



HAL
open science

Caractérisation expérimentale et numérique des scénarii de feu impliquant un conduit de fumée d'appareils de combustion bois

Pierre Cremona

► **To cite this version:**

Pierre Cremona. Caractérisation expérimentale et numérique des scénarii de feu impliquant un conduit de fumée d'appareils de combustion bois. Autre. ISAE-ENSMA Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique - Poitiers, 2017. Français. NNT : 2017ESMA0023 . tel-01696249

HAL Id: tel-01696249

<https://theses.hal.science/tel-01696249v1>

Submitted on 30 Jan 2018

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.

THESE

Pour l'obtention du Grade de
**DOCTEUR DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE MECANIQUE ET
D'AEROTECHNIQUE**

(Diplôme National – Arrêté du 25 mai 2016)

Ecole Doctorale :
Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et Aéronautique

Secteur de Recherche : Fluide, Thermique et Combustion

Présentée par :

Pierre CREMONA

**Caractérisation expérimentale et numérique des scénarii de feu impliquant un conduit
de fumée d'appareils de combustion bois**

Directeur(s) de thèse : Pr. Thomas Rogaume
Co-encadrant : Dr. Franck Richard
Co-encadrant : Dr. Jocelyn Luche
Co-encadrant : Mr. Lionel Druette

Soutenue le 22 décembre 2017

devant la Commission d'Examen

JURY

Président :	Pr. Parent Gilles	Professeur – Université de Lorraine (France)
Rapporteurs :	Pr. Torero José Pr. Porterie Bernard	Professeur – Université du Maryland (USA) Professeur – Université Aix-Marseille (France)
Membres du jury :	Dr. Rogaume Caroline Pr. Rogaume Thomas Dr. Richard Franck Dr. Luche Jocelyn Mr. Druette Lionel	Maître de Conférences – ENSTIB (France) Professeur – Université de Poitiers (France) Maître de Conférences – Université de Poitiers (France) Maître de Conférences – Université de Poitiers (France) Directeur – Laboratoire CERIC - Poujolat SA (France)

*« Je suis de ceux qui pensent que la Science a une grande beauté.
Un savant dans son laboratoire n'est pas seulement un technicien :
c'est aussi un enfant placé en face de phénomènes naturels qui
l'impressionnent comme un conte de fées. »*

Marie Curie

A ma muse Fanny et mes chers
disparus Robert et Thierry.

AVANT-PROPOS

La thèse est avant tout une aventure humaine dont la réussite ne peut pas être attribuée qu'à soi-même. Elle dépend fortement des nombreuses rencontres et des moments partagés, autant d'un point de vue professionnel que personnel, qui ont rythmé ces dernières années. Chacune d'entre elles forgent des amitiés et apportent des éléments clés qui transforment ces trois années intenses et parfois difficiles en un souvenir agréable et immuable. Les remerciements sont un art comme tant d'autres, ne l'ayant pas, je vais tenter de transcrire au mieux l'apport de ces échanges.

En premier lieu, je dois remercier le Groupe Poujoulat SA pour avoir eu confiance en moi et avoir accepté de financer entièrement ce travail de thèse ainsi que de m'avoir détaché trois années complètes sur cette mission. Je ne doute point que les résultats obtenus satisfassent Poujoulat SA et puissent être utilisés et valorisés d'une quelconque manière. Un remerciement tout particulier à Lionel Druette pour m'avoir défendu et m'avoir accompagné dès mes premiers pas au Laboratoire CERIC dans mon envie de continuer mes études. Ton expertise et ta bonne humeur ont été pour moi autant de facteurs de réussite.

En second lieu, je souhaite également remercier les instances universitaires à travers l'Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique (ENSMA), l'Institut P' et la plateforme HESTIA.

En troisième lieu, merci à chacun des membres du jury et des rapporteurs de ce mémoire de thèse, qui ont accepté d'apporter leurs expertises pour juger la qualité du travail accompli ; merci pour leurs remarques ; merci pour les discussions d'un grand intérêt au cours de la défense de ce mémoire.

Plus personnellement, les mots ne sont pas suffisants pour te remercier, Professeur Thomas Rogeume. Pour moi, tu as été un Directeur de Thèse exemplaire. Tu as su me faire confiance, me laisser libre dans mes choix, m'écouter, me recadrer et m'aiguiller dans mes recherches à travers ta grande connaissance scientifique. Et surtout, tu as réussi à supporter ma plume. Outre ces grandes qualités professionnelles, ta bonne humeur, ton humour et ton énergie inépuisable ont été très plaisantes au cours de ces années et ont contribué, sans aucun doute, au bon déroulement et à la qualité de ce travail de thèse. Pour l'ensemble de ces raisons, ces trois années ont été à la hauteur de mes espérances d'un point de vue professionnel et personnel.

Au Docteur Franck Richard, pour m'avoir accompagné dans un domaine qui m'est toujours aussi obscure, la simulation numérique. Tes connaissances pointues, tes conseils avisés et tes explications m'ont apporté énormément. Ta bonne humeur et ton enthousiasme sont également des vecteurs qui m'ont poussé à me dépasser. Malgré des sueurs froides, je ne retiendrai que les bons moments de vie pendant et en-dehors du travail. Pour ceci, je te remercie profondément.

Au Docteur Jocelyn Luche, merci de m'avoir apporté tes connaissances techniques d'un point de vue expérimental et ta rigueur scientifique particulièrement nécessaire aux traitements des résultats expérimentaux, indispensables pour produire un travail de qualité. Je ne peux que te dire merci.

Je remercie également le Professeur Didier Saury et le Docteur Yann Billaud (Institut P' – D2) pour m'avoir permis d'utiliser vos bancs expérimentaux et de m'avoir accompagné dans certaines réflexions. Il en est de même pour le Professeur Damien Halm et Laure (Institut P' – D1). Du même ordre, je remercie l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP) pour avoir réalisé des analyses chimiques ainsi que pour avoir échangé avec moi afin de m'aider à répondre à mes nombreuses interrogations.

Un immense merci à Marc Poisson avec qui j'ai connu beaucoup de moments tout autant compliqués qu'agréables. Merci à toi de m'avoir aidé dans mes plus grands projets et d'avoir réalisé autant d'essais pour moi. Sans toi, je n'aurais pas pu engendrer autant de résultats indispensables à la pertinence de

ce travail de thèse. Mon cher, je ne peux te souhaiter que de trouver une situation professionnelle enfin stable et ce sera avec un immense plaisir de retravailler avec toi.

Une très forte pensée à Benjamin, Fabien et Simon. Je peux vous dire, sans honte, que vous avez été des sources d'inspiration très importantes pour moi au cours de ces trois années. Sans compter qu'humainement vous êtes incroyables ! Mon seul regret est de n'avoir pas pu aller aussi loin dans ma réflexion et de ne pas avoir suffisamment travaillé avec vous. Mes amis, j'espère pouvoir un jour vous rendre autant que ce que vous m'avez apporté. Tout particulièrement toi, Fabien, pour avoir souffert jusqu'à la fin à mes côtés.

Jacques, Hervé et Vincent, mes sincères remerciements pour votre savoir-faire et votre extrême bonne humeur. J'ai passé de très bons moments avec vous et j'ai énormément appris à votre contact autant techniquement qu'humainement. Restez comme vous êtes, il n'y a rien à changer.

Nicolas, Francis et Pierre, un grand merci pour l'ensemble des tâches, pas toujours agréables, que vous avez remplies avec réussite pour moi. Jeremy, tu as fortement contribué au succès de mon travail de thèse, et pour cela je te remercie sincèrement.

A Julien et Amélie, qui ont eu la gentillesse de m'accueillir et de m'héberger un nombre de fois incalculable durant ces trois années. Vous êtes presque des hôteliers désormais ! J'ai pris énormément de plaisir à passer du temps avec vous au sec ou mouillé ! Je vous suis fortement redevable.

Au Docteur Laurence Robert qui a joué un rôle majeur. Ma chère amie, sans notre rencontre et nos aventures professionnelles inoubliables, je n'aurais sans doute jamais réalisé un Doctorat. Tu es à la genèse de cette réussite. De plus, te côtoyer quotidiennement a influencé mon épanouissement dans le travail et dans ma vie... Tu connais déjà toute la reconnaissance que j'ai envers toi.

Avec l'espoir de n'oublier personne et le cas échéant, qu'ils ne m'en tiennent pas rigueur, je souhaite remercier ceux qui ont été mes collègues soit au CERIC soit à l'Institut P' et qui m'ont aidé chacun à leur manière : Talal, Xao Wen, Minh, Etienne, Julien (P'), Florent et Julien (Ceric).

A mes amis, que j'ai fortement délaissés au cours de ces années. Merci à vous d'avoir compris l'importance qu'avait pour moi la réalisation de cette thèse. J'espère pouvoir libérer plus de temps avec vous désormais.

A mon père et ma mère pour m'avoir laissé choisir ma voie professionnelle et m'avoir laissé autant de liberté pour assouvir ma curiosité. Comme le dit Marie Curie, « dans la vie, rien n'est à craindre, tout est à comprendre ». C'est de cette manière que j'ai autant appris et que je continuerai à apprendre. Egalement une tendre pensée à ma famille proche, merci pour votre soutien inconditionnel.

Enfin, à toi Fanny, qui a sûrement le plus souffert au cours de ces trois dernières années. Je ne pourrais jamais suffisamment te remercier pour le soutien, l'amour et l'estime que tu me portes. Même si tu n'as pas entièrement compris l'intérêt, l'énergie et l'enthousiasme que j'ai déployé pour cette thèse, ton soutien aveugle a été indispensable et a joué un rôle de premier ordre. Les mots ne suffisent pas à te remercier.

Pierre Cremona

TABLE DES MATIERES

AVANT-PROPOS	V
TABLE DES MATIERES	VII
NOTATIONS	IX
LISTE DES FIGURES	XIII
LISTE DES TABLEAUX	XVII
INTRODUCTION GENERALE	1
1. RESISTANCE AU FEU DES CONDUITS DE FUMEE	5
1.1. DEFINITION DETAILLEE DU SCENARIO 1.....	6
1.1.1. <i>Présentation de la problématique</i>	6
1.1.2. <i>Présentation du projet de norme prEN 1366-13 [2]</i>	7
1.1.3. <i>Analyse critique du projet de norme prEN 1366-13</i>	8
1.2. EVALUATION EXPERIMENTALE DE LA RESISTANCE AU FEU EI DES CONDUITS DE FUMEE.....	13
1.2.1. <i>Conception du four et instrumentation</i>	13
1.2.2. <i>Résultats expérimentaux</i>	17
1.3. ETUDE NUMERIQUE DES PHENOMENES AERAIQUES ET THERMIQUES	32
1.3.1. <i>Domaine de calcul et de maillage</i>	33
1.3.2. <i>Description du modèle</i>	35
1.3.3. <i>Configuration des données sources et intrinsèques</i>	39
1.3.4. <i>Résultats numériques et validation du modèle</i>	46
1.4. CONCLUSION DU CHAPITRE.....	61
2. CARACTERISATION DES RESIDUS DE COMBUSTION	62
2.1. RESIDUS LIBERES PAR LA DECOMPOSITION THERMIQUE DU BOIS	64
2.1.1. <i>Définitions générales</i>	64
2.1.2. <i>Produits primaires de décomposition thermique du bois</i>	67
2.1.3. <i>Produits secondaires de décomposition de la phase liquide</i>	73
2.1.4. <i>Produits secondaires de décomposition de la phase solide</i>	77
2.1.5. <i>Produits secondaires de décomposition de la phase gaz/vapeur</i>	81
2.1.6. <i>Conclusion partielle</i>	93
2.2. PROPRIETES CHIMIQUES ET STRUCTURELLES DES RESIDUS	95
2.2.1. <i>Provenance des échantillons</i>	95
2.2.2. <i>Composition chimique des résidus</i>	99
2.2.3. <i>Analyse spectroscopique</i>	104
2.2.4. <i>Aspect structurel des résidus</i>	106
2.3. PROPRIETES PHYSIQUES ET THERMIQUES DES RESIDUS	111
2.3.1. <i>Masse volumique apparente et réelle</i>	111
2.3.2. <i>Conductivité et effusivité thermique</i>	113
2.3.3. <i>Porosité</i>	116
2.3.4. <i>Pouvoir Calorifique</i>	118
2.4. DECOMPOSITION THERMIQUE DES RESIDUS.....	120
2.4.1. <i>Analyse Thermogravimétrique (ATG-DSC)</i>	120
2.4.2. <i>Modèle de décomposition</i>	127
2.4.3. <i>Capacité thermique massique</i>	130
2.5. CLASSIFICATION DES RESIDUS	133
2.5.1. <i>Démarche</i>	133
2.5.2. <i>Corrélation des critères</i>	133
2.5.3. <i>Interprétations</i>	134
2.6. CONCLUSION / DISCUSSION.....	135
3. INFLAMMATION ET COMBUSTION DES RESIDUS	138

3.1.	PROBLEMATIQUE DE L'ÉTUDE A L'ÉCHELLE DU MATERIAU	140
3.1.1.	<i>Objectifs de l'étude</i>	140
3.1.2.	<i>Présentation des grandeurs étudiées</i>	140
3.1.3.	<i>Sélection des résidus</i>	143
3.2.	DISPOSITIF EXPERIMENTAL DE CARACTERISATION DE LA DECOMPOSITION THERMIQUE DES RESIDUS.....	144
3.2.1.	<i>Cônes Calorimètres</i>	144
3.2.2.	<i>Mesures de gaz</i>	149
3.2.3.	<i>Imagerie rapide</i>	150
3.2.4.	<i>Déplacement structurel</i>	150
3.2.5.	<i>Température de la phase gazeuse</i>	150
3.3.	PARAMETRES D'INFLAMMATION DES RESIDUS.....	151
3.3.1.	<i>Description des inflammations</i>	151
3.3.2.	<i>Délai d'inflammation</i>	156
3.3.3.	<i>Température de surface</i>	169
3.3.4.	<i>Propriétés thermo-physiques apparentes</i>	175
3.3.5.	<i>Bilans des essais sur les paramètres d'inflammation</i>	175
3.4.	PARAMETRES DE COMBUSTION DES RESIDUS	177
3.4.1.	<i>Régimes de décomposition thermique</i>	177
3.4.2.	<i>Dégagement d'énergie</i>	187
3.4.3.	<i>Comportement structurel</i>	194
3.4.4.	<i>Bilan des essais sur les paramètres de combustion</i>	197
3.5.	CONCLUSION DU CHAPITRE.....	200
	CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	203
	BIBLIOGRAPHIE.....	209
A.	ANNEXE A.....	222
B.	ANNEXE B	224
C.	ANNEXE C	235
D.	ANNEXE D.....	238
E.	ANNEXE E	240
F.	ANNEXE F	241

NOTATIONS

Abréviations

<u>Acronyme</u>	<u>Unité</u>	<u>Description</u>
3D		3 Dimensions
ACP		Analyse Composantes Principales de variables
AI		Configuration du cône Calorimètre en Auto-inflammation
AIT	[°C]	Auto Ignition Temperature (Température d'auto inflammation)
ATG		Analyseur ThermoGravimétrique
AALH		Aromatic-Aliphatic Linked Hydrocarbons (Hydrocarbures Aromatiques-Aliphatiques Liés)
CAL		Conditions Aux Limites
CC		Cône Calorimètre
CCAC		Cône Calorimètre à Atmosphère Contrôlée
CERIC		Centre d'Essais et de Recherche des Industries de la Cheminée
CHF	[kW.m ⁻²]	Critical Heat Flux (Flux critique d'inflammation)
COC		Composés Organiques Condensables
COV(T)		Composés Organiques Volatils (Totaux)
DIN		Deutsches Institut für Normung (Institut de Normalisation Allemand)
DSC		Differential Scanning Calorimetry (Calorimètre à balayage différentiel)
EC		Elementar Carbon (Carbone élémentaire)
EI		Classement de résistance au feu Etanchéité-Isolation
GEP50		Conduit de fumée de la gamme Therm+GEP50
HAP		Hydrocarbure Aromatique Polycyclique
H/C	[-]	Rapport atomique Hydrogène sur Carbone
HRR	[kW.m ⁻²]	Heat Release Rate per unit area (Taux de dégagement de chaleur par unité de chaleur)
IRTF		InfraRouge à Transformé de Fourier
ISO		International Standard Organisation (Organisation Internationale de Normalisation)
MDSC		Modulated Differential Scanning Calorimetry
MLR	[g.s ⁻¹]	Mass Loss Rate (Taux de perte de masse)
ND		Non Déterminable
NF EN		Normalisation Française European Normalisation
PB		Résidus provenant des foyers ou Poêles à Bûches
PCAH		Peri-Condensed Aromatic Hydrocarbons (Hydrocarbures Aromatiques Péri-Condensés)
PCI/PCS	[MJ.kg ⁻¹]	Pouvoir Calorifique Inférieur / Supérieur
PGI		Résidus provenant des poêles à Granulés
PI		Configuration du cône Calorimètre en Pilotée Inflammation
PM		Particulate Matter (Particule primaire)
POM		Particulate Organic Matter (Matière organique particulaire)

prEN		Projet de Norme Européenne
O/C	[—]	Rapport atomique Oxygène sur Carbone
OC		Organic Carbon (Carbone organique)
S/E	[m]	Rapport de la Surface sur l'Épaisseur
S/V	[m ⁻¹]	Rapport de la Surface sur le Volume
SEM		Scanning Electron Microscope (microscopie électronique à balayage)
SMLR	[g.s ⁻¹ .m ⁻²]	Specific Mass Loss Rate (Taux de perte de masse spécifique)
TI		Conduit de fumée de la gamme Therminox
TRP	[kW.s ^{0,5} .m ⁻²]	Thermal Response Parameter (Paramètre de réponse thermique)
UPF		Urée-Phénol-Formaldéhyde

Espèces Chimiques

<u>Symbole</u>	<u>Composé</u>
CH ₄	Méthane
C ₂ H ₂	Acétylène
C ₂ H ₄	Ethylène
C ₂ H ₆	Ethane
C ₃ H ₆	Propène
C ₃ H ₈	Propane
CO	Monoxyde de Carbone
CO ₂	Dioxyde Carbone
H ₂ O	Eau
HCN	Cyanure d'hydrogène
O ₂	Dioxygène
N ₂	Diazote
N ₂ O	Protoxyde d'azote
NH ₃	Ammoniac
NO	Monoxyde d'azote
NO ₂	Dioxyde d'azote
SiO ₂	Dioxyde de Silicium
SO ₂	Dioxyde de Soufre

