillement devient plus important et les phénomènes de désagglomération/d'agglomération de particules deviennent plus prononcés, en ayant un impact sur les pertes de chaleur, notamment radiatives, aux parois de l'enceinte. Comme nous l'avons montré au paragraphe 3.3.2.1, le rayonnement est un phénomène non négligeable pour les métaux (Stepanov *et al.*, 2011, cf. figure 3.41) et le rayonnement d'un nuage de particules sera d'autant plus important que les particules qui le constituent seront mono-dispersées et présenteront une surface spécifique conséquente.

La vitesse de montée en pression est donc fortement influencée par la turbulence (figure 3.27b). En fait, la structure de la flamme est considérablement modifiée par la présence des tourbillons les plus intenses qui entraînent une augmentation de la surface de réaction et, par conséquent, du taux total de dégagement de la chaleur (Bradley, 2008). En outre, la turbulence réduit l'épaisseur de la couche limite gazeuse entourant les particules, ainsi que le temps nécessaire au transfert des espèces moléculaires. Ces effets combinés induisent une augmentation de la vitesse totale d'oxydation, en particulier lorsque la diffusion externe apparaît comme l'étape qui limite la vitesse de réaction (Lemkowitz et Paman, 2014), comme dans le cas du graphite.

Des résultats analogues à ceux qui viennent d'être discutés sont visibles en figure 3.28 ; ils sont relatifs à l'évolution des paramètres de sévérité des mélanges fer/graphite en fonction du temps de retard à l'ignition. Les figures 3.27 et 3.28 nous permettent de faire une ultime constatation sur la sévérité des mélanges : les conditions les plus conservatives n'ont pas été enregistrées pour le  $t_v$ ,

classiquement utilisé pour les tests dans la sphère de 20 litres (60 ms), mais pour une valeur inférieure et égale à 30 ms. Notons néanmoins que la reproductibilité du test est d'autant plus faible que la turbulence est importante ( $t_v$  faible). Ceci est un résultat important qui, s'il est supporté par d'autres analyses et par une comparaison avec les conditions turbulentes le plus fréquemment rencontrées sur les sites industriels réels, pourrait remettre en question le caractère plus ou moins approprié des conditions opératoires imposées par les normes internationales actuelles.

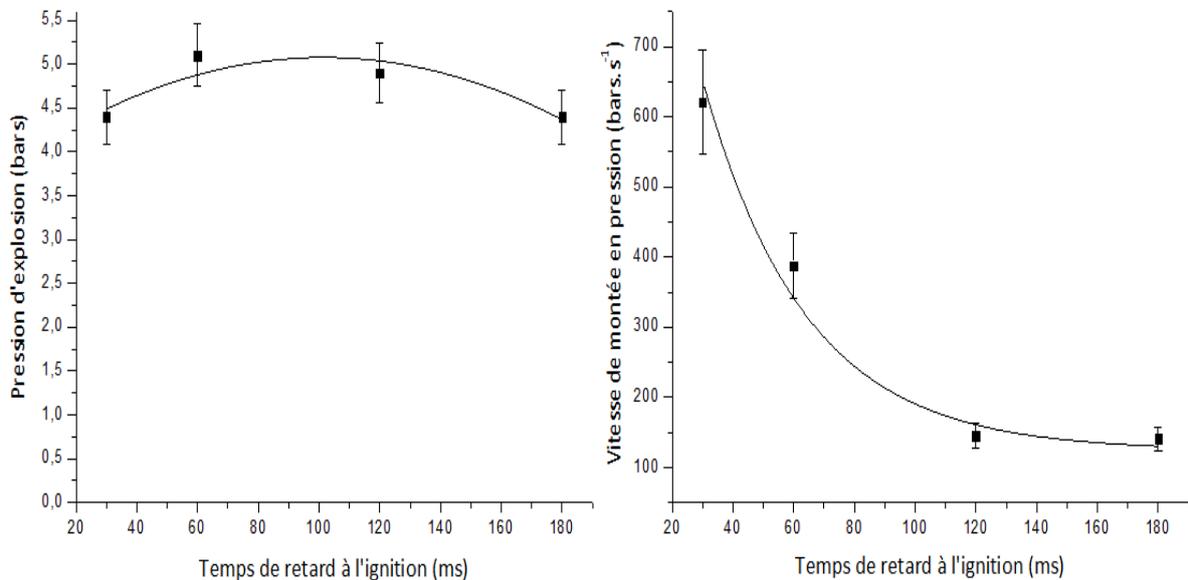


Figure 3.28. a) Pression d'explosion et b) vitesse de montée en pression du mélange fer/graphite à 35% de métal en fonction du temps de retard à l'ignition. Energie d'inflammation = 10 kJ, concentration en poussière = 1250 g.m<sup>-3</sup>, humidité relative = 30%.

Nous continuerons à parler de l'influence de la turbulence dans le chapitre 4, quand nous présenterons les résultats des analyses de Vélocimétrie à Images de Particules.

### 3.3.4.2. L'humidité relative

Au paragraphe 2.2.4 nous avons déjà parlé des effets généraux que l'humidité relative peut induire sur la sévérité d'une explosion de poussière. Dans ce paragraphe, nous présenterons les résultats spécifiques aux mélanges d'intérêt. Les figures 3.29 et 3.30 montrent les évolutions des pressions d'explosion et des vitesses de montée en pression des deux mélanges considérés en fonction de l'humidité relative.

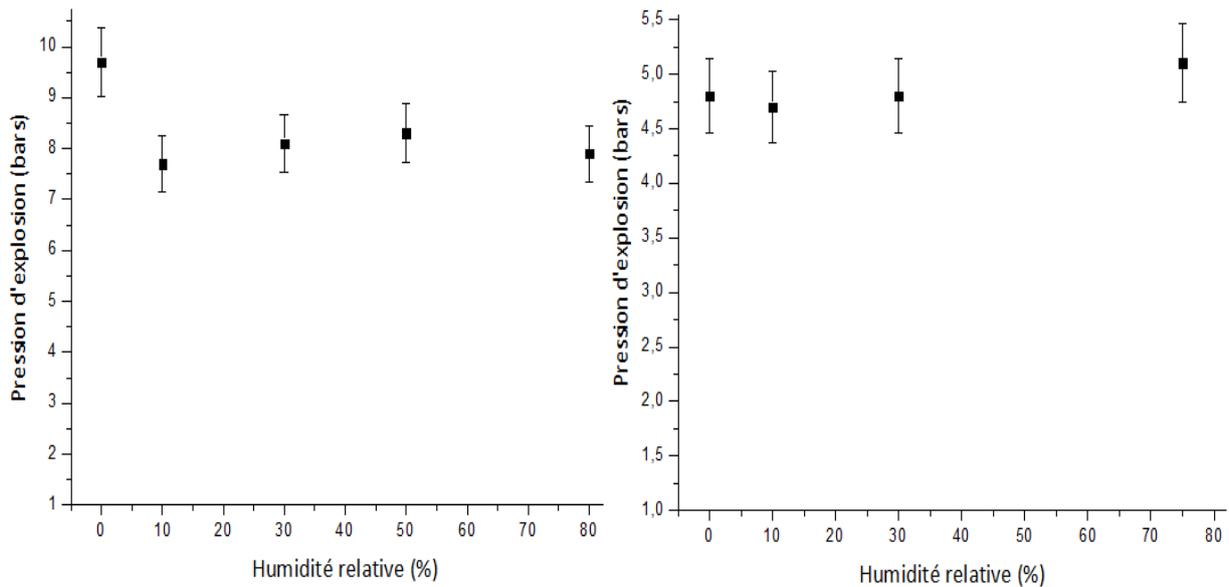


Figure 3.29. a) Pression d'explosion du mélange magnésium/graphite à 30% de métal en fonction de l'humidité relative. Concentration en poussière =  $750 \text{ g.m}^{-3}$  (correspondant à la vitesse maximale de montée en pression en conditions standards), temps de retard à l'ignition = 30 ms, énergie d'inflammation = 10 kJ. b) Pression d'explosion du mélange fer/graphite à 35% de métal en fonction de l'humidité relative. Concentration en poussière =  $1250 \text{ g.m}^{-3}$ , temps de retard à l'ignition = 60 ms, énergie d'inflammation = 10 kJ.

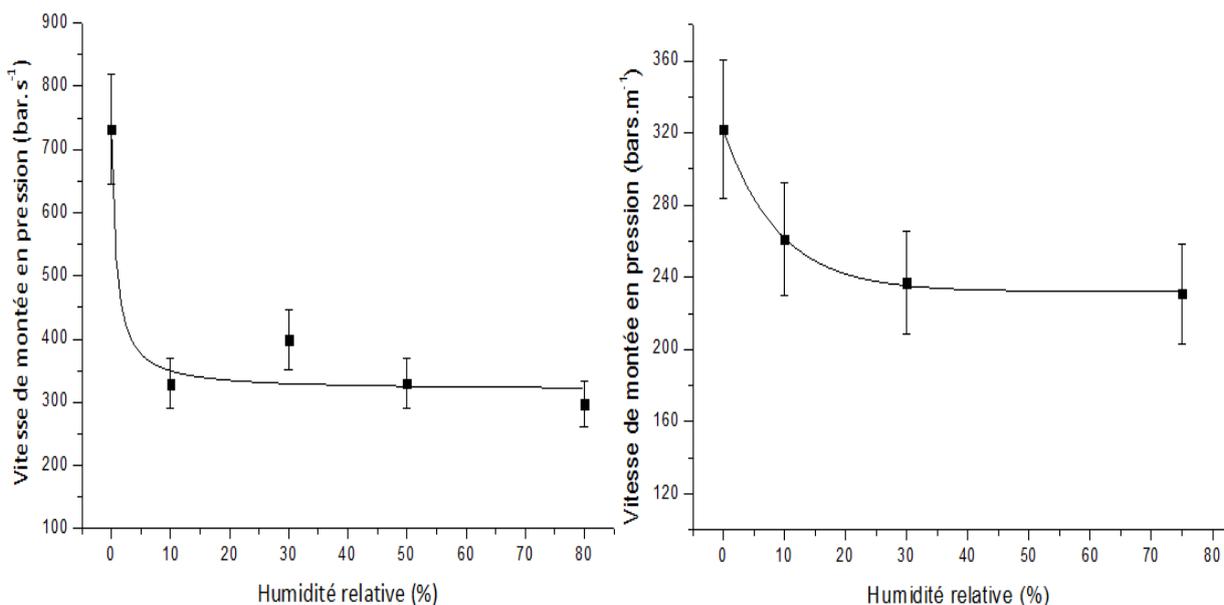


Figure 3.30. a) Vitesse de montée en pression du mélange magnésium/graphite à 30% de métal en fonction de l'humidité relative. Concentration en poussière =  $750 \text{ g.m}^{-3}$  (correspondant à la vitesse maximale de montée en pression en conditions standards), temps de retard à l'ignition = 30 ms, énergie d'inflammation = 10 kJ. b) Vitesse de montée en pression du mélange fer/graphite à 35% de métal en fonction de l'humidité relative. Concentration en poussière =  $1250 \text{ g.m}^{-3}$ , temps de retard à l'ignition = 60 ms, énergie d'inflammation = 10 kJ.

Nous rappelons que tant le graphite que les poudres de magnésium et de fer présentent une isotherme de sorption du deuxième type, caractéristique des solides macroporeux ou non-poreux. Par conséquent, au-delà de quelques pourcents d'humidité relative, une forte augmentation de l'humidité n'induit pas nécessairement une augmentation marquée de l'activité de l'eau. Dans le cas du mélange magnésium/graphite, ceci est particulièrement vrai dans la plage d'humidités relatives

comprises entre 10 et 30% et pour la poussière de magnésium : dans ces conditions, nous avons observé une augmentation de l'activité de l'eau de 52 et 16% respectivement pour le graphite et le magnésium (figure 3.31). Le pourcentage d'augmentation monte à 153 et 42% en passant de 30 à 80% d'humidité relative, alors qu'il est égal à 531 et 754%, respectivement, lorsque l'humidité relative croît de 0 à 10%. Donc, la partie la plus importante de la quantité d'eau d'équilibre provient du graphite dans la plage d'humidités relatives comprises entre 10 et 80% et du magnésium pour des pourcentages plus faibles (croisement à 45% environ).

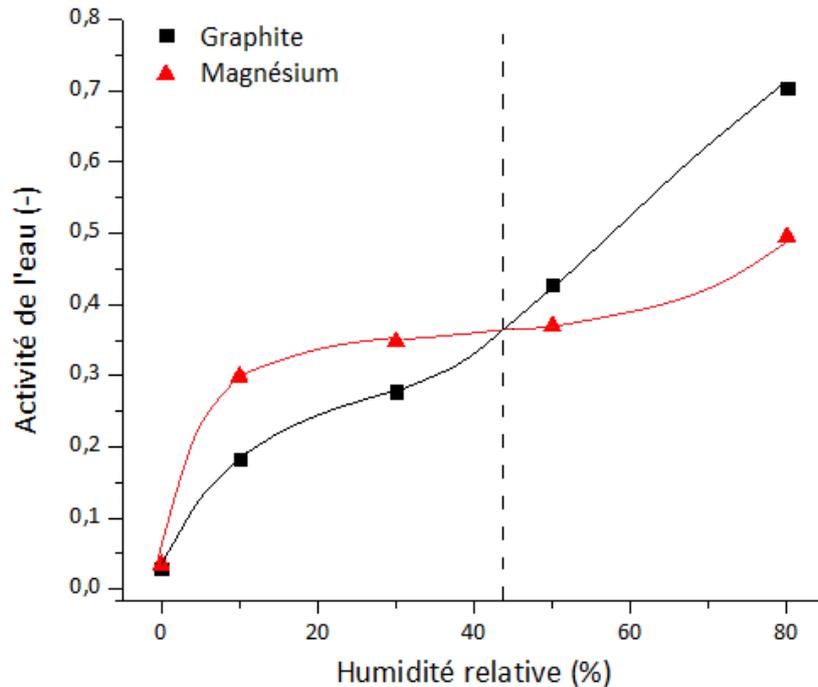


Figure 3.31. Evolution de l'activité de l'eau pour le graphite et le magnésium en fonction de l'humidité relative.

En général, la valeur maximale des paramètres de sévérité des mélanges a été obtenue à une humidité relative égale à 0%. En effet, d'une part, la quantité d'énergie calorifique absorbée par la vaporisation de l'eau augmente quand l'humidité relative est élevée ; ceci se traduit dans une diminution de la température de flamme et, par la même, de la pression d'explosion. D'autre part, les phénomènes d'agglomération des particules sont d'autant plus importants que le taux d'humidité est élevé (Traoré *et al.*, 2009). En outre, la concentration de l'oxygène dans le système diminue, ainsi que le rendement de la réaction, en raison de la présence de la vapeur d'eau en phase gazeuse. Ces contributions se concrétisent par une diminution des vitesses de montée en pression et sont globalement favorables d'un point de vue de la sécurité. Cependant, nous ne pouvons pas négliger la possibilité que de l'hydrogène puisse se produire comme résultat d'une réaction de réduction entre le métal chaud et la vapeur d'eau à haute température (Traoré *et al.*, 2009). Ce dernier phénomène, qui peut expliquer, par exemple, l'augmentation de la vitesse de montée en pression du mélange magnésium/graphite à une humidité relative de 30% (cf. figure 3.30a), a été en effet observé en réalisant des analyses chromatographiques sur les produits gazeux en sortie de la sphère de 20 litres (figure 3.32).

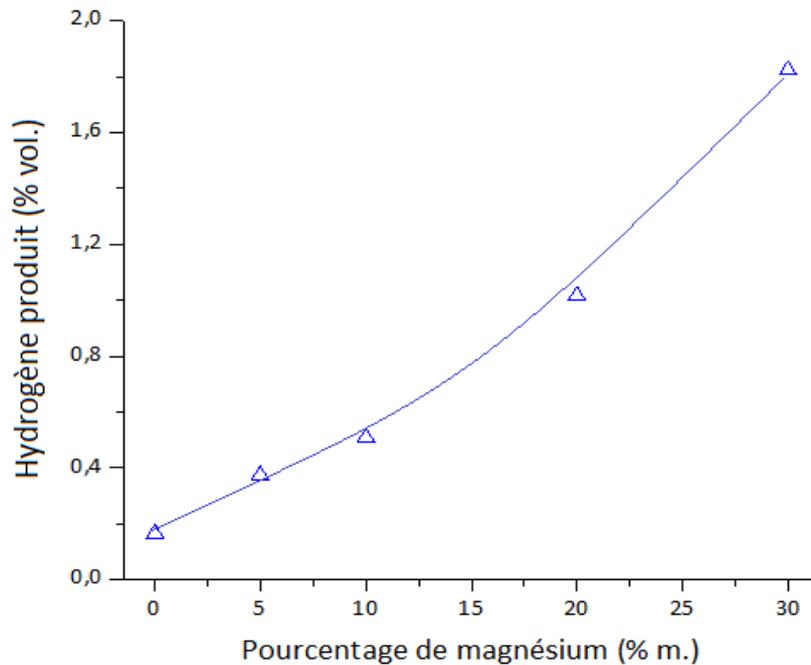


Figure 3.32. Evolution de la production d'hydrogène en fonction du pourcentage massique de magnésium dans le mélange.

### 3.3.4.3. L'énergie d'inflammation

Le type et la puissance de la source d'allumage peuvent aussi affecter de manière significative l'initiation et la progression d'une explosion, notamment la phase de propagation de la flamme. Cet effet peut être couplé à l'influence de la turbulence et des variations locales de la concentration en poussière. Dans le cas de poudres ayant différentes énergies minimales d'inflammation, l'énergie d'allumage peut également être suffisante pour allumer l'une des poudres, mais pas l'autre. En outre, lorsque l'énergie libérée est trop élevée par rapport à l'EMI, une quantité non négligeable de la poussière peut brûler par l'action des sources d'inflammation, sans donc participer à la propagation de la flamme. Par conséquent, la sévérité de l'explosion peut être surestimée, à cause de phénomène dit d'overdriving (Yuan *et al.*, 2014). Par ailleurs, la combustion des inflammateurs pyrotechniques augmente artificiellement la température initiale du système (ce qui est logiquement pris en compte par le logiciel de la sphère - KSEP 320 de Kühner). Ces effets doivent être aussi réduits que possible et doivent être pris en compte pour garantir la précision et la reproductibilité des mesures des paramètres d'explosion.

Pour ces raisons, nous avons voulu étudier aussi l'impact de l'énergie d'inflammation fournie par les inflammateurs pyrotechniques sur la sévérité de nos mélanges. Tout d'abord, nous pouvons observer en figure 3.33 que cet effet est beaucoup plus marqué sur la vitesse de montée en pression que sur la pression d'explosion. Cela vient du fait que la surpression induite par les inflammateurs est automatiquement corrigée par le logiciel KSEP d'utilisation de la sphère. En fait, les valeurs de pression d'explosion semblent être très groupées, sauf dans le cas d'une concentration de  $250 \text{ g.m}^{-3}$  et d'une énergie d'inflammation de 1000 J. En effet, en considérant les EMI des poudres pures présentés au paragraphe 3.2.2.2, nous pouvons imaginer que cette énergie est trop faible pour qu'une faible concentration de mélange fer/graphite soit inflammable. L'évolution de la vitesse de montée en pression confirme ce que nous avons dit au paragraphe 3.3.3 : la sévérité maximale est encore enregistrée en conditions riches. Cependant, un maximum relatif se présente à des concentrations plus faibles, à environ 500 ou  $750 \text{ g.m}^{-3}$  selon la puissance de la source d'allumage. Ceci peut correspondre aux conditions réelles de mélange stœchiométrique.

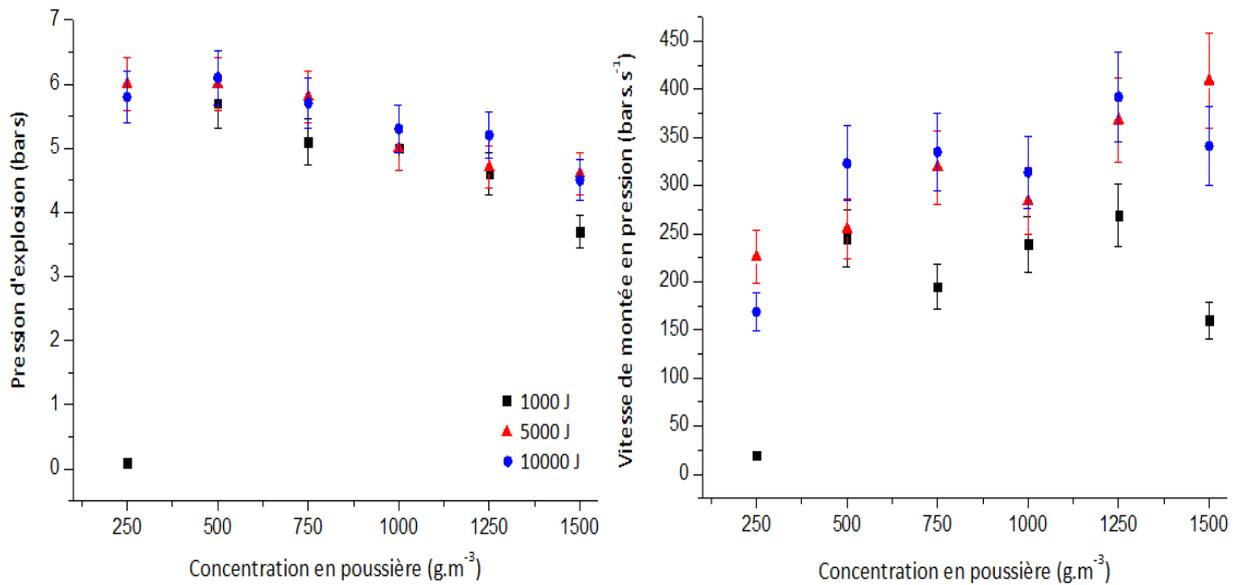


Figure 3.33. a) Pression d'explosion et b) vitesse de montée en pression du mélange fer/graphite à 35% de métal en fonction de la concentration en poussière à différentes énergies d'inflammation. Temps de retard à l'ignition = 60 ms, humidité relative = 30%.

La figure 3.34a montre l'influence de la puissance de la source d'inflammation sur la vitesse de montée en pression du mélange magnésium/graphite à 750 g.m<sup>-3</sup>. Pour des énergies d'inflammation inférieures à 2000 J, le paramètre augmente très rapidement avec la puissance de la source ; cette tendance est moins prononcée pour des énergies plus élevées. En raison des valeurs des EMI des poussières pures (4 mJ et 2000 J, respectivement pour le magnésium et le graphite), au-dessous de 2000 J la sévérité du mélange est déterminée principalement par la combustion du magnésium, qui, à son tour, active l'oxydation de la poudre de graphite. En effet, le composé carboné n'est pas directement activé par les inflammateurs, son EMI étant plus élevée que l'énergie libérée. Au-delà de 2000 J, au contraire, le graphite prend activement part à l'oxydation et une augmentation plus marquée de la sévérité est enregistrée.

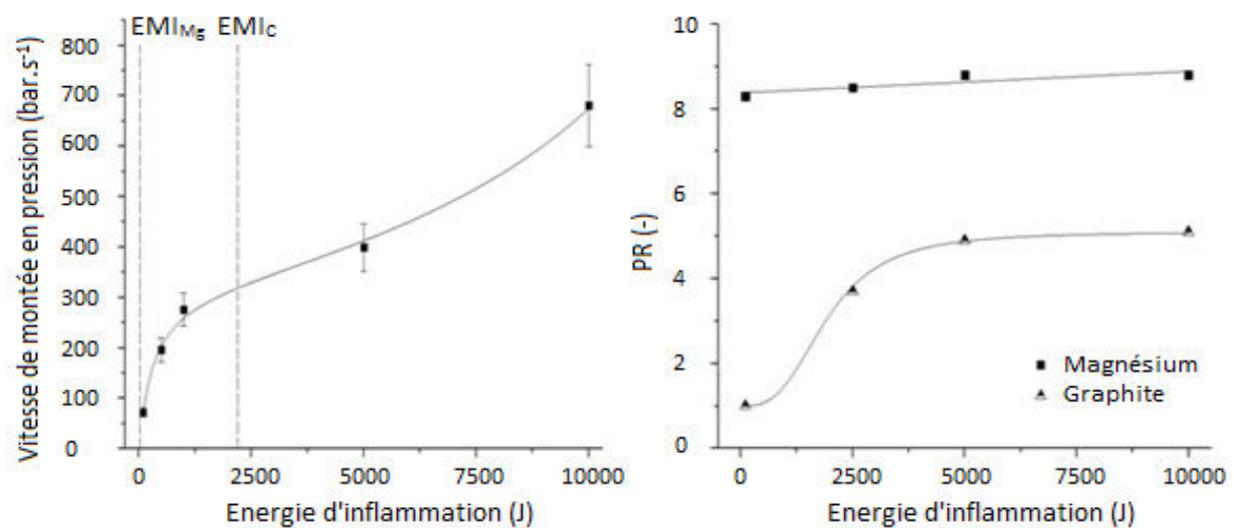


Figure 3.34. a) Vitesse de montée en pression du mélanges magnésium/graphite à 30% de métal en fonction de l'énergie d'inflammation. Concentration en poussière = 750 g.m<sup>-3</sup>, temps de retard à l'ignition = 30 ms, humidité relative = 0%. b) Vérification de la présence du phénomène d' « overdriving » pour les poussières de magnésium et graphite purs.

Pour des énergies très élevées, telles que 10 kJ, l'augmentation enregistrée de la sévérité peut potentiellement être partiellement attribuée à des conditions d'overdriving (Cashdollar, 2000). Afin de lever ce doute, nous avons mesuré expérimentalement la surpression générée par les inflammateurs dans la sphère de 20 litres, en l'absence de poussières. Ensuite, nous avons utilisé la définition du rapport entre les pressions, PR, proposé par Kuai *et al.* (2011), s'exprimant comme suit :

$$PR = \frac{(P_{\max} + P_0 - P_{\text{ign}})}{P_0} \quad (3.27)$$

où  $P_{\max}$ ,  $P_0$  et  $P_{\text{ign}}$  sont respectivement la pression maximale d'explosion, la pression absolue initiale et la surpression générée par les inflammateurs. Comme montré en figure 3.34b, le rapport PR reste essentiellement constant pour la poussière de magnésium sur toute la gamme des énergies d'inflammation. Ceci était prévisible, car le magnésium est un matériau très sensible et réactif la contribution des inflammateurs est donc négligeable. En outre, ce comportement avait été déjà observé par Kuai *et al.* (2011) pour des poussières de magnésium plus fines. Au contraire, le rapport PR du graphite subit une évolution pour des énergies basses jusqu'à 5000 J, atteignant ensuite une valeur à peu près constante et égale à 5. En fait, nous avons vu que le graphite n'est pas une poussière très "sensible à l'allumage" (Janès *et al.*, 2008), sa vitesse de combustion est donc considérablement accélérée par le surplus d'énergie fourni dans l'intervalle entre 2000 et 5000 J. De cette façon, les pertes thermiques sont réduites, la vaporisation de l'eau présente sous forme d'humidité est favorisée et la pression maximale du système augmente. De 5000 à 10000 J, la puissance de la source d'allumage n'influence pas sensiblement la quantité totale de chaleur produite. Ces résultats permettent d'affirmer que l'overdriving est un phénomène négligeable pour la poussière de magnésium, donc pour celle de fer, ainsi que de la poudre de graphite. En complément, Kuai *et al.* (2011) suggèrent que les composés carbonés soient enflammés avec des inflammateurs d'énergie supérieure à 5 kJ afin d'éviter des phénomènes « d'under-driving », i.e. de faible volatilisation/pyrolyse du produit. Bien que la tendance observée en figure 3.34b pour le graphite puisse faire penser à ce type de comportement, le « manque de volatilité » du graphite n'est bien évidemment pas le phénomène à incriminer ici (le graphite ne pyrolyse pas) mais plus l'absence de fragmentation complète des agglomérats lors de leur mise en suspension et avant leur inflammation à des énergies inférieures à 2000 voire 5000 kJ.

#### 3.3.4.4. La granulométrie

Le dernier paramètre que nous avons considéré pendant cette étude de sensibilité est la granulométrie de la poussière de graphite. Nous n'avons pas pu faire varier ni celle du magnésium, car il s'agit d'un matériau pyrophorique pour de très faibles diamètres, ni celle du fer, parce qu'il est déjà caractérisé par une taille de particules primaire très faible.

Le graphite utilisé pour les autres expériences a donc été broyé et tamisé pour en avoir du plus fin avec un diamètre moyen de 20  $\mu\text{m}$ . En outre, en disposant du même type de graphite de taille plus élevée, nous avons pu obtenir des échantillons avec un  $d_{50}$  respectivement de 50 et 150  $\mu\text{m}$ . La figure 3.35 montre les résultats que nous avons obtenus en termes de pression d'explosion et de vitesse de montée en pression du mélange magnésium/graphite :

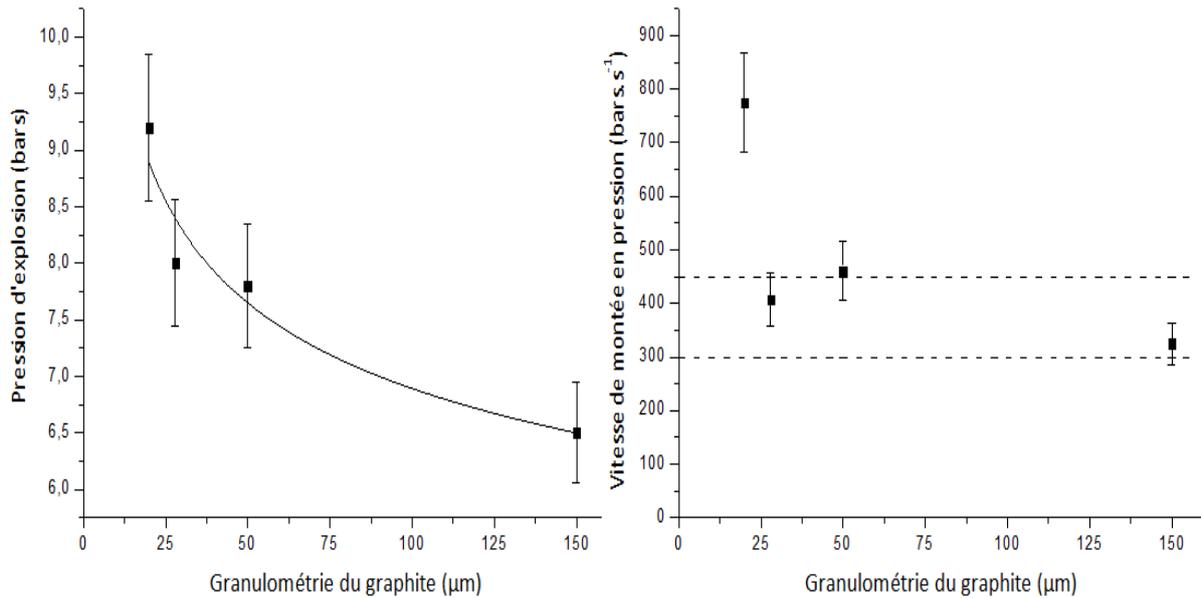


Figure 3.35. a) Pression d'explosion et b) vitesse de montée en pression du mélanges magnésium/graphite à 30% de métal en fonction de la granulométrie de graphite. Concentration en poussière =  $750 \text{ g.m}^{-3}$ , temps de retard à l'ignition = 30 ms, humidité relative = 0%, énergie d'inflammation = 10 kJ.

Comme attendu, la pression maximale diminue si la taille des particules augmente. En fait, le rendement réactionnel diminue, car la surface réactionnelle décroît et les particules ne brûlent pas entièrement. Par conséquent, la chaleur de réaction et donc la température maximale atteinte au cours du phénomène réactif sont plus faibles. Parallèlement, quand la taille des particules augmente, la surface spécifique de réaction, la vitesse de réaction et donc la vitesse de montée en pression diminuent. En même temps, les pertes thermiques augmentent. Si telle est la tendance généralement rencontrée et attendue, la diminution subie par la vitesse de montée en pression en figure 3.35b n'apparaît pas monotone en fonction de la granulométrie du graphite en mélange. Ceci peut être attribué à une variation d'eau adsorbée sur la surface spécifique du solide, qui est d'autant plus élevée que les particules sont fines, ainsi qu'à des variations locales de concentration des particules induites, par exemple, par des phénomènes de sédimentation.

Afin de détailler ce dernier aspect, nous avons étudié l'évolution temporelle de la distribution des tailles de particules du mélange à 30% m. de magnésium en se focalisant donc sur le phénomène de dispersion des poudres. Pour ce faire nous avons utilisé une sphère similaire à celle d'explosion de 20 litres (figure 3.36a), conçue et réalisée au laboratoire (Murillo *et al.*, 2016), et le granulomètre à diffraction laser en voie sèche Helos-Vario/KR (Sympatec GmbH) présenté dans le paragraphe 2.2.1. Elle nous a permis de nous focaliser sur le phénomène de dispersion des poudres dans l'enceinte sphérique. Les résultats sont montrés dans la figure 3.36b : au fur et à mesure que le temps passe nous pouvons observer une transition vers des particules plus fines, ainsi qu'une diminution de la concentration des particules en suspension. Un tel phénomène conduit à une modification de la composition locale du nuage de poussière, ce qui peut induire, entre autres, une modification du transfert de chaleur par rayonnement et une augmentation de la teneur en métal au centre de la sphère. Ces résultats permettent de relier l'intensité de la turbulence initiale dans l'enceinte sphérique et la taille moyenne des particules participant à la combustion. Il faut signaler que la distribution de taille de particule observée en figure 3.36b pour un mélange magnésium/graphite à 30% en métal ne présente pas les mêmes caractéristiques aux diamètres élevés que celle du graphite pur présentée en figure 3.1. En effet, les milieux d'étude (liquide ou gazeux) ainsi que les modes de dispersion sont différents, ce qui induit des distributions de taille différentes.

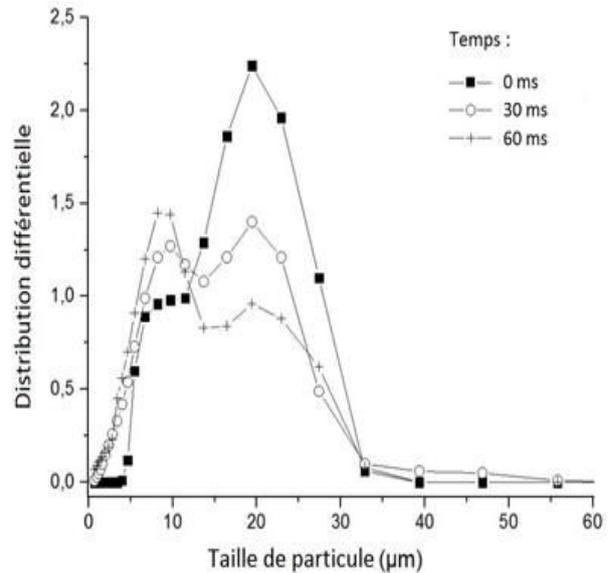


Figure 3.36. a) Equipement expérimental et b) évolution temporelle de la distribution granulométrique du mélange magnésium/graphite à 30% m. Concentration en poussière =  $125 \text{ g.m}^{-3}$ .

### 3.3.5. Propagation de flamme dans les mélanges en milieu semi-confiné

Au paragraphe 2.1.2.2 nous avons indiqué que la vitesse de flamme était un autre paramètre très important pour l'évaluation de la sévérité de l'explosion d'une poussière. Nous avons aussi déjà évoqué le fort intérêt qui réside dans sa détermination, mais également les difficultés techniques inhérentes à celle-ci dans le cas des poussières. Pour cette raison, nous avons décidé au cours de cette thèse de faire un premier pas vers l'exploration du phénomène de propagation de flamme dans les mélanges solide/solide.