Lettres romaines

<u>Lettre</u>	<u>Unité</u>	<u>Description</u>
a		Coefficient d'absorption
A	$[s^{-1}]$	Facteur pré-exponentiel
C		Constantes
c_p	$[kJ.kg^{-1}.K^{-1}]$	Capacité thermique massique à pression constante
e	$[W.K^{-1}.m^{-2}.s^{0,5}]$	Effusivité thermique
E	$[m]$	Epaisseur des résidus
E_a	$[kJ.mol^{-1}]$	Energie d'activation nécessaire à l'initiation d'une réaction chimique
E_c	$[J]$	Enthalpie totale
f_d		Fraction diffuse
G_k, G_b	$[m^2.s^{-2}]$	Production d'énergie cinétique turbulente
\vec{g}	$[m.s^{-2}]$	Accélération de la gravité
h	$[J]$	Enthalpie
H_b	$[\%]$	Teneur en humidité du matériau
h_{conv}	$[W.m^{-1}.K^{-1}]$	Coefficient de convection
I	$[cd.m^{-2}]$	Luminance
j		Paramètre de pondération
k	$[m^2.s^{-2}]$	Taux de dissipation
L	$[kJ.kg^{-1}]$	Chaleur de gazéification
m	$[kg]$	Masse
n_c		Constante de réaction chimique
p	$[Pa]$	Pression
P	$[kW^2.m^{-4}.K^{-2}.s]$	Inertie Thermique
Pr_t		Nombre de Prandtl turbulent
\dot{q}_{cr}''	$[kW.m^{-2}]$	Flux critique d'inflammation théorique
\dot{q}_e''	$[kW.m^{-2}]$	Eclairement énergétique provenant du Cône Calorimètre – Flux incident
\dot{q}_{int}''	$[kW.m^{-2}]$	Flux d'intersection de l'axe des abscisses
\dot{q}_{min}''	$[kW.m^{-2}]$	Flux critique d'inflammation expérimental
R^2		Coefficient de détermination
R_{ij}	$[kg.m^{-1}.s^{-2}]$	Tenseur de Reynolds
S	$[m^2]$	Surface d'exposition des résidus
S_h, S_k, S_ε		Termes sources
t_{50}	$[s]$	Temps pour que le matériau perde 50% de sa masse sous une agression thermique
t_{ig}	$[s]$	Délai d'inflammation
T	$[°C]$	Température
T_{ig}	$[°C]$	Température d'inflammation
T_0	$[°C]$	Température ambiante
u'	$[m.s^{-1}]$	Fluctuation de vitesse
u	$[m.s^{-1}]$	Vitesse du fluide
V	$[m^3]$	Volume

Lettres grecques

<u>Lettre</u>	<u>Unité</u>	<u>Description</u>
α	$[m^{-2}.s^{-1}]$	Diffusivité thermique
δ	$[m]$	Épaisseur du matériau
δ_{ij}		Symbole de Kronecker
δ_p	$[m]$	Épaisseur de pénétration thermique
ΔH_c	$[kJ.g^{-1}]$	Chaleur de combustion expérimentale du matériau
ΔH_c^E	$[kJ.g^{-1}]$	Chaleur de combustion effective
ΔH_c^T	$[kJ.g^{-1}]$	Chaleur de combustion théorique
ΔH_{ox}	$[kJ.g^{-1}]$	Chaleur de combustion du dioxygène
ε		Emissivité
χ		Coefficient de pertes thermiques
λ	$[W.m^{-1}.K^{-1}]$	Conductivité thermique
λ_a	$[W.m^{-1}.K^{-1}]$	Conductivité thermique de l'air
λ_c	$[W.m^{-1}.K^{-1}]$	Conductivité thermique réelle
λ_{eff}	$[W.m^{-1}.K^{-1}]$	Conductivité thermique apparente
μ	$[Pa.s^{-1}]$	Viscosité dynamique du fluide
ν_t	$[m^2.s^{-1}]$	Viscosité turbulente
φ	$[\%]$	Porosité du matériau
ϕ		Variable instantanée
ρ	$[kg.m^{-3}]$	Masse volumique
ρ_{app}	$[kg.m^{-3}]$	Masse volumique apparente
ρ_0	$[kg.m^{-3}]$	Masse volumique ambiante (référence)
σ	$[W.m^{-2}.K^{-4}]$	Constante de Stefan-Boltzmann
$\sigma_k, \sigma_\varepsilon$		Nombre de Prandtl turbulent pour k et ε
σ_s	$[m^{-1}]$	Coefficient de diffusion
τ_{ij}		Tenseur des contraintes visqueuses

LISTE DES FIGURES

FIGURE 0-1 : ILLUSTRATION DES DEUX SCENARII DE RESISTANCE AU FEU DES CONDUITS DE FUMEE	1
FIGURE 1-1 : ILLUSTRATION DES DEUX SCENARII DE RESISTANCE AU FEU DES CONDUITS DE FUMEE	6
FIGURE 1-2 : COURBE NOMINALE DE MONTEE EN TEMPERATURE DANS LE FOUR EN FONCTION DU TEMPS CONSIDERE PAR LA NORME EN 1363-1 [17]	8
FIGURE 1-3 : ILLUSTRATION DES DIFFERENTES POSSIBILITES DE TRAVERSEE DE PAROI PAR UN CONDUIT DE FUMEE	9
FIGURE 1-4 : ILLUSTRATION DES DEUX CONDITIONS D'ATTAQUE PAR LE FEU : AVEC ET SANS OBSTRUCTION DU PIQUAGE	10
FIGURE 1-5 : EMBLACEMENT DES MESURES DE TEMPERATURE VALIDANT LE CRITERE D'ISOLATION [12]	12
FIGURE 1-6 : COUPE VERTICALE DE L'EMPLACEMENT DES CAPTEURS DU FOUR DE RESISTANCE AU FEU – A : REGARD DU COTE 4- B : REGARD DU COTE 1	15
FIGURE 1-7 : REPRESENTATION DU SYSTEME DE TRAVERSEE DE PAROI	16
FIGURE 1-8 : EVOLUTION DE LA TEMPERATURE MOYENNEE A 6 HAUTEURS DANS LE FOUR POUR LE CONDUIT THERMINOX (TI)	19
FIGURE 1-9 : EVOLUTION DE LA TEMPERATURE MOYENNE POUR LES 2 ESSAIS DES CONDUITS TI	19
FIGURE 1-10 : REPRESENTATION DES THERMOCOUPLES DANS UNE PAROI VERTICALE (A.) ET UNE PAROI HORIZONTALE (B.)	20
FIGURE 1-11 : EVOLUTION AU COURS DU TEMPS DES TEMPERATURES DES PAROIS VERTICALES (A) ET HORIZONTALES (B) DES 2 ESSAIS POUR LE CONDUIT TI ET LE CONDUIT GEP50	21
FIGURE 1-12 : EVOLUTION DES TEMPERATURES AU SEIN DES PAROIS, SERVANT POUR LA VALIDATION DU MODELE NUMERIQUE – A : PAROIS VERTICALES – B : PAROI HORIZONTALE	22
FIGURE 1-13 : EVOLUTION DES CONCENTRATIONS DE CO ₂ ET CO DANS LE CONDUIT D'ESSAI EN FONCTION DU TEMPS – A : CONDUIT THERMINOX – B : CONDUIT THERM+GEP50	23
FIGURE 1-14 : EVOLUTION DE LA TEMPERATURE DANS LE CARNEAU ET CELLE A 545 mm DANS LE FOUR AU-DESSUS DU SOL EN FONCTION DU TEMPS POUR L'ESSAI N°2 DU CONDUIT TI ET GEP50.	24
FIGURE 1-15 : REPRESENTATION DES POSITIONS DES THERMOCOUPLES A L'INTERIEUR DU CONDUIT – A : VUE DE PROFIL SUR TOUTE LA HAUTEUR DU CONDUIT – B : VUE DE DESSUS DES ESSAIS N°1 – C : VUE DE DESSUS DES ESSAIS N°2	26
FIGURE 1-16 : EVOLUTION DE LA TEMPERATURE AU CENTRE DU CONDUIT D'ESSAI EN FONCTION DE LA HAUTEUR, APRES 75 MINUTES D'ESSAI DE CHACUNE DES CONFIGURATIONS D'ESSAI.	27
FIGURE 1-17 : EVOLUTION DES TEMPERATURES AU CENTRE DU CONDUIT A 545 ET 1340 MM AU-DESSUS DU PLAFOND D'ESSAI TI ET GEP50	28
FIGURE 1-18 : TEMPERATURE EN FONCTION DES CAPTEURS A 20, 40, 60 ET 100 MM DE LA PAROI INTERIEUR DU CONDUIT TI ET GEP50 - A : 30 MIN - B : 75 MIN D'ESSAI	28
FIGURE 1-19 : TEMPERATURES A 20, 40, 60 ET 100 MM DE LA PAROI INTERNE DU CONDUIT D'ESSAI AU BOUT DE 45 MIN D'ESSAI POUR L'ESSAI N°2 DU CONDUIT TI	29
FIGURE 1-20 : EVOLUTION DE LA TEMPERATURE A 20, 60 ET 100 MM DE LA PAROI INTERIEURE ENTRE 42 A 47 MINUTES DE L'ESSAI N°2 DU CONDUIT TI	30
FIGURE 1-21 : EVOLUTION DE LA TEMPERATURE DE CONTACT EXTERIEUR DU CONDUIT D'ESSAI A 25, 195 ET 325 MM AU-DESSUS DU PLAFOND POUR LE CONDUIT TI ET GEP50	31
FIGURE 1-22 : ILLUSTRATION SCHEMATIQUE DU DOMAINE A MAILLER EN TENANT COMPTE DES DIFFERENTS SOLIDES ET FLUIDES	33
FIGURE 1-23 : ILLUSTRATION DE LA COMPOSITION D'UNE MAILLE	33
FIGURE 1-24 : ILLUSTRATION DU MAILLAGE A L'EXTERIEUR DU FOUR A L'INTERFACE ENTRE LE CONDUIT D'ESSAI ET L'AIR AMBIANT ...	35
FIGURE 1-25 : REPRESENTATION 2D DE LA CONFIGURATION MODELISEE AVEC « TE FERME » (A) ET « TE OUVERT » (B) (VUE DU COTE N°1) AVEC LES PAROIS CONSIDEREES COMME LES CONDITIONS LIMITES D'ENTREE, DE SORTIE ET LES FRONTIERES SOLIDES	40
FIGURE 1-26 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DES DEUX CAS DE FIGURE DE CONDITIONS AUX LIMTES SORTANT – A : CONDITION DE TYPE OUTFLOW – B : CONDITION DE VITESSE	41
FIGURE 1-27 : EVOLUTION DE LA CAPACITE THERMIQUE MASSIQUE DE LA BRIQUE REFRACTAIRE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE .	45
FIGURE 1-28 : COMPARAISON DES TEMPERATURES NUMERIQUES ET EXPERIMENTALES DANS LES PAROIS VERTICALES (A), A 1340 (B) ET 1640 MM (C) AU-DESSUS DU SOL POUR LES TROIS MODELES DE cp EN FONCTION DE LA TEMPERATURE	47
FIGURE 1-29 : COMPARAISON NUMERIQUE ET EXPERIMENTALE DE L'EVOLUTION DE LA TEMPERATURE AU CENTRE DU CONDUIT D'ESSAI A 545 ET A 1340 MM AU-DESSUS DU SOL, POUR 4 CONFIGURATIONS DE CAL	48
FIGURE 1-30 : COUPES HORIZONTALES DE TEMPERATURE A 555 ET 1340 MM AU-DESSUS DU SOL APRES 18 MINUTES DE SIMULATION POUR LE CONDUIT TI EN FONCTION DE LA CAL DECLAREE	49
FIGURE 1-31 : COUPES HORIZONTALES DE TEMPERATURE A 1340 MM AU-DESSUS DU SOL TOUTES LES 10 MINUTES DE SIMULATION POUR LE CONDUIT TI EN FONCTION DE LA CAL « VITESSE » ET « OUTFLOW »	49

FIGURE 1-32 : COUPES HORIZONTALES DE VITESSE A 545 ET 1340 MM AU-DESSUS DU SOL APRES 18 MINUTES DE SIMULATION POUR LE CONDUIT TI EN FONCTION DE LA CAL DECLAREE.....	50
FIGURE 1-33 : COMPARAISON NUMERIQUE ET EXPERIMENTALE DE L'EVOLUTION DE LA TEMPERATURE DE CONTACT EXTERIEURE DU CONDUIT D'ESSAI A 1340 ET A 1640 MM AU-DESSUS DU SOL POUR 4 CONFIGURATIONS DE CAL	51
FIGURE 1-34 : ILLUSTRATION DU MOUVEMENT D'AIR SUR LA PAROI DU CONDUIT EN FONCTION DE LA CAL : (A) DE TYPE PRESSION ET (B) DE TYPE OUTFLOW	51
FIGURE 1-35 : COMPARAISON NUMERIQUE ET EXPERIMENTALE DE L'EVOLUTION DE LA TEMPERATURE A L'INTERIEUR DU FOUR A 160 (A), 545 (B) ET 975 MM (C) AU-DESSUS DU SOL POUR LE CONDUIT TI.....	53
FIGURE 1-36 : COMPARAISON NUMERIQUE ET EXPERIMENTALE DE L'EVOLUTION DE LA TEMPERATURE EN FONCTION DU TEMPS POUR LE CONDUIT TI – A : PAROIS VERTICALES DU FOUR – B : PAROI HORIZONTALE DU FOUR – C : CENTRE DU CONDUIT A 545 MM AU-DESSUS DU SOL – D : CENTRE DU CONDUIT A 1340 MM AU-DESSUS DU SOL	54
FIGURE 1-37 : COMPARAISON NUMERIQUE ET EXPERIMENTALE DE L'EVOLUTION DE LA TEMPERATURE DE CONTACT EXTERIEURE DU CONDUIT D'ESSAI A 1340 (A) ET A 1640 (B) MM AU-DESSUS DU SOL POUR LE CONDUIT TI	55
FIGURE 1-38 : COMPARAISON NUMERIQUE ET EXPERIMENTALE DE L'EVOLUTION DE LA TEMPERATURE AU CENTRE DU CONDUIT D'ESSAI A 545 (A), 1340 (B) ET 1640 MM (C) AU-DESSUS DU SOL POUR LE CONDUIT GEP50	56
FIGURE 1-39 : COMPARAISON NUMERIQUE ET EXPERIMENTALE DE L'EVOLUTION DE LA TEMPERATURE DE CONTACT EXTERIEURE DU CONDUIT D'ESSAI A 1340 (A) ET A 1640 MM (B) AU-DESSUS DU SOL POUR LE CONDUIT GEP50.....	57
FIGURE 1-40 : COMPARAISON NUMERIQUE ET EXPERIMENTALE DE L'EVOLUTION DE LA TEMPERATURE AU CENTRE (A) ET AU CONTACT EXTERIEURE DU CONDUIT D'ESSAI A 1340 MM AU-DESSUS DU SOL (B) POUR 4000 ET 6000 MM DE CONDUIT GEP50	58
FIGURE 1-41 : COMPARAISON NUMERIQUE ET EXPERIMENTALE DE L'EVOLUTION DE LA TEMPERATURE POUR LE CONDUIT TI/GEP50 EN CONDITION « TE OUVERT » - A : CENTRE DU CONDUIT D'ESSAI A 1340 ET 1640 MM AU-DESSUS DU SOL – B : CONTACT DE LA PAROI EXTERIEURE DU CONDUIT D'ESSAI A 1340 ET 1640 MM AU-DESSUS DU SOL.....	59
FIGURE 2-1 : SCHEMA SIMPLIFIE DES VOIES REACTIONNELLES DE LA CONVERSION THERMOCHEMIE DU BOIS. ADAPTE DE [35].	65
FIGURE 2-2 : SCHEMA SIMPLIFIE DES VOIES REACTIONNELLES DE LA PYROLYSE PRIMAIRE DU BOIS. ADAPTE DE [35].....	68
FIGURE 2-3 : COMPOSITION DES PRODUITS DE LA PYROLYSE DU BOIS [58]	69
FIGURE 2-4 : PYROLYSE DE LA LIGNINE (2°C.MIN ⁻¹), ADAPTEE DE [48]. PRINCIPALES REACTIONS SE PRODUISANT ET COMPOSANTS PRODUITS	71
FIGURE 2-5 : PYROLYSE DE LA CELLULOSE (2°C.MIN ⁻¹), ADAPTEE DE [48]. PRINCIPALES REACTIONS SE PRODUISANT ET COMPOSANTS PRODUITS	71
FIGURE 2-6 : PYROLYSE DE L'HEMICELLULOSE (2°C.MIN ⁻¹) ADAPTEE DE [48]. PRINCIPALES REACTIONS SE PRODUISANT ET COMPOSANTS PRODUITS.....	72
FIGURE 2-7 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DES REACTIONS PRIMAIRES, SECONDAIRES ET TERTIAIRES DANS LA PHASE SOLIDE, LIQUIDE ET VAPEUR. ZOOM SUR LA PHASE LIQUIDE. ADAPTEE DE [35]	73
FIGURE 2-8 : DEGRADATION DE LA BIO-HUILE A 10, 20 ET 30°C.MIN ⁻¹ SOUS ATMOSPHERE OXYDANTE : (A) COURBE ATG, (B) COURBE DTG [73].....	74
FIGURE 2-9 : PRODUCTION DE COKE ISSUE DE LA PYROLYSE DE BIO-HUILE ET SES FRACTIONS (SOLUBLES ET INSOLUBLES) EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE PYROLYSE (250-800°C) [60].....	76
FIGURE 2-10 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DES REACTIONS PRIMAIRES, SECONDAIRES ET TERTIAIRES DANS LA PHASE SOLIDE, LIQUIDE ET VAPEUR. ZOOM SUR LA PHASE SOLIDE. ADAPTEE DE [35].....	77
FIGURE 2-11 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DES REACTIONS SECONDAIRES DANS LA PHASE SOLIDE	77
FIGURE 2-12 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE LA MATURATION DU CHARBON [47, 48, 62, 65].....	78
FIGURE 2-13 : MECANISME DE CONVERSION DES COMPOSES GOUDRONS (PAR EXEMPLE TOLUENE ET NAPHTALENE) SUR UNE SURFACE CHARBONNEUSE [80].	79
FIGURE 2-14 : RESIDU OBTENU A 1000°C (ATMOSPHERE INERTE, TEMPS DE RESIDENCE 1s) [47]	80
FIGURE 2-15 : RESIDUS FIBREUX A GAUCHE ET POREUX AU CENTRE (100% N ₂ , 800 °C, 1s) [47]. CENOSPHERE A DROITE (CARBONISATION, 900°C, 10°C.MIN ⁻¹) [84]	81
FIGURE 2-16 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DES REACTIONS PRIMAIRES, SECONDAIRES ET TERTIAIRES DANS LA PHASE SOLIDE, LIQUIDE ET VAPEUR. ZOOM SUR LA PHASE VAPEUR. ADAPTEE DE [35]	82
FIGURE 2-17 : MATURATION DU GOUDRON, ADAPTEE DE [36]	82
FIGURE 2-18 : DISTRIBUTION DES QUATRE CLASSES DE GOUDRONS EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE PYROLYSE DE LA BIOMASSE POUR UN TEMPS DE PASSAGE DE 0,3 S DANS UN REACTEUR A PISTON [99].	84
FIGURE 2-19 : REPRESENTATION DES DIFFERENTES PARTICULES DANS LES CONDUITS DE FUMEE EN FONCTION DE LEUR TAILLE [102]	86
FIGURE 2-20 : PROCESSUS DE FORMATION ET D'EVOLUTION DES AGREGATS DE SUIES DANS UNE FLAMME [119].....	87
FIGURE 2-21 : EXEMPLE DE CROISSANCE DE SURFACE AVEC DES HAP (A) ET DE L'ACETYLENE (B) [108].	88

FIGURE 2-22 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DES MOLECULES AROMATIQUES DE C24-C250. LES LIGNES REPRESENTENT LES LIMITES DES OLIGOMERES DU BENZENE (HAUTE VALEUR H/C) ET DES AROMATIQUES CONDENSES (FAIBLE VALEUR H/C) [108].	89
FIGURE 2-23 : DEFAUTS DE STRUCTURE RESULTANT : A GAUCHE D'UN CYCLE A 5 NOYAUX AROMATIQUES ISOLEES ENTOURE DE CYCLES A 6 NOYAUX ; A DROITE D'UN CYCLE A 5 NOYAUX EN VOISINAGE INDIRECT AVEC UN CYCLE A 7 NOYAUX SEPRES PAR UNE UNITE DE TYPE NAPHTALENE). D'APRES [62, 104].	90
FIGURE 2-24 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DES MECANISMES DE PRODUCTION DE COKE. ADAPTEE D'ALBRIGHT ET AL. [77].	91
FIGURE 2-25 : REPRESENTATION DES PLAQUES DE PRELEVEMENT DE CREOSOTE LISSES (GAUCHE) ET AVEC ASPERITES (DROITE).	97
FIGURE 2-26 : ZONE DE DEPOT PRIVILEGIE DES RESIDUS.	97
FIGURE 2-27 : ORGANIGRAMME DES DIFFERENTES ETAPES DE TRANSFORMATION DE LA « CREOSOTE », ADAPTE DE [11].	102
FIGURE 2-28 : DIGRAMME DE VAN KREVELEN POUR LES RESIDUS, CHARBON, GOUDRON, BIO-HUILE ET SUIES.	103
FIGURE 2-29 : TRANSMITTANCES NORMALISEES EN FONCTION DES NOMBRES D'ONDE DES RESIDUS "ARTIFICIELS" ET "REELS".	105
FIGURE 2-30 : CLICHES DES DIFFERENTS ASPECTS DE SURFACE OBSERVES – A : POREUX – B : LUISANT ET LISSE – C : LUISANT AVEC RELIEF – D ET E : CROUTEUX – F : GRANULEUX.	108
FIGURE 2-31 : ILLUSTRATION DES ASPERITES EN SURFACE DU RESIDU – A : PB10, X20 & LUMIERE POLARISEE – B : PB8, X20 & CHAMP SOMBRE – C : PBA2V, X20 & CHAMP SOMBRE – D : PB11, X2,5 & CHAMP SOMBRE – E : PB10, X50 & CHAMP SOMBRE – F : PB1, X20 & CHAMP SOMBRE.	109
FIGURE 2-32 : SCHEMA DES SITUATIONS TYPIQUES POUR LA STRUCTURE DES DEPOTS [148].	110
FIGURE 2-33 : MASSE VOLUMIQUE APPARENTE (A) ET REELLE (B) EN FONCTION DES MATERIAUX DE CETTE ETUDE ET DE LA LITTERATURE SCIENTIFIQUE [70, 75, 76, 150, 151].	112
FIGURE 2-34 : RAPPORT D'AIR THEORIQUE EXPULSEE EN FONCTION DE LA COMPRESSION DU RESIDU POUR LES RESIDUS EN BLOCS ET EN POUDRE (A), LES RESIDUS PGI ET CENDRES (B) ET LE CHARBON (C).	115
FIGURE 2-35 : RAPPORT ATOMIQUE O/C ET H/C EN FONCTION DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE « REELLE » DES RESIDUS DE LA SERIE PB ET DES RESIDUS PGI.	116
FIGURE 2-36 : LIMITES DE CONDUCTIVITE THERMIQUE EFFECTIVE POUR DES MATERIAUX POREUX « INTERNE » ET « EXTERNE » -Eq(3). : MODELE EMT - Eq(4). : POROSITE EXTERNE - Eq(5). : POROSITE INTERNE [153].	117
FIGURE 2-37 : PCI EN FONCTION DU RAPPORT ATOMIQUE O/C (A) ET H/C (B) DES RESIDUS « ARTIFICIELS » ET « REELS ».	119
FIGURE 2-38 : VITESSE DE PERTE DE MASSE NORMALISEE SOUS 21% D'O ₂ (A, D & G) ET 100% N ₂ (B, E & H) ET PRODUCTION DE GAZ (C, F & I) A 5°C.MIN ⁻¹ SOUS N ₂ EN FONCTION DE LA TEMPERATURE POUR LE CHARBON « ARTIFICIEL », LE RESIDU PB3 ET RESIDU PB10.	122
FIGURE 2-39 : VITESSE DE PERTE DE MASSE NORMALISEE SOUS 21% D'O ₂ (A, D & G) ET 100% N ₂ (B, E & H) ET PRODUCTION DE GAZ (C, F & I) A 5°C.MIN ⁻¹ SOUS N ₂ EN FONCTION DE LA TEMPERATURE POUR LE GOUDRON COMMERCIAL, LES RESIDUS PBA1-C5 ET PBA2V.	124
FIGURE 2-40 : VITESSE DE PERTE DE MASSE NORMALISEE SOUS 21% D'O ₂ (A) ET 100% N ₂ (B) ET PRODUCTION DE GAZ (C) A 5°C.MIN ⁻¹ SOUS N ₂ EN FONCTION DE LA TEMPERATURE POUR LE PGI2.	126
FIGURE 2-41 : SCHEMA REACTIONNEL DE DECOMPOSITION POUR LE GOUDRON COMMERCIAL ET LE RESIDU PB10.	127
FIGURE 2-42 : MLR NORMALISEE (A, B, D ET E) ET RAPPORT MASSIQUE (C ET F) POUR LE RESIDU PB10 ET LE GOUDRON COMMERCIAL.	129
FIGURE 2-43 : REPRESENTATION DES RESIDUS DANS L'ESPACE VECTORIEL.	134
FIGURE 2-44 : RECAPITULATIF DES PROPRIETES THERMO-PHYSIQUES, STRUCTURELLES, CHIMIQUES EN FONCTION DES CLASSES DE RESIDU.	137
FIGURE 3-1 : REPRESENTATION DES PARAMETRES A ANALYSER AU COURS DE LA CAMPAGNE EXPERIMENTALE A L'ECHELLE DU MATERIAU.	140
FIGURE 3-2 : CLICHES DES PORTES ECHANTILLONS – A : CONFIGURATION N°1 (CCAC) - B : CONFIGURATION N°2 (CC).	148
FIGURE 3-3 : ILLUSTRATION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL.	149
FIGURE 3-4 : PROCESSUS D'INFLAMMATION DU CAS N°1 – RESIDU PB11.	151
FIGURE 3-5 : PROCESSUS D'INFLAMMATION DU CAS N°2 – CROISSANCE INSTANTANEE – RESIDU PB4.	152
FIGURE 3-6 : PROCESSUS D'INFLAMMATION DU CAS N°2 – CROISSANCE LOCALE PUIS PROPAGATION – RESIDU PBA1-C1.	152
FIGURE 3-7 : PROCESSUS D'INFLAMMATION DU CAS N°2 – CROISSANCE DE LA FLAMME LOCALE – RESIDU PBA2H.	153
FIGURE 3-8 : PROCESSUS D'INFLAMMATION DU CAS N°2 – FLAMME AU NIVEAU DE L'ELECTRODE – RESIDU PB7.	153
FIGURE 3-9 : PROCESSUS D'INFLAMMATION DU CAS N°3 – PBA2V (GAUCHE) : INFLAMMATION GENERALISEE – PB4 (DROITE) : INFLAMMATION PREFERENTIELLE.	154
FIGURE 3-10 : PROCESSUS D'INFLAMMATION DU CAS N°4.	154
FIGURE 3-11 : PROCESSUS D'INFLAMMATION DU CAS N°5 – A : OXYDATION SUR TOUTE LA SURFACE DU RESIDU – B : OXYDATION DANS L'EPAISSEUR DU RESIDU.	155

FIGURE 3-12 : EVOLUTION DU DELAI D'INFLAMMATION DE DIFFERENTS RESIDUS EN FONCTION DU FLUX RADIANT (RESIDU A 35 MM DES SPIRALES) POUR UNE AUTO-INFLAMMATION (A) ET UNE INFLAMMATION PILOTEE (B) – FLECHES ROUGES TRADUISENT LA TRANSITION ENTRE L'INFLAMMATION EN PHASE GAZEUSE ET L'INFLAMMATION INCANDESCENTE (ASSIMILEE A LA SURFACE) ..	157
FIGURE 3-13 : CORRELATION ENTRE L'EPaisseur THERMIQUE, MASSE VOLUMIQUE ET FLUX INCIDENT DU RESIDU PBA2V	159
FIGURE 3-14 : DELAI D'INFLAMMATION MODIFIE EN FONCTION DU FLUX INCIDENT DU RESIDU PBA2V – A : AUTO-INFLAMMATION – B : INFLAMMATION PILOTEE	160
FIGURE 3-15 : DELAI D'INFLAMMATION CORRIGE EN FONCTION DU FLUX INCIDENT – A : AUTO-INFLAMMATION – B : INFLAMMATION PILOTEE	162
FIGURE 3-16 : EVOLUTION DU DELAI D'INFLAMMATION (A) ET DE L'INVERSE DE LA RACINE CARREE DU DELAI D'INFLAMMATION (B) EN FONCTION DU FLUX INCIDENT POUR LE RESIDU PBA2V. EN POINTILLE, SONT INDIQUEES LES LIMITES DU COMPORTEMENT THERMIQUE TRANSITOIRE (ORANGE) ET FIN (VERT)	164
FIGURE 3-17 : DELAI D'INFLAMMATION DES RESIDUS PBA2V, PBA1-C1 ET PBA2H EN FONCTION DE LA CONCENTRATION D'O ₂ A 25 MM DES SPIRALES – AUTO-INFLAMMATION ET INFLAMMATION PILOTEE.....	166
FIGURE 3-18 : DELAI D'INFLAMMATION EN FONCTION DU RAPPORT SURFACE/EPaisseur DU RESIDU PBA2V ET A 35MM DES SPIRALES – A : 50 kW.M ⁻² – B : 35 kW.M ⁻²	168
FIGURE 3-19 : EVOLUTION DE LA TEMPERATURE D'INFLAMMATION THEORIQUE EN FONCTION DU FLUX INCIDENT - A : AUTO-INFLAMMATION - B : INFLAMMATION PILOTEE	171
FIGURE 3-20 : ILLUSTRATION DE L'EMPLACEMENT DES THERMOCOUPLES.....	171
FIGURE 3-21 : EVOLUTION DE LA TEMPERATURE DE SURFACE EN FONCTION DU TEMPS DU RESIDU PBA2V A 50 kW.M ⁻² – A & C : INFLAMMATION PILOTEE – B & D : AUTO-INFLAMMATION	172
FIGURE 3-22 : EVOLUTION DE LA TEMPERATURE DE SURFACE EN FONCTION DU TEMPS DU CHARBON A 60 kW.M ⁻²	174
FIGURE 3-23 : EVOLUTION DE LA MLR ET DU RAPPORT MASSIQUE EN FONCTION DU TEMPS POUR LE RESIDU PBA2V SOUS 50 kW.M ⁻² – A : MLR EN INFLAMMATION PILOTEE (PI) – B : MLR EN AUTO-INFLAMMATION – C : MLR ET RAPPORT MASSIQUE EN PI.	178
FIGURE 3-24 : EVOLUTION DE LA MLR EN FONCTION DU TEMPS POUR LE RESIDU PBA2V SOUS PLUSIEURS FLUX INCIDENT – A : MLR EN AUTO-INFLAMMATION (AI) – B : MLR EN INFLAMMATION PILOTEE (PI) – C : MLR A 15, 18 ET 21% D'O ₂ VOL. SOUS 50 kW.M ⁻² (AI) – D : MLR A 15, 18 ET 21% D'O ₂ VOL. SOUS 50 kW.M ⁻² (PI).....	180
FIGURE 3-25 : CORRELATIONS DE LA VITESSE DE PERTE DE MASSE SPECIFIQUE MOYENNE (A) ET DU T ₅₀ (B) AVEC D'AUTRES FACTEURS	183
FIGURE 3-26 : EVOLUTION DU REGIME DE COMBUSTION EN FONCTION DU TEMPS – RESIDU PB12 SOUS 55 kW.M ⁻² EN AUTO-INFLAMMATION.....	185
FIGURE 3-27 : DUREE DE FLAMME VIVE EN FONCTION DE LA MASSE INITIALE D'ECHANTILLON.....	187
FIGURE 3-28 : REPRESENTATION DU HRR MOYEN EN AUTO-INFLAMMATION (A) ET EN INFLAMMATION PILOTEE (B) AINSI QUE LE HRR MAXIMAL EN AUTO-INFLAMMATION (C) ET INFLAMMATION PILOTEE (D) POUR L'ENSEMBLE DES RESIDUS TESTES	189
FIGURE 3-29 : HRR MOYEN DES RESIDUS TESTES PENDANT LA FLAMME VIVE, LA FLAMME BLEUE ET EN MOYENNE SUR L'ESSAI – A : AUTO-INFLAMMATION – B : INFLAMMATION PILOTEE	190
FIGURE 3-30 : EVOLUTION DU HRR EN FONCTION DE LA CONCENTRATION D'O ₂ (15, 18 ET 21% VOL.) DU RESIDU PBA2V A 50 kW.M ⁻²	191
FIGURE 3-31 : EVOLUTION DU HRR, DU RAPPORT CO SUR CO ₂ EN FONCTION DU TEMPS POUR DIFFERENTES CONDITIONS EXPERIMENTALES	192
FIGURE 3-32 : EVOLUTION DU HRR EN FONCTION DU RAPPORT SURFACE/EPaisseur DU RESIDU PBA2V A 50 kW.M ⁻² EN AUTO-INFLAMMATION – A : EPaisseur CONSTANTE A 4 MM – B : EPaisseur VARIABLE	193
FIGURE 3-33 : GONFLEMENT DU RESIDU PBA2V – PB11 : AVEC FLAMME – PBA2V : SANS FLAMME	195
FIGURE 3-34 : EVOLUTION DU GONFLEMENT LOCAL DU RESIDU PB12 EN AUTO-INFLAMMATION.....	196
FIGURE 3-35 : EVOLUTION DU HRR EN FONCTION DU TEMPS POUR DU GOUDRON	196
FIGURE A-1 : PHOTOGRAPHIE DU BANC DE RESISTANCE AU FEU INSTRUMENTE	223
FIGURE B-1 : EXEMPLE DE TRAITEMENT POUR L'ECHANTILLON PB 6.....	226
FIGURE B-2 : CLICHE GLOBAL (A) ET RESSERRES (B & C) DU RESIDU "REEL" PB2.....	226
FIGURE B-3 : CLICHE DE TASSEMENT DES RESIDUS – A. CONFIGURATION 1 : 0 BAR – B. CONFIGURATION 4 : 0,23 BAR	229
FIGURE B-4 : EVOLUTION DU TAUX DE COMPRESSION DES RESIDUS PB10 (A) ET PB7 (B) EN FONCTION DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE. LA COURBE ROUGE CORRESPOND A UNE REGRESSION LINEAIRE (A) OU LOGARITHMIQUE (B)	230
FIGURE B-5 : A : ECHANTILLON DE SOUS FORME DE PASTILLE - B : ECHANTILLON SOUS FORME DE POUDRE ET DE PASTILLE.	233

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1-1 : LONGUEURS ET HAUTEURS DES ELEMENTS REQUISES PAR LE PROJET DE NORME PREN 1366-13 [12]	8
TABLEAU 1-2 : GAMME DE PRESSION DE FONCTIONNEMENT SELON LA FONCTIONNALITE DES CONDUITS	11
TABLEAU 1-3 : INSTRUMENTATION INSTALLEE DANS LE FOUR DE RESISTANCE AU FEU	14
TABLEAU 1-4 : CARACTERISTIQUES DES DEUX CONDUITS D'ESSAI TESTES AVEC L'INSTRUMENTATION COMPLETE	15
TABLEAU 1-5 : CARACTERISTIQUES DIMENSIONNELLES DES DEUX FOURS DE RESISTANCE AU FEU UTILISES	17
TABLEAU 1-6 : EMBLEMES DES TEMPERATURES DE GAZ DANS LE FOUR AUTOUR DU CONDUIT D'ESSAI	17
TABLEAU 1-7 : PUISSANCE ESTIMEE DELIVREE PAR LE BRULEUR POUR CHACUNE DES CONFIGURATIONS D'ESSAI	24
TABLEAU 1-8 : ECARTS MOYENS ENTRE LA TEMPERATURE DANS LE FOUR ET DANS LE CARNEAU AMONT DU FOUR POUR LE CONDUIT TI ET GEP50	25
TABLEAU 1-9 : VITESSE DES GAZ CHAUDS EN AVAL DU FOUR POUR LES ESSAIS AVEC LE CONDUIT TI ET GEP50	25
TABLEAU 1-10 : DONNEES D'ENTREE	41
TABLEAU 1-11 : DONNEES DE SORTIE POUR LA CONFIGURATION « TE FERME »	42
TABLEAU 1-12 : DONNEES DE SORTIE POUR LA CONFIGURATION « TE OUVERT »	42
TABLEAU 1-13 : DONNEES THERMIQUES APPLIQUEES AUX CONDITIONS AUX LIMITES DES PAROIS	43
TABLEAU 1-14 : DONNEES THERMO-PHYSIQUES DU MELANGE GAZEUX DANS LE FOUR	43
TABLEAU 1-15 : DONNEES THERMO-PHYSIQUES DE L'AIR AU-DESSUS DU FOUR ET DANS LE CONDUIT D'ESSAI	44
TABLEAU 1-16 : POROSITE DES MATERIAUX	44
TABLEAU 1-17 : RECAPITULATIF DES CONFIGURATIONS DES CONDITIONS DE SORTIES DU CONDUIT D'ESSAI APPORTANT LES MEILLEURS RESULTATS	52
TABLEAU 1-18 : RECAPITULATIF DES CONDITIONS AUX LIMITES APPLIQUEES SUR L'ENSEMBLE DU DOMAINE	52
TABLEAU 1-19 : RECAPITULATIF DES PARAMETRES DU MODELE NUMERIQUE	52
TABLEAU 1-20 : RECAPITULATIF DES CONDITIONS AUX LIMITES APPLIQUEES SUR L'ENSEMBLE DU DOMAINE	58
TABLEAU 2-1 : CLASSEMENT DES GOUDRONS EN FONCTION DE LA TEMPERATURE [37, 38, 39, 40]	66
TABLEAU 2-2 : GRANDES FAMILLES DES ESPECES CHIMIQUES PRESENTES DANS LES COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS [42]	66
TABLEAU 2-3 : ESPECES CHIMIQUES MAJORITAIREMENT EMISES LORS DE LA DECOMPOSITION THERMIQUE DE LA CELLULOSE, DE L'HEMICELLULOSE, DE LA LIGNINE ET DU BOIS	73
TABLEAU 2-4 : RENDEMENT DE PRODUCTION DE COKE EN FONCTION DES CONDITIONS EXPERIMENTALES [60, 70, 75, 79]	77
TABLEAU 2-5 : PRODUITS COURAMMENT RENCONTRES LORS DE LA PYROLYSE ET COMBUSTION DU BOIS	85
TABLEAU 2-6 : GAMME DE TEMPERATURE DE POINT DE ROSEE EN FONCTION DE LA CLASSE DE GOUDRON CONSIDEREE [8, 37, 94, 99, 130]	93
TABLEAU 2-7 : LISTE DE PARAMETRES INFLUENÇANT LA DEGRADATION THERMIQUE DU BOIS	94
TABLEAU 2-8 : NOM, PROVENANCE ET MASSE DE CHACUN DES RESIDUS DITS "REELS"	95
TABLEAU 2-9 : JUSTIFICATIFS DES REGLAGES RELATIFS AUX FACTEURS INFLUANT LA CONVERSION THERMIQUE DU BOIS	96
TABLEAU 2-10 : DESCRIPTION DE LA TYPOLOGIE DES DEUX BANCS D'ESSAI : N°1 (GAUCHE) ET N°2 (DROITE)	98
TABLEAU 2-11 : CARACTERISTIQUES DES THERMOCOUPLES GAINES ET FILAIRES	98
TABLEAU 2-12 : NOM ET MASSE DES RESIDUS "ARTIFICIELS"	99
TABLEAU 2-13 : COMPOSITION ELEMENTAIRE DES RESIDUS « REELS », « ARTIFICIELS » ET DES MATERIAUX DE REFERENCE AINSI QUE LES DONNEES ISSUES DE LA LITTERATURE	101
TABLEAU 2-14 : NATURE DES ESPECES CHIMIQUES OBSERVEES SELON LE GROUPE DE RESIDU ET DE MATERIAU DE REFERENCE	105
TABLEAU 2-15 : RESULTATS DE L'ANALYSE PAR L'ADDITION SUCCESSIVE DES PROPORTIONS MASSIQUES DE CHAQUE TAILLE DE GRAINS ET DE LA TYPOLOGIE DES PARTICULES COMPOSANT LES RESIDUS	107
TABLEAU 2-16 : CLASSIFICATION DES RESIDUS ET DES MATERIAUX DE REFERENCE EN FONCTION DE LA MASSE VOLUMIQUE APPARENTE ET REELLE	112
TABLEAU 2-17 : CONDUCTIVITE, EFFUSIVITE, DIFFUSIVITE ET INERTIE THERMIQUE A TEMPERATURE AMBIANTE ET MASSE VOLUMIQUE APPARENTE DE RESIDUS "REELS", "ARTIFICIELS" ET MATERIAUX DE REFERENCE	114
TABLEAU 2-18 : POROSITE « EXTERNE » DES RESIDUS « REELS », « ARTIFICIELS » ET DES MATERIAUX DE REFERENCE	117
TABLEAU 2-19 : PCS ET PCI DES RESIDUS « ARTIFICIELS », « REELS » ET DES MATERIAUX DE REFERENCE	118
TABLEAU 2-20 : COMPOSITION INITIALE ET PARAMETRES CINETIQUES DU RESIDU PB10 ET DU GOUDRON COMMERCIAL	128
TABLEAU 2-21 : CONDITIONS D'ESSAIS POUR LA DETERMINATION DE LA CAPACITE THERMIQUE MASSIQUE SELON CHAQUE METHODE	130
TABLEAU 2-22 : CARACTERISTIQUES DE DU CALORIMETRE DIFFERENTIEL A BALAYAGE MODULE (MDSC)	131