Notre propos doit être ici pondéré car nous sommes parfaitement conscients que la détermination de la vitesse de combustion laminaire est déjà en soi un défi scientifique important pour les gaz, à cause notamment des incertitudes de mesures. En élargissant l'étude au cas d'un solide ou, comme ici, au cas de deux poudres combustibles, la complexité de la tâche augmente fortement. En effet, en plus des contraintes induites par la mise en suspension homogène d'une poudre, l'introduction d'une deuxième poudre modifie de surcroît la cinétique de combustion, le mécanisme de transfert de chaleur par rayonnement et le niveau de turbulence initiale, qui sont des aspects qui influencent fortement l'étirement et la propagation d'une flamme.

De nombreuses contributions ont été apportées au cours du temps dans le but d'estimer la vitesse de flamme d'un nuage de poudre. Dans la théorie, la vitesse de flamme laminaire recherchée doit être déterminée en conditions adiabatiques dans un écoulement laminaire et plan. Dans la réalité, comme nous le verrons par la suite, l'obtention de l'ensemble de ces conditions est utopique. Trois méthodes sont généralement utilisées pour l'estimation de la vitesse de flamme laminaire d'un mélange combustible/air :

- la propagation de flamme en tube semi-ouvert ;
- l'explosion en chambre fermée ;
- la flamme stabilisée sur brûleur.

Initialement développées pour des mélanges gazeux, elles sont aujourd'hui également appliquées pour des mélanges de poussières. L'une des trois techniques existantes voit l'utilisation d'un brûleur afin de stabiliser la flamme d'intérêt. Il est disponible en deux variantes : à flamme plate et à flamme

conique, ou brûleur de type Bunsen (van der Wel, 1993). Parmi les contributions apportées avec cette technique nous pouvons citer, entre d'autres, Cassel (1964) et Mason et Wilson (1967), qui ont utilisé des brûleurs à flamme plate pour des flammes stabilisées respectivement de charbon et de lycopode. Cassel *et al.* (1948) ont été les premiers à produire une flamme stabilisée d'aluminium avec un brûleur Bunsen et Cassel (1964) fut également le premier à mesurer la vitesse de combustion dans un nuage d'aluminium avec ce type de brûleur. Une technique similaire, avec un système de dispersion de la poussière différent et une technique de mesure améliorée de la concentration en poudre, a été utilisé par les chercheurs de l'Université McGill pour mesurer la vitesse de la flamme d'aluminium (Goroshin *et al.*, 1996) et de mélanges hybrides aluminium/méthane dans l'air (Julien *et al.*, 2014). Cependant, le brûleur Bunsen est affecté par différents facteurs, tels que les instabilités hydrodynamiques, l'étiement et la courbure de la flamme, ainsi que par des pertes de chaleur non négligeables (Faghih et Chen, 2016). Pour cette raison, dernièrement, Julien *et al.* (2016) ont adapté le brûleur utilisé par Goroshin *et al.* (1996), en proposant un brûleur à jets opposés pour la stabilisation de flammes plates d'aluminium/air. Cela a permis de s'affranchir des pertes de chaleur associées à une flamme accrochée sur un anneau refroidi et de mieux maîtriser les effets de l'étiement et de la courbure du front de flamme. Cependant, d'autres désavantages sont intrinsèques à la méthode du brûleur : dans le cas où la stabilisation de la flamme nécessite l'utilisation d'un fritté poreux (Botha et Spalding, 1954), cette technique apparaît peu compatible avec des poudres en raison des phénomènes d'encrassement résultants. Même sans l'utilisation de fritté ou de grille pour stabiliser la flamme, l'emploi de cette technique se heurte à des difficultés en ce qui concerne le dimensionnement d'une alimentation stable en débit et distribution de taille de particules. De telles expérimentations sont souvent limitées par la capacité du générateur de particules et par les phénomènes d'agglomération et d'encrassement au niveau du brûleur. De plus, les suspensions de particules générées ne correspondent pas forcément au cas industriel recherché, notamment par l'intensité de la turbulence initiale, la répartition des concentrations dans le nuage et la distribution de taille de particules.

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe 2.1.2.2, une autre méthode est couramment utilisée pour mesurer la vitesse de flamme d'une suspension de particules, en déduisant ce paramètre de l'évolution temporelle de la pression d'explosion dans des enceintes sphériques fermées. De nombreuses corrélations ont été proposées pour l'estimation de la vitesse de flamme (Lewis et von Elbe, 1934 ; Metghalchi et Keck, 1980 ; Saeed et Stone, 2004, Silvestrini *et al.*, 2008), mais à l'heure actuelle le choix de la plus précise et la plus fiable n'apparaît pas de manière évidente (Faghih et Chen, 2016). Cependant, le confinement du milieu induit des modifications de la vitesse de la flamme à cause des interactions entre celle-ci et les parois de l'enceinte. Par conséquent, seule une infime partie de la phase de propagation est exploitable. Nous reviendrons sur cet aspect à la fin du paragraphe. Le caractère confiné de ce type de méthode constitue donc sa plus grande limite.

Dans ce travail de thèse nous avons décidé d'utiliser la troisième méthode existante, qui est la méthode du tube ouvert, car elle nous a semblé être une technique adaptée à l'étude d'une explosion de poussière générée par une remise en suspension d'une couche de poudre dans un milieu semi-confiné. Cependant, le nuage de poussières généré par cette technique de remise en suspension par pulse d'air comprimé n'assure en rien une homogénéité parfaite du nuage, pas plus que la désagglomération des poussières les plus fines. Néanmoins, la composition du nuage et le mode d'inflammation (par étincelle) correspondent à des scénarios d'inflammation redoutés crédibles et envisageables dans les conditions industrielles. Cette technique a déjà été adoptée par Proust et Veyssière (1988), Krause *et al.* (1996), Goroshin *et al.* (2005) pour la détermination de la vitesse de flamme laminaire respectivement de particules d'amidon, de lycopode et de métaux.

L'équipement expérimental que nous avons utilisé pour visualiser l'ignition et la propagation de la flamme est montré dans la figure 3.37. Il s'agit du même tube dont nous nous sommes servis pour la détermination de l'EMI des mélanges (cf. paragraphe 3.3.2.2) : un tube vertical de 4,9 L, haut de 1 m avec une section carrée de 0,07 x 0,07 m. Deux des quatre parois sont en acier inoxydable, les parois restantes en borosilicate trempé de 5 mm. Ceci a permis l'utilisation d'une caméra vidéo à haute vitesse avec un maximum de 15000 images par secondes de type Phantom V91 (figure 3.37a) pour l'enregistrement des expériences. La partie supérieure du tube est ouverte et munie d'une soupape se soulevant si la pression est supérieure à 1,023 bars. La partie inférieure, au contraire, est fermée et présente une buse de dispersion de forme hémisphérique sur laquelle l'échantillon de poussière est placé avant d'être mis en suspension avec un jet d'air comprimé à 7 bars. Un arc électrique, généré entre deux électrodes distantes 6 mm et placés à 11 cm de l'extrémité inférieure du tube, assure l'ignition du mélange. La nouveauté de cet équipement expérimental, déjà utilisé dans la forme présentée jusqu'à là par Khalili (2012), Garcia-Agreda (2010) et Cuervo (2015), réside dans le fait que précédemment les électrodes étaient reliées au système d'inflammation du tube de Hartmann modifié. Au contraire, dans nos études, l'ignition du mélange a lieu à l'aide du système d'allumage que nous avons présenté au paragraphe 3.3.2.2. Ceci nous a permis de balayer un éventail plus large d'énergies et de temps de retard à l'ignition.

Nous aurions voulu étudier tout d'abord la propagation de flamme dans le cas des poussières pures, pour le faire ensuite pour leurs mélanges. Cependant, cela n'a pas été possible pour des limitations expérimentales : en fait, les poudres de graphite et de fer nécessitent une énergie d'inflammation supérieure à 1000 J, en vue de leurs EMI très élevées, qui peut être fournie seulement par des puissants inflammateurs pyrotechniques. Leur combustion génère un flash lumineux puissant qui empêche la visualisation de la première phase (la plus importante, avant contact avec les parois) de propagation de flamme. Le même problème aurait été rencontré pour le magnésium, cette fois-ci non à cause d'une EMI trop élevée, mais du fait d'une flamme très rayonnante. Cet inconvénient pourrait peut-être être surmonté grâce à l'emploi de filtres passe-bande adaptés.

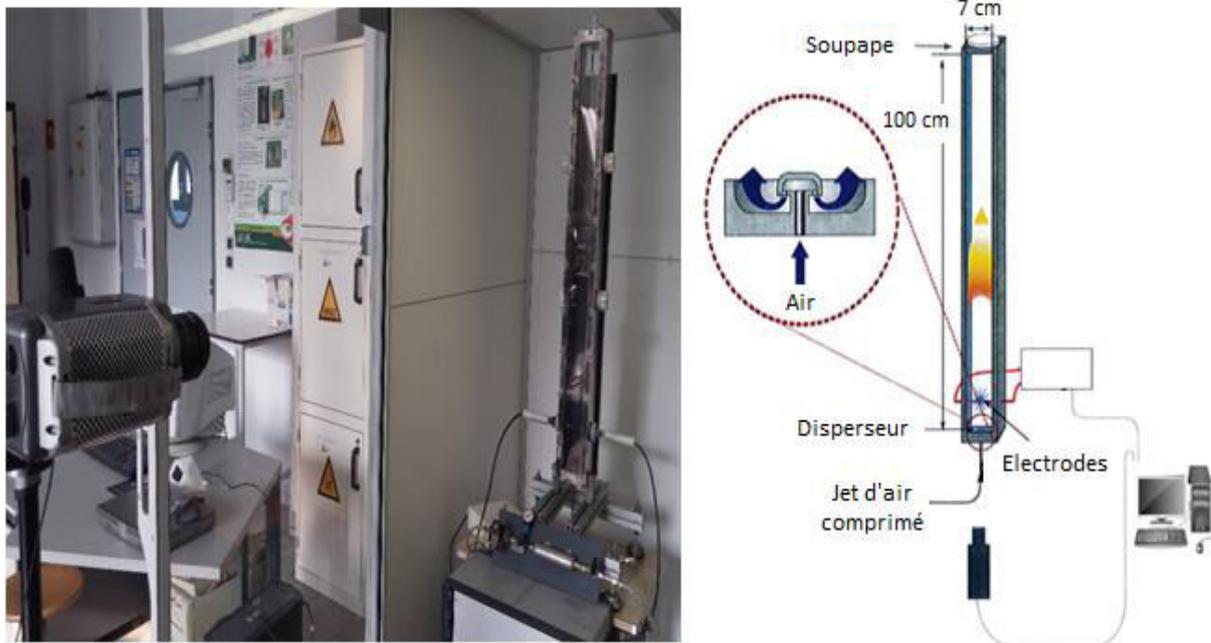


Figure 3.37. a) Photographie et b) schéma de l'équipement expérimental utilisé pour les expériences de propagation de flamme.

Pour ces raisons, nous avons pu étudier les seuls mélanges magnésium/graphite. Nous nous sommes servis d'une approche d'étude largement utilisée pour les gaz (Andrews et Bradley, 1972). L'extension de cette approche au cas des poussières semble être valide si une quantité suffisante de composés volatils est émise dans la zone de pré chauffage de la flamme. Une première zone de réaction apparaît donc alimentée par la réaction gazeuse et l'énergie libérée dans cette zone préchauffe, par conduction généralement, le mélange imbrûlé (Dahoe *et al.*, 2002). Pour des gaz, ces deux phénomènes déterminent l'ampleur des paramètres de propagation de flamme laminaire. Pour un nuage de poussières, la vitesse laminaire de flamme et son épaisseur dépendent aussi de la vitesse d'émission des composés volatils, du fait qu'ils doivent se mélanger avec l'oxydant entourant les particules, du couplage entre l'oxydation des particules et celle en phase gazeuse et, enfin, de l'échange de l'énergie radiative entre la flamme et le mélange imbrûlé (Dahoe *et al.*, 2002). Nous avons estimé que les mélanges magnésium/graphite peuvent présenter les caractéristiques requises pour l'utilisation de cette approche, en vue des propriétés de la poudre métallique dont nous avons parlé aux paragraphes 3.1 et 3.2.3. En effet, le mélange solide/solide magnésium/graphite devient rapidement un mélange hybride gaz/solide (i.e. vapeur de magnésium/graphite) à cause de la volatilisation du magnésium et de sa combustion en phase gazeuse, qui à son tour peut amorcer celle du mélange des particules.

Les enregistrements de la propagation de la flamme dans le tube ont successivement été traités numériquement à l'aide d'un programme développé par Cuervo (2015) avec la plate-forme de simulation Simulink de Matlab. Les vidéos ont été pré traitées avec le logiciel open source VirtualDub, afin d'améliorer la visualisation de la flamme avec l'utilisation de filtres spécifiques. Désormais nous allons expliquer le processus d'analyse des vidéos qui peut être également visualisé dans la figure 3.38. La première étape prévue par le programme Simulink est la séparation des images numériques RGB (rouge, vert, bleu) en différents canaux de couleurs, qui sont ensuite analysés séparément. En utilisant la moyenne entre un nombre précisé d'images qui précèdent l'ignition, le programme estime l'arrière-plan de la vidéo. L'objet en mouvement (i.e. le front de flamme) est alors isolé à partir de la différence entre l'arrière-plan et la vidéo de départ. Il est, en effet, constitué par trois différents objets en mouvement, un pour chacune des couleurs primaires qui composent l'image numérique. Un objet gris supplémentaire (noté comme I dans la figure 3.38) s'obtient par l'addition des trois couleurs. Les quatre images sont ensuite soumises à un filtre qui identifie automatiquement les pixels caractérisés par une intensité (i.e. luminosité) plus marquée qu'une certaine valeur de seuil définie. Quatre images booléennes  $B_R$ ,  $B_V$ ,  $B_B$  et  $B_I$  sont produites, chacune d'entre elles décrivant les zones de l'image qui se différencient fortement de l'arrière-plan. Un opérateur logique est ensuite appliqué à ces images pour identifier la région de l'image qui correspond effectivement à la flamme F :

$$F = \bigcup_{i,j=R,V,B,I} (B_i \cap B_j)$$

$$F = (B_R \cap B_V) \cup (B_B \cap B_V) \cup (B_R \cap B_V) \\ \cup (B_I \cap B_R) \cup (B_I \cap B_V) \cup (B_I \cap B_B) \quad (3.28)$$

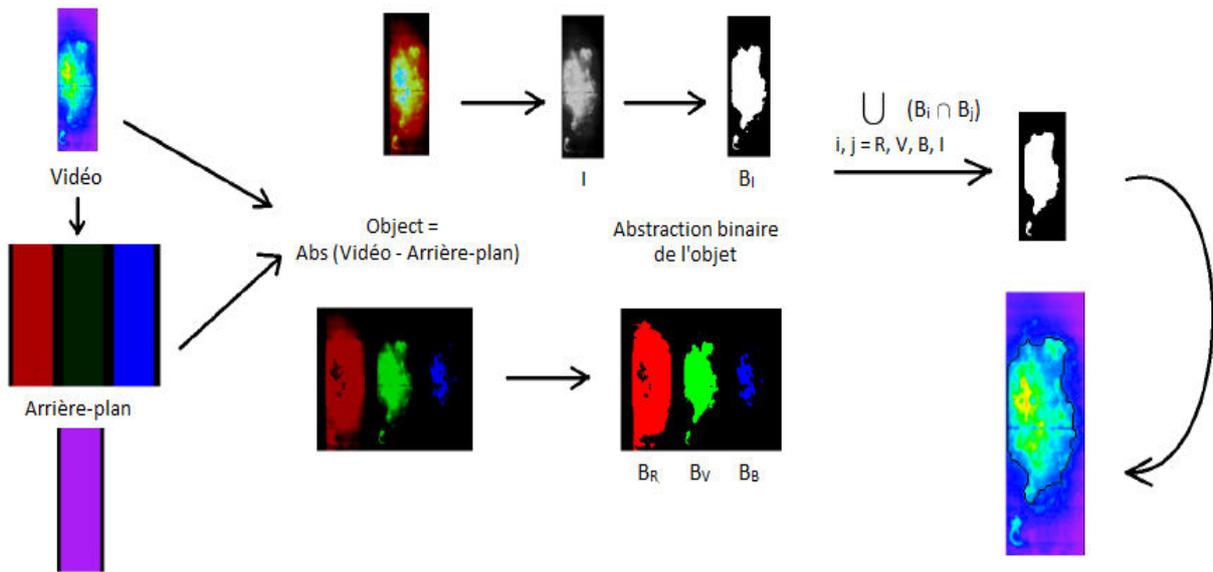


Figure 3.38. Processus d'analyse d'une vidéo de propagation de flamme (Cuervo, 2015).

La flamme sera constituée par les pixels qui auront changé « suffisamment » par rapport à l'arrière-plan sur au moins deux des canaux exprimés par les quatre images booléennes. De cette façon, nous pouvons détecter le profil de la flamme, qui peut être utilisé de différentes manières afin d'estimer la surface de flamme. Trois méthodes d'approximation sont implémentées dans le programme, le choix dépendra de la direction de propagation et de caractéristiques structurales de la flamme à analyser. La première méthode, approximant la surface de flamme avec un paraboloïde, est plus adaptée à des flammes laminaires se propageant dans une seule direction à l'intérieur d'un tube. La deuxième méthode, amélioration de la première, peut prendre également en compte la propagation unidirectionnelle de flammes turbulentes. La troisième, enfin, permet de considérer des flammes se propageant dans toutes les directions (pour plus de détails cf. Cuervo, 2015). La position de la flamme correspondra au photogramme le plus intense et sa surface à celle du cercle qui a pour diamètre la plus grande distance horizontale entre deux points du front de flamme. Indépendamment de l'utilisation de la méthode d'estimation de la surface de la flamme, le processus est toujours accompagné par une incertitude liée au fait que nous essayons de construire un objet tridimensionnel à partir de sa projection sur une surface bidimensionnelle. Quelque soit la méthode d'estimation de la surface utilisée, la vitesse spatiale  $S_s$  et le taux d'étirement  $K$  sont calculés à partir de la position de la flamme  $z$ , sa projection sur le plan perpendiculaire à son déplacement  $A_s$  et la surface de la flamme  $A_f$ .

En fait, une fois connus la vitesse spatiale de la flamme, la surface du front de flamme et la projection de la flamme sur le plan perpendiculaire à son déplacement, nous pouvons estimer la vitesse fondamentale de combustion  $S_u$  en utilisant l'équation proposée par Andrews et Bradley (1972) :

$$S_u = S_s \frac{A}{A_f} \tag{3.29}$$

Cette relation étant valide dans le cas d'un tube vertical ouvert à une extrémité avec un amorçage sur le côté ouvert, a besoin d'être modifiée, dans notre cas, par un facteur de correction qui prend en considération l'effet piston dérivant de l'expansion thermique des gaz brûlés chauds issus de la flamme. Les réactifs sont ainsi chassés au-devant de la flamme vers l'extérieur à travers l'extrémité ouverte du tube. Ce facteur correctif peut s'approximer avec le rapport  $\alpha'$  entre les densités des espèces brûlées et imbrulées, et donc avec le rapport entre les températures correspondantes (la

température des espèces brûlées est supposée être égale à la température adiabatique, calculée avec le code CEA (NASA)). L'équation que nous avons utilisée est alors la suivante :

$$S_u = \frac{S_s A}{\alpha' A_f} \quad (3.30)$$

Au-delà de cette correction, nous avons également considéré les effets de la courbure et de l'étirement de la flamme, qui sont les deux phénomènes responsables de la déformation du front d'une flamme. Ils peuvent être causés par deux phénomènes physiques : l'augmentation de la surface causée par une flamme courbe se propageant à vitesse finie et l'étirement dans le plan tangent à la flamme, dû à la non-uniformité de l'écoulement (Pavé, 2002). En effet, une flamme plate est intrinsèquement instable et tend à se déformer (Malet, 2005).

La relation proposée par Karlovitz *et al.* (1953), pour généraliser le concept d'étirement en termes de variation relative de la surface de flamme, conduit à l'estimation du taux d'étirement de la flamme :

$$K = \frac{1}{A_f} \frac{dA_f}{dt} \quad (3.31)$$

Une fois connu  $K$ , nous avons utilisé la relation linéaire entre celui-ci et la vitesse fondamentale de combustion,  $S_u$ , établie par Markstein (1964), puis modifiée par Clavin (1985). Sous réserve d'un étirement ne compromettant pas la stabilité de la flamme, l'équation suivante représente l'estimation d'une vitesse fondamentale à étirement nul  $S_{u,L}^0$ , à partir de l'évaluation de son ordonnée à l'origine :

$$S_u = -L K + S_{u,L}^0 \quad (3.32)$$

En outre, la pente de la précédente relation fournit la longueur de Markstein,  $L$ , qui est un indicateur de la stabilité des flammes : en fait, les effets de courbure sont d'autant plus intenses que  $L$  est grand. Ce dernier dépend des propriétés de transfert et de la thermodynamique du système, et son signe est lié à celui du nombre de Lewis, qui est défini comme le rapport entre la diffusivité thermique  $D_{th}$  et la diffusivité moléculaire  $D_m$  :

$$Le = \frac{D_{th}}{D_m} \quad (3.33)$$

Ce nombre exprime donc la compétition entre les transferts massiques et thermiques qui ont lieu à la surface d'un front de flamme plissé, à cause de la présence de gradients de concentrations massiques et de température induites par la courbure. Si la longueur de Markstein est positive ( $Le > 1$ ), la vitesse de flamme décroît en accroissant l'étirement de la flamme : les effets des perturbations locales et le plissement sont réduits et la flamme se stabilise, car la diffusivité thermique est plus grande que la diffusion massique. Au contraire, si  $L$  est négative ( $Le < 1$ ), la vitesse de la flamme augmente quand l'étirement de la flamme croît : la diffusivité moléculaire des réactifs est plus grande que la diffusivité thermique, donc, la vitesse de dégagement de chaleur de la combustion est importante, toute perturbation est accrue et la flamme est intrinsèquement instable (Dufaud, 2011).

Avec les relations précédentes nous avons pris en compte l'étirement de la flamme et donc la turbulence générée par la propagation de la flamme. Toutefois, il est nécessaire d'avoir égard aussi de la turbulence initiale du nuage de poussière, afin d'estimer correctement une vitesse de propagation de flamme. Pour cette raison, les mélanges magnésium/graphite ont été étudiés à différents temps de retard à l'ignition. Afin de limiter le plus possible les effets parois, ainsi que ceux de courbure et d'étirement, qui modifieraient la structure et la vitesse de la flamme, nous nous

sommes focalisés pendant chaque expérience sur la phase initiale de la propagation de la flamme à partir d'un noyau critique formé au moment à l'allumage du nuage jusqu'à ce que la structure de la flamme ne subisse des modifications liées au voisinage des parois. De plus, et à l'aide de filtres spécifiques appliqués aux enregistrements vidéo sur VirtualDub, nous avons également essayé de limiter la réflexion de la flamme sur les parois métalliques du tube. La phase à laquelle nous nous sommes intéressés peut être considérée comme limitée au développement pseudo-sphérique de la flamme (Di Benedetto *et al.*, 2011 ; Cuervo, 2015). Ce que l'on vient d'affirmer peut être visualisé dans la figure 3.39, qui montre l'évolution temporelle de la surface de la flamme pendant la propagation de flamme d'un mélange magnésium/graphite à 30% de métal. L'instant zéro de l'échelle temporelle coïncide avec le moment où le nuage est enflammé. La longueur de Markstein apparaît légèrement inférieure à zéro.

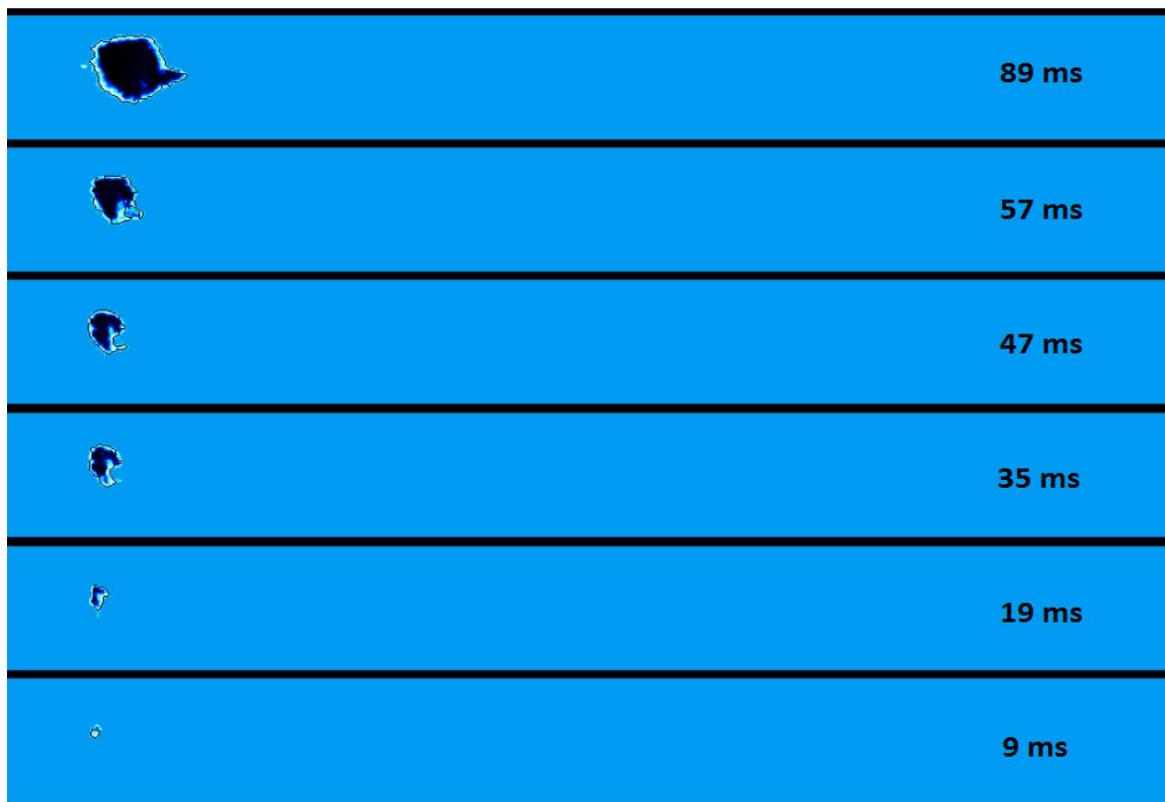


Figure 3.39. Phase de propagation pseudo-sphérique pour un mélange magnésium/graphite à 30% m. de métal en fonction du temps à partir de l'ignition. Energie d'inflammation = 100 mJ, temps de retard à l'ignition 120 ms, concentration en poussière =  $750 \text{ g.m}^{-3}$ .

La figure 3.40 montre les résultats que nous avons obtenus pour trois différents temps de retard à l'ignition, respectivement 30, 60 et 120 ms. En supposant que l'évolution de la vitesse de flamme non étirée en fonction du  $t_v$  conduit à une valeur asymptotique proche de la vitesse laminaire de combustion du mélange (Andrews et Bradley, 1972), nous avons pu estimer la vitesse de flamme 'pseudo' laminaire du mélange magnésium/graphite à 30% m., qui est proche de  $0,25 \text{ m.s}^{-1}$  dans les conditions expérimentales testées. Nous tenons à préciser que chaque point présent dans la figure 3.40 correspond à la réalisation de plusieurs tests à un délai d'inflammation donné, ce qui nous a permis d'ailleurs d'introduire les barres d'erreurs observables. Cependant, des expériences supplémentaires doivent être bien sûr réalisées afin d'enrichir l'éventail de résultats à disposition, dont l'obtention est déjà une étape importante, mais en même temps fastidieuse en termes de mise en place expérimentale.

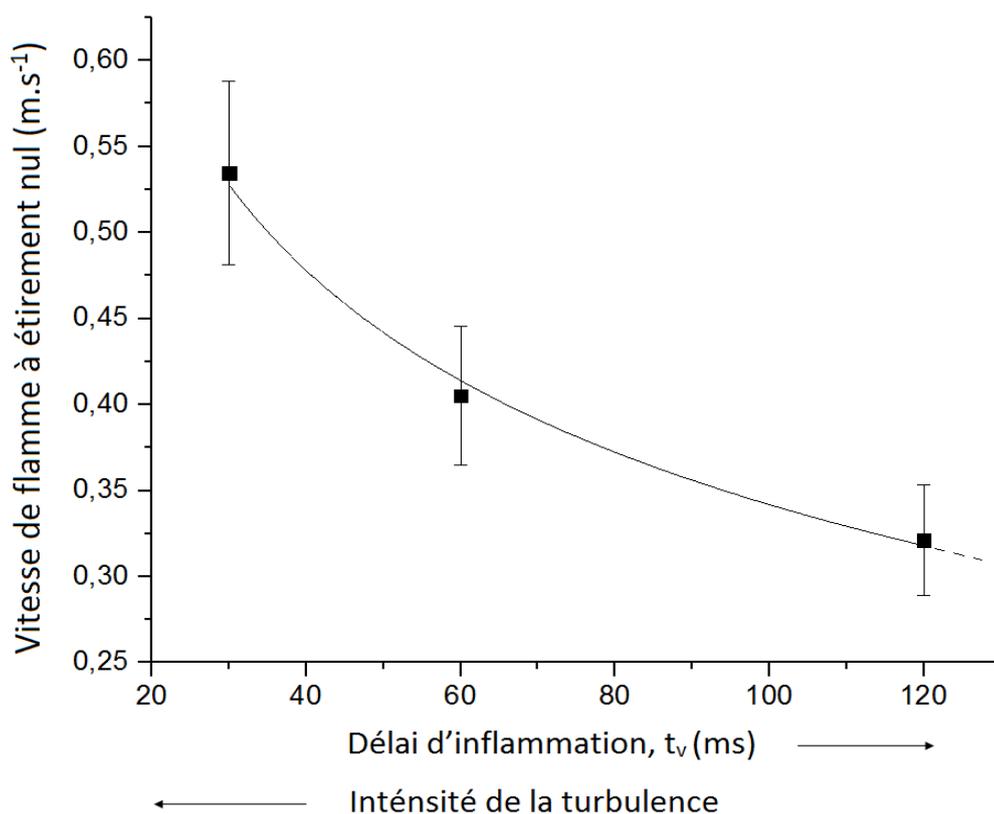


Figure 3.40. Evolution de la vitesse de flamme à étirement nul en fonction du temps de retard à l'ignition pour le mélange magnésium/graphite à 30% m. de métal. Concentration en poussière =  $750 \text{ g.m}^{-3}$ , énergie d'ignition = 100 J, humidité relative = 30%.

Puisque nous avons élargi aux poussières une approche initialement proposée pour les gaz, nous préférons parler de vitesse de flamme 'pseudo' laminaire plutôt que de flamme laminaire. En l'absence de données bibliographique disponibles pour des mélanges graphite/métaux, la méthode a été validée en utilisant de l'amidon de blé (vitesse 'pseudo' laminaire de flamme de l'ordre de  $0,20 \text{ m.s}^{-1}$ ; Cuervo, 2015). Ce résultat apparaît globalement conforme aux vitesses de combustion laminaires non étirées obtenues auparavant par d'autres auteurs (tableau 3.24).

Poussière	Intervalle de vitesse laminaire de flamme ( $m.s^{-1}$ )	Référence
Aluminium	0,13-0,32	Goroshin, 1996
Lycopode	0,15-0,30	Proust, 2006
Amidon	0,15-0,32	Dahoe, 2000

Tableau 3.24. Valeurs bibliographiques des vitesses laminaires de flamme pour différentes poussières.

Nous avons commencé des tests similaires avec des concentrations de magnésium plus faibles, afin de déterminer l'influence de ce composé métallique sur la stabilité de la flamme. Il est clair que cette étude devra être approfondie ultérieurement pour avoir un plus grand nombre de résultats expérimentaux et pour valider la présente méthode dans le cas de mélanges solide/solide dont les comportements sont mieux connus, et qui sont caractérisés par des plus faibles énergies minimales d'inflammation (soufre/amidon, par exemple).

Afin de valider nos résultats, nous les avons comparés avec les valeurs de vitesse laminaire de flamme obtenues en utilisant la corrélation semi-empirique suivante proposée par Silvestrini *et al.* (2008) :

$$S_L = \frac{0,11 K_{st}}{P_{max} - P_0} \left( \frac{P_0}{P_{max}} \right)^{0,14 + \frac{1}{\gamma}} \quad (3.34)$$

où  $P_0$  est la pression initiale (1 bar) et  $\gamma$  est le coefficient polytropique (1,42 pour l'air). Les coefficients ont été obtenus par ajustement à partir des vitesses de flamme laminaire expérimentales et des valeurs du ratio  $K_{st}/(P_{max} - P_0)$  collectées pour différents mélanges poussières-air (Silvestrini *et al.*, 2008). En ayant considéré une concentration de  $750 \text{ g.m}^{-3}$  et un  $t_v$  de 180 ms (le plus élevé entre ceux étudiés dans la sphère d'explosion de 20 litres ce qui permet de travailler à turbulence initiale plus faible), la vitesse de flamme laminaire donnée est de l'ordre de  $0,10 \text{ m.s}^{-1}$  contre  $0,18 \text{ m.s}^{-1}$  avec la méthode du tube. Compte tenu de l'incertitude liée à la proposition de cette corrélation et au fait que nous sommes en train de comparer les résultats obtenus dans deux différents équipements, nous pouvons affirmer qu'ils sont tout de même cohérents ou tout du moins du même ordre de grandeur. En fait, la sphère de 20 litres et le tube utilisé sont caractérisés par des propriétés d'écoulement, i.e. d'intensité de la turbulence, très différentes, même pour un  $t_v$  égal. La comparaison pourrait être faite entre  $S_{u_L}^0$  à  $u_{rms}$  identique et non à  $t_v$  identique. D'ailleurs, les vitesses de flamme laminaire obtenues dans des enceintes sphériques sont souvent plus faibles que celles obtenues avec la méthode du tube ouvert (Julien *et al.*, 2016).

Au cours de ce travail nous avons aussi mis en évidence une différence qualitative entre les contributions du rayonnement de la flamme aux transferts de chaleur pendant la phase de propagation des mélanges graphite/magnésium étudiés (figure 3.41) et d'un nuage d'amidon (Cuervo, 2015) (figure 3.42) : en fait, le rayonnement est plus intense en présence de métaux par rapport aux flammes de poudres organiques. Afin d'obtenir des informations quantitatives concernant le rayonnement, une deuxième caméra ultrarapide pourrait être ajoutée dans le voisinage des parois du tube pour étudier le phénomène de quenching aux parois. L'épaisseur de la zone de coincement sera d'autant plus faible que le rayonnement sera intense.

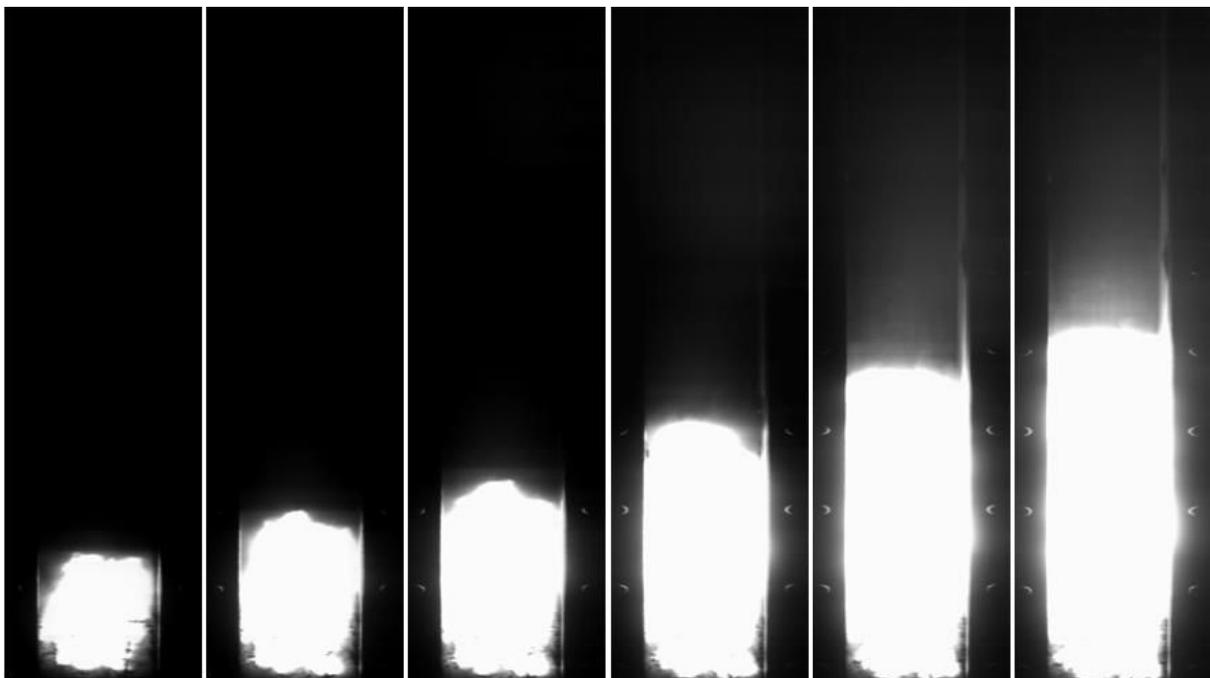


Figure 3.41. Evaluation qualitative du rayonnement pendant la propagation de la flamme du mélange magnésium/graphite à 30% m. de métal. Concentration en poussière =  $750 \text{ g.m}^{-3}$ , énergie d'ignition = 100 J, humidité relative = 30%, temps de retard à l'ignition = 120 ms.

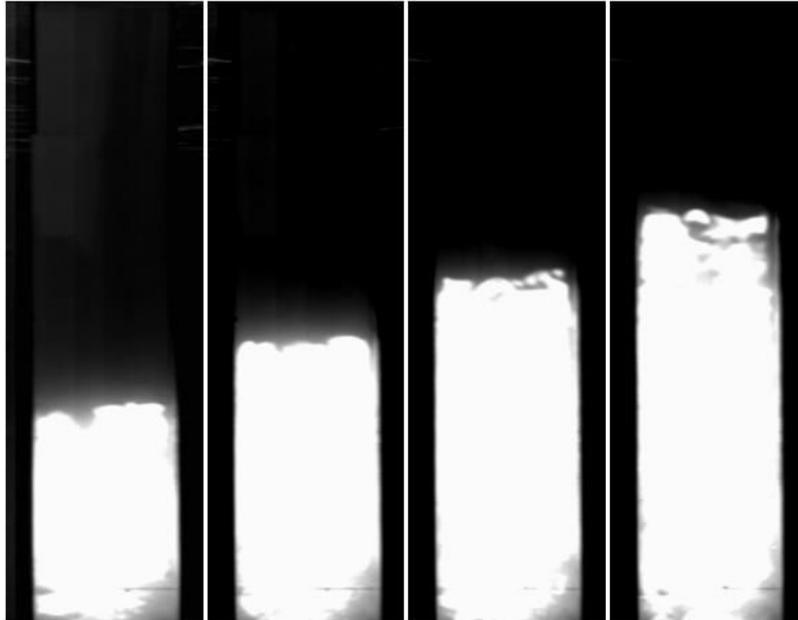


Figure 3.42. Evaluation qualitative du rayonnement pendant la propagation de la flamme d'une poudre d'amidon. Concentration en poussière =  $600 \text{ g.m}^{-3}$ , énergie d'ignition = 300 J, humidité relative = 30%, temps de retard à l'ignition = 120 ms.

En définitive, nous avons vu que la méthode utilisée présente également des désavantages, sensiblement similaires à ceux des autres méthodes, notamment se traduisant dans les effets parois, un point faible que cette technique partage avec la méthode de propagation en milieu confiné, et des pertes de chaleur aux parois du tube. Cependant, il a l'avantage de permettre l'étude des interactions turbulence/combustion. Nous pouvons ainsi imaginer perturber volontairement l'écoulement avec une perturbation physique (obstacle, arrête-flamme) ou hydrodynamique définie et quantifier la réponse de la flamme à cette sollicitation externe. Ce type de travaux pourrait permettre d'approfondir les relations  $S_T$  versus  $S_{ul}$  et  $u_{rms}$  tant utiles en CDF (Dahoe *et al.*, 2013)

### **Bibliographie chapitre 3 :**

- Amyotte P.R., Chippett S., Pegg M.J., 1989. Effects of turbulence on dust explosions. *Progress in Energy and Combustion Science*, 14, 293-310.
- Andrews, G.E. & Bradley, D., 1972. Determination of burning velocities: a critical review. *Combustion and Flame*, 18, 133-153.
- Beck H, Glienke N., Möhlmann C., 1997. Combustion and explosion characteristics of dusts. BIA-Report 13/97. Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften, Sankt Augustin.
- Bideau D., 2010. Développement d'un modèle instationnaire pour l'étude de l'instabilité thermique de mélanges de solides pulvérulents - Application aux dépôts de poussières métalliques. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy.
- Bideau D., Dufaud O., Le Guyadec F., Perrin L., Genin X., Corriou J.P., Caleyron A., 2011. Self-ignition of layers of powders mixtures: effect of solid inertants. *Powder Technology*, 209, 81-91.
- BGIA (accédé le 30/09/16). Données complètes sur le produit fer poudre (7000) : <http://staubex.ifa.dguv.de/explokomp.aspx?nr=7000&lang=f>.
- BGIA (accédé le 30/09/16). Données complètes sur le produit fer poudre (3236) : <http://staubex.ifa.dguv.de/explokomp.aspx?nr=3236&lang=f>.
- Blanchard A., 2003. Appendix 2 the thermal oxidation of graphite, Irradiation damage in graphite due to fast neutrons in fission and fusion systems, 207-213.
- Bradley D., 2008. *Foundamental of Lean Combustion*. Lean Combustion, Chapter 2, 19-53, Elsevier, US.
- Bonal J.P., Robin J.C., 2005 (accédé le 30/09/2016). Un matériau fascinant : le graphite, <http://www-ist.cea.fr/publiccea/exl-doc/00000016357.doc>.
- Botha J.P., Spalding D.B., 1954. The laminar flame speed of propane/air mixtures with heat extraction from the flame. *Proceedings of the Royal Society of London*, A225, 71-96.
- Broumand M., Bidabadi M., 2013. Modeling combustion of micro-sized iron dust particles during flame propagation in vertical duct. *Fire Safety Journal*, 59, 88-93.
- Cashdollar, K.L., 2000. Overview of dust explosibility characteristics. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 13, 183-199.
- Cashdollar K.L., Zlochower I.A., 2007. Explosion Temperatures of Metals and Other Elemental Dust Clouds. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 20, 337-348.
- Cassel H., Gupta A.D., Guruswamy S., 1948. Factors affecting flame propagation through dust clouds. *Symposium on Combustion and Flame, and Explosion Phenomena*, 3, 185-90.
- Cassel H.M., Liebman I., 1962. Combustion of Magnesium Particles I. *Combustion and Flame*, 6, 153-156.
- Choi K., Sakasai H., Nishimura K., 2016. Minimum ignition energies of pure magnesium powders due to electrostatic discharges and nitrogen's effect. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 41, 144-146.
- Chunmiao Y., Lifu Y., Chang L., Gang L., Shengjun Z., 2013. Thermal analysis of magnesium reactions with nitrogen/oxygen gas mixtures. *Journal of Hazardous Materials* 260, 707-714.
- Clavin P., 1985. Dynamic behavior of premixed flame fronts in laminar and turbulent flows, *Progress*

Energy Combustion Science, 11, 1-59.

Coffin K.P., Brokaw R.S., 1957. A general system for calculating the rate of particles and drops and comparisons of calculating burning rate for carbon, boron, magnesium, and isooctane. Technical Note 3929, National Advisory Committee for Aeronautics, Washington, United States.

Conti R.S., Cashdollar K.L., Thomas R.A. (Bureau of Mines), 1993. Improved 6.8-L Furnace for Measuring the Autoignition Temperatures of Dust Clouds. Report Investigation 9467.

Cuervo N., 2015. Influence of turbulence and combustion regimes on explosion of gas-dust hybrid mixture. Thèse de doctorat, Université de Lorraine, Nancy, France.

Dahoe A.E., 2000, Dust explosion: a study of flame propagation, PhD thesis. Delft University of Technology, Delft, Netherlands.

Dahoe A.E., Cant R.S., Scarlett B., 2001. On the decay of turbulence in the 250-Liter explosion sphere. *Flow, Turbulence and Combustion*, 67, 159-184.

Dahoe A.E., Hanjalic K., Scarlett B., 2002. Determination of the laminar burning velocity and the Markstein length of powder-air flames. *Powder Technology*, 122, 222-238.

D'Amico M., Dufaud O., Trélat S., Latché J-C., Perrin L., 2015. Dust explosion of solid/solid mixtures: application to nuclear decommissioning. Proceedings of the 25<sup>th</sup> European safety and reliability conference, ESREL 2015, Zürich, Switzerland.

Denkevits A., Dorofeev S., 2006. Explosibility of fine graphite and tungsten dusts and their mixtures. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 19, 174-180.

Di Benedetto A., Garcia-Agreda A., Dufaud O., Khalili I., Sanchirico R., Cuervo N., Perrin L., Russo P., 2011. Flame propagation of dust and gas-air mixtures in a tube. Proceedings of the 7<sup>th</sup> Mediterranean Combustion Symposium, Chia Laguna, Cagliari, Sardinia, Italy.

Dufaud, 2011. Application des principes de la sécurité intrinsèque aux explosions de poussières : de la modération en toutes choses. Habilitation à diriger des recherches, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France.

Dufaud O., Perrin L., Bideau D., Laurent A., 2012. When solids meet solids: A glimpse into dust mixture explosion. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 25, 853-861.

Dufaud O., Bideau D., Le Guyadec F., Corriou J-P., Perrin L., Caleyron A., 2014. Self-ignition of layers of metal powder mixtures. *Powder Technology*, 254, 160-169.

Ellingham H.J.T., 1944. Reducibility of oxides and sulfides in metallurgical process. *Journal of the Chemical Society*, 63, 125-133.

Essenhigh R.H., Misra K.M., Shaw D.W., 1989. Ignition of coal particles: a review, *Combust. Flame*, 77, 3-30.

Faghih M., Chen Z., 2016. The constant-volume propagating spherical vessel method for laminar flame speed measurement. *Science Bulletin*, 61, 1296-1310.

Florko A. V., Zolotko N. V., Kaminskaya N. V., Shevchuk V.G. 1982. Spectral Investigation of the Combustion of Magnesium Particles. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 18, 12-16.

Frost D., Zhang F., Murray S.B., McCahan S., 2016. Critical conditions for ignition of metal particles in a condensed explosive. ResearchGate.

- Gang L., Chunmiao Y., Peihong Z., Baozhi C., 2008. Experiment-based fire and explosion risk analysis for powdered magnesium production methods. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 21, 461-465.
- Garcia-Agreda A., 2011. Study of hybrid mixture explosions. PhD thesis. Università degli Studi di Napoli Federico II, Italy.
- Glassman I., 1959. *Metal Combustion Processes*, American Rocket Society, ARS Reprint, New York, 938-959.
- Goroshin S. Fomenko I., Lee J.H.S., 1996. Burning velocities in fuel-rich aluminium dust clouds. *Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion/the Combustion Institute*, 1961-1967.
- Goroshin S., Mamen J., Lee J., Sacksteder K., 2005. Ground-based and microgravity study of flame quenching distance in metal dust suspension. In *Proceedings of the 20<sup>th</sup> international colloquium on the dynamics of explosions and reactive systems*, McGill University, Montreal, Canada.
- Groos-Gerardin K., Perrin L., Falk V., Dufaud O., 2015. Combining product engineering and inherent safety to improve the powder impregnation process. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 38, 1-10.
- Guillaume E., 2013. Modélisation de la décomposition thermique des matériaux en cas d'incendie. *Techniques de l'ingénieur*, SE2066 V1.
- Hertzberg M., 1991. Autoignition temperatures for coal particles dispersed in air. *Fuel*, 70, 1115-1123.
- Hertzberg M., Zlochower I.A., Cashdollar K.L., 1992. Metal dust combustion: explosion limits, pressures and temperatures. *Twenty-Fourth Symposium (International) on Combustion/the Combustion Institute*, 1827-1835.
- Jacobson M., Couper A.R., Nagy J. (Bureau of Mines), 1964. Explosibility of metal powders, report of investigations 6516.
- Julien P., Soo M., Goroshin S., Frost D.L., Bergthorson J.M., Glumac N., Zhang F., 2014. Combustion of aluminium suspensions in hydrocarbon flame products. *Journal of Propulsion and Power*, 30, 1047-1054.
- Julien P., Whiteley S., Soo M., Goroshin S., Frost D.L., Bergthorson J.M., 2016. Flame speed measurement in aluminum suspension using a counterflow burner. *Proceedings of the Combustion Institute*, In press.
- Karlovitz B. Denniston D.W., Knapschaefer D.H., Wells F.H., 1953. *Studies on turbulent flames*. Fourth (International) Symposium on Combustion. Baltimore, William and Wilkins, 613.
- Khalili I., 2012. Sensibilité, sévérité et spécificités des explosions de mélanges hybrides gaz/vapeurs/poussières. Thèse de doctorat, Université de Lorraine, Nancy.
- Krause U., Kasch T., Gebauer B., 1996. Velocity and concentration effects on the laminar burning velocity of dust-air mixtures. *Proceedings of the 7<sup>th</sup> International Coll. Dust Explosions*, 51-54. Bergen.
- Kotoyori T., 2005. *Critical temperatures for the thermal explosion of chemicals*. First edition, Elsevier Science.
- Kuai, N., Li, Z., Chen, Z., Huang, W., Yuan, J., Xu, W., 2011. Experiment-based investigation of magnesium dust explosion characteristics. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 24, 302-313.

Laurent A., 2003. Sécurité des Procédés Chimiques - connaissances de base et méthodes d'analyse de risques, Tec&Doc Lavoisier, Paris.

Lee J.H.S., Zhang F., Knystautas R., 1992. Propagation mechanisms of combustion waves in dust-air mixtures. *Powder Technology*, 71, 153-162.

Lemkowitz S.M., Pasman H.J., 2014. A review of the fire and explosion hazards of particulates. *Powder and Particle Journal*, 31, 53-81.

Levenspiel O., 1999. *Chemical Reaction Engineering*. Third Edition, John Wiley & Sons, New York.

Lewis B., von Elbe G., 1934. Determination of the speed of flames and the temperature distribution in a spherical bomb from time-pressure explosion records. *Journal of Chemical Physics*, 2, 283-290.

Liebman I., Cony J., Perlee H. E., 1972. Ignition and Incendivity of Laser Irradiated Single Micron-Size Magnesium Particles. *Combustion Science and Technology* 5, pp. 21-30.

Lomba R., Bernard S., Gillard P., Mounaïm-Rousselle C., Halter F., Chauveau C., Tahtouh T., Guézet O., 2015. Comparison of combustion characteristics of magnesium and aluminium powders. 25<sup>th</sup> International Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems (ICDERS), Leeds, UK.

Malet, 2005. Etude expérimentale et numérique de la propagation de flammes pré mélangées turbulentes dans une atmosphère pauvre en hydrogène et humide. Thèse de doctorat, Université d'Orléans, Orléans, France.

Markstein G.H., 1964. *Nonsteady flame propagation*, Pergamon.

Mason W.E., Wilson M.J.G., 1967. Laminar flames of lycodium dust in air. *Combustion and Flame*, 11, 195-138.

Masoud M.S., El-Saraf W.M., Abdel-Halim A.M., Ali A.E., Mohamed E.A., Hasan H.M.I., 2012. Rice husk and activated carbon for waste water treatment of El-Mex Bay, Alexandria Coast, Egypt. *Arabian Journal of Chemistry*.

Mercer D.B., Amyotte P.R., Dupuis D.J., Pegg M.J., Dahoe A., de Heij W.B.C., Zevenbergen J.F., Scarlett B., 1990. The influence of injector design on the decay of pre-ignition turbulence in a spherical explosion chamber. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 14, 269-282.

Metghalchi H., Keck J.C., 1980. Laminar burning velocity of propane-air mixtures at high temperature and pressure. *Combustion and Flame*, 38, 143-154.

Mittal M., 2014. Explosion characteristics of micron- and nano-size magnesium powders. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 27, 55-64.

Nifuku M., Koyanaka S., Ohya H., Barre C., Hatori M., Fujiwara S., Horiguchi S., Sochet I., 2007. Ignitability characteristics of aluminium and magnesium dusts that are generated during the shredding of post-consumer wastes. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 20, 322-329.

NMAB, National Materials Advisory Board, 1982. Classification of dust relative to electrical equipment in class II hazardous location. Washington: National Academy Press 353-4.

Patisson F., 2005. Contribution à la modélisation des réactions et des réacteurs gaz-solide. Habilitation à diriger des recherches, INPL, Nancy, France.

Pavé D., 2002. Contribution à l'étude de la structure des flammes turbulentes de pré mélanges pauvres de méthane-air. Electric power. Thèse de doctorat, Université d'Orléans, Orléans, France.

- Peraldi R., 2000. Relations entre cinétiques de croissance des couches d'oxyde et leurs microstructures lors de l'oxydation à haute température du nickel de haute pureté. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, France.
- Petit J.M. (INRS), 2006. Les mélanges explosifs. Partie 2 : poussières combustibles. ED 944.
- Pilling N.B., Bedworth R.E., 1923. The Oxidation of Metals at High Temperatures. *Journal of the Institute of Metals*, 29, 529-591.
- Pijolat M., 2016. Thermogravimétrie - Étude cinétique des réactions dans les systèmes solide-gaz. *Techniques de l'Ingénieur*, P3775.
- Pisarenko A.N., Kozitskii S.V., 1994. Combustion regimes of magnesium conglomerates. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 30, 421-424.
- Proust C., Veyssière B., 1988. Fundamental properties of flames propagating in starch dust-air mixtures. *Combined Science and Technology*, 62, 149-172.
- Proust C., 2006. Flame propagation and combustion in some dust-air mixtures. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 19, 89-100.
- Proust C., Accorsi A., Dupont L., 2007. Measuring the violence of dust explosion with the "20 liter sphere" and with the standard "ISO 1 m<sup>3</sup> vessel": systematic comparison and analysis of the discrepancies. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 20, 599-606.
- Pu Y.K., Jarosinski J., Johnson V.G., Kauffmann C.W., 1990. Turbulence effects on dust explosions in the 20-liters spherical vessel. *Twenty-Third Symposium (International) on Combustion/the Combustion Institute*, 843-849.
- Roser, M., 1998. Investigation of dust explosion phenomena in interconnected process vessels. Ph.D. thesis, Loughborough University, UK.
- Rouquerol F., Luciani L., Llewellyn P., Denoyel R., Rouquerol J., 2003. Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. *Techniques de l'ingénieur*, P1050 v3.
- Saeed K., Stone C.R., 2004. Measurements of the laminar burning velocity for mixtures of methanol and air from a constant-volume vessel using a multizone model. *Combustion and Flame*, 139, 152-166.
- Shoshin Y.L., Altman I.S., 2002. Integral radiation energy loss during single Mg particle combustion. *Combustion Science and Technology*, 174, 209-219.
- Stepanov K.L., Stanchits L.K., Stankevich Y.A., 2011. Modeling of explosion thermal radiation. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 84, 179-206.
- Timofeev K. L., Naboichenko S. S., 2013. Mechanism of sorption equilibrium in the recovery of zinc, calcium, and magnesium from waste water by the use of iminodiacetate resins. *Metallurgist*, 57, 95-99.
- Traoré M., 2007. Explosion de poussière et de mélanges hybrides. Etude paramétrique et relation entre la cinétique de combustion et la violence de l'explosion. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France.
- Traoré, M., Dufaud, O., Perrin, L., Chazelet, S., Thomas, D., 2009. Dust explosions: how should the influence of humidity be taken into account? *Process Safety and Environmental Protection*, 87, 14-20.
- Van der Wel P., 1993. Ignition and propagation of dust explosions. Delft: Delft University Press.

- Vende V., 2013. Comportement des déchets graphite en situation déstockage : Relâchement et répartition des espèces organiques et inorganiques du carbone 14 et du tritium en milieu alcalin. Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Nantes, France.
- Wickham A., Rahamani L., 2010. Graphite Dust Explosibility in Decommissioning: A Demonstration of Minimal Risk, IAEA (International Atomic Energy Agency).
- Xiao J., 2014. Etude de la cinétique d'oxydation et contraintes résiduelles de l'Inconel 600 sous air humide. Thèse de doctorat. Université Paris Sud, France.
- Xiaowei L., Jean-Charles R., Suyuan Y., 2004. Effect of temperature on graphite oxidation behavior. *Nuclear Engineering and Design*, 227, 273-280.
- Yagi S., Kunii D., 1955. Studies on combustion of carbon particles in flames and fluidized beds. 5<sup>th</sup> Symposium (Int.) on Combustion, Reinhold, New York, 231-244.
- Yang H-C., Eun H-C., Lee D-G., Jung C-H., Lee K-W., 2006. Analysis of combustion kinetics of powdered nuclear graphite by using a non-isothermal thermogravimetric method, *Journal of Nuclear Science and Technology*, 43, 1436-1439.
- Yang L., Zhu Y-Q., Wang Z-H., Wang G-L., Zhou J-H., Cen K-F., 2010. Experimental study of combustion characteristics of micron and nano iron powders. *Journal of Zhejiang University*, 44, 1562-1566.
- Yuan, J., Huang, W., Du, B., Kuai, N., & Tan, J., 2014. A new method to evaluate the suitability of ignitor strength used in the tests of dust explosions. *Applied Mechanics and Materials*, 448-453, 3916-3922.
- Yetter R. A., Risha G.A., Son S.F., 2009. Metal particle combustion and nanotechnology. *Proceedings of the Combustion Institute*, 32, 1819-1838.
- Zellagui S., Schönnebeck C., Zouaoui-Mahzoul N., Leyssens G., Authiers O., Thunin E., Porcheron L., Brilhac J-F., 2016. Pyrolysis of coal and woody biomass under N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> atmospheres using a drop tube furnace-experimental study and kinetics modeling., *Fuel Processing Technology*, 148, 99-109.
- Zhen G., Leuckel W., 1997. Effect of ignitors and turbulence on dust explosions. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 10, 317-324.



## CHAPITRE 4



#### 4. CONCEPTION D'UN MODELE DE PROPAGATION DE FLAMME : CAS DU GRAPHITE ET DES MELANGES GRAPHITE/METAUX

Au-delà des travaux expérimentaux présentés dans le chapitre 3, pendant cette étude nous nous sommes également lancés dans un travail de modélisation visant à proposer un outil de simulation numérique capable d'estimer la vitesse de propagation de flamme d'un nuage de poussières. Pour cette raison, nous avons décidé de structurer ce chapitre en suivant les trois étapes fondamentales qui caractérisent la modélisation numérique d'un processus physique :

- La définition du problème ;
- La représentation du problème à l'aide d'un modèle mathématique ;
- La résolution numérique du modèle mathématique.

La première étape prévoit l'idéalisation de la réalité physique du problème afin d'identifier les grandeurs que l'on veut déterminer, en faisant attention à ce que le problème soit bien posé, c'est-à-dire qu'il ait une solution unique pour un ensemble de paramètres donnés. Nous parlerons de cette phase dans le paragraphe 4.1 de ce chapitre.

La deuxième étape consiste à représenter le problème idéalisé à travers un ensemble d'équations, qui constituent sa formulation mathématique. Vu que ces équations sont généralement complexes à résoudre telles quelles, des hypothèses simplificatrices interviennent afin d'en réduire la complexité et obtenir une solution. Cela sera présenté dans les paragraphes 4.2, 4.3 et 4.4 de ce chapitre.

Enfin, une fois choisi le modèle mathématique le plus approprié et avoir défini ses conditions aux limites et initiales, la dernière phase de modélisation commence. Nous parlerons donc du processus de résolution numérique dans les paragraphes 4.5 et 4.6.

Ensuite, les paragraphes 4.7, 4.8, 4.9 seront dédiés à la discussion des résultats obtenus, ainsi qu'à la présentation d'une analyse de sensibilité réalisée afin de comprendre l'influence de paramètres spécifiques sur l'évolution des vitesses de flamme obtenues. Le chapitre se conclura avec un paragraphe dédié aux perspectives et aux possibles aménagements du modèle.

##### 4.1 Définition du problème : description du système étudié

Le phénomène physique que nous avons voulu modéliser est la propagation d'un front de flamme issu d'une explosion d'un nuage de particules de graphite et de métaux dans un milieu confiné. Ce choix n'est pas le fruit du hasard et il répond au besoin de s'approcher au maximum d'une vitesse de flamme laminaire dans le cas d'un nuage poussières/air. « S'approcher au maximum » au lieu de « déterminer » car, contrairement aux mélanges gaz/air, la vitesse de flamme laminaire ne peut pas véritablement être une propriété intrinsèque de l'aérosol tant l'instabilité temporelle et l'hétérogénéité spatiale d'un nuage de poudres peuvent être importantes. Nous avons donc voulu modéliser le phénomène de propagation de flamme, en complément des essais en tube de propagation de flamme, afin d'alimenter les simulations numériques visant à reproduire une explosion de poussières en milieu industriel complexe. Connaissant la vitesse laminaire de flamme, ou une valeur approchée, ainsi que les propriétés du milieu de propagation (turbulence- $u_{rms}$ , densité...), des relations permettent alors d'estimer la vitesse turbulente de flamme sur le site considéré (Dahoe *et al.*, 2013).

Une fois l'explosion déclenchée, nous avons pu observer dans le chapitre 3.3.5 que la flamme se déplace à une vitesse finie,  $u_{flamme}$ , à travers le mélange imbrûlé en l'activant au fur et à mesure que les conditions nécessaires à son inflammation sont atteintes. La figure 4.1 schématise ce que l'on

vient de dire : le milieu se compose de trois zones principales, une région occupée par les réactifs imbrûlés, une autre par la flamme et une dernière par les produits chauds de combustion.

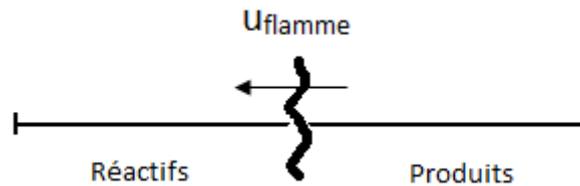


Figure 4.1. Visualisation de la propagation d'un front de flamme à travers le mélange réactif.

Si, par contre, nous adoptons le référentiel du front de flamme, la flamme ne se déplace plus et voit arriver le mélange imbrûlé à une vitesse finie et égale à  $u_{\text{imbrûlés-front}}$  (figure 4.2).

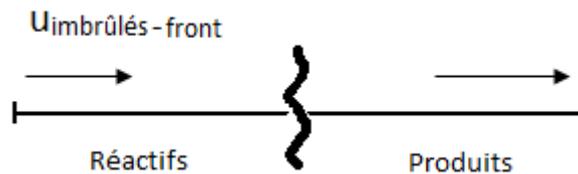


Figure 4.2. Visualisation du mouvement relatif du mélange réactif dans la direction du front de flamme (référentiel du front de flamme adopté).

Dans le système que nous avons considéré, la flamme est donc statique et est traversée par les espèces solides (F) et gazeuses (O) qui se convertissent en son sein et puis sortent sous forme de produits de combustion (P). Pour le moment, nous pouvons visualiser la flamme comme une boîte noire, un réacteur, avec un mélange gaz/solide en entrée et une sortie constituée par les produits exclusivement gazeux (figure 4.3).

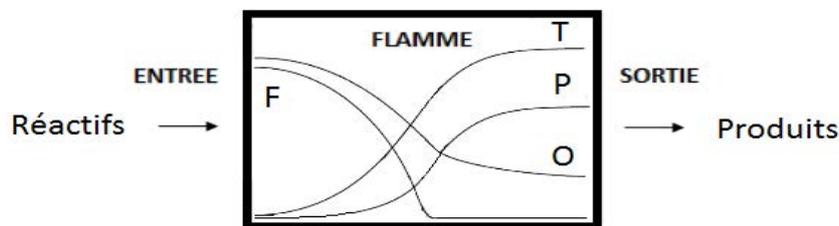


Figure 4.3. Schéma du système considéré.

Nous avons supposé que six espèces chimiques sont présentes dans le système : le combustible solide 1 (fuel  $F_1$ ), représentatif du graphite, le combustible solide 2 ( $F_2$ ), représentatif du métal, magnésium ou fer selon les cas, l'agent d'oxydation (O), i.e. l'oxygène de l'air, le produit 1 ( $P_1$ ), issu de la combustion du graphite, le produit 2 ( $P_2$ ), issu de celle du métal, et un gaz neutre, l'azote de l'air (N). La cinétique de combustion globale prévoit l'oxydation totale des solides selon une - et une seule - réaction pour chacun des réactifs :



où  $v_F$ ,  $v_O$  et  $v_P$  sont les coefficients stœchiométriques des réactions. La cinétique d'oxydation sera détaillée dans le paragraphe 4.3.1.

Notre but est de déterminer l'évolution temporelle et spatiale des fractions massiques des espèces impliquées dans le processus de combustion, des températures du milieu, de la vitesse du mélange réactif et de la densité globale. Ces informations nous permettront de déduire la vitesse de propagation du front de flamme : nous présenterons plus dans le détail cet aspect dans la dernière partie du chapitre.

## 4.2. Représentation du problème à l'aide d'un modèle mathématique

Dans les paragraphes qui suivent nous allons présenter l'ensemble d'équations utilisées pour modéliser notre système. Cette modélisation a été réalisée en 1D, la dimension considérée coïncidant avec celle du plan perpendiculaire au front de flamme au long duquel les réactifs avancent. En ayant fait appel à un référentiel fixe, les propriétés macroscopiques de l'écoulement ont été caractérisées à travers une description de type Eulérien. En vue des grandeurs que nous voulons déterminer et du fait que le système est non stationnaire, les équations utilisées se présenteront sous la forme d'équations aux dérivées partielles (EDP) par rapport au temps et à l'espace.

### 4.2.1. Bilan de matière

La consommation des réactifs et la génération des produits ont été modélisées à l'aide de cinq bilans de conservation de masse, pour obtenir respectivement les fractions massiques des deux solides, de l'un des deux produits, de l'oxydant et du gaz inerte. Une sixième équation, cette fois-ci algébrique, fournit la fraction massique du deuxième produit, en assurant, au même temps, que la somme totale des fractions massiques des espèces présentes soit égale à 1. Le bilan de conservation de masse dans sa forme plus générale s'écrit comme suit :

$$\partial_t(\rho y_i) + \text{div}(\rho y_i u) + \text{div}(j_i) = \dot{w}_i \quad (4.3)$$

où  $\rho$ ,  $u$ ,  $y_i$ ,  $j_i$  et  $\dot{w}_i$  représentent respectivement la densité et la vitesse du fluide, la fraction massique, le flux de diffusion de masse et la vitesse de réaction de l'espèce  $i$ . Le bilan relatif à chaque espèce est constitué par un premier terme, à gauche du signe d'égalité, qui rend compte de l'accumulation de la masse de l'espèce dans le temps, suivi par deux termes d'échange de masse, dus respectivement aux phénomènes convectifs et diffusifs. A droite du signe d'égalité, se trouve le terme source, qui est négatif pour les réactifs et positif pour les produits, selon que la masse de l'espèce considérée se consomme ou se produit. Plus particulièrement, en détaillant le précédent bilan pour toutes les espèces présentes dans le système, nous obtenons :

$$\partial_t(\rho y_{F_1}) + \text{div}(\rho y_{F_1} u) + \text{div}(j_{F_1}) = \dot{w}_{F_1} \quad (4.4)$$

$$\partial_t(\rho y_{F_2}) + \text{div}(\rho y_{F_2} u) + \text{div}(j_{F_2}) = \dot{w}_{F_2} \quad (4.5)$$

$$\partial_t(\rho y_{O_2}) + \text{div}(\rho y_{O_2} u) + \text{div}(j_{O_2}) = \dot{w}_{O_2} \quad (4.6)$$

$$\partial_t(\rho y_{P_1}) + \text{div}(\rho y_{P_1} u) + \text{div}(j_{P_1}) = \dot{w}_{P_1} \quad (4.7)$$

$$\partial_t(\rho y_N) + \text{div}(\rho y_N u) + \text{div}(j_N) = 0 \quad (4.8)$$

Enfin, l'identité de la somme des fractions de masse s'exprime comme suit :

$$y_{P_2} = 1 - \sum_{i=1}^{N_s-1} y_i \quad (4.9)$$

où  $N_s$  est le nombre d'espèces dans le système. Nous avons également utilisé un bilan de masse globale, ou équation de continuité, pour la détermination de la vitesse du mélange réactif, écrit comme suit :

$$\partial_t \rho + \text{div}(\rho u) = 0 \quad (4.10)$$

Il est caractérisé seulement par deux termes : un terme d'accumulation de la masse globale dans le temps et un terme de transport convectif, la somme des flux diffusifs et de la masse générée/consommée étant nulle dans le système.

#### 4.2.2. Bilan d'énergie

Afin de déterminer les champs de température résultant d'une explosion de poussières, nous avons écrit des bilans de conservation de l'énergie qui peuvent être généralisés à travers l'équation suivante :

$$\partial_t \left( \sum_{i=1}^{N_s} c_{pi} \rho y_i \vartheta \right) + \text{div} \left( \sum_{i=1}^{N_s} c_{pi} \rho y_i u \vartheta \right) + \text{div} \left( \sum_{i=1}^{N_s} c_{pi} j_i \vartheta \right) - \text{div}(\lambda \nabla \vartheta) + \text{ray} = \dot{w}_\vartheta \quad (4.11)$$

où  $c_{pi}$ ,  $\lambda$ ,  $\vartheta$  et  $\dot{w}_\vartheta$  sont respectivement la chaleur spécifique et la conductivité thermique de l'espèce  $i$ , la température du milieu et le taux de génération de la chaleur due à la réaction chimique.

Comme pour les bilans de masse, différents termes peuvent être identifiés. A gauche du signe d'égalité, nous trouvons respectivement le terme d'accumulation de la chaleur dans le système et les termes d'échange thermique par convection, diffusion, conduction et rayonnement 'ray'. A droite, nous avons le terme source lié à la chaleur produite par la réaction exothermique d'oxydation des deux combustibles solides. Après avoir défini  $I_g$  et  $I_s$  les indices correspondant aux espèces gazeuses et solides ( $I_g \cup I_s = \{1, \dots, N_s\}$ ), l'équation 4.11 peut être particularisée pour déterminer les températures des deux phases, gazeuse et solide, comme suit :

$$\partial_t \left( \sum_{i \in I_g} c_{pi} \rho y_{i \in I_g} \vartheta_g \right) + \text{div} \left( \sum_{i \in I_g} c_{pi} \rho y_{i \in I_g} u \vartheta_g \right) + \text{div} \left( \sum_{i \in I_g} c_{pi} j_{i \in I_g} \vartheta_g \right) - \text{div}(\lambda_g \nabla \vartheta_g) + \text{ray} = 0 \quad (4.12)$$

$$\partial_t \left( \sum_{i \in I_s} c_{pi} \rho y_{i \in I_s} \vartheta_s \right) + \text{div} \left( \sum_{i \in I_s} c_{pi} \rho y_{i \in I_s} u \vartheta_s \right) + \text{div} \left( \sum_{i \in I_s} c_{pi} j_{i \in I_s} \vartheta_s \right) - \text{div}(\lambda_s \nabla \vartheta_s) + \text{ray} = \dot{w}_{\vartheta_s} \quad (4.13)$$

#### 4.2.3. Bilan de conservation de la quantité de mouvement

Le dernier bilan que nous avons utilisé sous forme d'EDP est celui assurant la conservation de la quantité de mouvement du système. De façon générale, il s'exprime au travers de l'équation de Cauchy :

$$\partial_t(\rho u) + \text{div}(\rho u u) = \rho g + \text{div}(\tau) \quad (4.14)$$

où  $g$  et  $\tau$  sont respectivement l'accélération de la pesanteur et le tenseur des contraintes. A gauche du signe d'égalité, nous pouvons identifier le terme d'accumulation de la quantité de mouvement dans le temps et son flux ; à droite, la somme des forces qui agissent sur le système, comme la force de gravité et la résultante des forces agissant en direction normale à la surface considérée.