TABLEAU 2-23 : FORMULE EMPIRIQUE DE L'EVOLUTION DE LA CAPACITE THERMIQUE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE.....	131
TABLEAU 3-1 : CLASSIFICATION DES RESIDUS ET RESIDUS SELECTIONNES POUR LA CAMPAGNE EXPERIMENTALE (CCAC = CONE CALORIMETRE A ATMOSPHERE CONTROLEE – CC = CONE CALORIMETRE ISO 5660 [13])	143
TABLEAU 3-2 : CARACTERISTIQUES DES DEUX CONFIGURATIONS DES CONES CALORIMETRES UTILISES.....	146
TABLEAU 3-3 : LISTE DES GAZ CALIBRES ET LIMITES DE QUANTIFICATION DE L'IRTF UTILISE DANS CETTE ETUDE.....	149
TABLEAU 3-4 : RECAPITULATIF DES PROCESSUS D'INFLAMMATION OBSERVES POUR TOUS LES RESIDUS ETUDIES	155
TABLEAU 3-5 : FLUX CRITIQUES ESTIMES EXPERIMENTALEMENT ET CALCULES POUR DIFFERENTS RESIDUS DE COMBUSTION.....	163
TABLEAU 3-6 : FLUX CRITIQUE ESTIME EN TENANT COMPTE DU TEMPS DE DIFFUSION THERMIQUE	165
TABLEAU 3-7 : TEMPERATURES D'INFLAMMATION ESTIMEES PAR CALCUL POUR DIFFERENTS RESIDUS.....	170
TABLEAU 3-8 : REPOSE THERMIQUE (TRP) ET INERTIE THERMIQUE (P) CALCULEES	175
TABLEAU 3-9 : VALEURS DES CHALEURS DE COMBUSTION ET DE GAZEIFICATION DES RESIDUS	181
TABLEAU 3-10 : TEMPS DE PRESENCE DES DIFFERENTES FLAMMES ET DE L'OXYDATION POUR LES RESIDUS DE L'ETUDE	186
TABLEAU 3-11 : GONFLEMENT ET RETRACTATION DES RESIDUS AU COURS DES ESSAIS	194
TABLEAU 3-12 - COMPARAISON DES FACTEURS DE VUE ET DU GAIN D'ENERGIE A DIFFERENTES DISTANCES DES SPIRALES.....	197
TABLEAU A-1 : DONNEES THERMO-PHYSIQUES DE LA BRIQUE REFRACTAIRE.....	222
TABLEAU A-2 : DONNEES THERMO-PHYSIQUES DU SILICATE DE CALCIUM	222
TABLEAU A-3 : DONNEES THERMO-PHYSIQUES DE LA VERMICULITE	222
TABLEAU A-4 : DONNEES THERMO-PHYSIQUES DE LA LAINE DE ROCHE EN VRAC ET EN COQUILLE.....	222
TABLEAU A-5 : DONNEES THERMO-PHYSIQUES DE L'ACIER INOXYDABLE	222
TABLEAU B-1 : CARACTERISTIQUES DE L'ANALYSEUR D'HUMIDITE	224
TABLEAU B-2 : CARACTERISTIQUES TECHNIQUES DE L'IRTF SPECTRUM GX 2000	225
TABLEAU B-3 : DIAMETRE DES 9 TAMISOIRS UTILISES	225
TABLEAU B-4 : CARACTERISTIQUES TECHNIQUES DU MICROSCOPE AXIO IMAGER VARIO Z2	227
TABLEAU B-5 : CARACTERISTIQUES DES TROIS SOURCES DE LUMIERE UTILISEES.....	227
TABLEAU B-6 : CARACTERISTIQUES DE L'ANALYSEUR DE CONDUCTIVITE ET D'EFFUSIVITE THERMIQUE	228
TABLEAU B-7 : CONFIGURATION D'ASSEMBLAGE DE POIDS POUR REALISER DES TASSEMENTS DE 0 A 2 BAR	229
TABLEAU B-8 : LOI DE COMPORTEMENT LINEAIRE DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE EN FONCTION DU TAUX DE COMPRESSION	231
TABLEAU B-9 : LOI DE COMPORTEMENT LOGARITHMIQUE DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE EN FONCTION DU TAUX DE COMPRESSION	232
TABLEAU B-10 : CARACTERISTIQUES TECHNIQUES DE LA BOMBE CALORIMETRIQUE C200	232
TABLEAU B-11 : CARACTERISTIQUES DE L'ANALYSEUR THERMOGRAVIMETRIQUE	233
TABLEAU B-12 : CARACTERISTIQUES DU CALORIMETRE A BALAYAGE DIFFERENTIEL	233
TABLEAU C-1 : COMPOSITION ELEMENTAIRE DES RESIDUS "REELS" ISSUS DE POELES A GRANULES.....	235
TABLEAU C-2 : COMPOSITION ELEMENTAIRE DES RESIDUS "REELS" ISSUS DES APPAREILS A BUCHES.....	236
TABLEAU C-3 : COMPOSITION ELEMENTAIRE DES RESIDUS "ARTIFICIELS" ISSUS DE FOYERS FERMES	237
TABLEAU D-1 : CONDUCTIVITE THERMIQUE A TEMPERATURE AMBIANTE ET DENSITE APPARENTE DE RESIDUS "REELS", "ARTIFICIELS" ET MATERIAUX DE REFERENCE.....	238
TABLEAU D-2 : CONDUCTIVITE EFFECTIVE, EFFUSIVITE, DIFFUSIVITE ET INERTIE THERMIQUE DES RESIDUS « REELS », « ARTIFICIELS » ET DE REFERENCES	239
TABLEAU E-1 : POROSITE « EXTERNE » DES RESIDUS « REELS », « ARTIFICIELS » ET DES MATERIAUX DE REFERENCE	240
TABLEAU F-1 : PCS ET PCI DES RESIDUS « ARTIFICIELS » ET « REELS ».....	241

INTRODUCTION GENERALE

Historiquement, les conduits de fumée sont intégrés dans les bâtiments d'habitation pour satisfaire aux premiers besoins que sont le chauffage et la cuisson des aliments. Au fur et à mesure des siècles, la technologie des appareils de combustion et la conception des cheminées (acier, maçonnerie, céramique...), n'ont pas cessé d'évoluer. Malgré cela, les feux de cheminées perdurent. Entre 2010 et 2017, ils représentent environ 6% des causes avérées de départ d'incendie dans les bâtiments d'habitation, que ce soit en Europe ou en Amérique du Nord [1, 2, 3, 4, 5].

Dans ce contexte, dès le XVII^{ème} siècle, le ramonage est devenu une action courante, puis en 1884, il intègre la première réglementation pour lutter contre la propagation du feu en France. Au cours des mêmes époques, il est défini un écart au feu (distance séparant la paroi du conduit aux bois de charpente) arbitrairement fixé à 16 cm, qui fut la valeur réglementaire de référence du Document Technique Unifié 24.1 [6] jusqu'en 2006. Désormais, cette distance au feu n'est plus fixe et se détermine à travers une norme d'essai [7].

Aujourd'hui, le conduit de fumée fait partie à part entière du bâtiment, notamment de par son interaction étroite avec le bâtiment pour répondre aux nouveaux besoins : performances énergétiques (étanchéité des bâtiments, rendement de combustion), économies d'énergie (récupération d'énergie) ou développement des énergies renouvelables (combustible bois). Ceci entraîne la révision des normes existantes et l'élaboration de nouvelles afin de prendre en compte l'ensemble des risques de naissance et de propagation du feu. La Figure 0-1 illustre alors les deux scénarii de propagation au feu avérés dans un bâtiment à usage d'habitation.

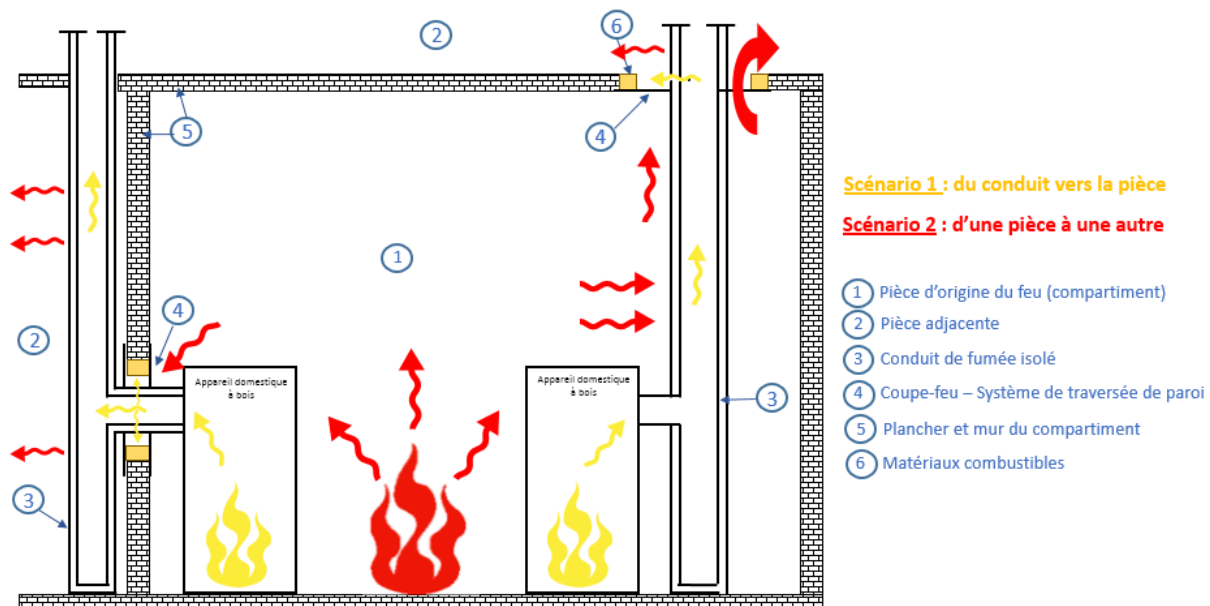


Figure 0-1 : Illustration des deux scénarii de résistance au feu des conduits de fumée

Le plus connu, scénario n°1, consiste au développement du feu à l'intérieur de l'installation de chauffage. Il peut théoriquement se déclarer au sein de la chambre de combustion de l'appareil de combustion ou à n'importe quelle hauteur du conduit d'évacuation de fumée. Le risque est généré par la nature de l'incendie et la transmission de la chaleur vers l'extérieur du conduit, tout particulièrement aux matériaux combustibles situés à proximité de ce dernier. Généralement, les matériaux concernés correspondent aux éléments de charpente ou de plancher du bâtiment résidentiel (bois en occurrence).

Pour lutter face à ce risque, une norme d'essai existe, permettant de caractériser la capacité du conduit de fumée à résister à une agression thermique représentative du feu de cheminée. La définition de l'agression thermique à évoluer au cours du temps pour aujourd'hui consister à faire transiter des gaz à 1000°C dans le conduit de fumée pendant 30 min à une vitesse d'écoulement donnée [7]. La performance du conduit est traduite par une distance de sécurité à laquelle aucun matériau combustible ne doit se trouver de sa paroi extérieure.

A notre connaissance, le nombre d'études scientifiques de référence utilisées pour construire cette procédure est limité [8, 9, 10, 11]. C'est pourquoi Poujoulat, leader Européen des conduits de fumée métalliques, s'interroge sur la pertinence des conditions d'essai de la norme actuelle et sur la pertinence de les rendre encore plus contraignantes suite aux évolutions bâtementaires récentes. Pour y répondre, Poujoulat a besoin de connaître :

- La nature des résidus à l'origine des feux de cheminée. Connaissant les processus de formation des résidus, il est peut-être envisagé de lutter à la source pour en diminuer la formation et donc réduire le risque d'incendie.
- Le processus d'inflammation de ces résidus pour identifier si tous les résidus sont propices à générer un feu de cheminée et définir les zones et les conditions dans le conduit de fumée favorisant le déclenchement de l'incendie.
- Le processus de propagation du feu dans le conduit : durée de l'incendie, vitesse de propagation de la flamme et dégagement d'énergie associé.

Le scénario n°2 considère la propagation du feu à travers la paroi extérieure du conduit de fumée. Ce scénario considère que l'incendie s'est déclaré dans la pièce où se situe le conduit de fumée et qu'à terme, par des phénomènes de rayonnement et de conductivité thermique, le conduit de fumée propage l'incendie à des pièces voisines. Ce scénario prend place dès lors que le conduit de fumée traverse une paroi de la pièce qu'elle soit verticale ou horizontale (cf. Figure 0-1).

Jusqu'à aujourd'hui, ce scénario n'était pas pris en compte dans les bâtiments d'habitation. Désormais, un projet de norme (prEN 1366-13) est en cours de rédaction pour proposer une méthode d'essai et les exigences associées de résistance au feu des conduits face à ce risque [12].

Pour Poujoulat, l'enjeu est double :

- La première difficulté est de démontrer qu'un conduit de fumée métallique dispose de performances égales voir supérieures à ceux maçonnés ou en terre cuite. Pour ce faire, il est nécessaire de connaître les principaux vecteurs de propagation de chaleur par le conduit de fumée.
- Le second enjeu est de développer un conduit de fumée résistant au feu. Les coûts des essais normatifs étant prohibitifs, Poujoulat cherche à développer des outils de développement moins coûteux, mais pour autant, représentatifs et performants.

C'est dans ce contexte que prend place la présente étude qui vise à caractériser chacun des deux scénarios de feu rencontrés. Pour cela, le mémoire est découpé en 3 chapitres.

Le premier chapitre traite du scénario n°2 où il est d'abord présenté une analyse critique du projet de norme. Cette analyse a pour but d'identifier les points sur lesquels les travaux doivent être réalisés. Par la suite, il est traité du développement d'un four de résistance au feu à échelle réduite au sein du laboratoire CERIC. Les essais réalisés définissent alors une base expérimentale de référence offrant la connaissance des conditions initiales et aux limites propices au développement d'un modèle numérique de prédiction des températures de contact de la paroi extérieure du conduit (positions normalisées) sous *Fluent*. La dernière section concerne la validation du modèle numérique à travers une analyse comparative des résultats expérimentaux et numériques selon trois configurations d'essai.

Le deuxième chapitre concerne le scénario 1 et se consacre à la caractérisation des résidus se déposant dans les conduits de fumée. Pour ce faire, l'étude est dissociée en deux parties principales :

- La première fait un état de l'art sur les principaux chemins réactionnels de la décomposition thermique du bois. L'objectif est d'identifier les différentes espèces chimiques susceptibles de composer les résidus inflammables ainsi que leur condition de formation.
- La seconde partie réalise une synthèse des propriétés chimiques, thermo-physiques et des mécanismes de décomposition thermique des résidus. Ces paramètres permettent de disposer des données d'entrées nécessaires pour les modèles numériques de décomposition thermique, d'inflammation et de propagation. A partir des données recueillies, l'objectif est de proposer un classement des résidus et de les comparer à des matériaux de référence que sont le goudron de pin et le charbon de bois.

Le troisième chapitre concerne également le scénario 1. Il traite des propriétés d'inflammabilité et de combustibilité des résidus, obtenues au cours d'essais réalisés en Cône Calorimètre, décliné sous deux configurations : selon la norme ISO 5660 [13] et en atmosphère contrôlée. L'analyse des résultats permet de conclure sur :

- La capacité des résidus à s'enflammer et les conditions dans lesquelles se déroulent l'inflammation. Pour chacun des résultats obtenus, il est cherché à les corréliser aux conditions ambiantes dans les conduits de fumée au cours de la combustion de bois bûches, afin d'estimer les conditions les plus propices à se produire.
- Les principaux facteurs pilotant la décomposition thermique des résidus et leur inflammation. Ceci concerne autant les paramètres intrinsèques des résidus (épaisseur, surface et masse volumique) que les conditions opératoires (concentration d'O₂, flux de chaleur, inflammation pilotée ou non...).
- La durée de flamme et le dégagement d'énergie associé pour chacun des régimes de combustion observés.

En dernier lieu, sont présentés les conclusions et perspectives du présent travail.

Chapitre I

RESISTANCE AU FEU DES CONDUITS DE FUMEE

1.1.	DEFINITION DETAILLEE DU SCENARIO 1	6
1.1.1.	PRESENTATION DE LA PROBLEMATIQUE	6
1.1.2.	PRESENTATION DU PROJET DE NORME PREN 1366-13 [2]	7
1.1.3.	ANALYSE CRITIQUE DU PROJET DE NORME PREN 1366-13	8
1.2.	EVALUATION EXPERIMENTALE DE LA RESISTANCE AU FEU EI DES CONDUITS DE FUMEE	13
1.2.1.	CONCEPTION DU FOUR ET INSTRUMENTATION	13
1.2.2.	RESULTATS EXPERIMENTAUX	17
1.3.	ETUDE NUMERIQUE DES PHENOMENES AERAIQUES ET THERMIQUES	32
1.3.1.	DOMAINE DE CALCUL ET DE MAILLAGE	33
1.3.2.	DESCRIPTION DU MODELE	35
1.3.3.	CONFIGURATION DES DONNEES SOURCES ET INTRINSEQUES	39
1.3.4.	RESULTATS NUMERIQUES ET VALIDATION DU MODELE	46
1.4.	CONCLUSION DU CHAPITRE	61

Le présent chapitre a pour objectif de présenter les travaux liés au premier scénario étudié, à savoir la contribution que peut apporter le conduit de fumée dans la propagation du feu à une pièce annexe lorsque le feu se développe à l'extérieur du conduit. L'enjeu est de définir la problématique de ce scénario et de présenter la démarche scientifique adoptée afin d'apporter les informations et les outils pour y répondre.