#### 4.2.4. Equation d'état

Le système d'équations présenté se complète par une équation d'état pour le mélange gaz/solides pour le calcul de la densité globale du système. Elle peut être déduite à partir de l'expression de la fraction massique de la phase gazeuse,  $y_g$ , comme suit :

$$y_g = \sum_{i \in I_g} y_i \quad (4.15)$$

Pour  $i \in I_g$  la fraction massique de l'espèce  $i$  en phase gaz est :

$$\tilde{y}_i = \frac{y_i}{y_g} \quad (4.16)$$

En supposant que la phase gaz est un mélange de gaz parfaits, la densité de cette phase peut s'écrire comme :

$$\rho_g = \frac{W P}{R \theta} \quad (4.17)$$

où  $W$ ,  $P$  et  $R$  sont respectivement la masse molaire du mélange gazeux, la pression thermodynamique et la constante des gaz parfaits avec :

$$\frac{1}{W} = \sum_{i \in I_g} \frac{\tilde{y}_i}{W_i} \quad (4.18)$$

Les fractions volumiques du gaz et du solide peuvent se calculer respectivement comme :

$$\alpha_i = \frac{\rho y_i}{\rho_i} \quad \text{pour : } i \in I_s \quad (4.19)$$

$$\alpha_g = \frac{\rho y_g}{\rho_g} \quad (4.20)$$

En sachant que  $\alpha_g + \sum_{i \in I_s} \alpha_i = 1$ , nous obtenons que la densité totale des deux phases est :

$$\rho = 1 / \left( \frac{y_g}{\rho_g} + \sum_{i \in I_s} \frac{y_i}{\rho_i} \right) \quad (4.21)$$

où  $\rho_i$  est la densité de l'espèce  $i$ .

En utilisant les équations 4.15 et 4.17, nous obtenons, enfin, l'expression de l'équation d'état pour le mélange :

$$\rho = 1 / \left( \frac{R \theta}{P} \sum_{i \in I_g} \frac{y_i}{W_i} + \sum_{i \in I_s} \frac{y_i}{\rho_i} \right) \quad (4.22)$$

#### 4.3. Hypothèses simplificatrices et justifications

Dans ce paragraphe, nous allons présenter les hypothèses simplificatrices faites pour adapter le système d'équations générales au cas que nous avons voulu modéliser. Elles concernent principalement trois aspects : la cinétique réactionnelle, les propriétés de l'écoulement et les échanges de chaleur. Des hypothèses complémentaires seront aussi discutées. Au fur et à mesure, nous fournirons des explications et des justifications basées sur des observations expérimentales et/ou sur des considérations théoriques.

#### 4.3.1. Cinétique d'oxydation

Comme nous l'avons dit au début de ce chapitre, l'objectif ultime du modèle est de simuler l'explosion d'un mélange hybride solide/solide en milieu confiné, en analysant les champs de température, de vitesse et de concentration résultant. Cependant, dans une première étape, en raison de la complexité du phénomène, déterminée par le nombre et par la diversité des processus impliqués, le modèle a été développé pour un nuage de particules isolées de graphite pur. Toutefois, dans la phase de justification des hypothèses simplificatrices utilisées, nous nous sommes toujours interrogés par rapport à la possibilité d'étendre ces hypothèses au cas d'un mélange hybride graphite/métal. En fait, dans un deuxième temps, mais pas au cours de cette thèse, la combustion d'un deuxième solide pourra éventuellement être intégrée dans le modèle. Les considérations présentées pourront donc fournir des recommandations en cette direction.

##### 4.3.1.1. Mécanismes d'oxydation : hypothèses et validation expérimentale

La combustion du graphite se présente comme un processus caractérisé par plusieurs étapes au cours desquelles des espèces intermédiaires (telles que des radicaux H, O, OH) se transforment en d'autres espèces ( $\text{HO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ) jusqu'à arriver à la formation des produits gazeux attendus (Otón-Martinez *et al.*, 2013). Afin de limiter la complexité du chemin réactionnel, nous avons supposé que la combustion prend la forme d'une réaction chimique irréversible en une seule étape correspondant à l'oxydation totale du graphite. Pour justifier ce choix, nous nous sommes servis des résultats expérimentaux obtenus lors de la détermination de la sévérité du graphite et des mélanges graphite/métaux dans la sphère d'explosion de 20 litres.

En considérant l'évolution temporelle de la pression et de la vitesse de montée en pression relatives à la poussière de graphite pur (ligne continue en figure 4.4), un seul pic correspondant à la combustion du graphite a été observé. Il est intéressant de noter que le premier pic de la figure 4.4b représente la contribution des inflammateurs pyrotechniques utilisés pour l'allumage de la poudre et n'est pas directement lié à la combustion de cette dernière (D'Amico *et al.*, 2016b). Une situation similaire peut être remarquée pour les mélanges magnésium/graphite jusqu'à 30% m. de métal, pour lesquels la présence d'une seule étape d'explosion a été également enregistrée. Par conséquent, le graphite et le magnésium réagissent sur la même échelle temporelle comme un seul combustible. Ceci a été confirmé par les valeurs des temps de combustion : ils sont respectivement de 31 ms pour le magnésium pur et de 95 ms pour graphite pur, alors que le mélange à 30% en métal est caractérisé par un temps de combustion environ le 25% inférieur à celui du graphite pur.

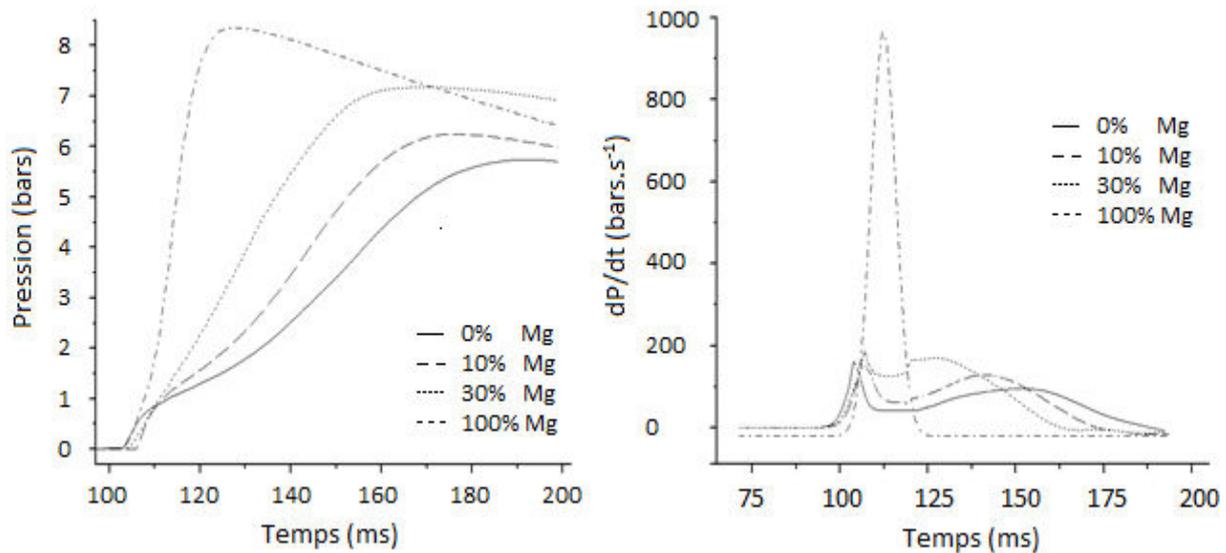


Figure 4.4. Evolution temporelle de la a) pression d'explosion et b) vitesse de montée en pression à différents pourcentages de magnésium en mélange. Concentration en poussière =  $500 \text{ g.m}^{-3}$ , énergie d'inflammation = 10 kJ, temps de retard à l'ignition = 60 ms, humidité relative = 30%.

Bien que la poussière de magnésium se vaporise rapidement pour ensuite réagir en phase gazeuse homogène (Yetter *et al.*, 2009), ce qui transforme le mélange solide/solide initial en un mélange hybride gaz/solide (cf. chapitre 3), il n'a pas été possible d'observer le comportement particulier identifié par Denkevits (2007) caractérisant les mélanges hybrides gaz/solide classiques d'hydrogène/graphite. Dans ce cas, les contributions des deux combustibles apparaissent clairement séparées et plusieurs phases de combustion avaient pu être observées : l'oxydation du combustible solide avait lieu seulement après l'explosion du gaz, qui fournissait l'énergie nécessaire à son déclenchement (figure 4.5).

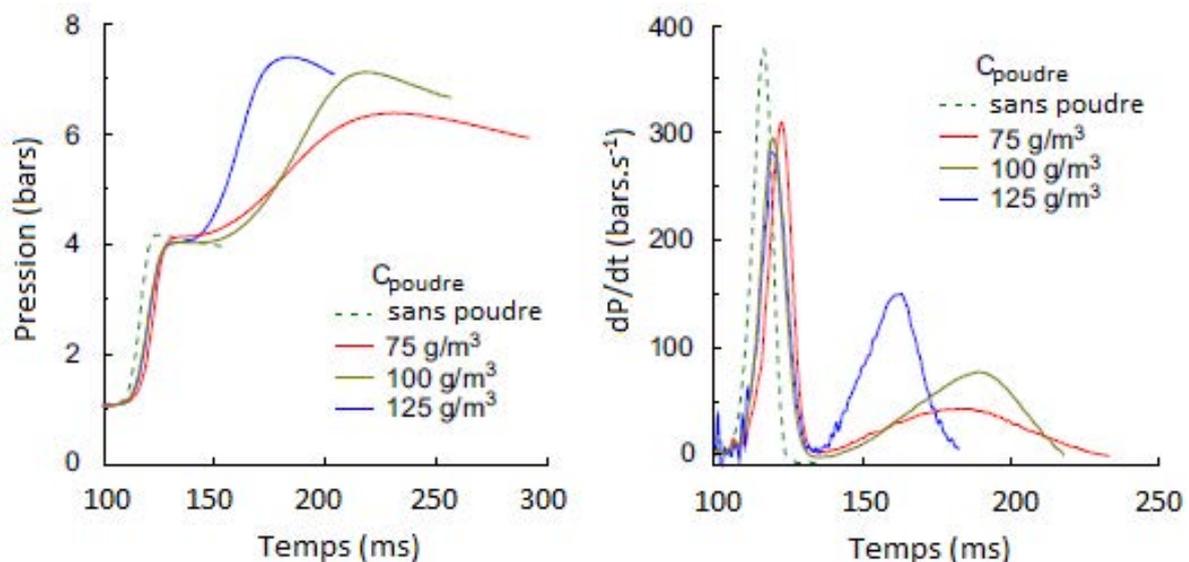


Figure 4.5. Evolution temporelle de la a) pression d'explosion et b) vitesse de montée en pression pour un mélange hybride graphite/hydrogène à différentes concentrations en poussières. Pourcentage volumique d'hydrogène = 10% vol., source d'inflammation = étincelle, temps de retard à l'ignition = 60 ms (Denkevits, 2007).

Des considérations similaires ont été faites pour les mélanges fer/graphite étudiés qui sont également caractérisés par un seul «stade d'explosion apparente».

Une fois justifié le fait d'avoir considéré une étape de réaction unique, ce qui ne signifie pas forcément « une seule réaction chimique », nous voulons maintenant montrer sur quelle base nous avons affirmé que l'oxydation totale du graphite peut être considérée comme la seule réaction chimique ayant lieu. En effet, les produits de la combustion du graphite pur et des mélanges magnésium/graphite ont été analysés en chromatographie en phase gazeuse (chromatographe de type Varian 490-GC), une fois récupérés après explosion dans la sphère de 20 litres. Les résultats en termes de quantité d'oxydes de carbone produits sont présentés en figure 4.6.

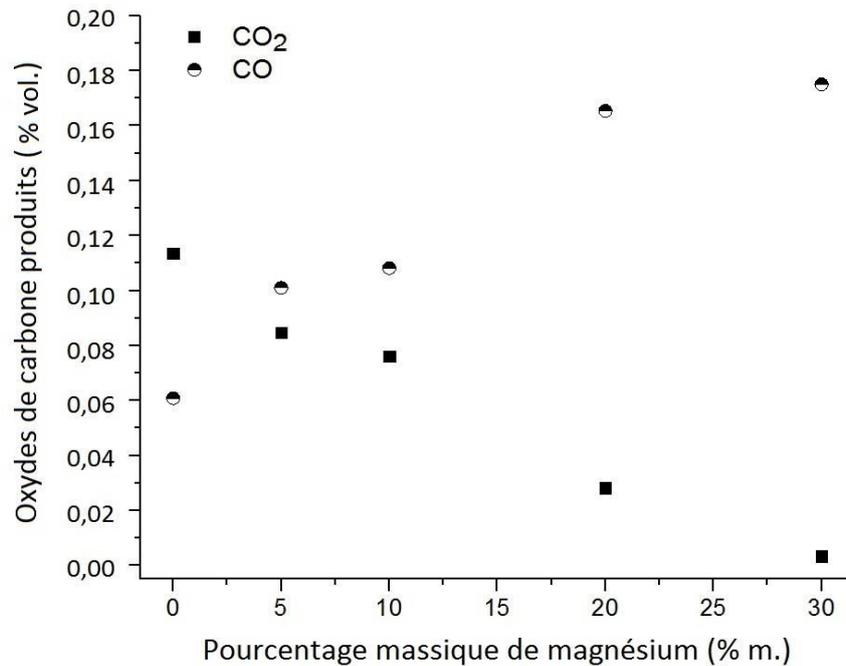


Figure 4.6. Quantités de dioxyde et de monoxyde de carbone générés pendant l'explosion de mélanges de magnésium/graphite en fonction du pourcentage de métal. Concentration en poussière =  $750 \text{ g.m}^{-3}$ , temps de retard à l'ignition = 60 ms, énergie d'ignition = 5 kJ, humidité relative = 30%.

Nous observons que dans le cas du graphite pur la quantité de dioxyde de carbone produit est prépondérante et est presque le double de celle de monoxyde de carbone. La tendance s'inverse lorsqu'un faible pourcentage de magnésium est présent en mélange, du fait que l'apport d'oxygène disponible pour la réaction d'oxydation du graphite est plus faible. L'hypothèse simplificatrice utilisée peut être considérée plausible dans le cas du graphite pur et dans les conditions étudiées, mais pas dans le cas des mélanges. Cependant, nous sommes conscients qu'une certaine marge d'erreur est liée à cette assomption aussi dans le cas de la poudre carbonée pure.

#### 4.3.1.2. Modèle à cœur rétrécissant avec limitation diffusionnelle : hypothèses et validation expérimentale

Afin de modéliser la cinétique réactionnelle de combustion du graphite, nous nous sommes appuyés sur l'approximation de l'étape limitante dont nous avons parlé au paragraphe 3.2.1.2. La réaction est contrôlée par le phénomène le plus pénalisant en termes de vitesse et, par conséquent, la vitesse globale de réaction coïncide avec celle de la phase limitante. Le modèle à cœur rétrécissant sans production de cendres a été retenu pour décrire l'évolution de la taille des particules au cours de l'oxydation (cf. paragraphe 3.2.1.2).

En outre, la détermination des nombres adimensionnels caractéristiques du système d'intérêt nous a permis d'identifier la nature de l'étape cinétiquement limitante. En fait, à travers l'évaluation du nombre de Biot de transfert de masse, nous avons compris que le transport de masse à travers la région à l'extérieur des particules nécessite un intervalle de temps plus grand par rapport au transport de masse à l'intérieur ( $Bi \ll 1$ ). Puis, l'estimation du nombre de Damköhler de matière a confirmé que la diffusion des espèces oxydantes à travers la couche limite gazeuse entourant les particules de graphite peut être considérée comme l'étape réactionnelle qui contrôle la vitesse de réaction ( $Da \gg 1$ ), comme indiqué dans le tableau 4.1 (pour plus de détails cf. encart bleu à la fin du paragraphe).

Valeur du nombre de Biot	Valeur du nombre de Damköhler ou Thiele	Régime cinétique limitant
$Bi \ll 1$	$Da \gg 1$	Transfert à travers la couche limite
	$Da \ll 1$	Chimique
$Bi \gg 1$	$Th \gg 1$	Transfert à l'intérieur de la particule
	$Th \ll 1$	Chimique

Tableau 4.1. Choix du régime cinétique limitant sur la base des valeurs des nombres adimensionnels de Biot et de Damköhler de matière.

Afin de valider expérimentalement l'hypothèse que nous avons faite, déjà appuyée par des considérations théoriques, nous avons souhaité caractériser les gaz de combustion du graphite à l'aide de la technique de chromatographie en phase gazeuse. Cela aurait permis de déduire une cinétique de réaction à partir des résultats obtenus, notamment en termes de rapport  $CO/CO_2$  produits à différents températures et richesses. Pour ce faire, à cause de l'impossibilité de contrôler la température dans la sphère de 20 litres, nous avons modifié le four Godbert-Greenwald, présenté dans le paragraphe 2.1.1.3 : la partie basse du four a été fermée à l'aide d'un tube en Inconel doté d'un coude à  $90^\circ$  fixé hermétiquement et lié directement à une poche chromatographique (figure 4.7). L'inflammation des poudres a lieu de la même façon que pour le four GG traditionnel, mais, afin d'éviter que la flamme arrive jusqu'à la poche, en causant sa rupture, nous avons positionné deux arrête-flammes dans la partie finale du tube (grilles métalliques de maille fine).

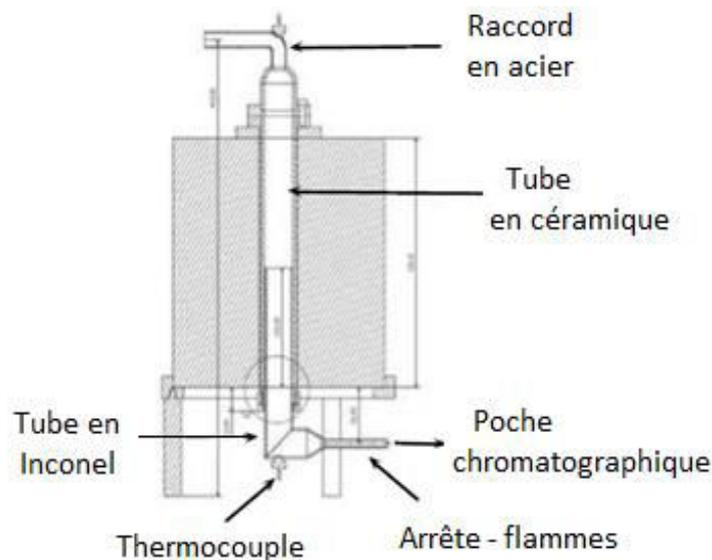


Figure 4.7. Schéma du four Godbert-Greenwald modifié.

La température minimale d'inflammation du graphite étant élevée par rapport aux limites de l'appareillage (cf. paragraphe 3.2.2.1), nous avons utilisé un faible pourcentage de magnésium, égal à 10%, afin que l'inflammation puisse avoir lieu à des températures plus faibles (la TMI des mélanges magnésium/graphite à 10% en métal est égale à 630°C). Pour caractériser les produits gazeux éventuellement liés à la combustion de ce faible pourcentage de métal, et, ensuite, les soustraire aux résultats obtenus, nous avons également prévu de réaliser des essais sur du magnésium pur. Cependant, à cause des températures très élevées atteintes pendant la combustion de ce dernier, les grilles des arrête-flammes ont fondu dans le tube, ne permettant pas le bon déroulement de la campagne d'expériences prévue. En outre, un problème d'encrassement des grilles a été également remarqué, ce qui a empêché un passage suffisant des gaz de combustion vers la poche. Des solutions alternatives sont en train d'être recherchées : l'utilisation d'un raccord swagelok avec des grilles à chaque extrémité, réalisées dans plusieurs matières et tailles, pourrait résoudre nos problèmes en améliorant le nettoyage des arrête-flammes. Afin de valider plus facilement cette méthode expérimentale, l'utilisation de poudres, ou de gaz, avec une température minimale d'inflammation faible et dont le mécanisme de réaction est suffisamment simple et connu, comme par exemple le soufre ou l'amidon, est envisageable.

#### Calcul des nombres de Biot et Damköhler de matière :

- Nombre de Biot :

Le nombre de Biot de matière est le ratio entre les temps caractéristiques de diffusion de la matière à l'intérieur d'une particule et à travers la couche limite à l'extérieur. Dans le cas du graphite, il peut s'exprimer comme suit :

$$Bi_m = \frac{k_g d_p}{D_{AB}} = 3,9^{-3} \quad (4.23)$$

où  $k_g$  est le coefficient de transfert de masse dans la couche limite, égal à  $0,02 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $d_p$  le diamètre moyen des particules égal à  $28,5^{-6} \text{ m}$  et  $D_{O_2-C}$  le coefficient relatif à la diffusion de l'oxygène dans la particule de graphite, égal à  $1^{-11} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ .

- Nombre de Damköhler :

Le nombre de Damköhler de matière est le ratio entre les temps caractéristiques de la réaction chimique et du transport diffusif à travers la couche limite entourant la particule. Il s'exprime comme suit :

$$Da_m = \frac{2 t_r k_g}{d_p} = 23,3 \quad (4.24)$$

où  $t_r$ , le temps caractéristique de la réaction d'oxydation totale du graphite est l'inverse de la vitesse de réaction  $r$  :

$$r = k \exp\left(-\frac{E_{a,F}}{R T}\right) (P y_{O_2})^n \quad (4.25)$$

où  $k$ ,  $E$ ,  $R$ ,  $T$ ,  $P$ ,  $y_{O_2}$  et  $n$  sont respectivement le coefficient pré exponentiel, l'énergie d'activation, la constante des gaz idéals, la température, la pression, la fraction d'oxygène présent dans le système et l'ordre de réaction vis-à-vis de l'oxygène. Les valeurs utilisées sont respectivement  $424 \text{ 1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-0,72}$ ,  $166 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $8,31^{-3} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $2200 \text{ K}$ ,  $101325 \text{ Pa}$ ,  $0,21$  et  $0,72$ . Les paramètres cinétiques considérés sont ceux fournis par Yang *et al.* (2006).

### 4.3.2. Caractéristiques de l'écoulement

Dans ce paragraphe nous allons discuter les hypothèses simplificatrices faites à propos des caractéristiques de l'écoulement dans lequel le phénomène de propagation de flamme a lieu.

#### 4.3.2.1. Flux subsonique : hypothèses et validation

L'écoulement du fluide a été supposé être caractérisé par une vitesse très inférieure à celle du son (nombre de Mach  $< 0,2$ ). Cette hypothèse nous a permis de négliger la résolution de l'équation de conservation de la quantité de mouvement (équation 4.14) dans la description de l'écoulement. En effet, dans ces conditions, nous pouvons substituer à la pression dynamique dans la loi d'état une quantité constante en espace, dite pression thermodynamique, qui est également constante en temps en milieu ouvert (ou, approximativement, en présence d'une soupape) et se déduit d'un bilan de masse ou d'énergie global dans un milieu fermé. En conséquence, en une dimension d'espace, le bilan de masse impose la vitesse. Le bilan de quantité de mouvement fixe la pression dynamique. Cette dernière n'intervenant pas dans les autres relations, nous pouvons nous affranchir de son calcul.

Afin de valider cette hypothèse, nous avons calculé la valeur du nombre de Mach relatif à notre système, qui se présente de l'ordre de  $4,9^{-2}$  (cf. encart suivant). Comme ce calcul nécessitait l'utilisation d'une vitesse spatiale de flamme, nous avons utilisé la valeur expérimentale trouvée lors de l'étude de la propagation de flamme dans le tube (cf. paragraphe 3.3.5). Au vu des limites expérimentales dont nous avons déjà parlé dans le paragraphe 3.3.5, la valeur utilisée se réfère à un mélange magnésium/graphite. Cependant, la vitesse spatiale d'une flamme de graphite est certainement plus faible que celle du mélange, le nombre de Mach résultant sera donc plus petit que la valeur calculée. Ainsi, non seulement notre hypothèse est validée, mais le fluide peut également être considéré comme incompressible (figure 4.8). Par conséquent, la densité est constante à l'intérieur d'un volume infinitésimal de fluide qui se déplace avec la vitesse d'écoulement. De ce fait, les bilans de masse, d'énergie et de quantité de mouvement n'apparaissent pas liés entre eux (Sivashinsky, 1979).

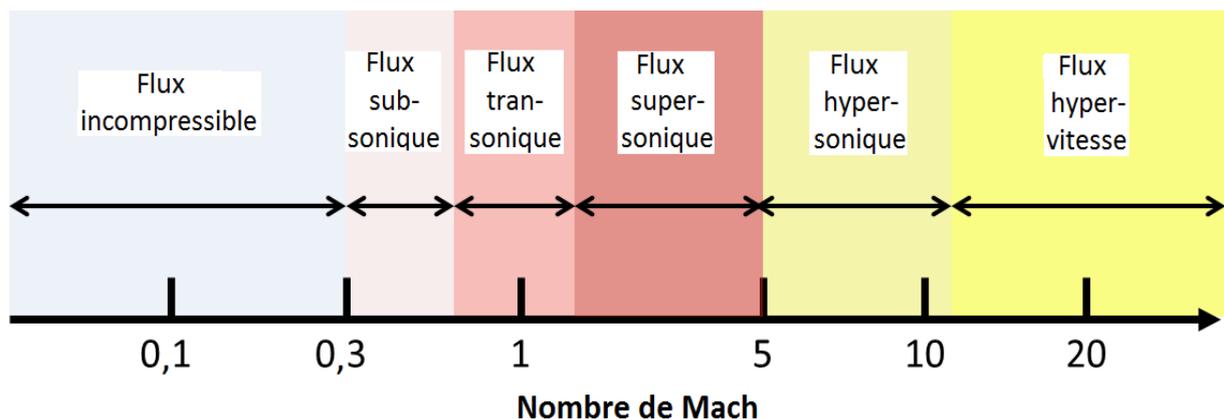


Figure 4.8. Régimes d'écoulement en fonction de la valeur du nombre de Mach.

#### Calcul du nombre de Mach :

- Nombre de Mach :

Le nombre de Mach est le rapport de la vitesse locale d'un fluide et de la vitesse du son dans le même fluide. Il peut s'exprimer comme suit :

$$Ma = \frac{S}{\sqrt{\gamma \left( \frac{R}{W * T} \right)}} = 4,9^{-2} \quad (4.26)$$

où  $\gamma$  est le coefficient polytropique de l'air égal à 1,42, R la constante des gaz égale à  $8,314^{-3} \text{ J.kmol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , W la masse molaire de l'air égale à  $2,89^{-2} \text{ kg.kmol}^{-1}$  et T la température du milieu égale à 2000 K. S vaut  $1,4 \text{ m.s}^{-1}$  et est la vitesse spatiale obtenue lors des expériences de propagation de flamme dans le tube vertical présenté dans le paragraphe 3.3.5. Elle est relative à un mélange magnésium/graphite à 30% m. en métal, à une concentration en poudre de  $750 \text{ g.m}^{-3}$ , une humidité ambiante et un temps de retard à l'ignition de 120 ms.

#### **4.3.2.2. Impact de la turbulence**

Au-delà des hypothèses précédentes, nous avons aussi supposé que l'écoulement dans lequel la propagation de la flamme a lieu est laminaire. Le modèle mathématique ne prend pas en compte le plissement de la flamme, qui par conséquent se présente plate. Evidemment, cela ne correspond pas à la réalité, comme nous avons pu l'observer dans le paragraphe 3.3.5. Cependant, comme anticipé dans le paragraphe 2.1.2.2, différentes relations existent pour relier une vitesse de propagation laminaire à une vitesse de flamme turbulente  $S_T$ , une fois connu le niveau de turbulence du milieu (Dahoe *et al.*, 2013). La connaissance de cette vitesse permet ensuite, la détermination des paramètres de sévérité à l'aide, par exemple, de relations comme celle proposée par Dahoe (2000) :

$$\frac{dP}{dt} = \frac{3(P_{\max} - P_0)}{R_{\text{enceinte}}} \left( \frac{P}{P_0} \right)^{\frac{1}{\gamma}} \left[ 1 - \left( \frac{P_0}{P} \right)^{\frac{1}{\gamma}} \frac{P_{\max} - P}{P_{\max} - P_0} \right]^{\frac{2}{3}} S_u \quad (4.27)$$

où  $P_0$  est la pression initiale et  $S_u$  la vitesse de combustion. Comme précisé auparavant, cette démarche peut être utilisée si l'intensité de la turbulence est connue. Afin d'avoir des informations à cet égard, nous avons utilisé la technique de Vélocimétrie par Images de Particules (PIV) dans la sphère présentée dans le paragraphe 3.3.4.4. Etant munie de cinq hublots pour la visualisation du mouvement de la poudre à l'intérieur, cet appareil ne peut pas supporter des pressions très élevées. Pour cette raison, nous nous sommes focalisés sur l'étude de l'évolution du niveau de turbulence initiale, c'est-à-dire la turbulence issue de la seule dispersion de la poudre dans l'enceinte.

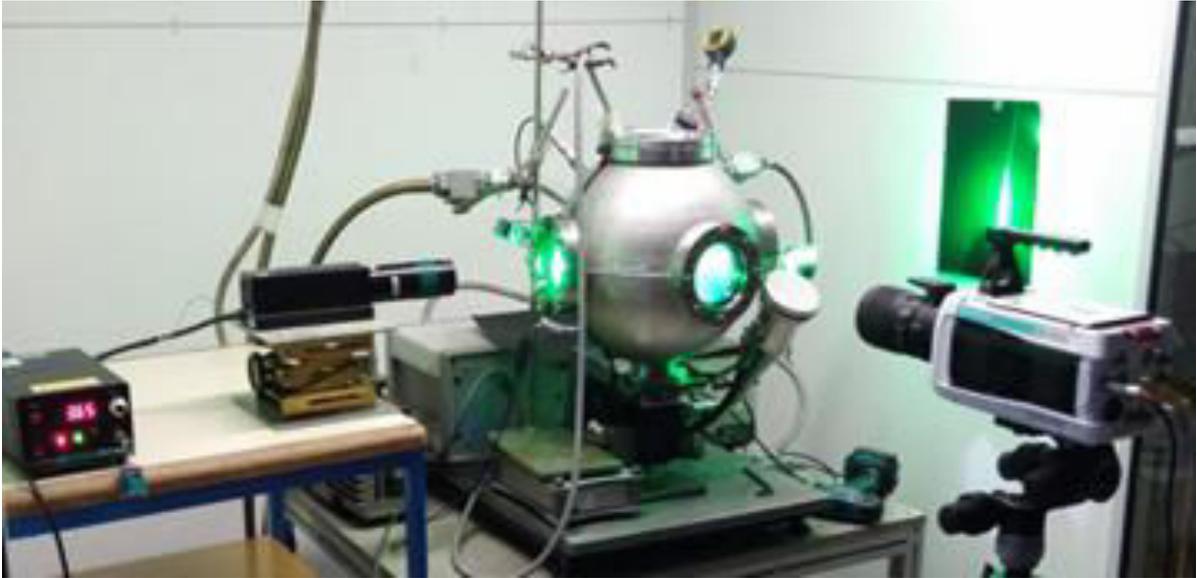


Figure 4.9. Equipement expérimental utilisé pour implémenter la technique de Vélocimétrie par Images de Particules (PIV) dans la sphère de 20 litres.

L'intensité de la turbulence, la vitesse moyenne des particules et la vitesse RMS (Root Mean Square) (cf. encart situé en fin du paragraphe) des poussières pures et de leurs mélanges ont été caractérisées. La figure 4.10 montre l'évolution temporelle des deux composantes de la vitesse moyenne des particules de magnésium et du mélange magnésium/graphite à 30% m., considérées au centre géométrique de la sphère (D'Amico *et al.*, 2016c).

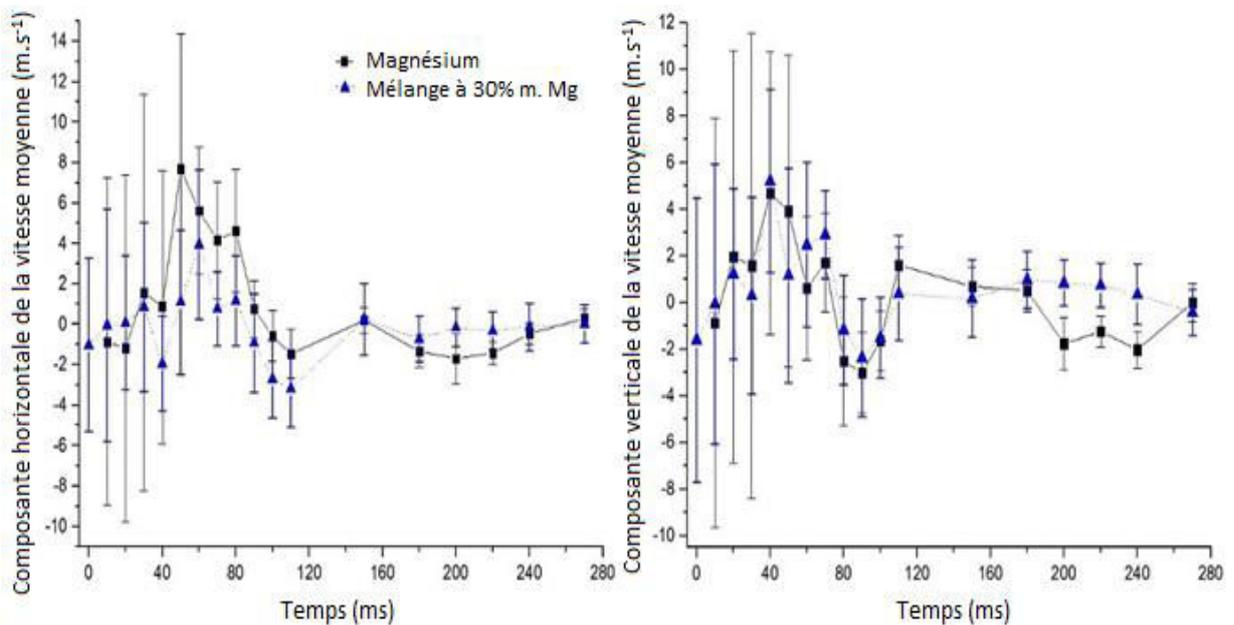


Figure 4.10. Composantes a) horizontale et b) verticale de la vitesse moyenne pour le magnésium pur et le mélange magnésium/graphite à 30% m. de métal au centre géométrique de la sphère de 20 litres. Concentration en poussière =  $10 \text{ g.m}^{-3}$ .

Comme le graphite agit similairement à un corps noir (i.e. un corps opaque et non réfléchissant), ses particules n'ont pas pu être correctement distinguées par rapport à l'écoulement, même en ayant utilisé la puissance maximale du laser (RayPower 2000, Dantec Dynamics) et une caméra à haute

vitesse (Phantom V711) plus puissante par rapport à celle présentée dans le paragraphe 3.3.5 (Phantom V91). Nous ne pouvons donc pas faire directement référence aux résultats obtenus pour le graphite pur. Cependant, en comparant les résultats relatifs au magnésium pur et au mélange à 30% nous pouvons déduire l'apport du graphite pur.

Les fluctuations de vitesse, représentées par les « barres d'erreur » en figure 4.10, sont strictement liées à l'intensité de la turbulence dans la sphère. Elles sont plus prononcées pour le métal que pour le mélange, en particulier dans les premiers instants après la dispersion de la poussière : la poudre de magnésium, étant plus fine que celle de graphite (diamètre moyen de 19,8 par rapport à 28,5  $\mu\text{m}$ ), est caractérisée par une inertie plus faible et, par conséquent, une plus grande quantité de particules est facilement entraînée par le mouvement du fluide. Toutefois, nous pouvons remarquer que les valeurs des composantes de la vitesse moyenne apparaissent très faibles dans les premières millisecondes après la dispersion de la poussière : en effet, la turbulence n'étant pas homogène dans l'enceinte, la poussière présente un chemin préférentiel et est principalement concentrée sur les parois du récipient (Di Sarli *et al.*, 2013 ; Dahoe *et al.*, 2001 ; Di Benedetto *et al.*, 2013 ; Du *et al.*, 2015 ; Murillo, 2016). Par conséquent, le centre de la sphère n'est pas atteint par la plupart des particules jusqu'à 30-40 ms. Par la suite, nous pouvons observer une turbulence élevée, caractérisée par une intensité qui diminue dans le temps, comme montré par les figures 4.10 et 4.11. Cette dernière représente l'évolution temporelle de la vitesse RMS,  $u_{\text{rms}}$ , pour la poussière de magnésium pur, le mélange magnésium/graphite à 30% m. et le fer pur.