Dans une première section, est présenté le projet de norme associé au scénario 2 (cf. Figure 0-1). Son analyse critique permet de mettre en avant les difficultés rencontrées par Poujoulat et de soulever des interrogations qui structurent pour une partie importante les travaux de simulation numérique.

Dans une deuxième section, sont traitées les campagnes expérimentales réalisées sur le four de résistance au feu du laboratoire CERIC. Ce dispositif, représentatif des essais normatifs, permet de représenter l'échauffement d'une installation de conduit dans des conditions bien connues et cadrées, avec une mesure des champs de vitesse, de pressions, de températures et de gaz. L'objectif est de mettre en lumière le rôle de chacun des transferts thermiques et de construire une base de données permettant de valider le modèle de simulation numérique.

Dans une troisième section, le modèle numérique développé sous *Fluent* est présenté ainsi que les résultats obtenus, permettant de conclure sur la validité et la robustesse du code de calcul.

1.1. Définition détaillée du scénario 1

1.1.1. Présentation de la problématique

Avec l'application récente du Règlement européen produit de la Construction [14] relatif à l'ensemble des produits de la construction, de nouvelles performances doivent être déclarées, notamment la résistance au feu des conduits de fumée de l'extérieur vers l'extérieur (E-E) [7].

Cette performance cherche à définir si le conduit d'évacuation des produits de combustion est un vecteur important de la transmission du feu aux pièces adjacentes par sa traversée dans la paroi disposant d'un certain degré de coupe-feu. Il s'agit ainsi d'évaluer la capacité du conduit à transmettre le feu de la pièce où il se développe vers l'intérieur du conduit puis, inversement, du feu dans le conduit vers une autre pièce voisine.

Comme l'illustre la Figure 1-1, le point critique du système d'évacuation réside au niveau de la traversée de paroi. Il est aisé de comprendre que cette pièce technique doit permettre de maintenir et de confiner le feu dans la pièce initiale au-moins aussi longtemps que la paroi qu'elle traverse.

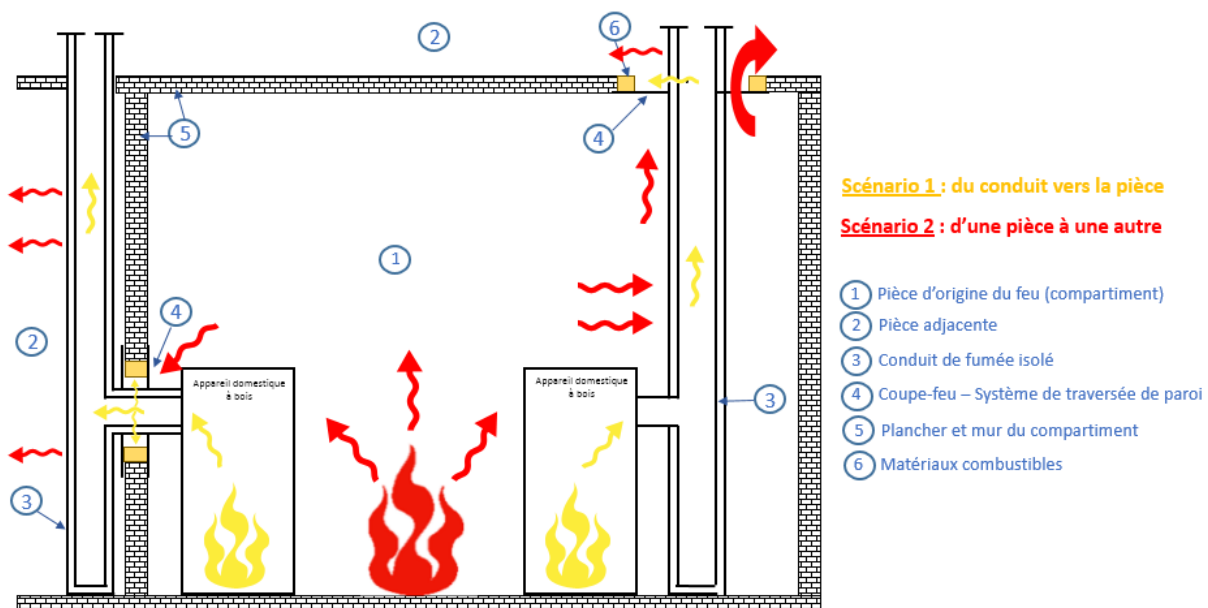


Figure 1-1 : Illustration des deux scénarii de résistance au feu des conduits de fumée

Le projet de norme prEN 1366-13 [12] précise les modalités d'essai, les critères d'exigence et l'expression du résultat à atteindre au-travers le critère EI suivi du temps (exprimé en minutes) pendant lequel les exigences sont respectées. Il est l'association :

- Du maintien de l'étanchéité (classe E) qui correspond à la capacité de l'élément de traversée à empêcher la création de fissures ou d'ouvertures liées à la dégradation ou la déformation du système, au sein desquelles des gaz chauds et des flammes pourraient transiter.
- Du critère d'isolation (classe I), correspondant à la transmission excessive de la chaleur. Il consiste à définir à quel moment la température du conduit est suffisamment haute pour transférer le feu par rayonnement, convection ou conduction à des matériaux combustibles à proximité du conduit. Ce critère d'isolation correspond ainsi à la capacité du produit de construction à ralentir la transmission du feu thermiquement.
- D'un temps, exprimé en minutes (classiquement : 30, 60, 90...) qui correspond au temps durant lequel l'élément caractérisé répond aux exigences.

L'évolution de la réglementation à travers la déclaration de cette performance (classe EI) pose un certain nombre de problèmes pouvant mettre en péril l'activité des fabricants de conduits de fumée.

En effet, les moyens de lutte contre la propagation de sinistre feu sont définis par chacun des pays de l'Union Européenne au travers de leurs réglementations ou leurs codes nationaux (par exemple Code de la Construction et de l'Habitation pour la France [15]). Ainsi, il y est spécifié le niveau EI requis pour chacun des éléments constructifs pour des bâtiments types (maison individuelle ou unifamiliale, Immeuble de Grande Hauteur...). Toutefois, selon les pays européens, les exigences sont très hétérogènes pouvant aller d'une contrainte nulle (cas de la France) [15] jusqu'à une exigence très élevée de EI 90 (cas de l'Allemagne) [16] dans le cas de maisons unifamiliales.

Tout l'enjeu pour la société Poujoulat réside à la fois dans l'évaluation du classement de résistance au feu de ses gammes actuelles de conduit et si nécessaire, dans la capacité à combler le retard technologique pour proposer une pièce technique conforme aux exigences souhaitées pour les différents Etats Européens visés.

Pour répondre à cela, plusieurs leviers sont à disposition, traités dans la suite de ce chapitre. Nous allons discuter dans un premier temps du projet de norme prEN 1366-13, particulièrement de sa pertinence et des points d'interrogations critiques qu'il soulève. Dans un deuxième temps, le développement du four de résistance au feu à l'échelle réduite permettant d'estimer le classement EI des gammes actuelles de Poujoulat est présenté. Enfin, en dernier lieu, l'outil numérique de prévision du comportement au feu des conduits en cas de sinistre ainsi que le développement de produits à travers la compréhension des phénomènes mis en jeu et de l'impact de certaines conditions d'essais spécifiées par le projet de norme prEN 1366-13 sont abordés.

1.1.2. Présentation du projet de norme prEN 1366-13 [2]

La première étape avant d'évaluer la performance des conduits que commercialise la société Poujoulat, et le cas échéant, d'entamer des modifications technologiques nécessaires, est de comprendre la finalité du projet de norme en question et des conditions d'essais spécifiées, conditions que nous devons respecter au cours des essais que nous conduirons au sein du four de résistance au feu.

Le projet de norme prEN 1366-13 [12] fait partie d'une série de normes d'essai, intitulée EN 1366-XX, dédiée aux essais de résistance au feu des installations techniques. Nous pouvons citer par exemple les conduits de ventilation, les conduits d'évacuation de fumée, d'extraction de fumée ou encore les gaines techniques. Toutes ces normes sont rattachées à la norme EN 1363-1 [17] correspondant aux exigences générales des essais. Outre le rappel des prescriptions générales, cette norme précise la position des thermocouples, le diamètre nominal de référence des conduits, la dimension (hauteur) du système de conduit de fumée, la pression dans le four, les prétraitements spécifiques requis avant l'essai (en fonction de la nature du conduit) [17].

Toutefois, deux points particuliers sont importants pour la suite du chapitre. Le premier est relatif à la courbe nominale de montée en température. En effet, le principe de ce type d'essai consiste à agresser thermiquement un produit selon une montée en puissance simulant un feu réel. Or, il existe une multitude de modèle. La norme EN 1363-1 utilise la montée en température en fonction du temps correspondant au modèle d'un incendie pleinement développé dans un compartiment, comme l'illustre la Figure 1-2 [17]. Cette courbe, nommée « ISO 834 », prend en compte la phase d'embrasement généralisée, c'est-à-dire le choc thermique de 0 à 800°C environ, puis la phase du feu pleinement développé, où l'augmentation de la température est lente. Par ailleurs, cette courbe a été déterminée suite à une multitude d'essais sur des produits celluloseux couramment rencontrés dans les bâtiments. Le résultat le plus sévère (température la plus élevée) a été sélectionné pour être représentatif de cette catégorie de feu. Une caractéristique importante de cette courbe est que le produit est agressé essentiellement par des gaz chauds et non par l'agression directe des flammes.

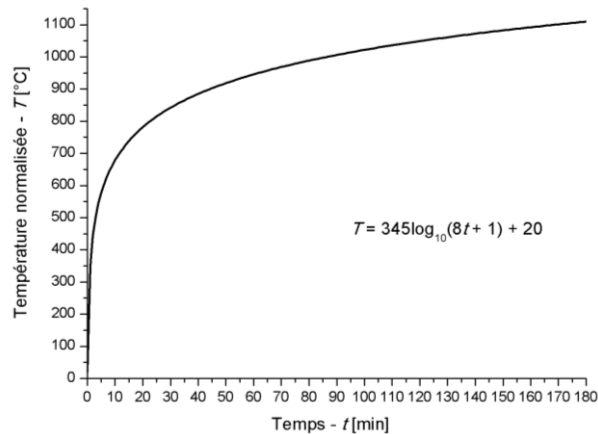


Figure 1-2 : Courbe nominale de montée en température dans le four en fonction du temps considérée par la norme EN 1363-1 [17]

Le second point concerne les conditions de pression dans l'enceinte du four. Il est stipulé que le four doit fonctionner avec un plan de pression neutre à 500 mm au-dessus du sol et de manière générale, un gradient de pression d'environ 8,5 Pa par mètre de hauteur du four.

1.1.3. Analyse critique du projet de norme prEN 1366-13

Le projet de norme relatif aux conduits de fumée est très inspiré de la norme EN 1366-1 relative à la résistance des conduits de ventilation [18] et de la norme nationale allemande DIN 18160-60 [19] relative à la résistance au feu des conduits de fumée. Autant construire le projet de norme sur la DIN 18160-60 est pertinent, autant reprendre la norme EN 1366-1 ne l'est pas car les systèmes de ventilation ne fonctionnent pas dans les mêmes conditions et de la même manière que les conduits de fumée.

Cette norme définit l'ensemble des paramètres propres à une installation et un fonctionnement qui se veut représentatif de celui des conduits de fumée. Une analyse critique de cette représentativité est conduite.

1.1.3.1. Longueur et hauteur utiles des conduits

Comme l'illustre les Figure 1-1 et Figure 1-3, le conduit peut traverser la paroi d'un compartiment de deux manières : soit à travers un mur et donc de manière horizontale, soit à travers un plafond, de manière verticale. Le Tableau 1-1 recense alors les hauteurs (conduit vertical) ou les longueurs (conduit horizontal) des conduits présents à l'intérieur (où le feu se développe) et à l'extérieur du four (pièce adjacente où le feu peut se propager) selon les configurations étudiées [12].

Conduit	Intérieur du four	Extérieur du four
Vertical	2 m	2 m
Horizontal	4 m	2,5 m

Tableau 1-1 : Longueurs et hauteurs des éléments requises par le projet de norme prEN 1366-13 [12]

Trois grandes familles de bâtiment sont à différencier : les bâtiments résidentiels unifamiliaux (inférieur ou égal à 2 étages), les immeubles collectifs de petites et grandes hauteurs (supérieur à 2 étages) et enfin les chaufferies [15].

Dans le cas d'un essai vertical, les longueurs à l'intérieur et à l'extérieur du four sont identiques et de l'ordre de 2 m. Ces dimensions sont cohérentes dès lors que le conduit est installé dans un bâtiment résidentiel où les hauteurs sous plafond classiques sont de l'ordre de 2,5 m et qu'une fois le plafond traversé, soit nous sommes de nouveau dans une pièce où la hauteur de plafond est identique à la précédente, soit dans la toiture ou à l'extérieur comme l'illustre la Figure 1-3. Dans le dernier cas, la hauteur des conduits dans les habitats individuels varie et peut être plus faible que 2 m ou plus

importante, jusqu'à 4 m. Il est donc normal de se poser la question quant à l'influence de la hauteur des conduits à l'extérieur du four sur les résultats de l'essai normalisé.

Dans le cas d'un essai horizontal, le seul endroit où nous pouvons trouver des longueurs horizontales traversantes de 4 m sont les carreaux dans des chaufferies collectives puisque ces installations peuvent disposer d'extracteur ou de ventilateur pour extraire les gaz sans refoulement. Ceci n'est pas envisageable pour les appareils domestiques qui fonctionnent soit en tirage naturel (insert et poêles à bois) soit en faible dépression (chaudière gaz et fioul, poêles à granulés...). Ainsi, lorsqu'une partie horizontale existe, celle-ci est classiquement inférieure à 2 m pour cause de tirage tandis que les appareils se trouvent généralement à proximité des murs donnant vers l'extérieur. Par ailleurs, une fois la paroi traversée, le conduit est orienté de manière verticale, comme l'illustre la Figure 1-3.

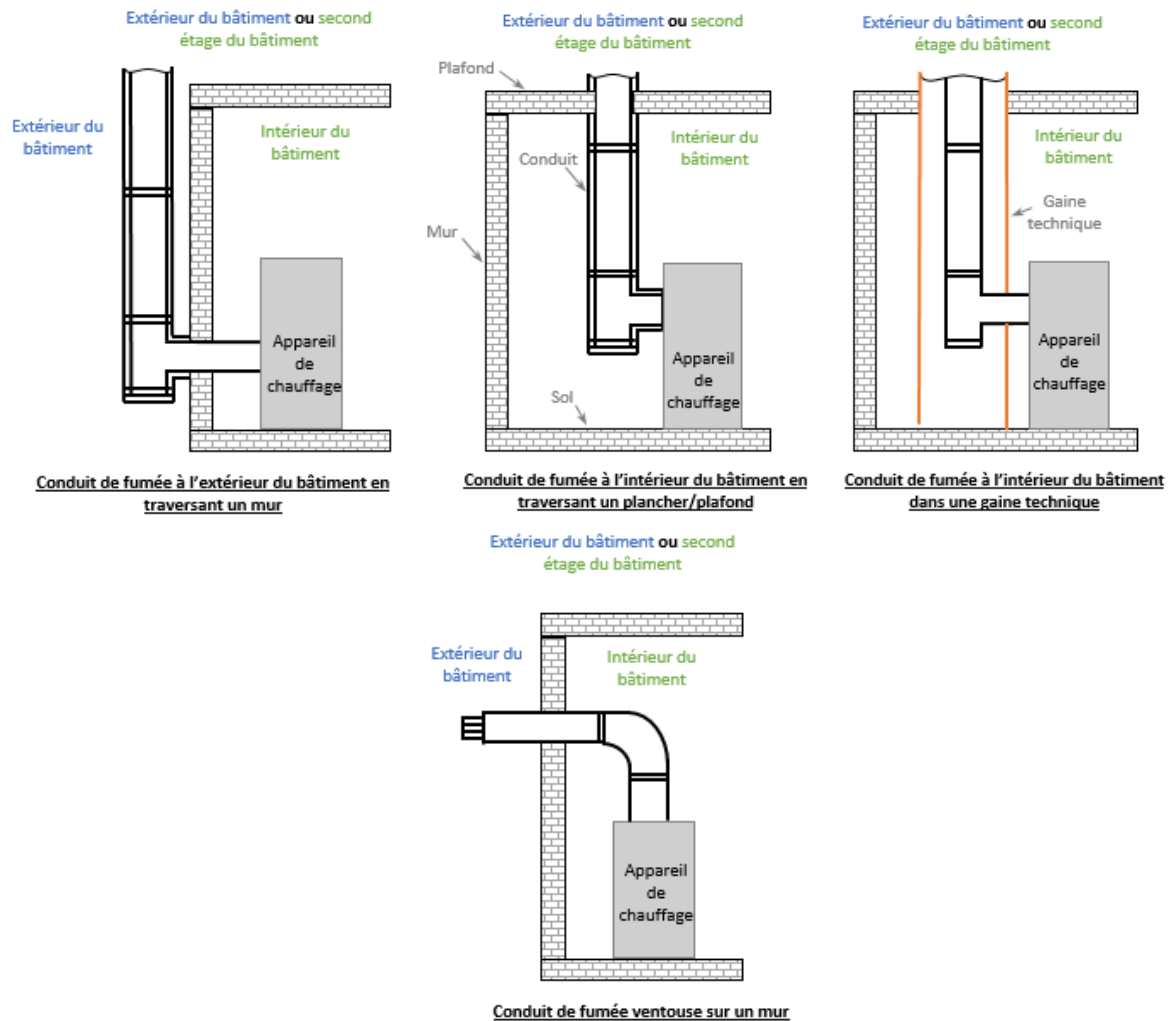


Figure 1-3 : Illustration des différentes possibilités de traversée de paroi par un conduit de fumée

Dans les immeubles collectifs, le chauffage est soit individuel, soit desservi par un chauffage collectif à travers une chaufferie. Dans le premier cas, une faible longueur de conduit est visible dans la pièce où se situe la chaudière (cas des chaudières au gaz) et une fois la paroi traversée, le conduit se situe dans une gaine technique. Ainsi, la performance de résistance au feu ne doit pas être déterminée avec le présent projet de norme mais avec la norme de résistance au feu des gaines techniques [20].

Dans le second cas, il faut s'intéresser aux réglementations en vigueur dans les chaufferies [6]. Les réglementations nationales fournissent alors généralement des conditions d'installations strictes des conduits de fumée desservant des chaudières. Pour le cas de la France, il est stipulé que le conduit de

fumée se trouve dans une gaine coupe-feu d'au moins deux heures. Par conséquent, le projet de norme n'est également pas applicable dans cette configuration.