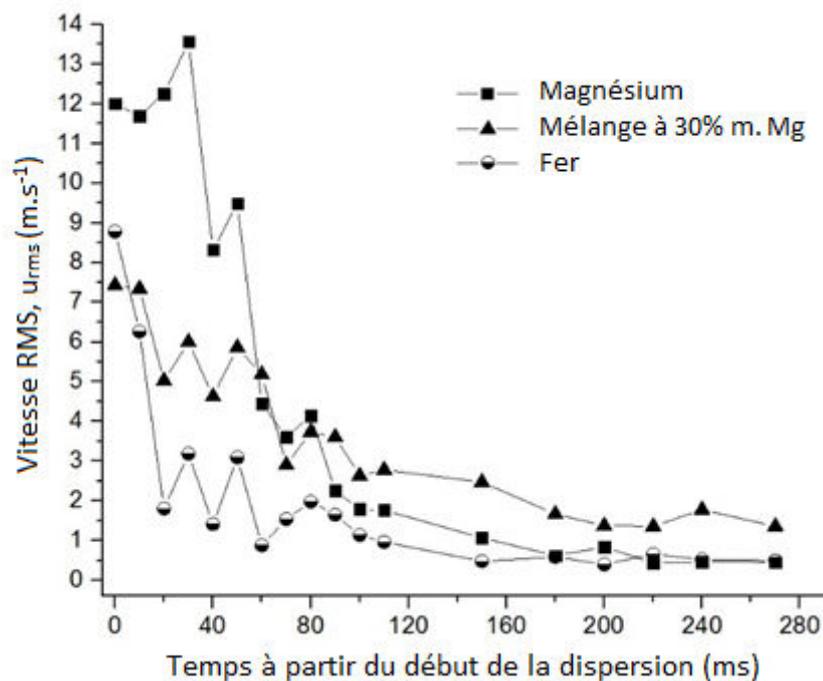


Figure 4.11. Evolution temporelle de la vitesse RMS pour le magnésium pur, le fer pur et le mélange magnésium/graphite à 30% m. de métal en fonction du temps écoulé à partir du début de la dispersion de la poussière dans la sphère de 20 litres. Concentration en poussière =  $10 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ .

Nous pouvons observer que l'intensité de la turbulence ne subit pas de variations significatives après environ 160-180 ms, lorsque le début d'une phase de stabilisation a pu être observé : l'apparition de cette phase s'enregistre d'autant plus tôt que les particules sont fines. Il peut paraître surprenant que la poussière de fer soit caractérisée par la vitesse RMS la plus faible, même si ses particules primaires sont les plus fines. En effet, comme nous l'avons dit au paragraphe 3.1, cette poudre a

tendance à s'agglomérer en augmentant du coup la taille initiale de ses particules. En outre, la densité du fer est très élevée ( $7900 \text{ kg.m}^{-3}$ ) et cela joue un rôle important sur l'atténuation des fluctuations turbulentes : en fait, les phénomènes de stratification et de ségrégation apparaissent plus marqués que ceux observés pour les poussières de graphite et de magnésium (densités respectivement de  $2200$  et  $1740 \text{ kg.m}^{-3}$ ).

Les valeurs de la vitesse RMS considérée à différents temps de retard à l'ignition (respectivement 30, 60, 120, 150 et 180 ms) ont été mises en relation avec la sévérité du mélange magnésium/graphite à 30% m. en prenant en compte les vitesses de montée en pression évaluées expérimentalement aux mêmes valeurs de  $t_v$  (cf. paragraphe 3.3.4.1). La relation résultante est de type linéaire, comme montré en figure 4.12. Comme prévu et discuté au paragraphe 3.3.4.1, la sévérité de l'explosion est d'autant plus élevée que la turbulence est intense. Nous profitons des deux dernières figures et de la figure 4.12 pour souligner que l'intensité de la turbulence a un impact significatif sur la reproductibilité des mesures : les résultats expérimentaux sont d'autant moins reproductibles que les fluctuations de vitesse sont marquées.

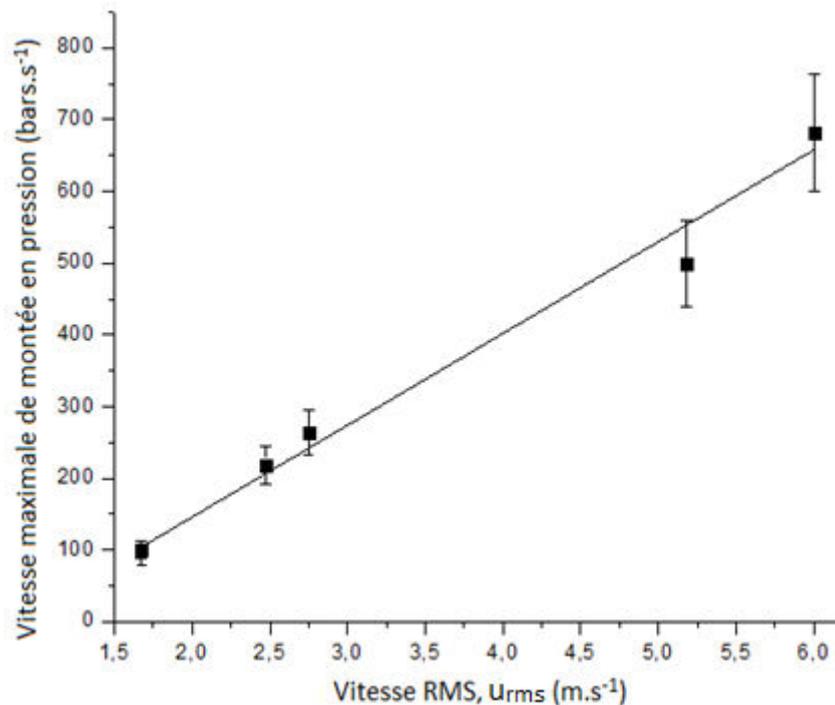


Figure 4.12. Evolution de la vitesse de montée en pression en fonction de la vitesse RMS pour le mélange magnésium/graphite à 30% m. de métal. Concentration en poussière =  $750 \text{ g.m}^{-3}$ , énergie d'inflammation =  $10 \text{ kJ}$ , humidité relative = 30%.

La détermination de la relation entre l'intensité de la turbulence en termes de  $u_{rms}$  et le temps de retard à l'ignition dans la sphère de 20 litres nous a permis d'utiliser l'approche présentée au début de ce paragraphe. En fait, l'utilisation de l'équation 4.27 et de la relation de Schelkin, exprimée par l'équation 4.28 ci-dessous (Lewis et Von Elbe, 1985), a fourni un  $K_{st}$  de  $26 \text{ bar.m.s}^{-1}$  pour le mélange à 30% m. de magnésium (concentration de poussière de  $750 \text{ g.m}^{-3}$ ,  $t_v$  de 30 ms, vitesse de flamme à étirement nul de  $0,53 \text{ m.s}^{-1}$ ,  $u_{rms}=0,2 \text{ m.s}^{-1}$  et  $\gamma$  de 1,42). Ceci apparaît cohérent avec les résultats expérimentaux obtenus dans les mêmes conditions qui montrent un  $K_{st}$  de  $20 \text{ bar.m.s}^{-1}$ .

$$\frac{S_T}{S_{uL}} = \sqrt{1 + \left(\frac{2 u'}{S_{uL}}\right)^2} \quad (4.28)$$

#### Calcul de la vitesse RMS :

- Vitesse Root Mean Square :

Cette vitesse est la racine carrée de la moyenne arithmétique des carrés des fluctuations turbulentes de vitesse. Elle est indicative des vraies variations des fluctuations turbulentes par rapport à sa moyenne temporelle et se détermine comme suit :

$$u_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (u_i')^2} \quad (4.29)$$

où N est le nombre d'expériences considérées, égal à 10 dans notre cas.

#### **4.3.2.3. Hydrodynamique des particules**

Nous avons également négligé les phénomènes de sédimentation des particules, ainsi que leur inertie mécanique. Dans ces conditions, ces dernières sont portées par l'écoulement sans différence de vitesse particule/gaz. Un tel modèle diphasique est dit homogène.

#### **4.3.3. Transferts thermiques**

Dans ce paragraphe nous allons présenter et justifier les hypothèses simplificatrices que nous avons faites relatives à la modélisation des phénomènes de transfert thermique ayant lieu dans le système modélisé.

##### **4.3.3.1. Equilibre thermique local**

Les deux phases présentes, constituées respectivement par l'air et les particules solides de graphite, ont été supposées être à la même température. Cela se traduit par l'introduction d'une condition d'équilibre thermique local et donc par la possibilité de résoudre un seul bilan de conservation d'énergie.

Cette hypothèse a été validée en comparant le temps qu'une particule de graphite nécessite pour s'adapter à des nouvelles conditions de température et son temps caractéristique de combustion. Nous avons pu observer que la phase solide atteint la température de la phase gazeuse en un temps négligeable par rapport aux durées typiques de la combustion du nuage de poudre, généralement de l'ordre de plusieurs dizaines de ms selon la taille des particules (cette durée est égale à 95 ms pour le nuage considéré).

#### Calcul du temps de transfert de chaleur à l'intérieur d'une particule de graphite :

- Temps de transfert de chaleur à l'intérieur d'une particule :

Ce paramètre rend compte de la vitesse avec laquelle une particule s'échauffe ; il peut s'exprimer comme suit (Authier *et al.*, 2009) :

$$t_{\text{hc}} = \frac{\rho \cdot c_p \cdot d_p^2}{k} = 2,58^{-1} \text{ms} \quad (4.30)$$

où  $\rho$ ,  $c_p$ ,  $r_p$  et  $k$  sont respectivement la densité, la chaleur thermique massique, le rayon et la conductivité thermique d'une particule de graphite.

#### 4.3.3.2. Influence du rayonnement

Le terme lié au rayonnement thermique a été négligé dans la résolution de l'équation de conservation de l'énergie (équation 4.11). Il s'agit d'une première approche, souvent adoptée (Bidabadi et Rahbari, 2009). Bien que le rayonnement joue un rôle dominant dans le transfert d'énergie au sein de flammes de poussières, notamment à des températures élevées, telles que celles atteintes dans un front de flamme (Ogle *et al.*, 1984), et que son omission pourrait conduire à une sous-estimation des transferts, et donc de la vitesse de flamme, nous avons estimé que l'erreur induite reste encore acceptable pour le développement de notre modèle. En effet, en considérant les caractéristiques du graphite, notamment le fait qu'il agit similairement à un corps opaque adsorbant et non réfléchissant, le rayonnement peut être considéré comme isotrope, c'est-à-dire que la magnitude de l'intensité lumineuse est la même dans toutes les directions. En outre, les distances de transfert par rayonnement sont d'autant plus réduites que le milieu est chargé en particules. Cela n'est pas le cas en présence des métaux et de leurs oxydes : en fait, l'énergie thermique radiative due à la réflexion est plus marquée, comme les expériences présentées dans le chapitre 3 l'ont montré. Afin d'apprécier visuellement cette affirmation, nous pouvons comparer qualitativement deux types de flammes se propageant dans le tube présenté dans le paragraphe 3.3.5 : la première, très rayonnante, relative au mélange magnésium/graphite à 30% de métal et la deuxième d'amidon pur (figure 4.13). Nous avons aussi remarqué que l'épaisseur de la flamme semble d'autant plus grande que la quantité de métal est élevée. Par conséquent, ce type de transfert de chaleur ne pourra pas être négligé lorsque le modèle sera étendu au cas des mélanges graphite/métaux.

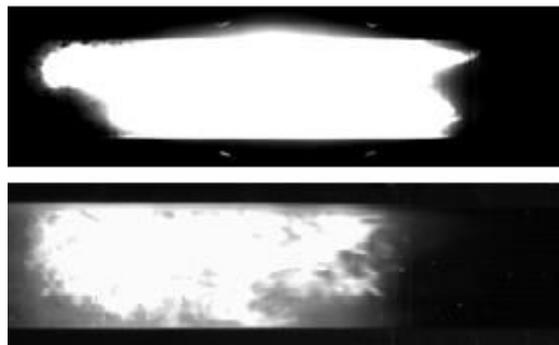


Figure 4.13. Comparaison du rayonnement d'une flamme de a) magnésium/graphite à 30% m. de métal et b) d'amidon pur. Concentration en poussière =  $750 \text{ g.m}^{-3}$ , énergie d'inflammation = 100 J, temps de retard à l'ignition = 60 ms.

#### 4.3.4. Autres hypothèses simplificatrices

Au-delà des hypothèses simplificatrices présentées jusqu'ici, nous avons fait aussi des hypothèses supplémentaires par rapport aux caractéristiques de la poudre de graphite. En effet, nous n'avons pas tenu compte de la totalité de sa distribution granulométrique (Particle Size Distribution ou PSD), mais uniquement d'une valeur de diamètre moyen. Evidemment, cette hypothèse ne représente pas fidèlement la réalité : en fait, nous avons montré tout au long de ce manuscrit que non seulement la taille des particules, mais aussi leur distribution de taille joue un rôle déterminant sur plusieurs aspects d'une explosion. La cinétique réactionnelle, par exemple, est fortement influencée par ce paramètre qui peut induire des changements de régime cinétique limitant (cf. paragraphe 2.3.2). Le transfert thermique et l'hydrodynamique du système sont également touchés respectivement par une modification de la surface spécifique de réaction et de l'inertie des particules. Cette dernière pourrait conduire donc, dans le cas de distributions multimodales, à des phénomènes de sédimentation différentielle. Cela pourrait induire des modifications de la concentration en poussière

réellement dispersée et, par le fait, des changements de sévérité (cf. tableau 2.11). Cependant, dans une première approche, nous avons pris en compte seulement le  $d_{50}$  de la poudre d'intérêt. Cela nous permettra également de quantifier plus facilement l'effet de l'évolution des tailles de particules sur la vitesse de flamme.

En outre, les particules de graphite ont été considérées comme étant des sphères parfaites. Cette hypothèse n'a pas un impact excessivement important, si ce n'est sur le calcul de la surface réactive des particules, notamment lors de l'évaluation du terme cinétique du bilan de matière. Néanmoins, ce biais conduira certainement à sous-estimer la surface spécifique réelle (cf. paragraphe 3.1).

Les résultats relatifs au graphite pur obtenus en ATG (cf. paragraphe 3.2.1.2) nous ont permis de négliger également la présence d'une étape de volatilisation dans le processus de combustion. En fait, nous avons remarqué que le pourcentage d'eau vaporisée à partir de la surface des échantillons testés était inférieur à 1%. Bien que nous ayons obtenus ces résultats en couche avec de faibles quantités de matière, nous pouvons remarquer qu'ils sont en parfait accord avec ceux trouvés par Hertzberg (1991) à l'aide du four Gobert-Greenwald pour un nuage de particules de graphite de diamètre moyen de 28  $\mu\text{m}$ .

Des hypothèses supplémentaires ont aussi été faites vis à vis des propriétés de transfert de chaleur des espèces : en fait, nous avons supposé que la chaleur thermique massique du graphite reste constante à l'intérieur du front de flamme. Ceci a été considéré plausible car des variations de température ayant lieu à hautes températures induisent des variations peu prononcées du  $c_p$  du graphite : en fait, une variation de 100°C correspond à une augmentation de 25% et de 5% de ce paramètre en passant respectivement de 300 à 400 K et de 1100 à 1200 K. La même hypothèse a été effectuée pour les chaleurs thermiques massiques des espèces gazeuses et pour toutes les conductivités thermiques.

#### 4.4. Modèle simplifié

Le système d'équations final utilisé pour la résolution numérique de notre problème est présenté dans ce paragraphe, une fois reformulé après la prise en compte des hypothèses simplificatrices discutées précédemment. Il se présente comme un système non linéaire composé de sept équations, cinq d'entre elles sous la forme d'équation aux dérivées partielles (respectivement les trois bilans de conservation de la masse pour les espèces, celui de conservation de la masse globale et le bilan de conservation de l'énergie) et deux algébriques (respectivement l'identité de la somme des fractions massiques et l'équation d'état). Il s'écrit comme suit :

- Bilan conservation de la masse pour le combustible solide, l'oxydant et le gaz neutre :

$$\partial_t(\rho y_{F_1}) + \text{div}(\rho y_{F_1} u) + \text{div}(j_{F_1}) = \dot{w}_{F_1} \quad (4.31)$$

$$\partial_t(\rho y_{O_2}) + \text{div}(\rho y_{O_2} u) + \text{div}(j_{O_2}) = \dot{w}_{O_2} \quad (4.32)$$

$$\partial_t(\rho y_N) + \text{div}(\rho y_N u) + \text{div}(j_N) = 0 \quad (4.33)$$

- Bilan global de conservation de la masse :

$$\partial_t \rho + \text{div}(\rho u) = 0 \quad (4.34)$$

- Bilan de conservation de l'énergie :

$$\partial_t(\sum_{i=1}^{N_s} c_{pi} \rho y_i \vartheta) + \text{div}(\sum_{i=1}^{N_s} c_{pi} \rho y_i u \vartheta) + \text{div}(\sum_{i=1}^{N_s} c_{pi} j_i \vartheta) - \text{div}(\lambda \nabla \vartheta) = \dot{w}_\vartheta \quad (4.35)$$

- Identité de la somme des fractions de masse :

$$y_{P_1} = 1 - \sum_{i=1}^{N_s-1} y_i \quad (4.36)$$

- Equation d'état :

$$\rho = 1 / \left( \frac{R \vartheta}{P} \sum_{i \in I_g} \frac{y_i}{W_i} + \sum_{i \in I_s} \frac{y_i}{\rho_i} \right) \quad (4.37)$$

Le tableau 4.2 précise, à titre de rappel, les grandeurs que nous obtiendrons à travers la résolution de chaque équation de façon combinée :

Type d'équation	Grandeur à obtenir
Bilan de conservation de masse pour F	Fraction massique de fuel, $y_F$
Bilan de conservation de masse pour O	Fraction massique d'oxydant, $y_O$
Bilan de conservation de masse pour N	Fraction massique de gaz neutre, $y_N$
Bilan global de conservation de masse	Vitesse de l'écoulement, $u$
Bilan de conservation de l'énergie	Température du système, $\vartheta$
Identité de la somme des fractions de masse	Fraction massique de produit, $y_P$
Equation d'état	Densité globale du système, $\rho$

Tableau 4.2. Grandeurs obtenues par la résolution des équations composant le système.

Le système est complété par des conditions initiales et aux limites définies pour chaque équation. Elles seront présentées dans le paragraphe 4.6.

#### 4.5. Résolution numérique du modèle mathématique

Une fois avoir défini le problème que nous voulons modéliser et présenté le modèle mathématique correspondant, nous allons détailler dans cette section la méthode utilisée pour le résoudre numériquement.

##### 4.5.1. Principe de discrétisation : choix de la méthode des volumes finis

La résolution analytique d'une Équation aux Dérivées Partielles (EDP) étant un processus souvent complexe, voire parfois impossible, une pratique communément utilisée consiste à résoudre numériquement le problème, en transformant les équations physiques continues en un problème discret sur le domaine de calcul. Pour ce faire, il existe trois méthodes numériques fréquemment utilisées : la méthode des différences finies, des éléments finis et des volumes finis (Leveque, 2004). Elles permettent d'obtenir un système d'équations algébriques dans lequel les inconnues sont considérées en un nombre fini de points, dit nœuds, décrivant le système étudié. L'ensemble de ces points constitue le maillage du domaine numérique. Les trois méthodes considèrent des sous-domaines différents, qui sont des intervalles spatiaux pour la méthode des différences finies, des éléments pour celle des éléments finis et des volumes de contrôle pour la méthode des volumes finis. Ensuite, les EDP discrétisées sont approximées à l'aide de schémas numériques appropriés. Le tableau 4.3 résume les différents principes d'approximation utilisés par les trois méthodes :

Méthode	Principe d'approximation des termes des EDP	Référence
Méthode des différences finies	Les dérivées sont approximées avec des différences finies évaluées aux nœuds d'un maillage carré à travers un développement en série de Taylor locale tronqué	Autodesk, 2016
Méthode des éléments finis	Les inconnues sont approximées à l'intérieur de chaque élément avec des fonctions simples, comme des polynômes linéaires ou quadratiques, avec un nombre fini de degrés de liberté	Autodesk, 2016
Méthode des volumes finis	Les intégrales de volume d'un terme de divergence sont transformées en intégrales de surface en utilisant le théorème de la divergence	Popescu, 2014

Tableau 4.3. Façon d'approximer les EDP dans les méthodes des différences finies, des éléments finis et des volumes finis.

Afin de choisir la méthode la plus adaptée à la résolution du modèle mathématique d'intérêt, nous avons comparé les principaux avantages et inconvénients de chaque méthode numérique, en les résumant dans le tableau 4.4 :

Méthode	Points forts	Points faibles
Méthode des différences finies	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Simple à implémenter</li> <li>- Faible coût de calcul</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Pas adaptée à des géométries complexes en multiples dimensions</li> <li>- Pas adaptée à des EDP avec des coefficients discontinus dans le domaine de calcul</li> <li>- La conservation de la masse, de l'énergie et du moment est difficile à assurer</li> </ul>
Méthode des éléments finis	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Très précise en cas de géométries complexes</li> <li>- Excellente dans le cas de problèmes dominés par la diffusion</li> <li>- Nombreux résultats théoriques sur la convergence</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Complexe à mettre en œuvre</li> <li>- Grand coût en temps de calcul et mémoire</li> <li>- Difficulté de construction de flux convectifs préservant les bornes physiques</li> </ul>
Méthode des volumes finis	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Rapide dans le cas de problèmes à grande échelle, de flux turbulents et dominés par le terme source, comme par exemple les problèmes de combustion</li> <li>- Particulièrement bien adaptée aux équations de la mécanique des fluides</li> <li>- Adaptée aussi au cas de maillages non structurés sans flux diffusifs et à EDP avec des coefficients discontinus</li> <li>- Assure la conservation de la masse, du moment et de l'énergie « par construction »</li> <li>- Faible consommation de mémoire</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Difficulté à monter en ordre</li> </ul>

Tableau 4.4. Avantages et inconvénients des méthodes des différences finies, des éléments finis et des volumes finis.

Finalement, au vu de ses avantages et de ses caractéristiques, nous avons choisi la méthode des volumes finis. Elle est à la base de nombreux codes de simulation numérique comme Fluent, Star CD, etc. Cette méthode est conservative, donc parfaitement adaptée à la résolution de lois de conservation, puisqu'elle se base sur une approche d'« équilibre » : le flux entrant dans chaque volume de contrôle est égal (aux termes d'accumulation et de réaction près) au flux sortant du volume précédent adjacent. En outre, au cas où les coefficients des EDP sont discontinus dans le domaine de calcul, le maillage pourra être choisi de façon à que ces discontinuités coïncident avec les limites des mailles (Popescu, 2014). Cela permettrait d'approximer, si nécessaire, les flux aux travers de ces interfaces de manière plus fine.

Les étapes constituant le principe de discrétisation par la méthode des volumes finis sont résumées ci-dessous (Popescu, 2014) :

1. Elaboration d'un maillage : la géométrie du problème est décomposée en unités discrètes élémentaires dites volumes de contrôle ;
2. Intégration des EDP : les équations différentielles écrites sous forme de lois de conservation sont intégrées sur chaque volume de contrôle du domaine de calcul ;
3. Application du théorème de la divergence : les intégrales des termes divergents sont réécrites comme des intégrales aux faces, les quantités obtenues aux faces étant dénommées flux ;
4. Evaluation des différents termes : les inconnues et leurs dérivées sont approximées en utilisant les valeurs au nœud (centre) de chaque volume de contrôle ;
5. Assemblage : la solution du problème sur le domaine de calcul s'obtient par assemblage des équations discrètes.

#### 4.5.2. Application du principe de discrétisation au cas d'étude

Pour ce qui regarde l'étape 1, nous avons utilisé une discrétisation de type différences centrées: les inconnues sont liées au centre de chaque maille et calculées comme valeur moyenne sur cette dernière. En outre, le maillage utilisé est structuré, i.e. la connectivité entre les éléments est par définition implicite et donc le maillage se résume à une simple liste de nœuds. Il prévoit N volumes de contrôle de même dimension, car il a été choisi de façon à ce qu'il soit aussi uniforme. I, K et L sont des volumes de contrôle et w et e sont respectivement les faces ouest et est du volume K, correspondant à sa face d'entrée et de sortie si le flux réactif se déplace de gauche à droite (figure 4.14). Notre système étant monodirectionnel, les volumes de contrôle se réduisent à des segments réguliers.

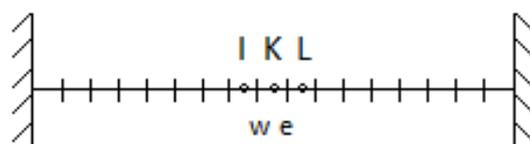


Figure 4.14. Exemple de discrétisation de type différences centrées en 1 D.

Une généralisation des étapes de 2 à 5 sera montrée à titre explicatif ci-dessous, appliquée tout d'abord à une loi de conservation quelconque. Ces étapes seront successivement détaillées pour le bilan de conservation de la masse globale faisant partie de notre système d'équations.

Considérons l'équation 4.38, une loi de conservation écrite sous forme intégrale :

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \xi \, dV + \int_V \operatorname{div} F(\xi) \, dV = \int_V S(\xi) \, dV \quad (4.38)$$

où  $\xi$  est une grandeur physique,  $S(\xi)$  le terme source et  $F(\xi)$  le flux de  $\xi$  à travers le volume  $V$  de la maille.

Soient  $\Sigma$  la surface de la maille et  $n$  sa normale sortante.

D'après le théorème de la divergence nous pouvons transformer la deuxième intégrale volumique en une intégrale de surface :

$$\int_V \operatorname{div} F(\xi) dV = \oint_{\Sigma} F \cdot n d\Sigma \quad (4.39)$$

où la deuxième intégrale est la somme des flux à travers chaque face de la maille. Elle peut être évaluée aux interfaces entre les volumes de contrôle comme une somme discrète sur chaque face du volume, comme suit :

$$\oint_{\Sigma} F \cdot n d\Sigma = \sum_{\text{faces de la maille}} F_{\text{face}} \cdot n_{\text{face}} \Sigma_{\text{face}} \quad (4.40)$$

Le flux est supposé être constant sur chaque face. La quantité  $F_{\text{face}}$ , définie comme une « fonction flux numérique », est une approximation du flux  $F$  sur une face de la maille.

En sommant les contributions évaluées sur chaque face, nous calculons le bilan des flux sur chaque maille élémentaire. Le schéma numérique utilisé est déterminé par la manière dont nous évaluons les flux numériques en fonction de l'inconnue discrète (Goncalvès, 2006). Nous détaillerons ce point dans le paragraphe suivant.

En ce qui concerne la discrétisation du terme de dérivée temporelle, il est évalué au moyen d'une méthode numérique d'intégration d'équation différentielle faisant intervenir un pas de temps d'intégration  $\Delta t$ . Ce dernier peut être constant ou variable. Soit  $d\xi$  l'incrément de la grandeur  $\xi$  entre deux itérations temporelles successives, nous pouvons écrire :

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \xi dV = V \left( \frac{\Delta \xi}{\Delta t} \right)_{\text{maille}} = V \frac{\Delta \xi}{\Delta t} \quad (4.41)$$

En définitive, la loi de conservation discrétisée peut s'écrire comme suit :

$$V \frac{\Delta \xi}{\Delta t} + \sum_{\text{faces de la maille}} F_{\text{face}} \cdot n_{\text{face}} \Sigma_{\text{face}} = V S \quad (4.42)$$

Maintenant, nous verrons comme cette même procédure a été appliquée dans les détails à l'équation 4.34. En intégrant le bilan de conservation de la masse globale sur le volume de contrôle  $K$ , nous obtenons :

$$\int_K \partial_t \rho dx + \int_{\delta K} u \cdot n_K \rho dx = 0 \quad (4.43)$$

En utilisant un schéma d'Euler explicite comme méthode numérique d'intégration du terme de dérivée temporelle, nous avons :

$$\int_K \partial_t \rho dx = \frac{1}{\Delta t} \int_K (\rho^{n+1} - \rho^n) dx \quad (4.44)$$

où  $\Delta t$  est le pas de temps que nous avons supposé constant égal à  $t_{n+1} - t_n$  pour  $n = 0, 1, \dots, N-1$ .

La forme générale de la discrétisation des flux convectifs s'écrit :

$$\int_{\delta K} u \cdot n_K \rho dx = \sum_{\sigma \in \varepsilon(K)} \int_{\sigma} u \cdot n_{K,\sigma} \rho_{\sigma} dx \quad (4.45)$$

Nous exprimons la vitesse sur la face  $\sigma$  de  $K$  de la manière suivante :

$$u_{K,\sigma} = \int_{\sigma} u \cdot n_{K,\sigma} dx \quad (4.46)$$

En vue de l'équation 4.44 et en appliquant les équations 4.39 et 4.40 au volume K, nous obtenons :

$$\frac{|K|}{dt} (\rho^{n+1} - \rho^n) + \sum_{\sigma \in \varepsilon(K)} F_{K,\sigma}^{n+1} = 0 \quad (4.47)$$

où  $|K|$  est la mesure de K, supposée être de valeur unitaire.

Nous devons maintenant définir la valeur de l'inconnue transportée à la face, ici  $\rho_{\sigma}$ . Deux choix se présentent à nous :

- Soit nous souhaitons assurer la positivité de l'inconnue au travers de l'équation que nous sommes en train de résoudre. Dans ce cas, une technique de décentrement amont (ou choix 'upwind' ; Eymard *et al.*, 2006) doit être utilisée. Au premier ordre, elle s'écrirait ici :

$$F_{K,w}^{n+1} = \begin{cases} u_{K,w}^{n+1} \rho_K^{n+1} & \text{si } u_{K,w}^{n+1} \geq 0 \\ u_{K,w}^{n+1} \rho_L^{n+1} & \text{si } u_{K,w}^{n+1} < 0 \end{cases} \quad (4.48)$$

- Si nous n'avons pas de contrainte de monotonie, un choix centré est possible, et plus précis. Nous introduisons la notation :

$$\{f(\xi)\}_{\sigma} = \frac{f(\xi_K) + f(\xi_L)}{2} \quad (4.49)$$

Nous verrons dans la description de l'algorithme que la masse volumique est donnée par la loi d'état, et que le bilan de masse permet d'exprimer la vitesse. En conséquence, pour le bilan de masse, nous avons fait le choix centré.

Nous obtenons donc :

$$\frac{1}{dt} (\rho^{n+1} - \rho^n) + \frac{\rho_K^{n+1} + \rho_L^{n+1}}{2} u_{K|L}^{n+1} (u_{K,\sigma}^{n+1} \geq 0) + \frac{\rho_K^{n+1} + \rho_L^{n+1}}{2} u_{K|L}^{n+1} (u_{K,\sigma}^{n+1} < 0) - \frac{\rho_I^{n+1} + \rho_K^{n+1}}{2} u_{I|K}^{n+1} (u_{K,\sigma}^{n+1} \geq 0) - \frac{\rho_I^{n+1} + \rho_K^{n+1}}{2} u_{I|K}^{n+1} (u_{K,\sigma}^{n+1} < 0) \quad (4.50)$$

### 4.5.3. Schéma numérique et représentation des flux convectifs et diffusifs

Soit  $(0, T)$  l'intervalle de temps uniforme sur lequel le problème a été posé et  $0 = t_0 < t_1 < \dots < t_N = T$  une partition de cet intervalle. Nous supposons que l'intervalle spatial  $\Omega$  est divisé en une famille de volumes de contrôle qui en constituent une partition et que nous appelons  $(K)_{K \in M}$ . Le calcul des inconnues scalaires, i.e. la densité, les fractions massiques des espèces et la température, est associé aux volumes de contrôle et les inconnues correspondantes sont  $\rho_K^n, (y)_K^n, \vartheta_K^n$  pour  $K \in M$  et  $0 \leq n \leq N$ . La vitesse, au contraire, est discrétisée et, donc, calculée sur les faces du maillage, que nous appelons  $(\sigma)_{\sigma \in \varepsilon}$ . Par conséquent, les inconnues correspondantes sont  $u_{\sigma}^n$  pour  $\sigma \in \varepsilon$  et  $0 \leq n \leq N$ . Les ensembles des faces internes et externes, constituant les limites du domaine, et des faces de K sont appelées respectivement  $\varepsilon_{\text{int}}, \varepsilon_{\text{ext}}, \varepsilon(K)$ . Nous appellerons  $K|L$  la face séparant deux volumes de contrôle adjacents, nommés K et L. Pour  $K \in M$ ,  $x_K$  est le centre de masse de K et, pour  $\sigma = K|L \in \varepsilon_{\text{int}}$  nous définissons  $d_{\sigma} = |x_K - x_L|$ .

En supposant que  $\rho^{n-1}, \rho^n, (y)^n, 1 \leq i \leq N_s, \vartheta^n$  et  $u^n$  sont connus, l'algorithme de résolution des équations aux dérivées partielles discrétisées est le suivant :

- Calcul de  $(y_i)_{1 \leq i \leq N_s}^{n+1}$  à travers la résolution du bilan de conservation de la masse de chaque espèce, avec  $1 \leq i \leq N_s, \forall K \in M$  :

$$\frac{1}{dt} [\rho_K^n (y)_K^{n+1} - \rho_K^{n-1} (y)_K^n] + \text{div}[\rho_K^n (y)_K^{n+1} u^n]_K + \text{div}[(j_i)^n]_K = (\dot{w}_i)_K^{n+1} \quad (4.51)$$

- Calcul de  $u^{n+1}$  à travers la résolution du bilan de conservation de la masse totale, avec  $\forall K \in M$  :

$$\frac{1}{dt} [\rho_K^{n+1} - \rho_K^n] + \text{div}[\rho_K^{n+1} u^{n+1}]_K = 0 \quad (4.52)$$

- Calcul de  $\vartheta^{n+1}$  à travers la résolution du bilan de conservation de l'énergie, avec  $\forall K \in M$  :

$$\sum_{i=1}^{N_s} c_{p_i} \left\{ \frac{1}{dt} [\rho_K^n (y)_K^{n+1} \vartheta_K^{n+1} - \rho_K^{n-1} (y)_K^n \vartheta_K^n] + \text{div}[\rho^n (y)^{n+1} \vartheta^{n+1} u^n]_K + \text{div}[\vartheta^{n+1} (j_i)^n]_K \right\} - \text{div}(\lambda \nabla \vartheta^{n+1})_K = (\dot{w}_\vartheta)_K^{n+1} \quad (4.53)$$

- Calcul de  $\rho_K^{n+1}$  à travers la résolution de l'équation d'état, avec  $\forall K \in M$  :

$$\rho_K^{n+1} = \frac{1}{\left( \frac{R \vartheta_K^{n+1}}{P} \sum_{i \in I_g} \frac{(y_i)_K^{n+1}}{W_i} + \sum_{i \in I_s} \frac{(y_i)_K^{n+1}}{\rho_i} \right)} \quad (4.54)$$

La résolution des équations discrétisées permet donc d'obtenir les variables inconnues au pas de temps  $n+1$ , qui à chaque itération temporelle sont liées entre elles par une relation implicite - du fait de l'utilisation d'un schéma de discrétisation spatiale et temporelle implicite.

Les flux convectifs présents dans les équations précédentes ont été définis de manière à ce que le schéma numérique respecte « par construction » les limites physiques satisfaites par le système continu. Pour cette raison, nous avons remarqué qu'un opérateur qui satisfait le principe du maximum doit valoir zéro s'il est appliqué à une fonction constante. Donc, soit  $\ell$  un opérateur,  $\xi$ , une solution initialement constante de l'équation  $\partial_t \xi + \ell(\xi) = 0$ , doit rester constant, pour préserver les limites supérieure et inférieure de la solution. Cela implique que  $\partial_t \xi = 0$  et donc que  $\ell(\xi) = 0$ . En fait, quand  $\ell$  est un opérateur discret de convection en utilisant l'approximation 'upwind' des inconnues aux faces, cette condition de préservation n'est pas seulement nécessaire mais aussi suffisante.

Dans le système d'intérêt, nous avons approximé deux opérateurs convectifs de ce type, respectivement celui pour le bilan de masse des espèces et de l'énergie, et le fait que ces opérateurs soient nuls quand ils sont appliqués à des fonctions constantes est strictement lié au fait que ces équations peuvent être exprimées sous forme non conservative grâce, respectivement, aux bilans de masse du mélange et de masse des espèces. Par conséquent, les flux convectifs peuvent s'écrire comme :

$$\text{div}[\rho u]_K = \frac{1}{|K|} \sum_{\sigma \in \varepsilon(K)} F_{K,\sigma} \quad (4.55)$$

Les flux convectifs figurants dans l'équation de bilan massique des espèces peuvent se définir comme :

$$\text{div}[\rho y_i u]_K = \frac{1}{|K|} \sum_{\sigma \in \varepsilon(K)} F_{K,\sigma} (y_i)_\sigma^{\text{up}} \quad (4.56)$$

où  $(y_i)_\sigma^{\text{up}}$  est l'approximation 'upwind' de  $y_i$  sur la face  $\sigma$  par rapport à  $F_{K,\sigma}$ . De la même façon, la somme des flux convectifs et diffusifs présent dans le même bilan peuvent s'écrire comme :

$$\text{div}[\rho y_i u]_K + \text{div}[j_i]_K = \frac{1}{|K|} \sum_{\sigma \in \varepsilon(K)} G_{K,\sigma} \quad (4.57)$$

Du coup, l'équivalent de cette somme dans le bilan d'énergie s'écrit comme :

$$\text{div}[\rho y_i \vartheta u]_K + \text{div}[\vartheta j_i]_K = \frac{1}{|K|} \sum_{\sigma \in \varepsilon(K)} G_{K,\sigma} (\vartheta)_\sigma^{\text{up}} \quad (4.58)$$

où  $(\vartheta)_\sigma^{\text{up}}$  est l'approximation 'upwind' de  $\vartheta$  sur la face  $\sigma$  par rapport à  $G_{K,\sigma}$ . La discrétisation de  $y_i$  et  $\vartheta$  pour une face interne  $\sigma=K|L$  est définie comme suit :

$$(y_i)_\sigma^{\text{up}} = (y_i)_K \quad \text{si } F_{K,\sigma} \geq 0 \quad (y_i)_\sigma^{\text{up}} = (y_i)_L \quad \text{Ou} \quad (4.59)$$

$$\vartheta_\sigma^{\text{up}} = \vartheta_K \quad \text{si } G_{K,\sigma} \geq 0 \quad \vartheta_\sigma^{\text{up}} = \vartheta_L \quad (4.60)$$

Donc, pour une face externe adjacente à  $K$ , se trouvant sur la partie de sortie de la frontière, nous avons que  $(y_i)_\sigma^{\text{up}} = (y_i)_K$ , ce qui est cohérent avec la définition que nous venons de donner, car  $F_{K,\sigma}$  est supposé être non-négatif. En outre,  $\vartheta_\sigma^{\text{up}} = \vartheta_K$  ce qui, encore une fois, est cohérent avec la définition du terme 'upwind' sur les faces internes. Comme le flux de diffusion des espèces est supposé être nul (cf. paragraphe 4.6) et que  $G_{K,\sigma} = F_{K,\sigma} (y_i)_\sigma^{\text{up}}$ ,  $G_{K,\sigma}$  a le même signe que  $F_{K,\sigma}$ , i.e. il est aussi non-négatif. Pour la face externe adjacente à  $K$  se trouvant sur la partie d'entrée de la frontière,  $(y_i)_\sigma$  et  $\vartheta_\sigma$  sont calculés comme une approximation des fractions massiques et de la température sur la frontière et, pour les mêmes raisons,  $F_{K,\sigma}$  et  $G_{K,\sigma}$  sont non-positifs.

Le flux de masse à travers la face  $\sigma$  s'exprime comme :

$$F_{K,\sigma} = \rho_\sigma u_{K,\sigma} \quad (4.61)$$

où  $u_{K,\sigma}$  est la valeur de la vitesse orientée vers l'extérieur de  $K$ , i.e.  $u_{K,\sigma} = u_\sigma$  si  $K$  se trouve sur la partie de gauche de  $\sigma$  et  $u_{K,\sigma} = -u_\sigma$  autrement,  $\rho_\sigma$  est une approximation de  $\rho$  sur  $\sigma$ .

Comme dit précédemment, nous avons choisi une approximation centrée pour les grandeurs d'interface :  $\rho_\sigma = \frac{1}{2}(\rho_K + \rho_L)$  pour  $\sigma=K|L$  et  $\rho_\sigma = \rho_K$  pour une face externe représentant une sortie adjacente à  $K$ .  $\rho_\sigma$  est calculé grâce à l'équation d'état en fonction des données des fractions massiques des espèces et de la température de la face externe représentant une entrée.

Les flux de diffusion de masse sont supposés être nuls pour les espèces solides. Pour celles gazeuses, nous avons :

$$\text{div}[j_i^n]_K = \frac{1}{|K|} \sum_{\sigma=K|L} (j_i)_K^n \quad (4.62)$$

Nous précisons que cette somme est limitée aux faces internes de  $K$  car, par hypothèses, les flux diffusifs sont nuls sur les frontières (cf. paragraphe 4.6). Plus spécifiquement, ils sont censés s'annuler à la frontière de sortie et le flux total s'écrit comme un flux convectif sur la frontière d'entrée, terme qui a été déjà pris en compte dans la définition de  $G_{K,\sigma}$ . Pour une variable scalaire  $\xi$  et une face interne  $\sigma=K|L$ , nous définissons les grandeurs suivantes :

$$-(\partial_x f(\xi))_{K,\sigma} = \frac{1}{d_\sigma} (f(\xi_K) - f(\xi_L)) \quad (4.63)$$

$$\{f(\xi)\}_\sigma = \frac{1}{2} (f(\xi_K) + f(\xi_L)) \quad (4.64)$$

Sur la base de l'approximation de Hirschfelder et Curtiss (Cabrit et Nicoud, 2009 ; Giovangigli, 1991), pour  $i \in I_g$ , le flux d'un mélange multi composants peut s'écrire comme :

$$(j_i^d)_{K,\sigma} = -\{\rho D_i \frac{1}{y_g}\}_\sigma (\partial_x y_i)_{K,\sigma} \quad (4.65)$$

où la quantité  $\{\rho D_i \frac{1}{y_g}\}_\sigma$  peut être remplacée par une approximation  $\rho D_i / y_g$  sur la face.

La relation 4.65 provient de l'équation continue suivante :

$$j_i^d = -\rho \frac{W_i}{W} D_i \nabla \tilde{y}_i = -\rho \frac{W_i}{W} D_i \nabla \left( \frac{y_i}{y_g} \frac{W}{W_i} \right) \quad (4.66)$$

Donc, en développant le terme de gradient dans le cas discret, nous pouvons écrire les quantités suivantes :

$$(q_i)_{K,\sigma} = -\{\rho D_i\}_\sigma \left( \partial_x \left( \frac{1}{y_g} \right) \right)_{K,\sigma} - \{\rho D_i \frac{1}{y_g}\}_\sigma (\partial_x (\log(W)))_{K,\sigma} \quad (4.67)$$

$$(J_i^c)_{K,\sigma} = (q_i)_{K,\sigma} (y_i)_\sigma^{\text{up}/q_i} \quad (4.68)$$

où  $(y_i)_\sigma^{\text{up}/q_i}$  est l'approximation 'upwind' de  $y_i$  sur la face  $\sigma$  par rapport à  $(q_i)_{K,\sigma}$ .

Soit  $q_{K,\sigma}$  :

$$q_{K,\sigma} = \sum_{i \in I_g} (J_i^d)_{K,\sigma} + (J_i^c)_{K,\sigma} \quad (4.69)$$

Avec cette notation, le flux diffusif s'écrit comme suit :

$$(J_i)_{K,\sigma} = (J_i^d)_{K,\sigma} + (J_i^c)_{K,\sigma} + \frac{(y_i)_\sigma^{\text{up}/q}}{(y_g)_\sigma^{\text{up}/q}} q_{K,\sigma} \quad (4.70)$$

où  $(y_i)_\sigma^{\text{up}/q_i}$  et  $(y_g)_\sigma^{\text{up}/q_i}$  sont les approximations 'upwind' de  $y_i$  et  $y_g$  sur la face  $\sigma$  par rapport à  $q_{K,\sigma}$ . Cette dernière approximation 'upwind' est réalisée par rapport à la même quantité pour toutes les espèces et donc  $\sum_{i \in I_g} (y_i)_\sigma^{\text{up}/q} = (y_g)_\sigma^{\text{up}/q}$ . Les termes qui composent  $(J_i)_{K,\sigma}$  assurent que la somme des flux diffusifs soit nulle en  $\Omega$ .

Suivant le même raisonnement, le terme discret de diffusion de chaleur figurant dans le bilan d'énergie s'écrit comme :

$$-\text{div}[\lambda \nabla \vartheta^{n+1}]_K = \sum_{\sigma=K|L} \lambda_\sigma (\partial_x \vartheta)_{K,\sigma} \quad (4.71)$$

où  $\lambda_\sigma$  est une approximation du coefficient de diffusion  $\lambda$  sur  $\sigma$ .

Un plus grand nombre de détails par rapport aux propriétés du schéma numérique, et notamment à sa stabilité, peut être trouvé dans la référence suivante D'Amico *et al.* (2016).

#### 4.5.4. Terme source

Comme nous l'avons dit au paragraphe 4.3.1.2, le modèle à cœur rétrécissant avec limitation diffusionnelle a été utilisé pour modéliser la cinétique réactionnelle de combustion du graphite. En ayant supposé que les coefficients stœchiométriques des espèces sont égaux à 1 et pour des particules supposées sphériques, le nombre de moles de graphite qui se consomme dans l'unité de temps peut s'exprimer comme suit :

$$\frac{dn_F}{dt} = \rho_F \frac{dV}{dt} = \rho_F \frac{d}{dt} \left( \frac{4}{3} \pi R^3 \right) = \rho_F 4\pi R^2 \frac{dR}{dt} \quad (4.72)$$

où  $R$ ,  $V$  et  $\rho_F$  sont respectivement le rayon, le volume et la densité de la particule de solide, cette dernière est supposée constante durant le processus d'oxydation. La vitesse de combustion peut alors s'écrire de la façon suivante (Levenspiel, 1999) :

$$\dot{W}_F = \frac{1}{S_{\text{ext}}} \frac{dn_F}{dt} = -\rho_F \frac{4\pi R^2}{4\pi R^2} \frac{dR}{dt} = -\rho_F \frac{dR}{dt} = k_g C_{O_2}^n \quad (4.73)$$

où  $S_{\text{ext}}$  est la surface externe d'une particule,  $k_g$  le coefficient de transport de matière,  $C_{O_2}$  la concentration d'oxygène dans le milieu et  $n$  l'ordre de réaction vis-à-vis de ce dernier, que nous avons supposé égal à 1. En régime de Stokes contrôlé par la diffusion et en présence de particules de

faible taille, le coefficient de transport de matière peut se s'exprimer avec le ratio suivant entre le coefficient de diffusion de l'oxydant dans le solide  $D$  et le rayon de la particule solide  $R$  (Levenspiel, 1999) :

$$k_g = \frac{D}{R} \quad (4.74)$$

Afin de déduire une cinétique relative à l'ensemble de particules du nuage considéré, nous avons modifié l'expression de  $\dot{w}_F$  pour prendre en compte la densité en particules par  $m^3$  :

$$\dot{w}_F = \frac{D}{R} C_{O_2} S_{ext} \frac{\text{masse totale de solide}}{\text{masse d'une particule}} = \frac{D}{R} C_{O_2} 4\pi R^2 \frac{m_F}{\rho_F \frac{4}{3}\pi R^3} = \frac{3D}{\rho_F R^2} C_{O_2} m_F \quad (4.75)$$

En vue de l'utilisation d'un modèle cinétique à cœur rétrécissant avec limitation diffusionnelle, la masse de solide et le rayon de la particule dépendent du taux d'avancement de la réaction de combustion,  $x$ , comme suit :

$$m_F = m_{F_0}(1 - x) \quad (4.76)$$

$$R = R_0(1 - x)^{1/3} \quad (4.77)$$

En exprimant le taux d'avancement en fonction des fractions massiques de combustible, la vitesse de combustion massique prend donc l'expression suivante :

$$\dot{w}_F = \frac{3}{\rho_F R_0^2 V_{un}} D_0 \exp\left(-\frac{E_{a,F}}{RT}\right) C_{O_2} m_{F_0} \left(1 - \frac{y_F^0 - y_F}{y_F^0}\right)^{\frac{1}{3}} \frac{W_F}{W_{O_2}} \quad (4.78)$$

en ayant supposé que le coefficient de diffusion suit une loi d'Arrhenius ;  $D_0$  est le facteur pré exponentiel,  $E_{a,F}$  l'énergie d'activation du graphite,  $V_{un}$  un volume unitaire,  $W_F$  et  $W_{O_2}$  respectivement les masses molaires de graphite et oxygène.

#### 4.6. Conditions aux limites

Afin de résoudre numériquement le système d'équations discrètes présenté dans le paragraphe précédent, nous avons dû définir des conditions aux limites, i.e. des contraintes sur les valeurs que les solutions des EDP prennent en des points spécifiques du domaine de calcul et pour des temps spécifiques. Dans ce paragraphe, nous parlerons donc des conditions aux bornes du domaine et des conditions initiales que nous avons imposées.

##### 4.6.1. Conditions aux bornes du domaine

Les conditions aux bornes du domaine sont des contraintes sur les valeurs que les solutions des EDP prennent sur la frontière du domaine de calcul. Soit  $\partial\Omega$  la frontière du domaine de calcul  $\Omega$ , caractérisée par deux faces :  $\partial\Omega_g$ , à travers laquelle les réactifs entrent et  $\partial\Omega_d$ , à travers laquelle, au contraire, les produits de combustion sortent.

Posons  $\partial\Omega = \partial\Omega_g \cup \partial\Omega_d$  avec  $\partial\Omega_g \cap \partial\Omega_d = \emptyset$ .

La face d'entrée est caractérisée par une normale sortante,  $n$ , négative ce qui fait que le produit  $u \cdot n_{\partial\Omega_g} \leq 0$  est négatif, car la vitesse du fluide contenant les imbrûlés est supposée positive. Au contraire, la face de sortie est caractérisée par une normale sortante positive et donc par un produit  $u \cdot n_{\partial\Omega_d} \geq 0$ . Vu que cette définition peut être étendue aux volumes de contrôle composant  $\Omega$ , cela influence l'expression des flux aux interfaces entre chaque volume.

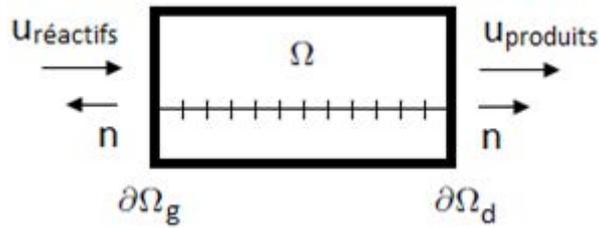


Figure 4.15. Frontière du domaine de calcul et explication des signes des produits entre la vitesse et la normale sortante.

En ayant supposé que le flux des imbrûlés se déplace de gauche à droite, les conditions aux limites que nous avons imposées sont reportées dans le tableau 4.5. Pour chacune d'entre elles, nous avons également indiqué la considération sur la base de laquelle les valeurs utilisées ont été choisies.

Inconnue	Flux de gauche vers droite ( $u_{\text{réactifs}} > 0$ )	Explication
$y_F$ (% m.)	$y_{F_g} = 0,077$	Condition stœchiométrique
$y_O$ (% m.)	$y_{O_g} = 0,205$	Condition stœchiométrique
$y_N$ (% m.)	$y_{N_g} = 0,718$	Condition stœchiométrique
$y_P$ (% m.)	$y_{P_g} = 0$	Absence de produits dans le flux en entrée
$u$ ( $\text{m.s}^{-1}$ )	$u_g = 0,2 > 0$	Valeur assurant un écoulement laminaire
$T$ (K)	$T_g = 1200$	TMI en nuage du graphite
$\rho$ ( $\text{kg.m}^{-3}$ )	$\rho_g = 1,268$	Utilisation de la relation 4.37

Tableau 4.5. Conditions imposées pour les inconnues aux bornes du domaine de calcul.

#### 4.6.2. Conditions initiales

En complément des conditions aux bornes du domaine, nous avons dû définir également des conditions initiales, i.e. des éléments nécessaires à la détermination de la solution complète et si possible unique d'une EDP. Elles décrivent l'état du système à l'instant  $t_0$ , donc son état initial. Les conditions initiales que nous avons imposées sont les suivantes :

Bilan	Flux de gauche vers droite ( $u_{\text{réactifs}} > 0$ )
Conservation de masse des espèces	$y_F(t=0) = y_{F_g}$
	$y_O(t=0) = y_{O_g}$
	$y_N(t=0) = y_{N_g}$
Identité de la somme des fractions massiques	$y_P(t=0) = y_{P_g}$
Conservation de masse globale	$u(t=0) = u_g > 0$
Conservation énergie	$T(t=0) = T_g$
Equation d'état	$\rho(t=0) = \rho_g$

Tableau 4.6. Conditions initiales imposées pour les inconnues.

#### 4.7. Application du modèle

Dans ce paragraphe, nous allons discuter les résultats du modèle présenté auparavant en l'appliquant au cas particulier du graphite seul dispersé dans une atmosphère oxydante. L'effet de paramètres spécifiques sera montré dans le paragraphe 4.9 lors de la présentation de l'étude de sensibilité paramétrique. La résolution numérique du modèle a été réalisée à l'aide du logiciel MATLAB de la société MathWorks.

Nous avons simulé la propagation de la flamme liée à l'explosion d'un nuage stœchiométrique de particules de graphite sèches de diamètre moyen de  $28 \mu\text{m}$ , initialement à la température de  $1200 \text{ K}$  (TMI en nuage du graphite) dans un écoulement laminaire.

La figure 4.16 représente l'évolution spatiale de la fraction massique de graphite dans la région du front de flamme à différents instants, chacun séparés de  $0,1 \text{ ms}$  (pas de temps utilisé pour la résolution numérique). La fraction massique initiale de graphite est de  $0,077$  ce qui correspond à des conditions stœchiométriques. Dans l'intervalle de temps que nous avons analysé, à savoir  $30 \text{ ms}$ , la combustion du combustible peut être considérée comme complète. Vu que les gradients de concentration de combustible sont moins marqués dans la phase finale de la simulation, nous observons un ralentissement de la réaction et l'atteinte de profils stationnaires. Ces derniers sont également visibles en figure 4.17 qui présente l'évolution temporelle de la fraction massique de graphite à différentes coordonnées dans le front de flamme. Nous remarquons que  $y_F$  varie sensiblement dans l'intervalle de temps de  $0$  à environ  $5 \text{ ms}$ ; ensuite, la réaction ralentit sensiblement. Nous pouvons également remarquer que la coordonnée spatiale correspondant au début des profils ne coïncide pas exactement avec l'origine des abscisses : elle est égale à  $1,67 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ , ce qui correspond à la moitié du pas d'espace utilisé pour la résolution numérique, soit  $3,3 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ . Cette différence sera néanmoins prise en compte lors de la détermination de la vitesse de propagation de flamme, comme nous le verrons ultérieurement.

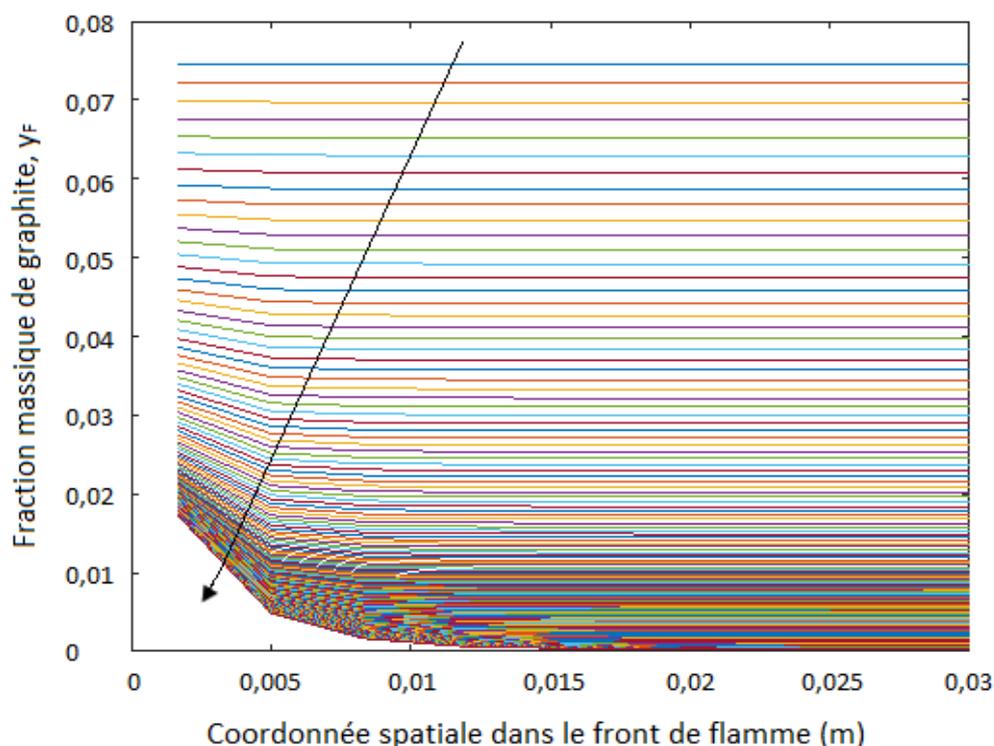


Figure 4.16. Evolution temporelle de la fraction massique de combustible en fonction des coordonnées spatiales dans la région du front de flamme.

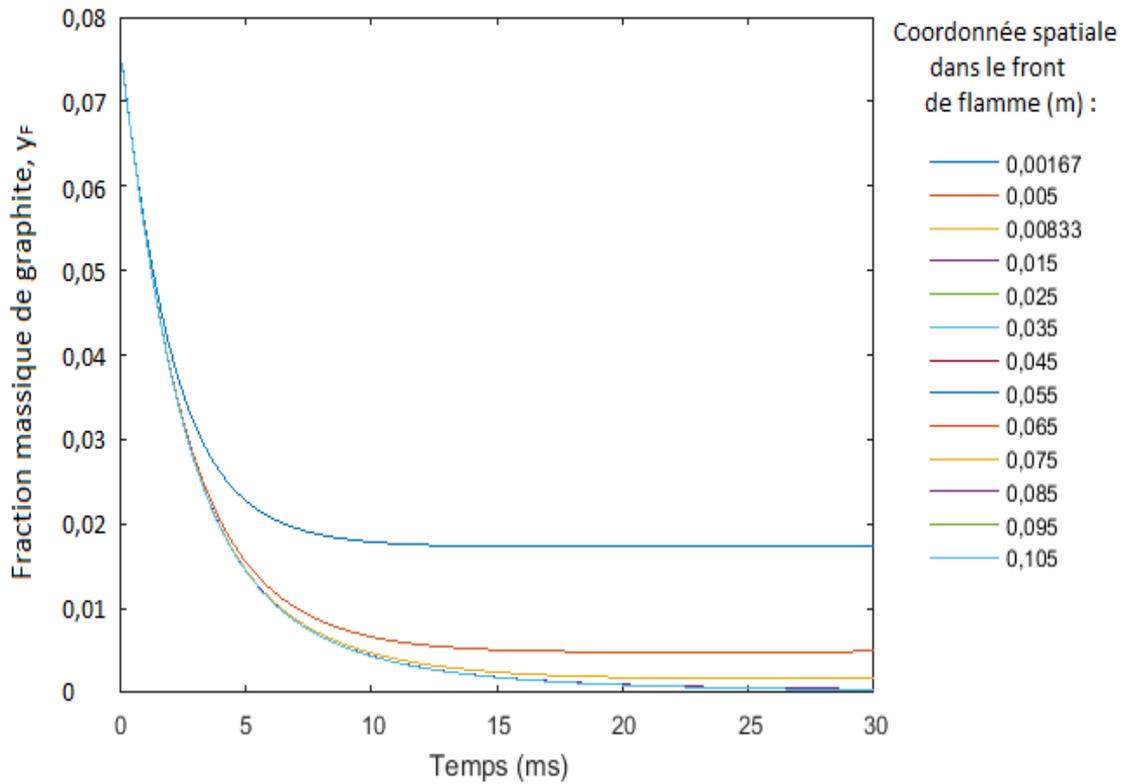


Figure 4.17. Evolution temporelle de la fraction de combustible à différentes coordonnées spatiales dans la région du front de flamme.

Des profils similaires à ceux de la figure 4.17 ont été obtenus pour l'évolution temporelle de la fraction massique d'oxygène (figure 4.18) ; la fraction massique de gaz inerte, quant à elle, reste fort logiquement constante tout au long du processus, la transformation chimique considérée n'impliquant pas de variation du nombre de moles d'espèces gazeuses.

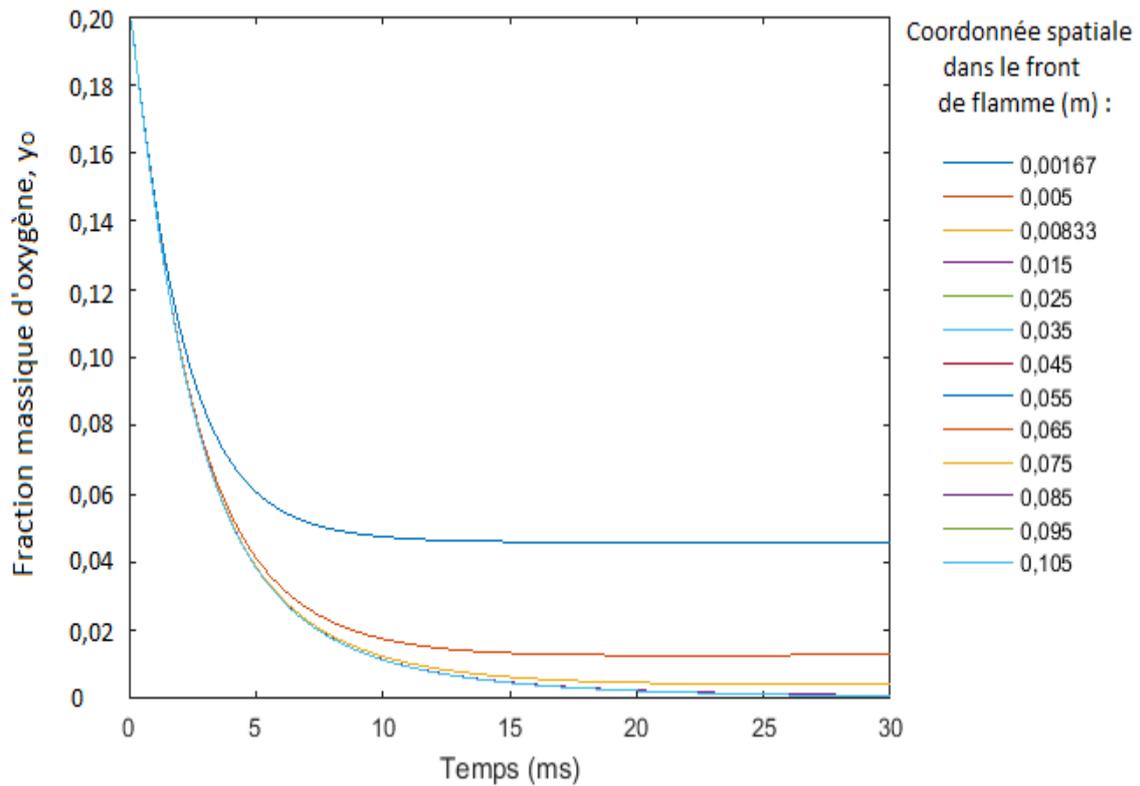


Figure 4.18. Evolution temporelle de la fraction massique d'oxygène en fonction des coordonnées spatiales dans le front de flamme.

De même, l'évolution temporelle de la fraction massique du produit de combustion est représentée dans la figure 4.19. Nous pouvons en tirer les mêmes conclusions que celles concernant la figure 4.17. La valeur de la fraction massique de dioxyde de carbone généré qui correspond au plateau est proche de 0,28.

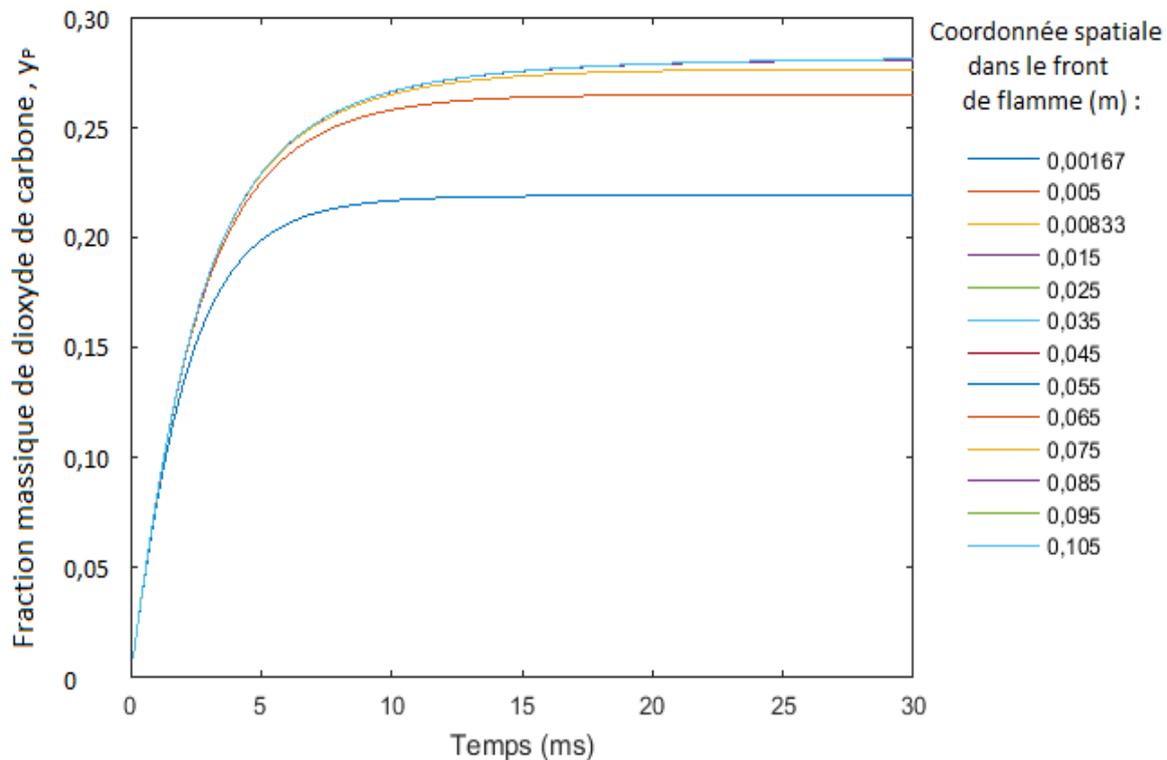


Figure 4.19. Evolution temporelle de la fraction massique de produit en fonction des coordonnées spatiales dans la région du front de flamme.

Les résultats présentés jusqu'à maintenant sont logiques et confortent, pour l'heure, le modèle. En outre, les valeurs des vitesses et des densités apparaissent également cohérentes : la vitesse se stabilise aux alentours de  $0,24 \text{ m.s}^{-1}$  alors que l'évolution de la densité peut être déduite en combinant celle de  $y_p$  et de la température du système. En fait, au fur et à mesure que  $y_p$ , et donc le degré d'avancement de la réaction, augmente, la température du milieu subit aussi un incrément, l'oxydation étant une réaction exothermique. Ce phénomène peut être observé en figure 4.20 qui montre l'évolution temporelle de la température dans la région du front de flamme. Afin de faciliter la compréhension, l'analyse de cette figure doit être couplée à celle de la figure 4.17. Si l'on considère que la courbe bleue en pointillés correspondant à la région d'entrée du front de flamme, nous pouvons remarquer que la température augmente initialement entre 0 et 5 ms, du fait de la réaction, et donc la production de chaleur a lieu principalement dans cet intervalle temporel (cf. figure 4.17). La température diminue à cause des pertes thermiques liées aux phénomènes d'échange de chaleur convectifs et diffusifs. Nous pouvons aussi observer, à partir de l'évolution spatiale des profils, que la température maximale se déplace vers des temps plus élevés au fur à mesure que l'on avance dans le front et que les pertes de chaleur sont moins marquées. En effet, comme vu dans la figure 4.17, ces phénomènes dépendent du fait que les réactifs se convertissent plus graduellement et que, par conséquent, la réaction occupe un intervalle de temps plus étendu.

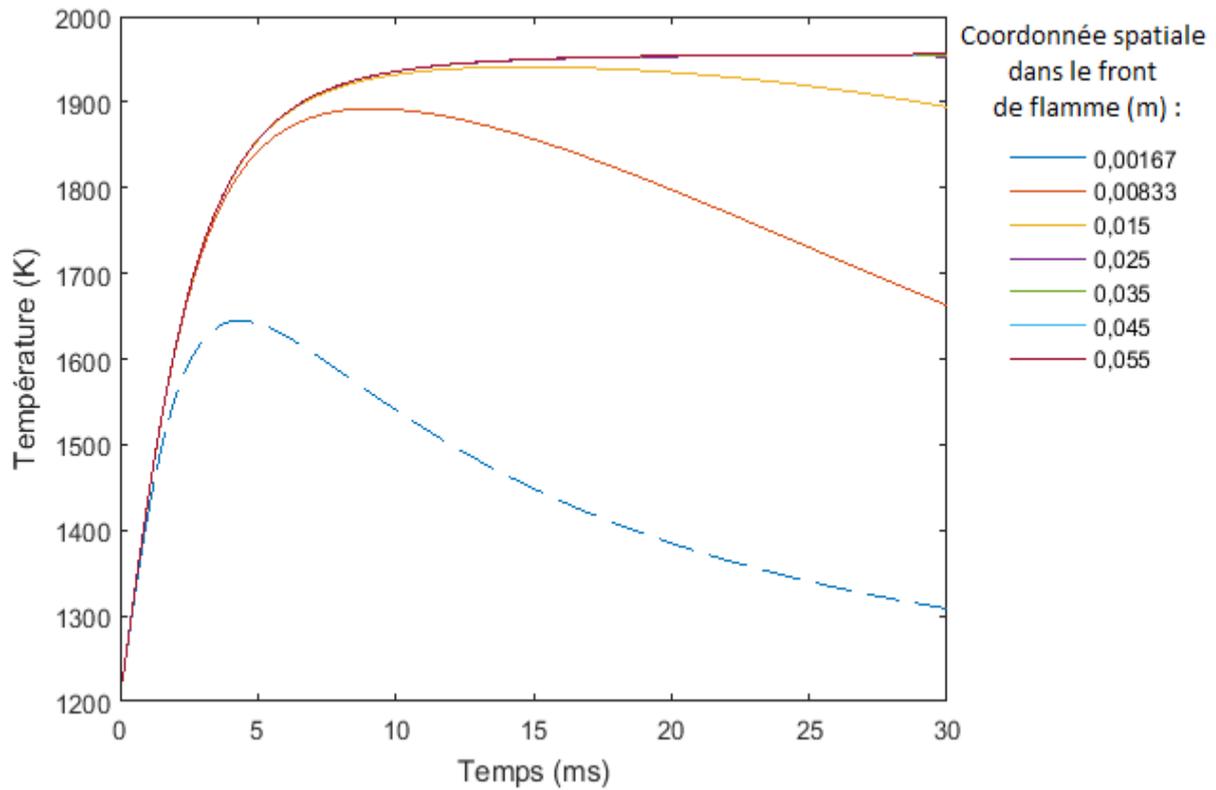


Figure 4.20. Evolution temporelle de la température du système en fonction des coordonnées spatiales dans la région du front de flamme.