Finalement, nous pouvons retenir le fait que ce projet de norme prEN 1366-13 [12] sera généralement applicable qu'aux bâtiments de résidence unifamilial d'un à plusieurs étages et est ainsi limité en termes de périmètre d'utilisation. Par ailleurs, les dimensions requises pour réaliser l'essai ne sont pas cohérentes tout particulièrement pour un conduit horizontal où les dimensions doivent être bien moindres (maximum 2 m).

Au regard des premiers constats, pour la suite de ce chapitre, nous ne traitons que des configurations valables pour les bâtiments résidentiels unifamiliaux.

1.1.3.2. Obstruction du piquage du conduit d'essai

Concernant toujours la maquette d'essai, le projet de norme prEN 1366-13 [12] propose deux attaques possibles par le feu, que ce soit en positionnement horizontal ou vertical. Outre la longueur utile des conduits d'essai dans le four, le projet de norme requiert la présence d'au moins deux éléments de conduits et la présence d'un piquage représentant la jonction avec l'appareil. Ainsi et comme l'illustre la Figure 1-4, nous pouvons avoir une configuration avec :

- Un piquage obstrué (dit « Té fermé »), qui correspond à une attaque uniquement par l'extérieur.
- Un piquage ouvert (dit « Té ouvert »), décrivant une attaque depuis l'extérieur et en pénétrant à l'intérieur du conduit.

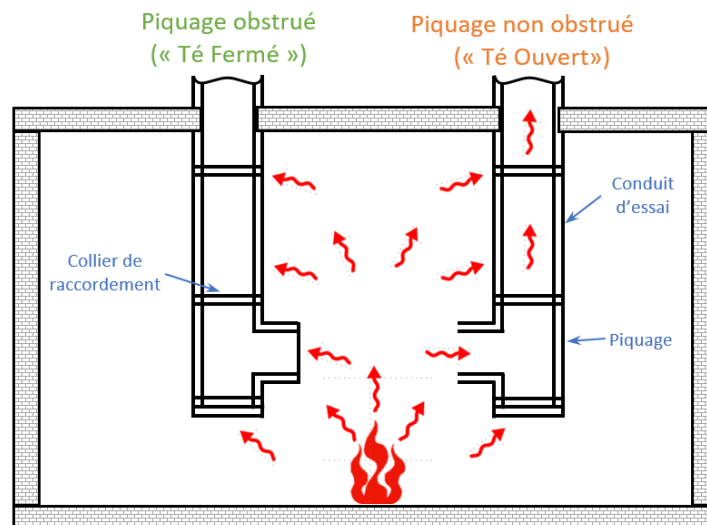


Figure 1-4 : Illustration des deux conditions d'attaque par le feu : avec et sans obstruction du piquage

Ce point porte à débat puisque quelle que soit l'installation de chauffage, il n'y a aucun cas où un conduit de fumée n'est pas raccordé, il y a toujours un appareil de chauffage que ce soit une chaudière ou un appareil domestique. Les foyers ou cheminées ouvertes sont exclus car leur niveau de performance ne permet pas de respecter les contraintes des réglementations thermiques actuelles et futures (étanchéité et performance).

Les appareils ont un foyer de combustion fermé et ainsi, même s'ils ne sont pas parfaitement étanches, l'installation en « Té fermé » est pertinente. De plus, en situation accidentelle et tenant compte du bris de la vitre de l'appareil, les appareils engendrent une telle perte de charge qu'il n'est pas certain que les gaz à l'intérieur de la pièce transitent à l'intérieur de l'appareil puis dans le conduit.

Se pose donc la question de l'intérêt d'un essai en configuration « Té ouvert ».

1.1.3.3. Conditions de pression

La pression dans le four est requise à 20 Pa à 100 mm en-dessous du plafond, conformément à l'exigence de la norme générale EN 1363-1 [17]. Il n'est toutefois rien stipulé quant à la pression applicable dans le conduit d'essai. Pourtant, selon la fonctionnalité du conduit, les pressions de fonctionnement du conduit sont très hétérogènes, comme le recense le Tableau 1-2. En effet, les conduits desservant les appareils domestiques à bois fonctionnent en tirage naturel (jusqu'à -40 Pa), les chaudières individuelles ou collectives aux fiouls, aux gaz et aux bois fonctionnent en tirage forcé, pouvant atteindre jusqu'à 200 Pa pour les chaudières aux gaz essentiellement. Enfin les groupes électrogènes peuvent fonctionner jusqu'à 5 000 Pa.

Une pression de +5 000 Pa générera une vitesse d'écoulement des fumées chaudes au sein des conduits bien plus forte qu'une pression à -40 Pa. Le temps de résidence des gaz est donc différent, impactant directement l'échauffement thermique des conduits.

Fonctionnalité	Tirage naturel	Tirage forcé	Tirage haute pression
Pression max	- 40 Pa	200 Pa	5 000 Pa

Tableau 1-2 : Gamme de pression de fonctionnement selon la fonctionnalité des conduits

1.1.3.4. Diamètre nominal des conduits d'essai

Dans le projet de norme prEN 1366-13, un diamètre nominal de 200 mm est choisi [12]. Dès lors seuls les bâtiments résidentiels sont concernés, puisque ceux-ci excluent tous les diamètres supérieurs à 300 mm. Par conséquent, le choix de ce diamètre est cohérent.

Par ailleurs, le projet de norme spécifie que si l'essai de référence à 200 mm est conforme, il est possible de valider les résultats par extrapolation pour les diamètres inférieurs et supérieurs à 200 mm sans besoin de réaliser un essai normalisé et sans que la méthode d'extrapolation à utiliser ne soit spécifiée.

Toutefois, si la quantité de gaz qui transite à l'intérieur du conduit est identique, une modification du diamètre va influencer les vitesses d'écoulement des gaz chauds dans le conduit et va ainsi influencer fortement les transferts de chaleur et l'échauffement des conduits. L'échauffement de la paroi interne du conduit est dû au rayonnement des gaz chauds et au transfert convectif dû à la vitesse non nulle des gaz chauds et à la différence de température de la paroi et des gaz. Nous pouvons dans ce cas faire l'hypothèse que le flux rayonné varie très peu en fonction du diamètre du conduit car la source émettrice peut être considéré comme invariante. En revanche, le flux convectif est impacté par le changement de diamètre. En effet, la surface d'échange varie ainsi que le coefficient d'échange convectif due à la variation de vitesse des gaz chauds. Par conséquent, l'extrapolation à des conduits plus petits ou plus larges n'est pas si simple car le coefficient convectif est non linéaire, en effet, il dépend de l'écoulement.

1.1.3.5. Exigences de température pour le critère d'isolation (I)

Le dernier point de réflexion concerne les exigences de niveau de température pour valider le critère d'isolation (classe I). Comme l'illustre la Figure 1-5 [12], les températures mesurées correspondent aux températures de contact de la paroi extérieure du conduit (T_1 à 25 mm et T_2 à 325 mm au-dessus du plafond du four à l'extérieur du four) et la température de surface à l'extérieur du plafond (T_S à l'extérieur du four) [12].

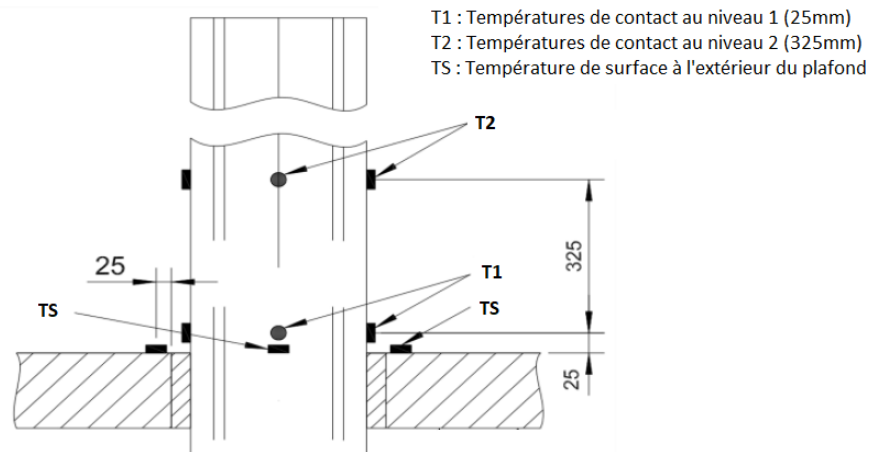


Figure 1-5 : Emplacement des mesures de température validant le critère d'isolation [12]

Le critère d'isolation n'est plus validé du moment où la température moyenne des 4 thermocouples par niveau (25 mm, 325 mm ou surface extérieure du plafond) excède la valeur de la température ambiante + 140°C ou qu'au moins un des thermocouples présente un écart supérieur à la valeur de la température ambiante + 180°C [12].

La valeur ponctuelle de 180°C correspond à la température d'auto-inflammation du papier [21]. Historiquement, les tests de résistance au feu ont d'abord été mis en place pour les bâtiments tertiaires et industriels, où la possibilité d'avoir des réserves et stockages de papier était forte. Dans le cas particulier du conduit de fumée, ce niveau de contrainte est très sévère. En effet, le conduit de fumée (et l'appareil de chauffage) dispose d'une distance de sécurité autour du conduit à laquelle aucun matériau combustible (historiquement le bois) ne doit être positionné. Pour le conduit de fumée, cette distance est déterminée suite au second test de résistance au feu, à savoir celui du feu de cheminée [7]. Il s'exprime par le classement G avec une distance exprimée en millimètre. La valeur la plus faible que nous pouvons rencontrer pour les conduits métalliques est de 50 mm (classement G 50). Par conséquent, si la température de contact du conduit est de 140 ou de 180°C, celle à 50 mm du conduit est de fait plus faible. La valeur normative définie à 140 ou à 180°C apparaît sévère pourrait ainsi potentiellement être plus importante.

1.1.3.6. Synthèse

L'analyse de la norme prEN 1366-13 montre différentes interrogations concernant la configuration de la maquette et des conditions d'essais qui nécessitent une étude pour évaluer leur impact sur le résultat de performance des conduits. Les paramètres à prendre en compte lors de nos essais sont :

- Le périmètre d'application de la norme à travers la longueur utile de conduit d'essai nécessaire pour réaliser l'essai.
- La pertinence de pouvoir attaquer le conduit d'essai avec le piquage obstrué (« Té Fermé ») ou le piquage libre (« Té ouvert »).
- L'importance de la condition de pression à la sortie du conduit de fumée en dehors du four.
- Le choix du diamètre nominal du conduit d'essai et la pertinence d'extrapoler le résultat à d'autres diamètres inférieurs ou supérieurs de celui du test de référence.
- L'exigence de température pour valider le critère d'isolation.

1.2. Evaluation expérimentale de la résistance au feu EI des conduits de fumée

1.2.1. Conception du four et instrumentation

Après l'identification du périmètre d'action du projet de norme prEN 1366-13 et les points bloquants qui peuvent y être associés, nous présentons la démarche choisie pour caractériser les gammes de conduit de Poujoulat et lever ces verrous scientifiques.

La conception d'un four de résistance au feu non normalisé permet de répondre aux attentes de Poujoulat, pour :

- Caractériser les conduits des gammes actuelles. Cette étape permet d'évaluer le travail de développement nécessaire pour atteindre les performances souhaitées à savoir, un conduit respectant le classement EI 90. Le four de résistance au feu est alors un outil de recherche et développement, il permet de tester plusieurs solutions techniques et conditions de montage, notamment pour répondre à l'analyse critique du projet de norme prEN 1366-13.
- Identifier les conditions initiales, les conditions aux limites et obtenir les résultats nécessaires au développement d'un modèle de simulation numérique puis à sa validation. Le développement d'un modèle de simulation du four s'avère être intéressant. En effet, l'expérience étant couteuse, l'outil numérique permet de tester la validité de nouveaux produits et ainsi réduire le nombre de tests expérimentaux.

1.2.1.1. Composition du four de résistance au feu

Pour des raisons d'encombrement, de moyens logistiques et de coûts unitaires de l'essai, le four de résistance au feu, réalisé au laboratoire CERIC pour les besoins de la présente étude, n'est pas normalisé, car l'ensemble des points spécifiés par les normes EN 1363-1 [17] et prEN 1366-13 [12] ne sont pas respectés. Toutefois, les aspects cruciaux le sont de manière à ce que les résultats obtenus soient cohérents par rapport à un essai effectué dans des conditions strictement normées. Parmi les aspects techniques préservés, nous pouvons citer [12] :

- La distance minimale de 500 *mm* entre les parois verticales et le conduit d'essai de manière à limiter l'influence du rayonnement des parois.
- La présence d'au moins une jonction dans le four et à l'extérieur du four pour le conduit d'essai, c'est-à-dire qu'il y a au moins deux éléments de conduit de fumée à l'intérieur et à l'extérieur du four. Ceci permet de vérifier le maintien des raccordements et d'évaluer leur impact sur la propagation du feu.
- Une proportion d'O₂ maintenue supérieure à 4% *vol.* dans le four.
- Les emplacements des capteurs de température et de pression sont identiques à ceux spécifiés au sein du projet de norme d'essai prEN 1366-13.
- Un brûleur fonctionnant au propane, dont la flamme ne rentre pas en contact avec le conduit d'essai (distance minimale de 500 *mm*). L'impact du rayonnement de la flamme et des gaz chauds sur le conduit d'essai est réduit.
- Un diamètre nominal du conduit d'essai égal à 200 *mm*.

Les points de divergence par rapport à la norme sont :

- La norme [17] requiert l'utilisation de béton cellulaire d'une épaisseur de (125 ± 10) *mm* pour les parois (pour un essai d'une durée maximale de 120 min) tandis que le banc du laboratoire est composé :
 - Pour le mur, d'une couche en face extérieure (air ambiant) composée de Promat puis une couche de brique réfractaire en face intérieure (intérieur du four). L'épaisseur totale du mur est de $(90,0 \pm 1,5)$ *mm*.

- Pour le plafond : de 2 couches de silicate de calcium de 40 mm d'épaisseur chacune en face extérieure puis d'une couche de vermiculite en face intérieure. L'épaisseur est de (100 ± 3) mm.
- La norme [17] préconise l'utilisation de plusieurs brûleurs pour assurer l'homogénéité des gaz chauds dans le four. Dans notre cas, il est utilisé un seul brûleur NC 29 GX5 (Cuenod). Sa puissance est modulable de 110 à 320 kW. Le mélange air-gaz chaud projeté dans le four se réalise manuellement.
- L'extraction des gaz n'est pas contrôlée, et de fait, la pression ambiante dans le four ne l'est pas non plus au cours de l'essai tandis que, selon la norme EN 1363-1 [17], la régulation de la pression $((20 \pm 3) Pa)$ devrait être réalisée à l'aide de volets d'extraction de gaz régulés automatiquement.
- La longueur du conduit d'essai, requis à 2000 mm de chaque côté du plafond [12]. Dans notre banc, nous n'avons que 650 mm à l'intérieur du four et 900 mm à l'extérieur.

1.2.1.2. Instrumentation du four de résistance au feu

Pour caractériser correctement les transferts thermiques, les conditions initiales et aux limites ainsi que l'écoulement du dispositif expérimental, l'instrumentation mise en place est recensée dans le Tableau 1-3.

Instrumentation	Type de capteur	Nombre de capteur	Gamme de mesure
Pression	Capteur de pression CP 210	1 à 3	0 – 100 Pa
Vitesse des gaz	Pitot droit associé à un capteur de pression	1	0 – 500 Pa
Températures dans le four	Thermocouple gainé de type K de \varnothing 3 mm	40	Etalonné sur 0 – 650°C
Températures de contact	Thermocouple filaire de type K de \varnothing 2 mm	20	Etalonné sur 0 – 150°C
Température ambiante	Thermocouple gainé de type K de \varnothing 2 mm	2	Etalonné sur 0 – 50°C
Puissance du brûleur	Compteur à gaz G6 RF1 d'une précision de $\pm 1\%$	1	0,06 – 10 m ³ .h ⁻¹
Analyseur de gaz	Baie d'analyse Ultramat 24	1 à 2	O ₂ : 0 – 21 % vol. CO ₂ : 0 – 15 % vol. CO : 0 – 1 % vol.

Tableau 1-3 : Instrumentation installée dans le four de résistance au feu

Dans le Tableau 1-3 ne sont pas données la précision et les diverses erreurs liées aux capteurs. En effet, nous nous basons essentiellement sur l'étendue de mesure et la répétabilité des essais pour la prise en compte des incertitudes de mesure. Ce choix est fait car, au cours des différents essais, il est observé que les erreurs dues aux caractéristiques propres des capteurs sont négligeables par rapport à l'écart type de mesure des 3 ou 4 capteurs pour un même emplacement et à l'écart type de répétabilité des essais.

La Figure 1-6 illustre l'emplacement de l'ensemble des capteurs sur le dispositif expérimental selon une coupe verticale. En Annexe A, est proposée une photographie du banc équipé en condition réelle d'expérimentation.

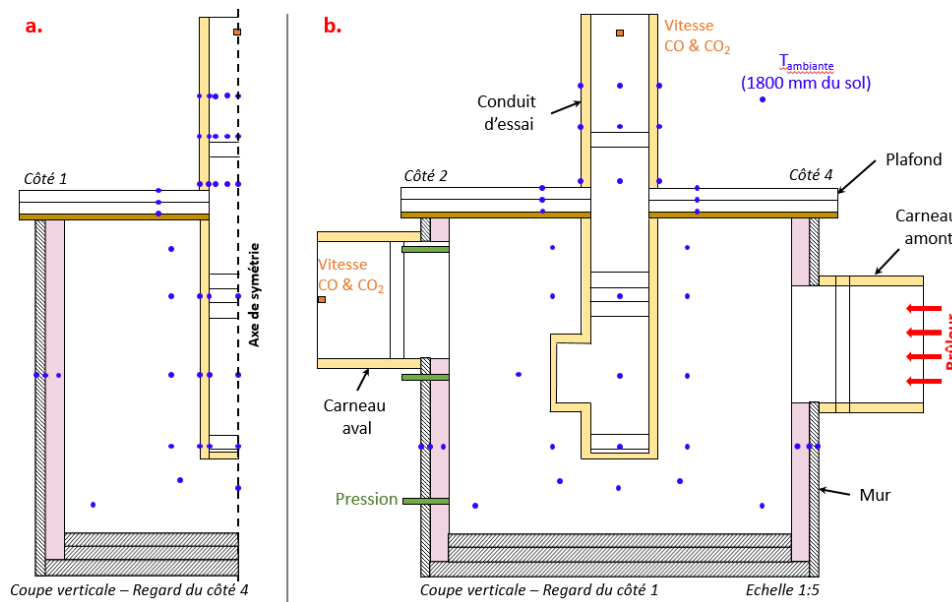


Figure 1-6 : Coupe verticale de l'emplacement des capteurs du four de résistance au feu – a : Regard du côté 4- b : Regard du côté 1

1.2.1.3. Caractéristiques des conduits d'essai testés

Le Tableau 1-4 récapitule les caractéristiques des deux conduits de diamètre intérieur 200 mm testés avec cette instrumentation complète.

Composition	Paramètre	Therminox (TI)	Therm + GEP50 (GEP50)
Pari intérieure du conduit	Matériau	Acier Inoxydable	Acier Inoxydable
	Nature	316L (1.4404)	316L (1.4404)
	Epaisseur	4/10 mm	5/10 mm
Isolant	Matériau	Laine de roche	Laine de roche
	Nature	Vrac	2 demi-coquilles
	Epaisseur	32 mm	50 mm
	Densité	100 kg.m ⁻³	100 kg.m ⁻³
Pari extérieure du conduit	Matériau	Acier Inoxydable	Acier Inoxydable
	Nature	304 (1.4301)	304 (1.4301)
	Epaisseur	4/10 mm	5/10 mm

Illustration des conduits de fumée testés

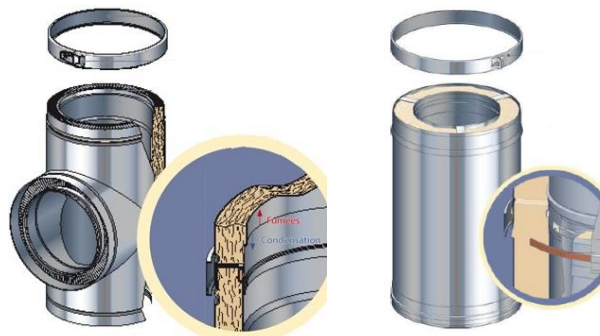


Tableau 1-4 : Caractéristiques des deux conduits d'essai testés avec l'instrumentation complète

Le conduit TI et le conduit GEP50 sont munis d'une pièce technique qui est utilisée pour raccorder les conduits à l'intérieur et à l'extérieur du four à travers le plafond. Ce système de traversée de paroi

permet de limiter les ponts thermiques [22]. Toutefois, la laine de roche de cette pièce technique est différente (cf. Figure 1-7) que celle présente dans les conduits TI et GEP50 :

- Au lieu d'avoir de la laine en vrac (TI), de la laine en coquille est utilisée, mais avec une densité identique. La Figure 1-7 présente cette configuration.
- Pour le conduit Therm+GEP50 (GEP50), la densité et la forme de la laine de roche (coquille) sont identiques, mais la nature et la performance de la laine de roche sont différentes (plus performante pour la laine en contact du plafond).

Ce détail technique est nécessaire pour la compréhension de la suite du chapitre, notamment lors de l'analyse des résultats expérimentaux.

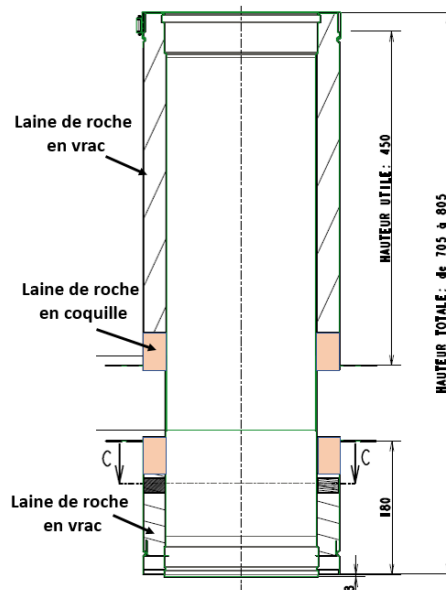


Figure 1-7 : Représentation du système de traversée de paroi

1.2.1.4. Caractéristiques dimensionnelles

Le dernier aspect concerne les caractéristiques dimensionnelles du four, à savoir son volume, sa hauteur, sa longueur et sa largeur.

Il est important de préciser que les répétabilités sur les deux types de conduit de fumée ne sont pas réalisées avec le même four de résistance au feu. En effet, malgré l'utilisation de matériaux performants thermiquement et mécaniquement aux fortes températures (jusqu'à 1200°C), le four se dégrade : perte d'étanchéité et de matière aux niveaux des raccords avec les parois verticales et par l'apparition de fissures sur les parois verticales extérieures du four. Ces dégradations engendrent une évolution du transfert thermique dans les parois (pertes thermiques). Ainsi, le bilan thermique global est modifié. Afin de pallier cette dérive, un nouveau four a été construit.

Le fait d'avoir utilisé deux fours différents au cours de cette campagne d'essai ne remet pas en cause fondamentalement l'étude car nous rencontrons la même contrainte lors d'essais dans un four de résistance au feu normalisé. En effet, ces fours sont utilisés pour de nombreux essais successifs sans rénovation (notamment des parois verticales). Par conséquent, un essai à deux moments différents dans le temps (plusieurs mois d'écarts) peut engendrer un résultat différent pour les mêmes raisons que le four de résistance au feu du laboratoire CERIC.

De plus et malgré un plan technique similaire à la conception, il existe quelques écarts minimes en termes de caractéristiques dimensionnelles des deux fours de résistance au feu, comme le recense le Tableau 1-5. Notons toutefois la différence de hauteur au-dessus du sol où se situe le centre du carneau d'entrée et de sortie, avec un écart de 62 mm et de 29 mm.

Caractéristiques dimensionnelles	Four n°1	Four n°2	Schéma du four
Essais correspondant au four	Essai n°1	Essai n°2	
Hauteur utile	1075 mm	1086 mm	
Hauteur carneau entrée	655 mm	0593 mm	
Hauteur carneau sortie	805 mm	0776 mm	
Longueur utile	1205 mm	1195 mm	
Largeur utile	1185 mm	1130 mm	
Volume	1,535 m ³	1,461 m ³	

Tableau 1-5 : Caractéristiques dimensionnelles des deux fours de résistance au feu utilisés

Ces différences engendrent également un décalage de l'emplacement des capteurs de température de gaz dans le four, présenté au sein du Tableau 1-6.

Intitulé	Emplacement au-dessus du sol [mm] – Axe z				
	Plafond	Haut	Milieu	Bas	Sol
Hauteur n°	1	2	3	4	5
Four n°1	975	810	545	300	160
Four n°2	977	791	555	330	200

Hauteur n°	Distance du conduit d'essai [mm] – Axe x				
	1	2	3	4	5
Four n°1 et 2	100	100	100	100	100

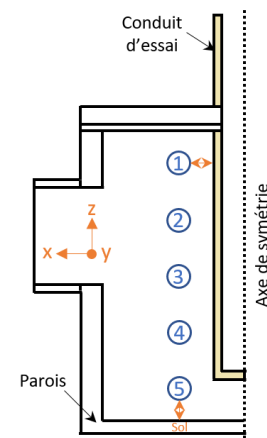


Tableau 1-6 : Emplacements des températures de gaz dans le four autour du conduit d'essai

1.2.2. Résultats expérimentaux

L'analyse des résultats expérimentaux a pour enjeu :

- De comprendre comment réagissent et se comportent le four de résistance au feu et le conduit d'essai face à une agression thermique.
- De définir les conditions (initiales et aux limites) nécessaires au développement d'un modèle numérique de simulation des transferts de chaleur.
- A partir des essais de répétabilité, de déterminer une étendue basse et haute de certaines grandeurs physiques, servant de points de comparaison aux résultats de la simulation numérique et à la validation du modèle.

1.2.2.1. Comportement du four de résistance au feu

Les données permettant de caractériser le comportement du four de résistance au feu sont :

- Les gradients de température dans l'enceinte du four.
- Les gradients de température dans les parois verticales et horizontales.
- Les données relatives au brûleur, à savoir :
 - La puissance moyenne délivrée par le brûleur au cours de l'essai.
 - La vitesse des gaz chauds.
 - La composition des gaz chauds.

Pour des questions de lisibilité et de compréhension, les résultats sont présentés séparément pour chacune des grandeurs étudiées. De plus, les résultats des gradients de températures (four et parois) étant strictement identiques pour les deux conduits testés (TI et GEP50), seuls ceux concernant le conduit TI sont présentés.

1.2.2.1.1. Gradients de températures dans le four

L'analyse du gradient de températures dans le four doit permettre de :

- Caractériser l'homogénéité des températures dans le four (écart le plus faible entre les températures au sol et au plafond).
- Définir une étendue basse et haute de température utile pour la validation du modèle numérique.

La norme EN 1363-1 [17] précise que les capteurs de température doivent être positionnés à 100 mm de la paroi du conduit d'essai (*cf.* Tableau 1-6). Ensuite, les thermocouples sont positionnés à 5 hauteurs différentes comme schématisé dans le Tableau 1-7. Entre 3 et 4 capteurs sont utilisés pour chaque hauteur.

La Figure 1-8 illustre les niveaux de température obtenus pour chacune des hauteurs instrumentées pour les 2 essais avec le conduit TI en fonction du temps. La ligne continue représente la moyenne de tous les capteurs sur une même coupe horizontale, tandis que l'arrière-plan de la même couleur correspond à la plage de température mesurée ; c'est-à-dire les valeurs minimale et maximale enregistrées au cours du temps. Cet arrière-plan est également considéré comme l'étendue de mesure.

Ces figures montrent que :

- L'étendue autour de la température moyenne pour une même hauteur considérée est :
 - Inférieure à 90°C et en moyenne de l'ordre 25°C pour la plupart des essais. Pour ces hauteurs, l'homogénéité est assurée (écart relatif très inférieur à 10%).
 - Supérieure à 140°C pour les capteurs à 810 et 791 mm (essais n°1 et n°2) au-dessus du sol. Il existe donc une forte hétérogénéité et ce, tout au long de l'essai.
- La plus forte étendue observée s'explique :
 - Par la présence du carneau d'entrée des gaz chauds (de 455 à 855 mm pour l'essai n°1 et de 393 à 793 mm pour l'essai n°2).
 - Du fait que le thermocouple est directement exposé au rayonnement de la flamme du brûleur et à l'écoulement des gaz chauds alors que le capteur derrière le conduit (à l'opposé du premier) est protégé.

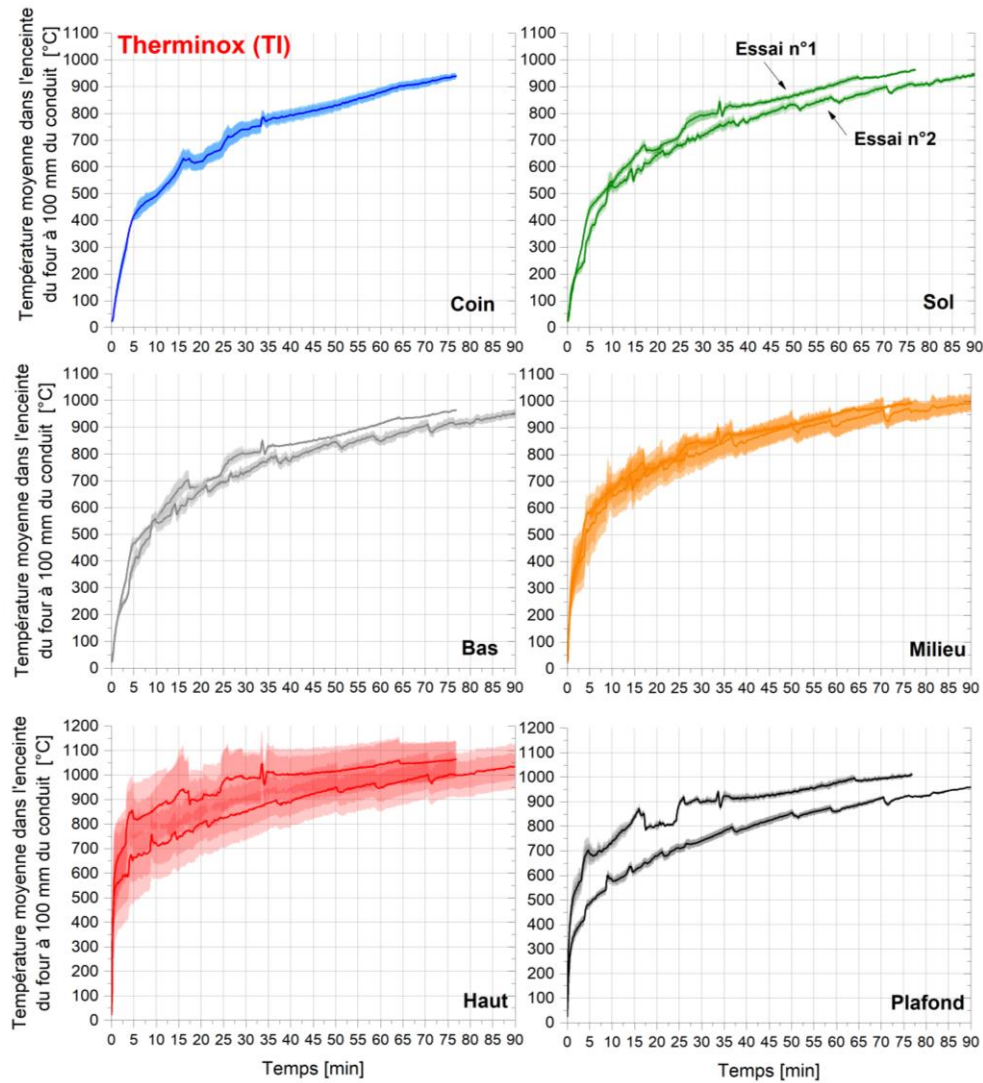


Figure 1-8 : Evolution de la température moyennée à 6 hauteurs dans le four pour le conduit Therminox (TI)

La Figure 1-9 traduit l'étendu des valeurs de la température sur la hauteur totale du four et au cours du temps. L'essai n°2 dispose d'une meilleure homogénéité que l'essai n°1, puisque l'écart entre la température minimale et maximale est de l'ordre de 100 à 150°C sur toute la durée de l'essai. Pour l'essai n°1, l'écart est d'environ 300°C après 10 min pour diminuer jusqu'à 100°C en fin d'essai.

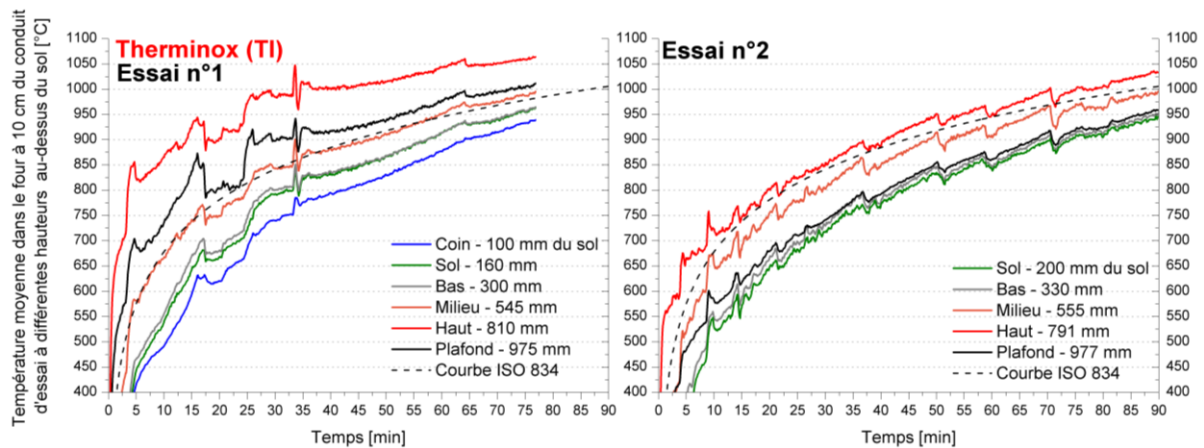


Figure 1-9 : Evolution de la température moyenne pour les 2 essais des conduits TI

La température requise par la norme après 75 min d'essai est de 970°C (courbe en pointillée sur la Figure 1-9). La moyenne des températures dans le four est respectivement de 933 et 940°C pour l'essai n°1 et n°2 (cf. Figure 1-9), c'est-à-dire un écart relatif seulement de 3,9 et 3,1% par rapport à la prescription de la norme.

Par ailleurs, pour les 2 essais, la variation de température sur l'axe vertical du four (au niveau des thermocouples) est d'environ 100°C, ce qui représente une variation d'environ 9,5%. Même si une cartographie complète des gradients de température au sein du four nous permettrait de conclure quant à l'homogénéité de la température au sein de celui-ci, la variation de 9,5% semble convenable. En effet, le transfert convectif est non négligeable au sein du four et en raison des forts gradients de vitesse (présence d'obstacles), il est difficile d'avoir une parfaite homogénéité de la température.

1.2.2.1.2. Gradients de températures dans les parois verticales et horizontales

L'analyse du gradient de températures dans les parois verticales (murs) et horizontales (plafond) consiste à :

- Cartographier le niveau de température à différentes profondeurs dans les murs et dans le plafond.
- Proposer des étendues de contrôle des résultats numériques de manière à valider le modèle.

La Figure 1-10 illustre le positionnement des capteurs sur les parois. Le capteur de contact de paroi extérieure est désigné comme celui installé sur la paroi en contact avec l'air ambiant. La distance entre les capteurs situés à l'intérieur de la paroi est exprimée à partir de l'intérieur du four, comme l'illustre les axes sur la Figure 1-10. Ainsi :

- Dans le cas du mur (cf. Figure 1-10-a), les capteurs sont positionnés à 20 et 65 mm et à 25 et 65 mm dans l'épaisseur du mur, par rapport à l'intérieur du four, respectivement pour l'essai n°1 et l'essai n°2.
- Dans le cas du plafond (cf. Figure 1-10-b), les capteurs sont positionnés à 20 et 60 mm dans l'épaisseur. De plus, les quatre capteurs sont positionnés à 25 mm du conduit de fumée d'essai, comme le spécifie le projet de norme prEN 1366-13 [12].

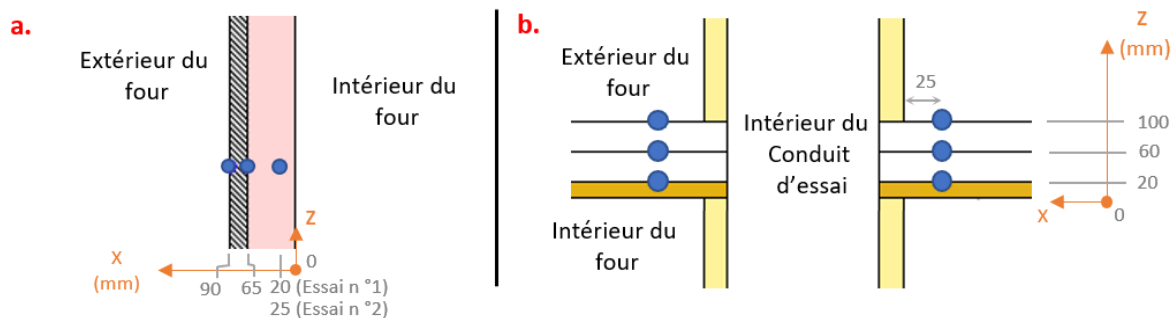


Figure 1-10 : Représentation des thermocouples dans une paroi verticale (a.) et une paroi horizontale (b.)

Les évolutions au cours du temps de la température dans les parois verticales et horizontales sont représentées respectivement sur la Figure 1-11-a et b. Les niveaux de température entre l'essai n°1 et n°2 sont proches, que ce soit pour le conduit TI ainsi que pour le conduit GEP50. Toutefois, quelques comportements étranges sont observés aux différentes épaisseurs, tout particulièrement pour la paroi horizontale. Trois paramètres sont à l'origine des fluctuations :

- Les fuites de gaz chaud provenant de l'intérieur du four vers l'extérieur entre le conduit et le plafond. Le thermocouple de contact extérieur étant à 25 mm du conduit, il est alors directement exposé aux gaz chauds.
- Le mauvais contact de la tête de thermocouple sur le plafond. En effet, les thermocouples de contact sont maintenus par des cavaliers puis sont recouverts par du mastic réfractaire haute température pour éviter tout refroidissement par convection. Ce système de maintien peut

parfois être mal installé causant un mauvais plaquage de la tête du thermocouple et la création d'une poche d'air autour du thermocouple, perturbant la mesure.