Les tendances identifiées sont encore plus remarquables sur la figure 4.21. Globalement, la température atteinte par le système augmente avec le temps jusqu'à arriver à une valeur de plateau après environ 15 ms. A partir de ce moment-là nous pouvons remarquer un déplacement spatial de l'onde thermique.

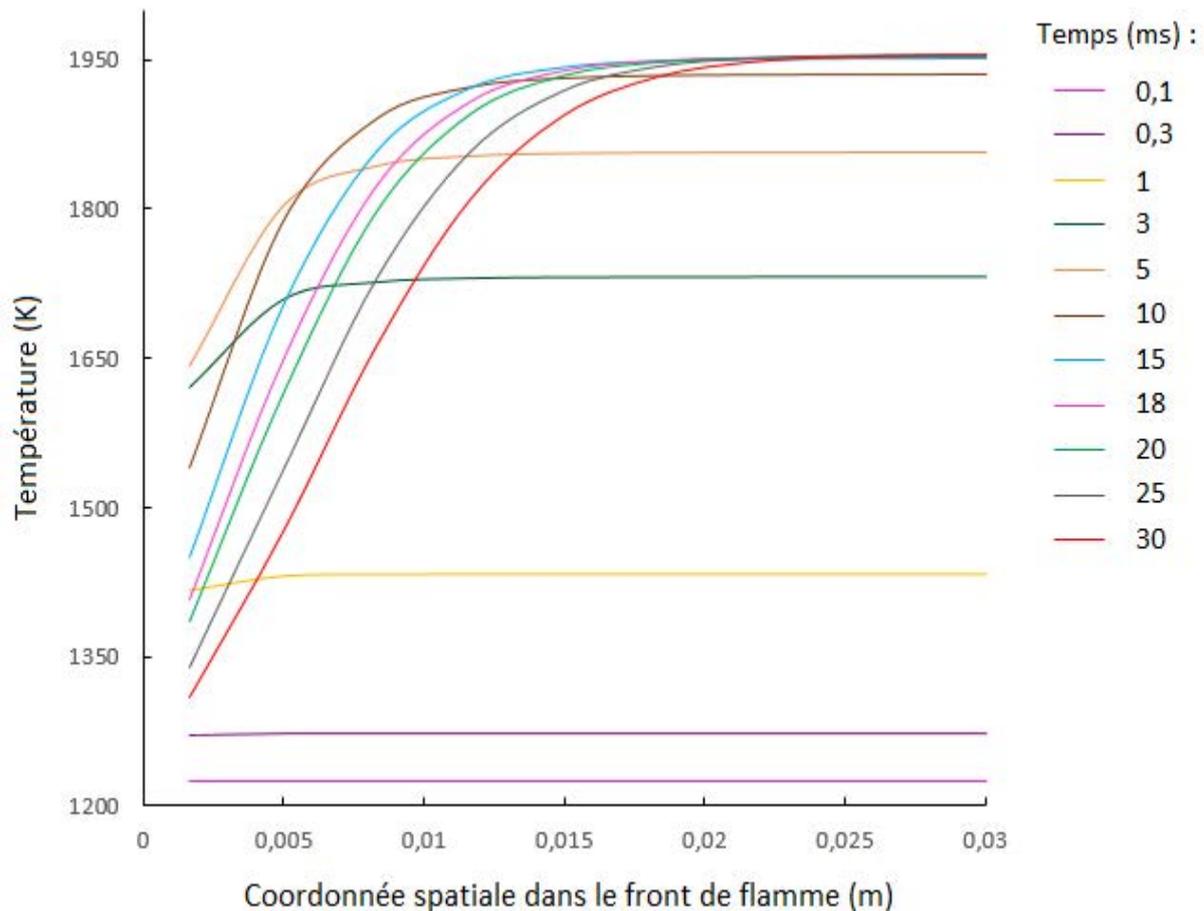


Figure 4.21 Evolution de la température du système en fonction des coordonnées spatiales dans la région du front de flamme pour différents instants de temps.

Grace à ce déplacement nous avons pu déterminer la vitesse de propagation de flamme du mélange examiné en se servant de la démarche suivante. Nous avons tout d'abord considéré l'évolution temporelle de la vitesse spatiale de montée en température,  $dT/dx$ , en fonction des coordonnées du front de flamme (figure 4.22). Nous avons donc remarqué qu'à partir d'un certain temps, le profil de  $dT/dx$  est caractérisé par un maximum, qui croit progressivement en se déplaçant vers la droite et qui ensuite diminue. Le maximum absolu, indiqué comme  $(dT/dx)_{\max}$  correspond à un temps de 19,4 ms et à une coordonnée spatiale dans le front de flamme de 0,005 m. Cependant, cette valeur a été modifiée en prenant en compte le décalage initial du front de flamme ( $1,67 \cdot 10^{-3}$  m). Finalement, la vitesse de flamme du mélange d'intérêt est :

$$u_{\text{flamme}} = \frac{\text{coordonnée spatiale max absolu}}{\text{temps max absolu}} = \frac{0,0033 \text{ m}}{19,4 \text{ ms}} = 0,172 \text{ m.s}^{-1} \quad (4.79)$$

Cette approche suit évidemment une logique similaire à celle utilisée pour la détermination de l'indice d'explosion  $K_{st}$  à partir de l'estimation de la vitesse maximale de montée en pression  $(dP/dt)_{\max}$  (Skjöld, 2014).

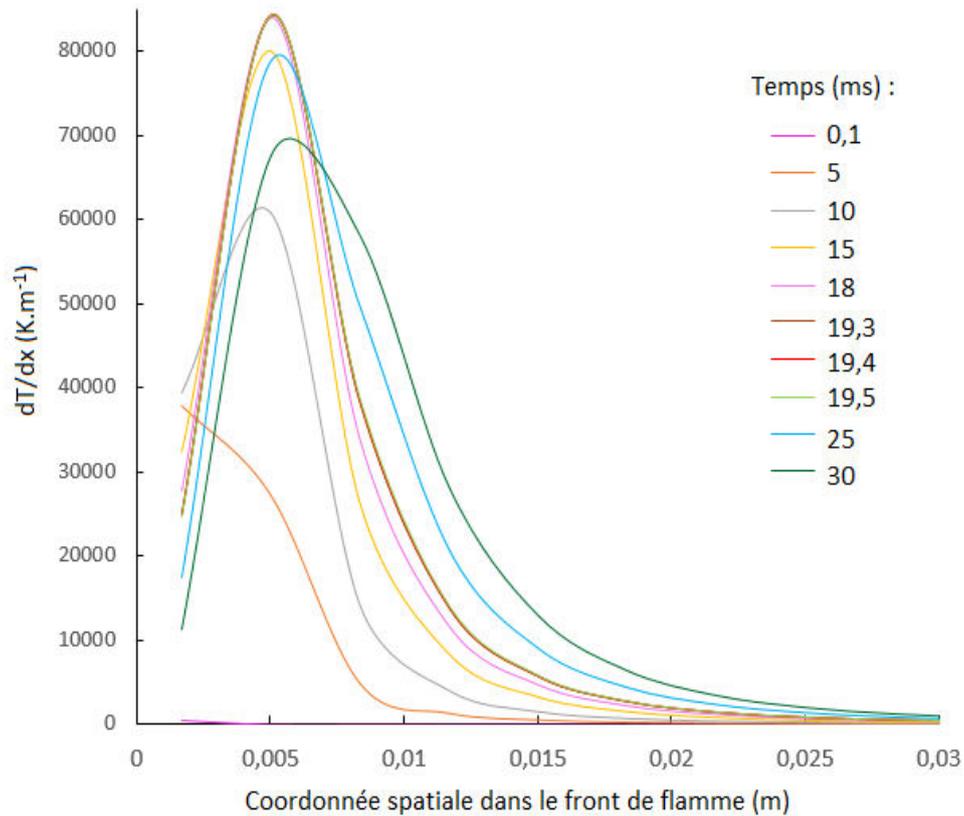


Figure 4.22. Evolution temporelle de vitesse spatiale de montée en température du système en fonction des coordonnées spatiales dans la région du front de flamme.

#### 4.8. Validation du modèle

Afin de valider le modèle que nous avons proposé, nous avons comparé ses résultats avec ceux des expériences concernant les vitesses de propagation de flamme déterminées à l'aide du tube de propagation (cf. paragraphe 3.3.5) et de la sphère d'explosion de 20 litres (cf. paragraphe 3.2.3).

En fait, nous avons estimé la vitesse de flamme laminaire pour la poussière de graphite pur en partant des expériences réalisées dans la sphère d'explosion de 20 litres à humidité relative ambiante et en ayant utilisé un délai  $t_v$  et une énergie d'inflammation respectivement de 60 ms et 10 kJ. Pour ce faire, deux approches représentées par l'équation 4.80 proposée par Dahoe *et al.* (2001) et la corrélation semi-empirique 4.81 proposée par Silvestrini *et al.* (2008) ont été adoptées :

$$S_L = \frac{\frac{dP}{dt}}{\frac{3(P_{\max}-P)}{R_{\text{enceinte}}} \left[ 1 - \left( \frac{P_0}{P} \right)^{\frac{1}{\gamma}} \frac{P_{\max}-P}{P_{\max}-P_0} \right]^{\frac{2}{3}} \left( \frac{P}{P_0} \right)^{\frac{1}{\gamma}}} \quad (4.80)$$

$$S_L = \frac{0,11 K_{st}}{P_{\max}-P_0} \left( \frac{P_0}{P_{\max}} \right)^{0,14 + \frac{1}{\gamma}} \quad (4.81)$$

où  $dP/dt$  et  $P$  sont respectivement la vitesse de montée en pression et la pression enregistrées à la concentration en poudre considérée,  $P_{\max}$  la pression maximale atteinte dans la plage de concentrations étudiées,  $R_{\text{enceinte}}$  le rayon de la sphère de 20 litres (0,168 m),  $P_0$  la pression initiale (1 bar) et  $\gamma$  est le coefficient polytropique (1,42 pour l'air).

Afin d'obtenir une première estimation des vitesses de flamme, deux concentrations, 125 et 250 g.m<sup>-3</sup>, ont été considérées. Les paramètres correspondant ont été reportés dans le tableau suivant, ainsi que la comparaison entre les vitesses de flamme estimées par les équations 4.80 et 4.81 et celles fournies par le modèle numérique :

Concentration en poudre (g.m <sup>-3</sup> )	dP/dt (bars.s <sup>-1</sup> )	P (bars)	P <sub>max</sub> (bars)	Vitesse de flamme Eq. 4.80 (m.s <sup>-1</sup> )	Vitesse de flamme Eq. 4.81 (m.s <sup>-1</sup> )	Vitesse donnée par le modèle (m.s <sup>-1</sup> )	Ecart Eq. 4.80 (%)	Ecart Eq. 4.81 (%)
125	68	5,5	6,1	0,255	0,104	0,174	-31,8	+66,7
250	90	6,1	6,1	0,277	0,113	0,207	-25,3	+84,0

Tableau 4.7. Comparaison entre les vitesses de flamme fournies par l'application des relations proposées par Dahoe et Silvestrini à partir des expériences dans la sphère de 20 litres et par le modèle numérique proposé.

Nous pouvons remarquer que les vitesses données par le modèle se placent dans la gamme délimitée par les valeurs obtenues avec les équations 4.80 et 4.81. En outre, nous pouvons affirmer que les résultats obtenus sont du même ordre de grandeurs, bien que nous ne puissions pas pousser beaucoup plus loin notre comparaison. En effet, il ne faut pas oublier que les valeurs estimées par les relations précédentes ne sont elles-mêmes que des approximations des vitesses de flamme laminaire réelles qui peuvent être enregistrées dans la sphère de 20 litres (cf. paragraphes 2.4.1 et 3.3.5), compte tenu des hypothèses qui sont à la base de leur formulation. En outre, des problèmes liés à la reproductibilité des expériences ne doivent pas être négligés (cf. paragraphe 2.1.2.2). D'autre part, les vitesses obtenues par l'application du modèle numérique doivent également être pondérées à cause des hypothèses simplificatrices discutées au début de ce chapitre. La comparaison effectuée entre les résultats du modèle et les vitesses « pseudo-laminaires » de flamme déterminées en tube ouvert semble néanmoins corroborer le bon accord entre les expériences et la simulation. Pour l'heure, vu l'impossibilité de tester du graphite pur en tube de propagation de flamme, nous nous sommes référés à la vitesse « pseudo-laminaire » de flamme déterminée pour le mélange graphite/magnésium à 30% m. de métal, égale à 0,25 m.s<sup>-1</sup> dans les conditions expérimentales testées. En considérant les caractéristiques de la poudre carbonée, sa vitesse « pseudo-laminaire » de flamme sera sans doute plus faible que celle déterminée pour le mélange.

En addition, nous avons voulu tester la cohérence du terme source proposé pour notre modèle en le comparant avec la vitesse de réaction estimée dans la sphère d'explosion de 20 litres, en termes de nombres de moles d'oxydant consommées dans l'unité de temps. En ayant supposé que la combustion intéresse un intervalle temporel de 50 ms, la vitesse de réaction moyenne estimée est d'environ 3,5 moles d'oxygène par second. Bien évidemment, dans la réalité cette vitesse ne reste pas constante tout au long de l'oxydation : en fait, elle sera plus élevée dans les premiers instants de la réaction, en vue des gradients de concentration élevés, et elle décroîtra avec le temps. Le terme source utilisé, en montrant exactement cette tendance, a été donc considéré valide.

#### 4.9. Etude de sensibilité du modèle

Comme précédemment évoqué, dans ce paragraphe nous présenterons l'influence de certains paramètres sur la vitesse de propagation de flamme. Nous nous sommes notamment focalisés sur l'impact de deux facteurs d'intérêt industriel, tels que la granulométrie du solide et la concentration en poudre dans le nuage.

#### 4.9.1. Diamètre des particules

Nous allons tout d'abord discuter les résultats obtenus en faisant varier la granulométrie des particules de graphite. Cinq valeurs de diamètre de particule, y compris celui considéré dans le paragraphe précédent, ont été analysées : 20, 23, 28, 32 et 36  $\mu\text{m}$ . Les figures 4.23 et 4.24 montrent l'évolution temporelle de la fraction massique de combustible et de la température en fonction du diamètre de particule et des coordonnées spatiales dans la région du front de flamme. Pour faciliter la lecture, nous avons seulement reporté les résultats pour trois diamètres de particule (20, 28 et 36  $\mu\text{m}$ ), les autres tendances s'inscrivant dans la continuité. Chaque courbe de la figure 4.23 présente un point « d'inversion de tendance », c'est-à-dire un point de stabilité à partir duquel un plateau est observable. Pour chaque coordonnée spatiale dans le front de flamme, nous remarquons que ce point se déplace vers des temps d'autant plus faibles que les particules sont fines. Pour un même instant de temps alors la conversion des particules les plus fines est la plus élevée : cela implique que le rendement réactionnel augmente si la granulométrie diminue. Pour cette raison, les particules de 20  $\mu\text{m}$  sont également caractérisées par la température de réaction la plus élevée (figure 4.24). Ces considérations sont en parfait accord avec les résultats expérimentaux que nous avons montrés dans le paragraphe 3.3.4.4 relativement à l'évolution de la sévérité d'un nuage de particules en fonction de la granulométrie des poudres.

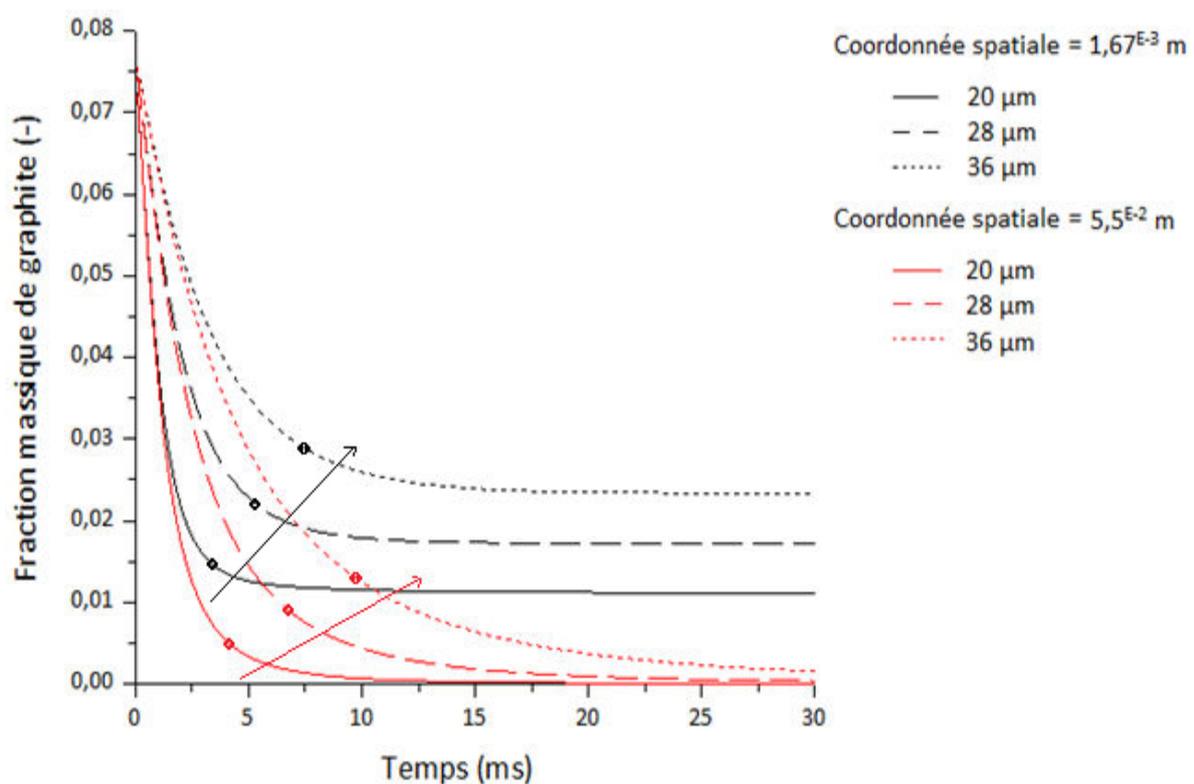


Figure 4.23. Evolution de la fraction massique de graphite en fonction du temps pour deux coordonnées spatiales du front de flamme et pour trois diamètres de particules : 20, 28 et 36  $\mu\text{m}$ .

Les profils noirs portés sur les figures 4.23 et 4.24 se réfèrent à la coordonnée spatiale coïncidant avec le début de la zone de front de flamme, les profils rouges, à une zone plus interne. Au fur et à mesure que l'on progresse dans le front, la fraction massique de graphite est plus faible et la température est plus élevée, jusqu'à un certain point coïncidant avec les conditions de plateau.

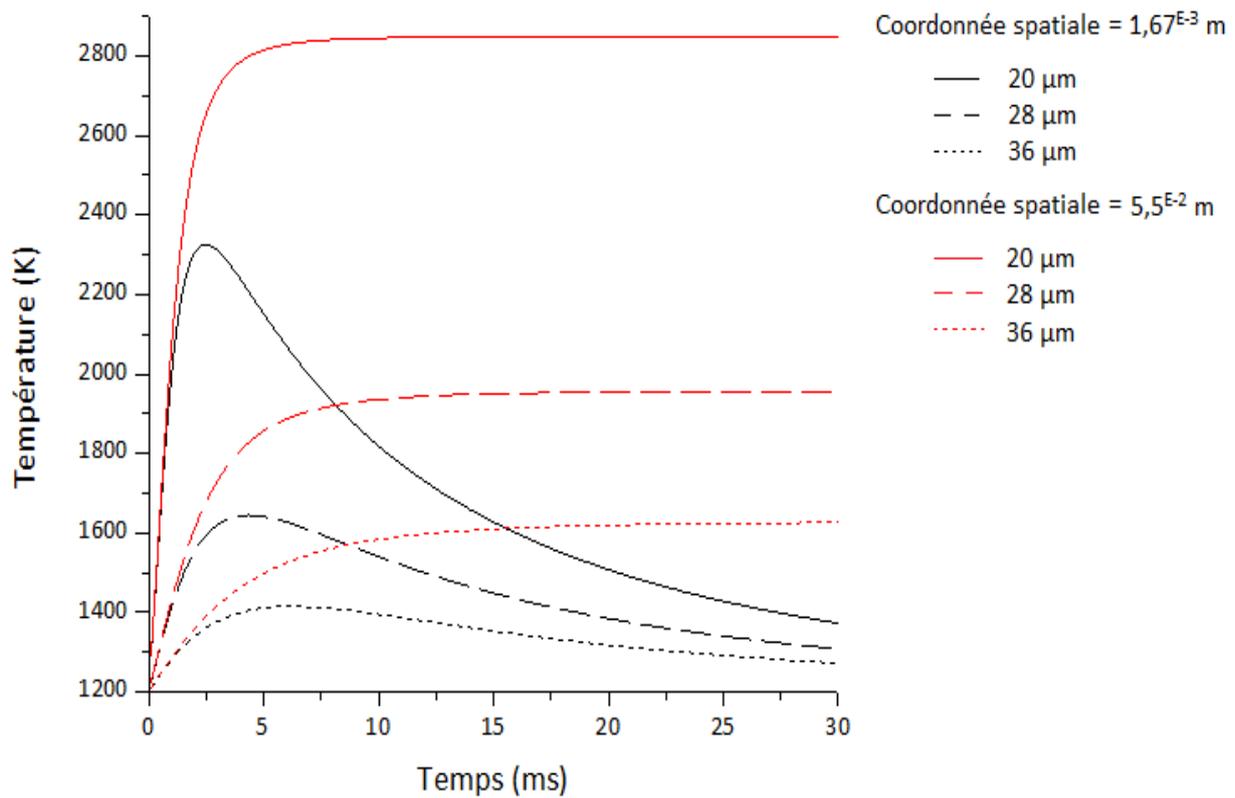


Figure 4.24. Evolution de la température en fonction du temps pour deux coordonnées spatiales dans le front de flamme et trois diamètres de particules : 20, 28 et 36  $\mu\text{m}$ .

En suivant la même approche utilisée dans le paragraphe 4.7, nous avons déterminé les vitesses de propagation de flamme pour les particules de 20, 23, 32 et 36  $\mu\text{m}$ . Elles sont respectivement 0,207, 0,180, 0,161 et 0,153  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ , comme montré dans la figure 4.25 concernant l'évolution globale de la vitesse de flamme en fonction de la granulométrie de la poudre.

Nous tenons à rappeler que les résultats que nous sommes en train de présenter ont été obtenus en limitant la totalité de la distribution granulométrique de la poudre à une valeur de diamètre moyen. Nous sommes conscients qu'il est rare, voire presque impossible, qu'une poudre réelle soit caractérisée par une seule classe granulométrique. En outre, nous sommes en train de négliger d'éventuels phénomènes d'agglomération, qui, comme discuté dans le paragraphe 3.3.4.4, seraient capables d'induire des modifications de la taille primaire des particules.

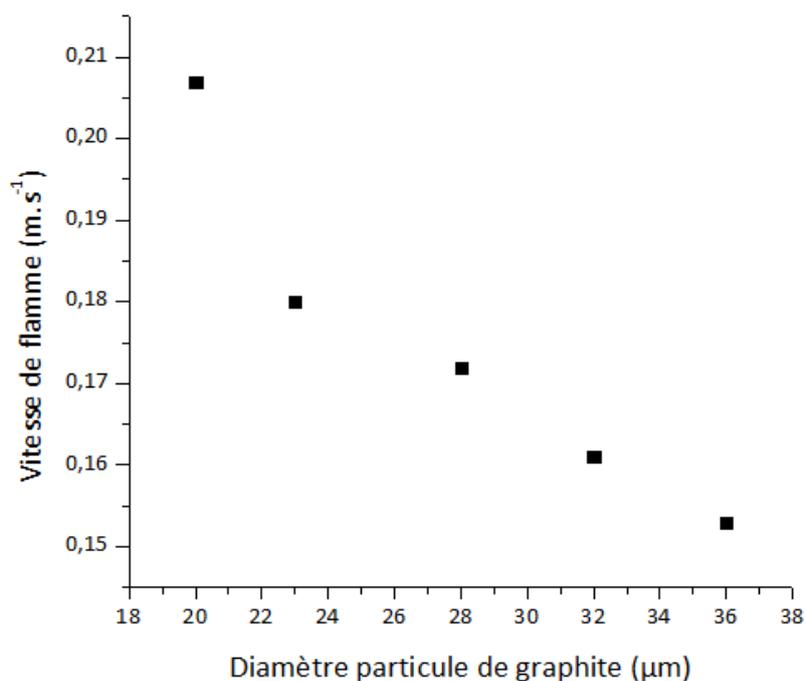


Figure 4.25. Evolution de la vitesse laminaire de propagation de flamme en fonction du diamètre moyen des particules de graphite.

#### 4.9.2. Concentration en poudre

De façon similaire à ce que l'on a présenté dans le paragraphe 4.9.1, nous avons pris en considération cinq valeurs de concentration en poudre, y compris celle utilisée dans le paragraphe 4.7, tout en veillant à rester en richesse faible. Plus particulièrement, nous avons considéré des concentrations de 120, 150, 180, 220 et 250  $\text{g.m}^{-3}$  ; cette dernière correspondant à la concentration stœchiométrique réelle du graphite pur testé expérimentalement (cf. paragraphe 3.2.3). Les figures 4.26 et 4.27 montrent des similitudes avec les figures 4.23 et 4.24. Une fois encore, les tracés ont été limités à trois concentrations afin de permettre une meilleure lisibilité des graphiques. Nous pouvons remarquer que la valeur de plateau de la fraction massique de graphite est d'autant plus faible que la concentration en poudre est élevée et que l'on progresse dans le front de flamme. Par conséquent, dans ces conditions, la valeur de plateau de la température est de plus en plus élevée. Cependant, les différences entre les profils sont moins marquées et le passage se fait en manière plus graduelle que dans les figures 4.23 et 4.24.

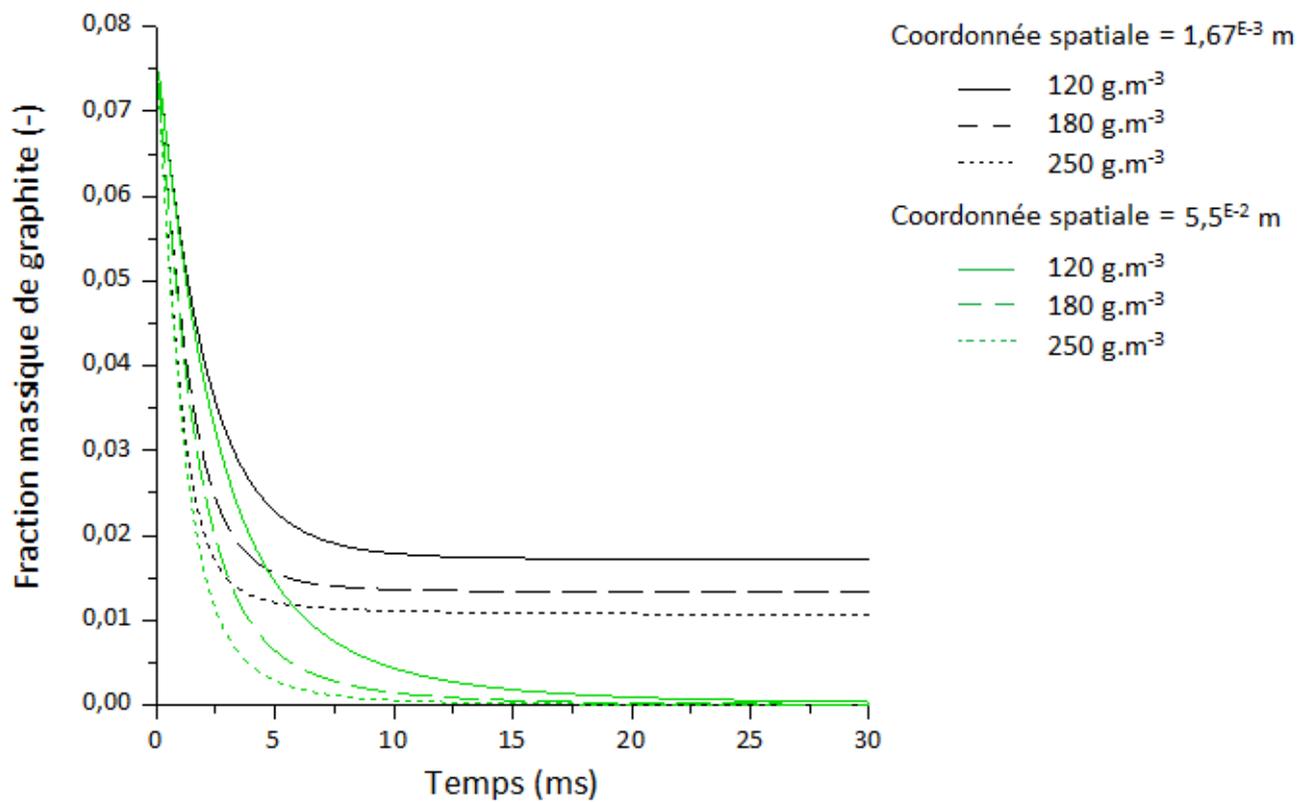


Figure 4.26. Evolution de la fraction massique de graphite en fonction du temps pour deux coordonnées spatiales dans le front de flamme et trois concentrations en poudre :  $120$ ,  $180$  et  $250 \text{ g.m}^{-3}$ .

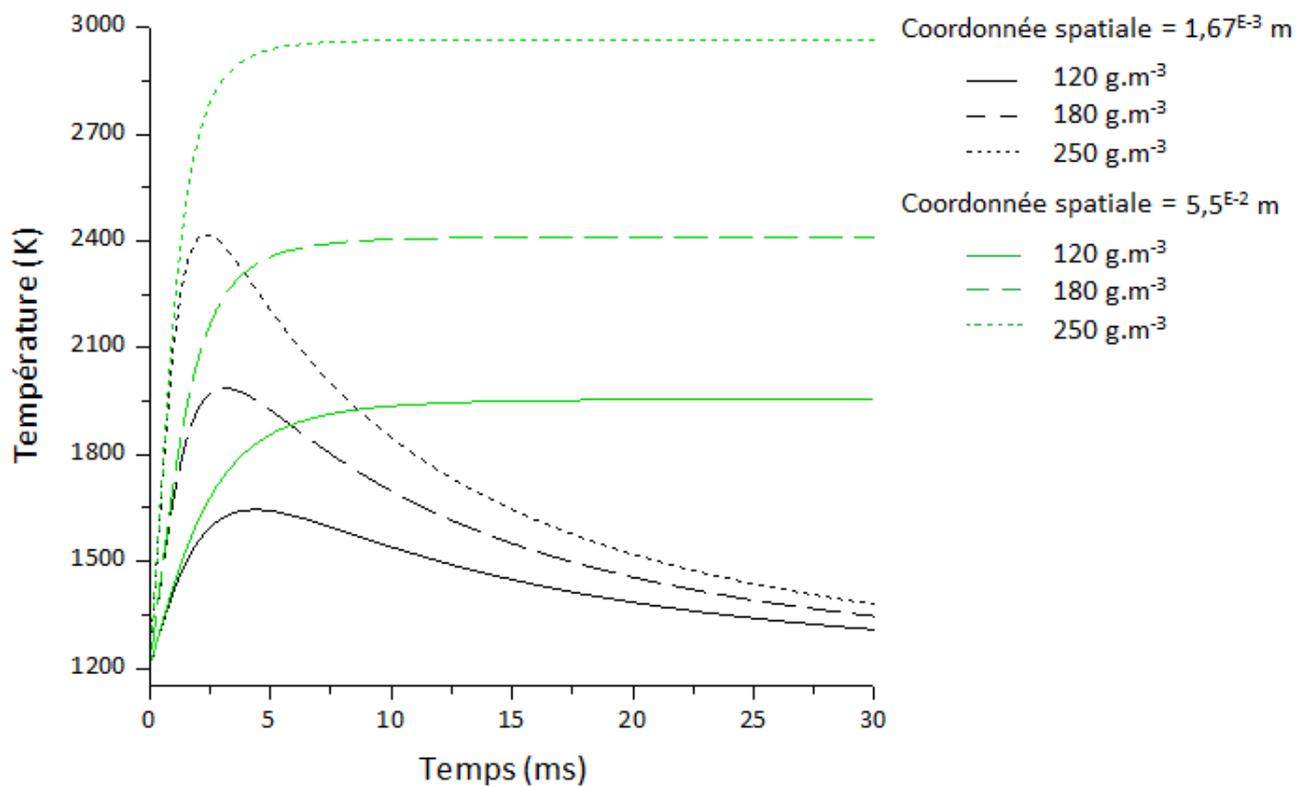


Figure 4.27. Evolution de la température en fonction du temps pour deux coordonnées spatiales dans le front de flamme et trois concentrations en poudre :  $120$ ,  $180$  et  $250 \text{ g.m}^{-3}$ .

L'évolution globale de la vitesse laminaire de flamme avec la concentration en poudre est montrée dans la figure 4.28. D'un côté, nous remarquons que la vitesse augmente en augmentant la concentration en poudre, cependant, de l'autre côté, la pente de ce changement diminue au fur et à mesure que la concentration augmente, en faisant imaginer l'atteinte d'une sorte de plateau. En fait, au-delà d'une certaine richesse, la vitesse ne continuerait pas à augmenter indéfiniment à cause de l'absence d'oxydant. Encore une fois, le modèle nous semble capable de prédire les tendances réelles que l'on pourrait observer expérimentalement.

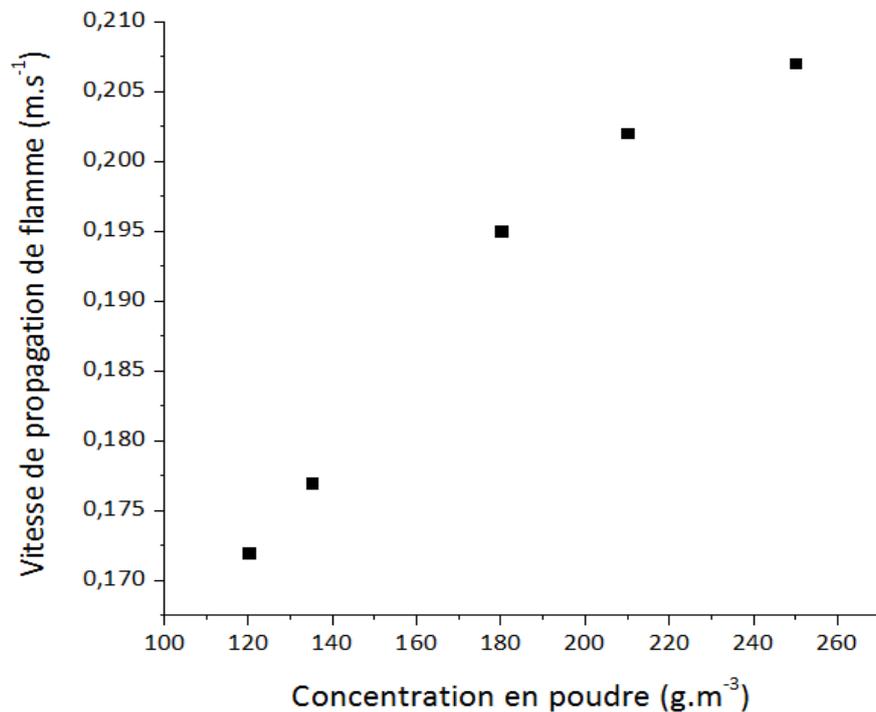


Figure 4.28. Evolution de la vitesse laminaire de propagation de flamme en fonction de la concentration en poudre.

#### 4.10. Aménagements possibles du modèle et perspectives

Comme nous l'avons montré au paragraphe 4.8, le modèle numérique que nous avons proposé fournit des résultats qui peuvent être considérés en bon accord avec les données expérimentales de vitesses laminaires de propagation de flamme. Le fait d'avoir réussi à développer un modèle cohérent constitue une étape très importante dans notre travail, mais ne coïncide pas avec une ligne d'arrivée. Comme les résultats de toute autre recherche, ce modèle, à l'heure actuelle, peut être l'objet d'une série de modifications visées à améliorer son applicabilité aux cas concrets. En fait, il a été conçu pour un système idéalisé en champs libre, sans considérer donc les effets de pression inévitablement liés à un phénomène explosif en milieu confiné. En outre, des hypothèses simplificatrices fortes, telles que le fait d'avoir limité la totalité de la distribution granulométrique de la poudre à une valeur de diamètre moyen, pourraient être progressivement retirées. Des classes granulométriques pourraient par exemple être intégrées. Cependant, le régime cinétiquement limitant étant fortement dépendant de la taille des particules (cf. paragraphe 2.3.2), il faudra préventivement s'assurer de l'absence de tels changements, le cas échéant, il faudra enrichir le terme source du modèle numérique en intégrant de nouvelles cinétiques. Une étude plus approfondie de la cinétique réactionnelle serait donc envisageable en fonction de la taille des particules de graphite et des conditions de température/richeesse du mélange. Cela permettrait

également de tester d'autres expressions cinétiques et affiner les valeurs des paramètres cinétiques du modèle. Pour cette raison, une modification du four Godbert-Greenwald a été envisagée (cf. paragraphe 4.3.1.2).

Au-delà de ce que l'on vient de dire, le but ultime de cette modélisation étant d'être étendue au cas d'un mélange graphite/métal réel, il faudra préalablement identifier les aspects qui seraient certainement modifiés par la présence d'un métal. Parmi ceux-ci, comme nous l'avons vu d'un point de vue expérimental, la contribution du rayonnement de la flamme aux échanges de chaleur apportera une modification, le front étant en conséquence épaissi par la présence de métaux. L'hypothèse simplificatrice liée au fait de négliger ce type d'échange ne pourra donc pas être maintenue et ce terme devra être modélisé dans le bilan de conservation de l'énergie. Cependant, cela ne sera pas une étape facile, sa modélisation étant complexe et à l'heure actuelle encore l'objet de nombreuses recherches (Bidabadi *et al.*, 2013). En considérant un mélange hybride, les paramètres cinétiques changeront également et, selon le type de métal introduit, probablement l'étape cinétiquement déterminante aussi. Les distances inter particules subiront également une modification à cause de la présence d'un deuxième type de particules. Est-ce que le fait d'avoir considéré un nuage de particules isolées se rapprocherait alors de la réalité ? Il faudra probablement prendre aussi en considération les interactions particule-particule et donc les forces qui rentrent par conséquent en jeu. Enfin, les phénomènes d'échange de chaleur par conduction de la flamme seront plus intenses, en vue des conductivités thermiques des métaux très élevées par rapport à celle du graphite pur.

Nous pouvons alors comprendre que le défi lié à la modélisation du phénomène de propagation de la flamme issue d'une explosion de poussière, comme d'ailleurs celui lié à sa détermination expérimentale, relevé bien avant le début de ce travail de thèse, n'a pas encore été gagné. Des contributions, telles que celle apportée pendant ce travail, sont essentielles afin de progresser dans la compréhension du phénomène et dans la mise en place d'un outil complet qui puisse décrire et prédire le plus fidèlement possible la réalité.

#### **Bibliographie chapitre 4 :**

- Autodesk (accédé le 18/10/2016). Finite Elements vs Finite Volume : <https://knowledge.autodesk.com/support/cfd/learn-explore/caas/CloudHelp/cloudhelp/2015/ENU/SimCFD-Learning/files/GUID-12A9AED8-2047-4D3A-BC80-82BE9CF47517-htm.html>.
- Authier O., Ferrer M., Mauviel G., Khalfi A-E., Lédé J., 2009. Wood Fast Pyrolysis: Comparison of Lagrangian and Eulerian Modeling Approaches with Experimental Measurements. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, 4796-4809.
- Bidabadi M., Rahbari, 2009. Modeling combustion of lycopodium particles by considering the temperature difference between the gas and the particles. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 45, 278-285.
- Bidabadi M., Zadsirjan S., Mostafavi S.A., 2013. Radiation heat transfer in transient dust cloud flame propagation. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 26, 862, 868.
- Cabrit O., Nicoud F., 2009. Direct simulations for wall modeling of multicomponent reacting compressible turbulent flows. *Physics of Fluids*, American Institute of Physics, 2009, 21, 055108.
- Dahoe A.E., 2000. Dust explosion: a study of flame propagation, PhD thesis. Delft University of Technology, Delft, Netherlands.
- Dahoe A. E., Skjold T., Roekaerts D. J. E. M., Pasma H. J., Eckhoff R. K., Hanjalic K., Donze M., 2013. On the Application of the Levenberg–Marquardt Method in Conjunction with an Explicit Runge–Kutta and an Implicit Rosenbrock Method to Assess Burning Velocities from Confined Deflagrations. *Flow Turbulence Combust*, 91,281-317.
- D’Amico M., Dufaud O., Grapsas D., Latché J-C., 2016a. A model and a numerical scheme to compute laminar flames in dust suspensions. *Proceedings of the Conference Algoritmy*, 145-154.
- D’Amico M., Dufaud O., Latché J-C., Trélat S., Perrin L., 2016b. Predicting Graphite/Metals Explosion Severity: from Experimentation to Modelling. *Chemical Engineering Transactions*, 48, 415-420.
- D’Amico M., Dufaud O., Latché J-C., Trélat S., Perrin L., 2016c. Parametric study of the explosivity of graphite-metals mixtures. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 43, 714-720.
- Eymard R., Gallouët T., Herbin R., 2006. Finite Volume Methods. *Handbook of Numerical Analysis*, 7, 713-1020.
- Giovangigli V., 1991. Convergent iterative methods for multicomponent diffusion. *Impact of Computing in Science and Engineering*, 3,244-276.
- Goncalvès E., 2005. Méthodes, analyse et calcul numérique.
- Hertzberg M., 1991. Autoignition temperatures for coal particles dispersed in air. *Fuel*, 70, 1115-1123.
- Leveque R.J., 2004. Finite-Volume methods for hyperbolic problems. Cambridge University Press, UK.
- Lewis B., Von Elbe G., 1985. Combustion, flames and explosions of gases, 3rd edition, Academic Press.
- Otón-Martínez R.A, Velasco F.J.S., García-Cascales J.R., Vera-García F., 2013. Modelling of dust mobilisation and explosion. Experimental validation, Technical Report, Universidad Politécnica de Cartagena, Spain.

Popescu I., 2014. Computational Hydraulics. Numerical methods and modelling. IWA Publishing, London, UK.

Sivashinsky G.I., 1979. Hydrodynamic theory of flame propagation in an enclosed volume, *Acta Astronautica* 6, 631-645.

Yang H.C., Eun H.C., Lee D.G, Jung C.H., Lee K.W., 2006. Analysis of combustion kinetics of powdered nuclear graphite by using a non-isothermal thermogravimetric method. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 85, 1436-1439.



## CHAPITRE 5



## 5. CONCLUSIONS

Dans le but ultime de définir les moyens de prévention et de protection à mettre en œuvre sur une installation nucléaire en démantèlement, ce travail de thèse veut contribuer à l'identification des risques liés à la présence de graphite et de mélanges graphite/métaux à l'état de solides pulvérulents lors des opérations de :

- démantèlement des caissons réacteurs des centrales nucléaires UNGG ;
- reprise et conditionnement des déchets entreposés dans des silos de stockage.

En effet, après une remise en suspension ou bien sous forme de dépôts fins, le risque lié à l'inflammation et à l'explosion de ces poussières ne peut pas être négligé systématiquement.

Afin de faciliter la lecture, nous avons décidé de structurer ce chapitre conclusif de la manière suivante. Tout d'abord, nous effectuerons un récapitulatif des résultats les plus marquants d'un point de vue scientifique. Dans un deuxième temps, nous les interpréterons au vu de leurs conséquences sur la maîtrise des risques industriels d'explosion de graphite et de mélanges graphite/métaux en rapport avec le domaine nucléaire.

### 5.1. Résumé des résultats et perspectives d'un point de vue scientifique

#### 5.1.1. Résultats marquants

Nous avons débuté ce travail en caractérisant d'un point de vue expérimental les poudres pures d'intérêt (graphite, magnésium et fer) vis-à-vis de leur sensibilité à l'inflammation et sévérité de l'explosion. Cette étude préliminaire, si elle n'a pas d'application directe dans le cadre de l'industrie nucléaire en ce qui concerne le magnésium et le fer purs, a été essentielle afin de comprendre le comportement des mélanges solide/solide et d'entreprendre leur modélisation.

Les propriétés physico-chimiques des solides jouent un rôle très important dans la détermination de leur comportement d'inflammation, en couche et en nuage, et de leur réactivité. En fait, des propriétés thermiques telles que l'inertie thermique sont les principales responsables du fait que nous avons enregistré des inflammations en couche plus aisées pour le fer que pour le magnésium, et qu'aucune inflammation n'ait été enregistrée pour le graphite (jusqu'à 450°C). Au contraire, le seul matériau qui est apparu être inflammable en nuage est le magnésium, dans les conditions expérimentales adoptées. Au-delà des caractéristiques intrinsèques des matériaux, les conditions opératoires jouent sensiblement sur l'inflammabilité des poussières. Pour cette raison, les paramètres cinétiques et les étapes cinétiquement limitantes des réactions d'oxydation, déterminés pour des couches de poudres et des dépôts fins, ne sont pas automatiquement transposables au cas de particules en suspension pour lesquelles le contact entre l'oxydant et les particules solides est bien plus développé. Sans surprise, le magnésium s'est présenté comme la poudre la plus réactive, entre celles étudiées, vis-à-vis de la sévérité de son explosion.

Dans un deuxième temps, l'étude s'est focalisée sur des mélanges graphite/métaux dans un éventail de concentrations d'intérêt industriel. Les changements induits par l'introduction de magnésium et/ou de fer ont été mis en évidence et les résultats ont été expliqués au regard des caractéristiques intrinsèques de chaque poudre. Ainsi, de façon cohérente avec les résultats concernant les poudres pures, nous avons remarqué que l'addition de fer en quantités supérieures à 20% m., induit des changements de la sensibilité à l'inflammation de la poudre carbonée essentiellement si le mélange est disposé sous forme de dépôts fins. Par exemple, la Température Minimale d'Inflammation du mélange à 35% m. de fer est près de 60% plus faible que celle du graphite pur dans les mêmes conditions. Ajoutons que, dans ce cas, l'oxydation est régie par des limitations cinétiques de type

diffusionnel. En nuage, au contraire, l'inflammabilité du graphite subit des variations significatives seulement en présence de poussières de magnésium, même pour de faibles pourcentages. Ainsi, la Température Minimale d'Inflammation du mélange à 30% m. de magnésium est 38% plus faible que celle du graphite pur. Une modélisation du phénomène d'inflammation en nuage a montré qu'en présence de ce métal les termes d'échange de chaleur liés au rayonnement ne peuvent plus être négligés au-delà d'un pourcentage supérieur à 5% m. Au-delà de cette teneur, le seul phénomène de convection thermique ne suffirait pas à décrire correctement l'augmentation de température subie par le mélange. Une concentration supérieure à 20% m. de magnésium conduit également à une forte décroissance de l'Energie Minimale d'Inflammation. L'évolution la plus notable de l'EMI est enregistrée entre 20 et 30% de métal. Au global, elle décroît de 2000 J pour la poudre de graphite pur à seulement 67 mJ pour un mélange à 30% m. de magnésium. Enfin, à la différence des autres paramètres liés à la sensibilité à l'inflammation, la Concentration Minimale Explosive ne varie pas significativement en fonction du pourcentage de métal en mélange, ou tout du moins, ses variations sont difficilement prévisibles à cause de l'hétérogénéité du nuage au moment de son inflammation.

Nous avons également montré que la sévérité des deux types de mélanges considérés est plus marquée que celle du graphite pur en termes de pression d'explosion et de vitesse de montée en pression, bien que la modification induite soit plus évidente dans le cas des mélanges magnésium/graphite. En fait, en considérant des mélanges à 30% m., nous avons remarqué une augmentation de la vitesse maximale de montée en pression d'environ 360% et 280% respectivement en présence de magnésium et de fer. Du fait que la composition et les propriétés physico-chimiques des poudres ne sont que deux des facteurs qui peuvent influencer les caractéristiques explosives des mélanges, nous avons également étudié les effets induits par un changement des conditions opératoires, telles que l'intensité de la turbulence initiale du milieu, l'humidité relative, la puissance de la source d'inflammation, mais aussi de la distribution granulométrique. Nous avons montré des modifications sensiblement plus marquées sur la vitesse de montée en pression que sur la pression d'explosion. En fait, les paramètres considérés modifient fortement des aspects liés à la cinétique du système, tels que la surface spécifique de réaction et le taux total de dégagement de la chaleur. Plus particulièrement, la vitesse de montée en pression des deux mélanges considérés, respectivement à 30% de magnésium et 35% de fer, diminue d'environ 75% en passant d'un  $t_v$  de 30 ms à un de 180 ms (concentration en poudre de  $1250 \text{ g.m}^{-3}$ , humidité relative ambiante et puissance de la source d'inflammation de 10 kJ). En outre, un phénomène de découplage a été mis en évidence pour les mélanges magnésium/graphite en faisant varier la puissance de la source d'inflammation. En vue des EMI respectives des deux poudres, au-dessous de 2000 J la sévérité du mélange est déterminée principalement par la combustion du magnésium, qui à son tour, active l'oxydation de la poudre de graphite, son EMI étant plus élevée que l'énergie libérée par les inflammateurs. Au contraire, au-delà de 2000 J le graphite prend activement part à l'oxydation et une augmentation plus marquée de la sévérité est enregistrée. Nous avons également mis en évidence que l'effet induit sur la vitesse de montée en pression par un changement de la granulométrie du graphite est moins facilement prévisible que celui causé par les autres paramètres. En fait, si la pression d'explosion d'un mélange à 30% m. de magnésium diminue de 30% si le diamètre moyen du graphite varie entre 20 et 150  $\mu\text{m}$ , la diminution de la vitesse de montée en pression n'apparaît pas monotone. En fait, d'autres aspects rentrent en jeu, tels que des variations locales de concentration des particules induites par des phénomènes de sédimentation ou des variations d'eau adsorbée sur la surface spécifique du solide.

Enfin, nous nous sommes intéressés aussi au phénomène de propagation de flamme dans des mélanges magnésium/graphite en milieu semi-confiné en utilisant la méthode du tube ouvert. La vitesse de flamme pseudo-laminaire que nous avons estimée est d'environ  $0,18 \text{ m.s}^{-1}$  pour un

mélange à 30% m. de métal dans les conditions d'essai. Bien que ce soit le premier travail expérimental sur de tels mélanges, les résultats sont en bon accord avec les intervalles de vitesses laminaires de flammes estimés pour d'autres poudres et, dans certains cas, à l'aide d'autres techniques. La reproductibilité de ce type de mesures expérimentales étant en général assez faible et le lien entre les conditions opératoires et la nature de chaque poudre étant unique, l'utilisation de différentes méthodes conduit inévitablement à des estimations et non à une valeur unique de la vitesse laminaire de flamme.

Le phénomène de propagation d'un front de flamme dans un mélange en suspension a fait aussi l'objet d'un travail de modélisation que nous avons développé afin de proposer un outil de simulation numérique capable d'estimer la vitesse de propagation de flamme laminaire d'un nuage de poussières et de prédire les effets induits par des facteurs spécifiques d'intérêt industriel, tels que la granulométrie du solide et la concentration en poudre. L'intérêt d'estimer une vitesse de flamme laminaire réside dans son caractère pseudo-intrinsèque. En fait, en connaissant les caractéristiques turbulentes d'un milieu industriel complexe, ce paramètre offre la possibilité d'obtenir une vitesse de propagation de flamme turbulente propre au milieu réel et donc d'estimer les effets d'une explosion potentielle.

En vue de la complexité du phénomène (i.e. du nombre et de la variété des processus impliqués), le modèle a été développé pour un nuage constitué exclusivement de particules de graphite pur isolées monodimensionnelles. Des hypothèses simplificatrices ont été effectuées : par exemple, nous avons supposé que la cinétique de combustion du graphite se produit par une réaction chimique irréversible en une seule étape correspondant à son oxydation totale, caractérisée par des limitations diffusionnelles ; ou encore, que l'écoulement dans lequel le phénomène de propagation de flamme a lieu est laminaire et caractérisé par une vitesse inférieure à celle du son (nombre de Mach  $< 0,2$ ). Nous avons aussi supposé une condition d'équilibre local du milieu et négligé les échanges de chaleur se faisant par rayonnement, en raison des caractéristiques intrinsèques du graphite, notamment du fait qu'il agit similairement à un corps opaque absorbant et non réfléchissant. Si, d'une part, ces hypothèses nous ont permis de travailler avec une formulation mathématique allégée, d'autre part, elles ont été également vérifiées ou justifiées à l'aide de résultats expérimentaux et/ou de considérations théoriques complémentaires. Les évolutions temporelles des paramètres de sévérité et l'analyse chromatographique des produits de combustion en sortie de la sphère d'explosion de 20 litres, ainsi que des considérations théoriques sur les nombres adimensionnels caractérisant le système (i.e. Biot et Damköhler de matière) ont confirmé la validité de nos hypothèses cinétiques. L'équilibre thermique a également été vérifié car la phase solide atteint la température de la phase gazeuse en un temps négligeable par rapport aux durées typiques de la combustion d'un nuage de poudre. Enfin, la caractérisation de l'intensité de la turbulence dans l'enceinte sphérique et le lien fait avec les valeurs des paramètres de sévérité déterminés nous ont permis de déduire des valeurs de vitesse laminaire de flamme qui ont servi à valider les résultats du modèle numérique.

### **5.1.2. Perspectives scientifiques**

En définitive, ce travail a apporté des informations importantes soit d'un point de vue expérimental que de modélisation pour répondre aux objectifs posés au départ. Bien évidemment, dans sa continuité, des nombreux aspects pourront être développés, tels que l'étude du phénomène de propagation de la flamme. Dans un premier temps, ce travail pourrait être enrichi en testant un plus grand nombre de concentrations en magnésium, puis en modifiant le système d'inflammation ou étendant la zone de développement sphérique du noyau de flamme (tests en sphère éventée - thèse en cours de David Torrado) afin d'étudier la propagation de la flamme dans des nuages de graphite pur et en présence de fer. Des solutions alternatives telles que l'introduction d'une faible quantité de

méthane, par exemple, pourraient être envisagées afin de baisser de manière considérable l'énergie minimale d'inflammation des poudres d'intérêt (Cuervo, 2015). De tels mélanges hybrides gaz/solide/solide devraient être, par contre, caractérisés au préalable pour s'assurer que l'ajout de gaz ne cause pas de changements significatifs du comportement intrinsèque des poussières, ou plus probablement, pour évaluer l'étendue de ces changements. Enfin, la source nécessaire à l'inflammation du graphite seul étant très énergétique et ne permettant pas, à l'heure actuelle, la visualisation et donc l'exploitation de la propagation de la flamme, l'utilisation de filtres passe-bande pourrait aussi être envisagée.

Une analyse plus poussée du rayonnement pourrait aussi être intéressante et fournir des informations quantitatives importantes à cet égard. En outre, une fois les modifications au four Godbert-Greenwald finalisées, la cinétique du graphite pur pourrait faire l'objet d'une étude plus approfondie à partir d'analyses chromatographiques. Ces essais permettront de mettre en évidence l'influence de la richesse en oxygène, de la température et de la turbulence sur les paramètres cinétiques de l'oxydation de la poudre carbonée (énergie d'activation, coefficient pré-exponentiel et ordre de réaction vis-à-vis de l'oxygène). Ces informations pourront donc être utilisées pour préciser le terme source du modèle numérique.

De plus, un effort supplémentaire devra être fait quant à l'optimisation des conditions expérimentales ou l'utilisation d'outils d'analyse d'images plus performants pour la visualisation des particules de graphite pur par Vélocimétrie à Images de Particules dans l'enceinte sphérique. Cela permettrait d'obtenir une évolution temporelle de l'intensité de la turbulence pour cette poussière particulière et de la comparer avec celle obtenue en présence de métaux, sans avoir recours à des tests comparatifs réalisés sur d'autres poudres.

En ce qui concerne la sensibilité à l'inflammation, une modélisation semi-empirique, similaire à celle que nous avons entreprise au cours de ce travail pour la Température Minimale d'Inflammation des mélanges solide/solide en nuage, pourrait être proposée également pour l'Energie Minimale d'Inflammation en la reliant, par exemple, à la formation d'un noyau critique de flamme et donc à la TMI du système (Khalili *et al.*, 2012).

Enfin, d'un point de vue numérique, l'objectif à court terme sera de mettre en place un outil de simulation numérique complet qui puisse décrire et prédire le plus fidèlement possible les conditions réelles présentes sur les sites en démantèlement ; le modèle proposé devra alors être adapté au cas d'un mélange graphite/métal. Il faudra préalablement identifier les aspects qui seront spécifiquement modifiés par la présence d'un métal. Entre d'autres, la contribution du rayonnement de la flamme aux échanges de chaleur sera accrue, ce qui épaissira le front de flamme. Les étapes cinétiques limitantes à prendre en considération dans le modèle seront bien entendu différentes en fonction des propriétés des métaux et de leur distribution de taille de particules. Enfin, les conductivités thermiques des métaux étant très élevées par rapport à celle du graphite pur, les phénomènes conductifs seront évidemment plus intenses. Tous ces aspects devront être approfondis et implémentés dans le modèle que nous avons développé, afin d'améliorer son applicabilité aux cas industriels.

## **5.2. Interprétation des résultats dans une optique d'analyse des risques pour le démantèlement nucléaire**

*Dans ce paragraphe, nous analyserons les résultats résumés précédemment afin de fournir des préconisations d'ordre général pour contribuer à l'atteinte d'un niveau de risque acceptable lors des opérations de démantèlement des centrales UNGG. Ces préconisations ne se réfèrent pas à une centrale nucléaire spécifique, car, au cours de ce travail, nous n'avons pas accédé à des informations*

détaillées à cet égard. En conséquence, elles n'ont pas vocation à être exhaustives et ne revêtent bien entendu pas, dans le cadre de ce mémoire, de caractère contraignant.

Les résultats de sensibilité à l'inflammation et de sévérité de l'explosion nous ont donné accès à des informations de nature différente : pour cette raison, les premiers ont été utilisés dans une optique de prévention des risques, alors que les deuxièmes ont été analysés dans une optique de protection.

### 5.2.1. Mieux vaut prévenir...

Dans le paragraphe 5.1 nous avons vu que l'Energie Minimale d'Inflammation du graphite subit une forte décroissance en présence d'un pourcentage supérieure à 20% m. de magnésium. Au contraire, ce paramètre d'inflammation ne semble pas changer sensiblement en présence de poudres de fer, du fait que ce dernier se classe comme une poussière qui n'est « pas sensible à l'allumage électrostatique » (Janès *et al.*, 2008) présentant une EMI d'environ 1000 J. Le graphite mélangé avec du magnésium peut donc créer des situations dangereuses lors des opérations de découpe laser ou mécanique (utilisant une disqueuse, par exemple) capables de produire des étincelles ou des décharges électriques suffisamment énergétiques pour l'enflammer. Dans le tableau suivant nous avons résumé les principales sources d'inflammation qui peuvent être rencontrées sur un site nucléaire en démantèlement et, si possible, le pourcentage critique de magnésium à partir duquel ce risque ne peut pas être négligé :

Origine des sources d'inflammation potentielles	Type de sources	Intensité de la source (Berger <i>et al.</i> , INRS, 2004)	Pourcentage de magnésium critique (%m.)
Electrique	Etincelles	$0,5.C.U^2$ Jusqu'à plusieurs dizaines de J	variable selon le couple (C, U) Parfois < 20
Courants électriques vagabonds	Etincelles entre parties métalliques	$0,5.C.U^2$	variable selon le couple (C, U)
Electrostatique	Décharges corona	Inférieure au mJ	non concerné - mélange insensible
	Décharges en aigrette	Quelques mJ	> 30
	Décharges glissantes de surface	Plusieurs joules à dizaines de J	20
	Décharges de cône	Quelques mJ à quelques centaines de mJ	30
	Décharges étincelles	0,5 - 40 mJ	> 30
Mécanique	Etincelles	$0,5.C.U^2$	variable selon le couple (C, U)

Tableau 5.1. Origine, type et intensité des sources d'inflammation potentielles et pourcentage de magnésium critique. Les paramètres C et U sont respectivement les capacités et la différence de potentiel électrique.

En ce qui concerne les décharges de type « étincelles » (décharges entre deux conducteurs), un seuil fixe d'énergie ne peut pas être déterminé car cette dernière dépend à la fois de la capacité du

matériau conducteur et de la différence de potentiel entre les deux objets. Ainsi, par exemple, un fût métallique de 200 L chargé sous 30 kV pourra générer une étincelle de près de 150 mJ (Laurent, 2011). En matière de décharges électriques, il apparaît donc que seules des décharges glissantes/rampantes et les étincelles sont capables d'enflammer des nuages composés de mélanges graphite/magnésium possédant des charges massiques en métal inférieures à 30 %m. Ce type de décharges rampantes peut être rencontré notamment lors du remplissage de capacités ou de silos présentant des parois isolantes (Laurent, 2011) ou lors de transferts au sein de grands récipients vrac solides (GRVS) électriquement isolés. Pour des mélanges graphite/magnésium de charge métallique supérieure à 30% m., les décharges de cône (e.g. propagation de charge à la surface de tas de poudres lors de la phase de remplissage) ou les décharges en aigrette (e.g. entre un récipient isolant et une électrode/pointe métallique) peuvent également s'avérer efficaces en vue d'une inflammation (Laurent, 2011).

Ces résultats permettent donc d'effectuer plus aisément un zonage ATEX (ATmosphères EXplosives). De plus, des solutions évidentes peuvent être retenues afin d'éviter ce type de décharges non contrôlées. Ce sont pour la plupart des mesures de prévention des sources d'inflammation liées aux lieux de travail et procédés. Afin de prévenir l'accumulation de charges, une mise à la terre efficace est impérative. Il convient alors de vérifier les liaisons équipotentielles, i.e. de mettre à la terre tous les équipements conducteurs afin d'éviter les différences de potentiel et donc les décharges. Le choix des matériaux est également essentiel : les GRVS peuvent être par exemple équipés de câbles métalliques intégrés permettant la mise à la terre lors de leur remplissage et permettant d'éviter les décharges rampantes. Il s'agit également d'éviter les matériaux plastiques isolants. En ce sens, la présence de particules métalliques est, comme signalé précédemment, bénéfique puisqu'elle permet un meilleur écoulement des charges et donc une diminution des phénomènes d'accumulation. En ce qui concerne les interventions humaines, le port de vêtements et chaussures antistatiques lors de travaux en zone ATEX est à préconiser, ainsi que l'utilisation d'outils de travail anti-étincelants. De manière évidente, l'usage d'un téléphone portable standard est interdit en zone ATEX.

Parmi les sources présentes dans le tableau 5.1, certaines peuvent aussi être à l'origine de phénomènes d'échauffement, comme les sources mécaniques et les courants électriques vagabonds ; ce risque donc ne doit pas être négligé en présence de mélanges de magnésium ou de fer et de graphite, comme montré expérimentalement par les résultats de Température Minimale d'Inflammation. Dans le cas particulier des mélanges graphite/magnésium, des températures minimales d'inflammation de l'ordre de 820 K ont été enregistrées pour les mélanges à 30% m. en métal. Rappelons que les TMI en nuage des trois poudres (graphite, fer et magnésium) sont toutes supérieures à 750 K. Notons que, selon la norme IEC 80079-20-2, la température minimale d'inflammation obtenue expérimentalement doit être corrigée par une diminution de 20 °C pour les températures du four supérieures à 300°C et par une diminution de 10 °C pour les températures du four inférieures ou égales à 300°C (ISO/IEC 80079-20-2, 2016). Cette diminution correspond à la marge de sécurité dans le cadre de l'exploitation au sein d'une atmosphère explosive (elle a déjà été appliquée aux résultats présentés dans le chapitre 3). En l'occurrence, pour les mélanges concernés, les TMI ne seront pas inférieures à 730 K, soit environ 460°C. Le matériel ATEX pourrait donc être, théoriquement, marqué T1 (température maximale de surface de 450°C) ; cependant, la marge étant faible (10 degrés), des marquages plus restrictifs peuvent être envisagés (T2 : température maximale de surface de 300°C). Des mesures de prévention des sources d'inflammation liées aux interventions humaines sont également à prévoir dans les zones classées ATEX (e.g. permis feu, plan de prévention, livret d'accueil, sensibilisation au risque explosif...).

Afin de réduire au maximum les risques d'inflammation de nuages pulvérulents, des précautions supplémentaires peuvent être prises : par exemple, les opérations mécaniques de découpe devraient

être réalisées après inertage des locaux (de faibles volumes) et des contenants ou, si possible, sous eau. Dans ce dernier cas, une attention particulière devra être donnée au taux d'humidité relative de la pièce car, comme montré dans notre travail, cela peut entraîner des modifications de l'explosivité des mélanges, voire être à l'origine d'une production indésirable d'hydrogène. Dans le cas de poudre métallique, rappelons que l'inertage par « noyage » de la poudre n'est efficace que si un niveau d'eau minimal est maintenu pour empêcher l'oxydation (e.g. cas particulier de matériaux pyrophoriques, zirconium...). Notons enfin que dans le cas de l'inertage gazeux, les poudres métalliques peuvent réagir à hautes températures (e.g. lors d'une explosion) avec certains gaz considérés comme inertes (formation de nitrures dans le cas de l'azote).

Les résultats concernant la Concentration Minimale Explosive ont confirmé que toute remise en suspension de poudres doit être évitée le plus possible et que, surtout en présence de magnésium, toutes les parties composant les silos, les bâtiments ou les locaux de stockage ou de génération des poussières (sol, parois, chemins de câbles, gaines, canalisations, appareils et équipements) doivent faire régulièrement l'objet de procédures de nettoyage et de dépoussiérage.

Qu'il s'agisse de stockage sous forme de dépôts fins ou de nuage, notre étude a permis d'identifier des pourcentages critiques de métaux qui ne doivent pas être franchis car le niveau de risque associé deviendrait inacceptable dans les conditions testées. Plus particulièrement, en couche, des quantités supérieures à 20% m. de fer induisent des changements marqués de la sensibilité à l'inflammation de la poudre carbonée alors qu'en nuage, au contraire, nous n'avons pas identifié de pourcentages critiques jusqu'à 35% m. Suite à une remise en suspension éventuelle de poudres, causée par exemple par la chute de déchets dans un silo de stockage, la présence d'un faible pourcentage de magnésium ( $\geq 5\%$  m.) peut entraîner une diminution remarquable de la Température Minimale d'Inflammation et donc une sensibilité à l'inflammation plus marquée.

Nous tenons à préciser que l'introduction de pourcentages très faibles de métal (de l'ordre de 1 à 2%) n'a pas généré des variations significatives sur les paramètres d'inflammation, cependant ces faibles quantités pourraient quand même agir comme des sources d'inflammation : par exemple, les particules chaudes formées lors des opérations de découpe pourraient activer le mélange, bien qu'elles ne participeraient pas directement au phénomène explosif.

Dans la réalité, par contre, le pourcentage de métal peut changer selon l'endroit considéré à cause de l'hétérogénéité intrinsèque des mélanges. Il apparaît donc très important de caractériser les conditions réelles dans lesquelles les opérations vont être réalisées. La granulométrie réelle des poussières présentes sur les sites nucléaires en démantèlement, ainsi que leur concentration, composition et activité en eau doivent être connues avec précision pour la réalisation d'une étude fiable et le plus proche possible des situations réelles (sur la base de scénarios choisis, comme dans le cadre d'une étude de dangers).

### **5.2.2. ...Que guérir**

Les résultats apportés par notre travail en matière de sévérité de l'explosion peuvent être mis au service de la réalisation des études de dangers associées aux opérations de démantèlement et de la définition des moyens de protection les plus adaptés. Par exemple, des constructions antidéflagrantes pourraient être utilisées afin que les locaux puissent résister à une valeur de surpression donnée. Elles pourraient être mises en place, par exemple, dans des zones intéressées par des opérations de découpe qui pourraient constituer une source d'inflammation potentielle en cas de formation d'une atmosphère explosive. Le découplage des zones est une autre mesure de protection qui pourrait être mise en œuvre afin de limiter le plus possible les effets néfastes d'une explosion éventuelle.

Le dimensionnement d'évent fait partie des moyens de protection usuels préconisés en cas de risque d'explosion en milieu confiné. D'une part, la détermination de la pression statique d'ouverture de l'évent a un impact sur le calcul de la surpression ressentie à l'extérieur du site (calcul effectué sur la base d'une méthode multi-énergie indice 10). D'autre part, nous pouvons rappeler que l'évaluation de la surface d'évent se fait sur la base de l'indice  $K_{st}$  (lié au paramètre  $dP/dt_{max}$ ), indice issu de l'utilisation de la loi cubique dont l'une des hypothèses originelles est l'existence d'un front de flamme mince. Une flamme de graphite pouvant être épaissie par la présence de métaux, il peut être utile de confronter les résultats des tests réalisés en sphère de 20 litres avec ceux d'essais en récipients de volume plus conséquent. Ces tests sont en cours de planification.

Cependant, il va sans dire que ces moyens de protection n'ont un impact sur la maîtrise du risque qu'à partir du moment où un phénomène explosif se développe, ce qui n'est jamais souhaitable et encore moins dans le cadre du démantèlement d'un site nucléaire. Sans négliger les moyens de protection, les mesures de prévention seront donc à privilégier.

### **5.2.3. « Γνώθι σεαυτόν » (i.e. Connais-toi toi-même)**

Enfin, l'étude de sensibilité que nous avons réalisée au cours de ce travail a mis en évidence la grande variété d'effets que les paramètres considérés induisent sur l'explosivité d'un nuage de poudres. Cela a montré, encore une fois, que la connaissance précise des conditions réelles dans lesquelles les opérations de démantèlement se déroulent n'est pas seulement conseillable mais indispensable pour définir les mesures de prévention et de protection les plus adéquates. Vu l'insuffisance de ces données à l'heure actuelle et de la variabilité des situations potentiellement dangereuses, la seule échappatoire qui permet de balayer un très grand éventail de conditions opératoires est l'utilisation de modèles numériques. Le recours aux moyens numériques nous donne accès à l'ensemble de conditions qui pourraient conduire à l'atteinte d'une situation de danger. Pour cette raison, pendant ce travail, nous avons développé un outil numérique de modélisation capable d'estimer la vitesse laminaire de propagation de la flamme d'un nuage de particules et de prédire les effets induits par des facteurs spécifiques d'intérêt industriel, tels que la granulométrie du solide et la concentration en poudre. Le modèle demeure perfectible mais les résultats, bien que préliminaires, sont encourageants.

Si la modélisation numérique est un outil très puissant et complémentaire de la démarche expérimentale, elle ne peut et ne doit cependant pas se substituer à une caractérisation approfondie des conditions réelles rencontrées sur les sites en démantèlement.

### **Bibliographie chapitre 5 :**

Berger N., Denozière M., Gilet J-C., Guionnet D., Romat H. (INRS), 2004. Electricité statique. ED 874.

Janès A., Chaineaux J., Carson D., Le Lore P.A., 2008. MIKE 3 versus HARTMANN apparatus: Comparison of measured minimum ignition energy (MIE). *Journal of Hazardous Materials* 152, 32-39.

Cuervo N., 2015. Influence of turbulence and combustion regimes on explosion of gas-dust hybrid mixture. Thèse de doctorat, Université de Lorraine, Nancy.

Khalili I., Dufaud O., Poupeau M., Cuervo-Rodriguez N., Perrin L., 2012. Ignition sensitivity of gas-vapour/dust hybrid mixtures. *Powder Technology*, 217, 199-206.

Laurent A., 2011. Sécurité des procédés chimiques-connaissance de base et méthodes d'analyse de risques. Tec Doc Lavoisier, 2<sup>e</sup> édition.

ISO/IEC 80079-20-2, 2016. Explosive atmospheres - Part 20-2: Material characteristics - Combustible dust test methods.