- Le rayonnement de la paroi externe du conduit sur le plafond.

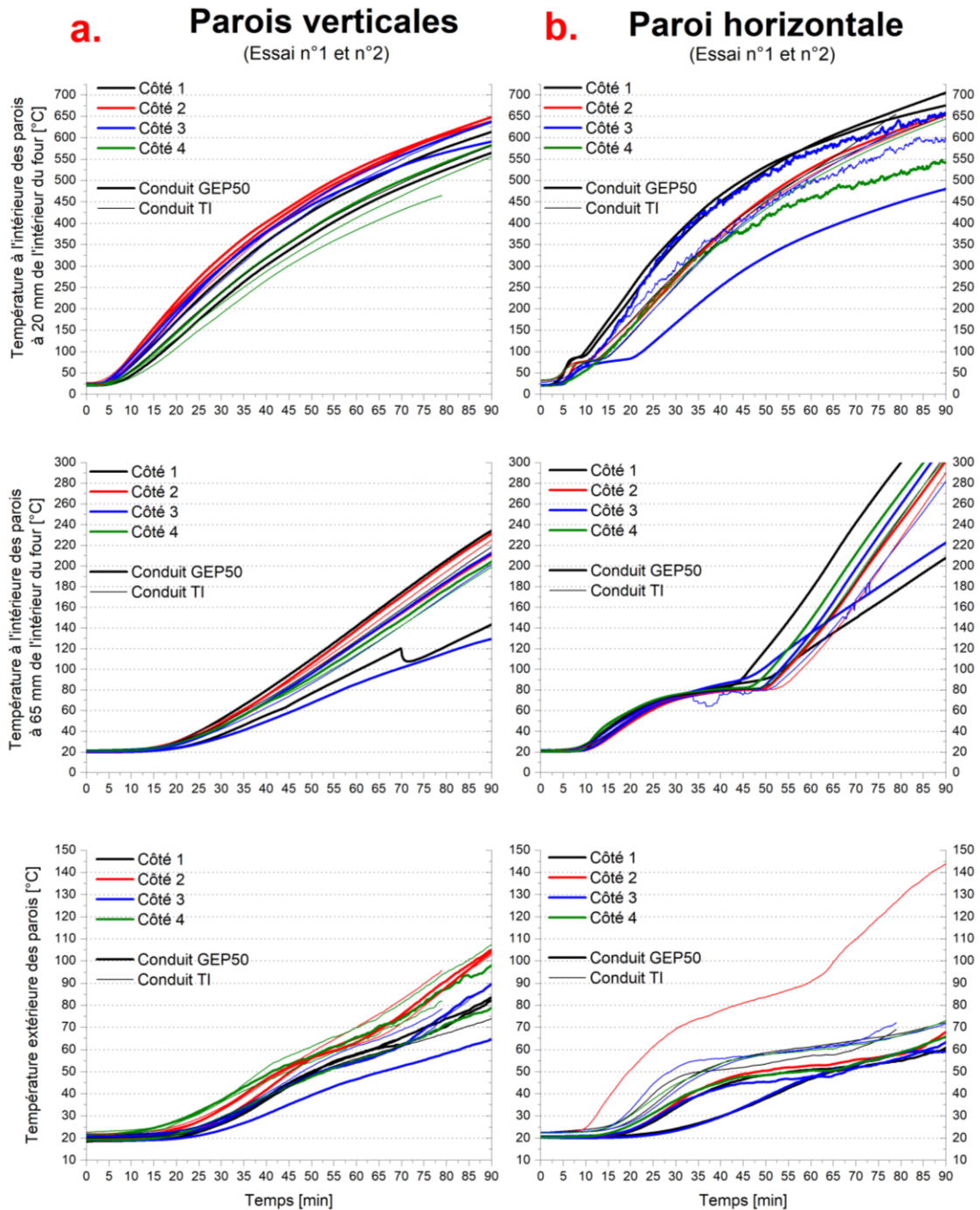


Figure 1-11 : Evolution au cours du temps des températures des parois verticales (a) et horizontales (b) des 2 essais pour le conduit TI et le conduit GEP50

Les mesures qui divergent sont alors écartées de l'analyse suivante. Les valeurs les plus hautes et les plus basses pour chacune des températures des parois à chaque profondeur (cf. Figure 1-11 et Figure 1-12) permettent de définir la gamme de températures que le modèle de transfert thermique doit représenter pour sa validation.

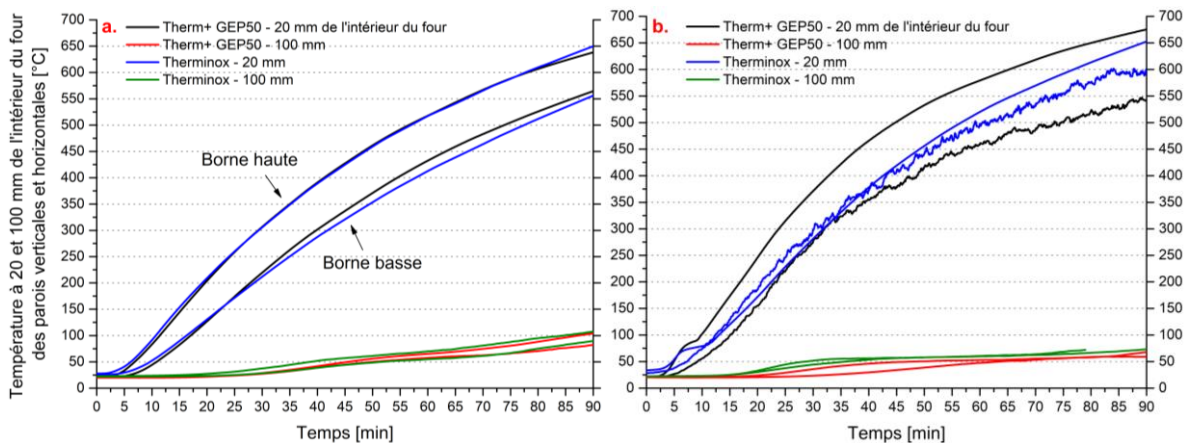


Figure 1-12 : Evolution des températures au sein des parois, servant pour la validation du modèle numérique – a : Parois verticales – b : Paroi horizontale

1.2.2.1.3. Concentration des gaz dans le four et dans le conduit d'essai

La mesure des concentrations de gaz permet :

- De définir si le fluide dans le four et le conduit d'essai sont similaires.
- De déterminer les paramètres thermo-physiques (μ, ρ, λ, c_p) nécessaires pour décrire les transferts thermiques et l'écoulement des fluides dans le four et le conduit d'essai.
- D'estimer, le cas échéant, si les concentrations de gaz dans le conduit d'essai proviennent d'une possible infiltration des gaz chauds dans celui-ci à cause de fuites ou d'autres phénomènes physiques (décomposition de matériau par exemple).

Pour ce faire, la mesure des émissions gazeuses se réalise en deux endroits simultanément :

- Dans le conduit d'évacuation des gaz chauds du four (assimilable aux gaz chauds du four). Les concentrations en CO_2 et CO des gaz chauds mesurées sont considérées pour définir une référence de comparaison avec les mesures au sein du conduit d'essai, permettant alors l'identification de potentielles fuites.
- Dans le conduit d'essai à 325 mm au-dessus du plafond, les concentrations mesurées sont comparées à celles dans le conduit d'évacuation pour conclure sur l'origine des gaz et la présence, ou pas, de fuites.

1.2.2.1.3.1. Mesures à l'intérieur du four

L'essai n°1 avec le conduit TI a connu des phénomènes de « bouchons » (encrassement des filtres et déformation de la canne de mesure) qui ont interrompu la mesure. Pour l'essai n°2 avec le même conduit, la concentration des gaz chauds du four n'est pas mesurée.

En ce qui concerne les concentrations à l'intérieur du four :

- Celles de CO moyennes sont de 111 ppm vol. pour le conduit TI contre 108 à 177 ppm vol. pour le conduit GEP50 (de 0 – 15 min). En fait, la concentration de CO n'est mesurée qu'au cours des 15^{ième} min, correspondant à la montée en régime du brûleur. La concentration de CO est nulle pour le reste de l'essai.
- Le CO_2 moyen est de 6,2 %vol. pour le conduit TI contre 6,5 à 7,8 %vol. pour le conduit GEP50 (de 20 – 90 min). Contrairement au CO , la concentration de CO_2 ne cesse de croître au cours de l'essai concédant un écart d'environ 1 % vol. (de 20 – 90 min).

Par conséquent, les paramètres physico-thermiques des gaz chauds dans le four sont calculés pour un gaz composé de 79% de N_2 , 14% d' O_2 , de 7% de CO_2 et 0% de CO . L'hypothèse importante est alors faite qu'il n'y a pas d'eau dans les gaz dans l'enceinte du four.

1.2.2.1.3.2. Mesures à l'intérieur du conduit d'essai

Dans le conduit d'essai, la concentration des gaz est très hétérogène selon les configurations (cf. Figure 1-13). Ces évolutions mettent en avant plusieurs aspects.

- Les gaz mesurés ne proviennent pas du four pour deux raisons :
 - Les concentrations de CO et CO_2 sont respectivement très supérieures et inférieures à celle du four.
 - La concentration suit une évolution parabolique au cours du temps.
- La présence possible de fuite est observable dans un cas : l'essai n°2 du Therm+ GEP50 au bout de 50 min d'essai. La concentration de CO_2 ne cesse de croître pour atteindre une valeur de 6% vol. alors qu'au même moment dans le four, le taux de CO_2 est de 7% vol..
- Le comportement diverge selon la nature du conduit :
 - Faible émission gazeuse pour le conduit TI composé de laine de roche en vrac et d'une petite partie de laine en coquille (au-dessus et en-dessous du plafond sur 50 mm).
 - Forte émission gazeuse pour le conduit GEP50 composé essentiellement de laine de roche en coquille, et donc d'une quantité importante (jusqu'à 5% w. t.) de résine Urée Phénol Formaldéhyde (UPF) qui se décompose thermiquement à faible température (à partir de 250°C) [23].

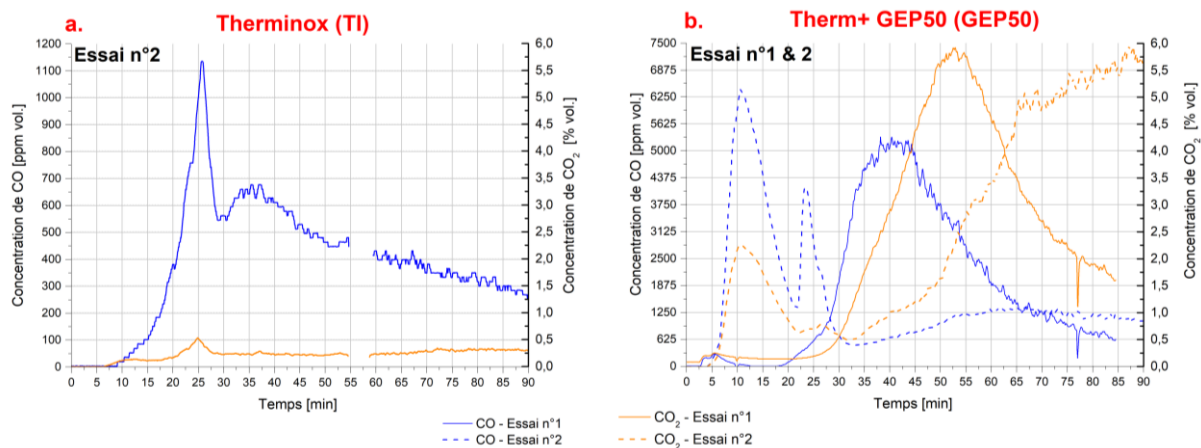


Figure 1-13 : Evolution des concentrations de CO_2 et CO dans le conduit d'essai en fonction du temps – a : Conduit Therminox – b : Conduit Therm+GEP50

Par conséquent, les concentrations de gaz dans le conduit de fumée proviennent principalement de la dégradation de la résine UPF contenue dans la laine de roche sous forme de coquille. Néanmoins, la dégradation ne semble pas se produire de la même manière selon la qualité de la laine de roche utilisée. Il n'y a qu'un essai où nous pouvons envisager de potentielles fuites. Etant donné que l'évolution des gaz est hétérogène entre les trois essais (non modélisable), nous faisons l'hypothèse que le fluide dans le conduit d'essai est assimilable à de l'air. Par conséquent, pour la simulation numérique, nous allons utiliser les paramètres thermo-physiques de l'air (μ , λ , c_p et ρ).

1.2.2.1.4. Puissance estimée délivrée par le brûleur

Le brûleur génère les gaz chauds permettant de suivre la courbe de température normalisée et il crée un mouvement d'air par l'injection des gaz dans le four. Ces deux facteurs conditionnent la cinétique de l'essai. Il est alors important de définir le brûleur comme terme source.

La puissance du brûleur est estimée sur la durée totale de l'essai à partir de la consommation de propane, de l'allumage à l'extinction du brûleur. En effet, si la puissance peut être augmentée en début

d'essai de manière à respecter la montée en température normalisée, elle est stabilisée très rapidement. Le contrôle de température ne s'effectue alors qu'à partir de l'ajout plus ou moins important d'air frais. Le Tableau 1-7 récapitule les puissances estimées au cours de chaque essai.

Type de conduit	Essai n°	Durée de l'essai [min]	Puissance estimée [kW]
Therminox (TI)	1	86	264,9 ± 11,7
	2	90	261,9 ± 11,6
Therm+ GEP50 (GEP50)	1	100	268,2 ± 11,8
	2	90	268,7 ± 11,8

Tableau 1-7 : Puissance estimée délivrée par le brûleur pour chacune des configurations d'essai

Les essais sont répétables en termes de puissance injectée dans le four, donc de débit massique de gaz et de température. Néanmoins, nous ne sommes pas capables de fournir avec précision la valeur du débit massique en fonction du temps. Celle-ci ne peut donc pas être utilisée comme données d'entrée dans la simulation numérique.

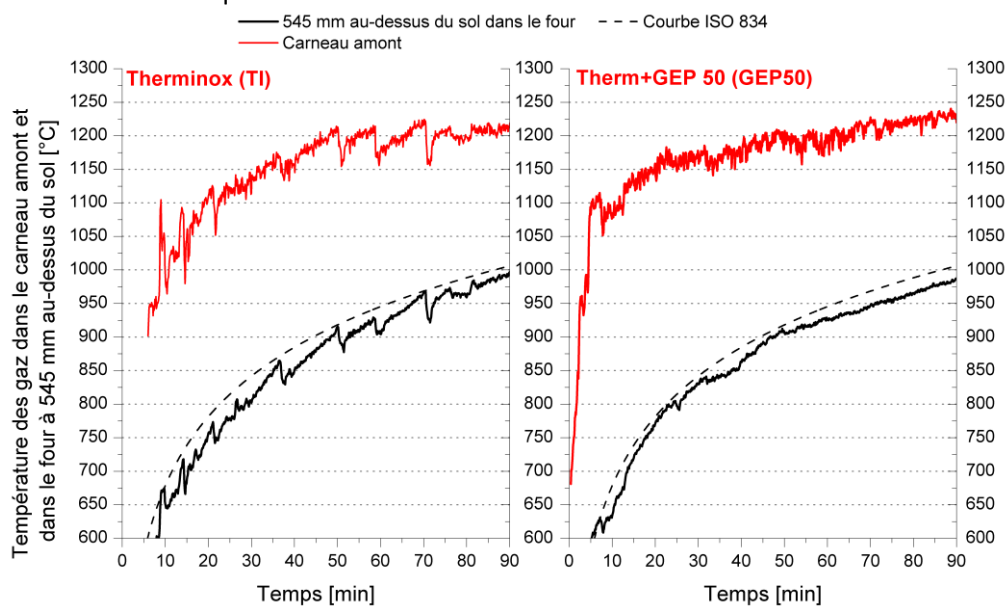


Figure 1-14 : Evolution de la température dans le carneau et celle à 545 mm dans le four au-dessus du sol en fonction du temps pour l'essai n°2 du conduit TI et GEP50.

Ainsi, la courbe de montée en température de la norme ISO 834 est retenue comme terme source. Toutefois, il est nécessaire de corriger cette courbe en tenant compte des pertes thermiques du carneau en amont du four. Pour éviter d'ajouter une erreur numérique, ces pertes ont été déterminées à partir de la température au centre du carneau d'arrivée des gaz du brûleur à 100 mm en amont du four. La correction est déterminée comme étant la différence entre la courbe ISO 834 et les valeurs mesurées (cf. Figure 1-14). La Figure 1-14 illustre l'évolution de la température dans le carneau et celle à 545 mm dans le four au-dessus du sol en fonction du temps pour l'essai n°2 du conduit TI et du GEP50.

Nous remarquons qu'à partir de 32,5 min, les niveaux de température dans le carneau amont sont identiques pour les 2 types de conduits, alors qu'au début de l'essai, l'écart maximal relevé est de 120°C. Le Tableau 1-8 suivant récapitule les écarts entre la température dans le four et celle dans le carneau sur deux périodes.

Type de conduit	Période 1 (0 – 32,5 min)	Période 2 (32,5 – 90 min)
-----------------	-----------------------------	------------------------------

Therminox (TI)	+347,5°C	+269,2°C
Therm+ GEP50 (GEP50)	+408,2°C	+278,3°C

Tableau 1-8 : Ecart moyen entre la température dans le four et dans le carneau amont du four pour le conduit TI et GEP50

Nous pouvons observer un écart important sur les deux périodes. Cet écart évolue en fonction du type de conduit sur la première période, tandis qu'il est quasiment similaire pour les conduits TI et GEP50 sur la période 2. Cette période correspond au régime établi du brûleur, partie prédominante et retenue pour la détermination de la correction. N'ayant pas instrumenté de manière précise l'ensemble de la section du carneau (mesure uniquement au centre du conduit), l'écart moyen de température compris entre 269 et 278°C est certainement surestimé. Par conséquent, nous avons choisi de corriger la valeur de la courbe ISO de 250°C.

1.2.2.1.5. Vitesse des gaz dans le four et dans le conduit d'essai

Un autre paramètre tout aussi important que la puissance délivrée par le brûleur pour définir correctement le terme source est la vitesse des gaz chauds en amont du four. La mesure de la vitesse à l'intérieur du conduit d'essai sert quant à elle de référence lors de la validation du modèle.

De par la faible longueur du carneau en amont du four (1550 mm), il n'est pas possible de réaliser une mesure précise à cet endroit. Par conséquent, la mesure est effectuée dans le conduit aval, où la règle des 10 diamètres est respectée. Cette mesure est effectuée avec un tube de Pitot droit, ce qui implique l'hypothèse qu'il n'y a aucune perte d'étanchéité dans le four et dans les carneaux, ce qui est malheureusement non respecté.

Les résultats obtenus sont recensés dans le Tableau 1-9. Un écart important entre les deux séries d'essai est observé. Ces mesures sont effectuées :

- Sur deux fours de résistance au feu différents, dont le premier était très abîmé (essai n°1) alors que le second était lui peu dégradé (essai n°2).
- Sur deux périodes différentes entre l'essai n°1 et n°2 ; la première à une température inférieure à 700°C, la seconde entre 800 et 900°C.

La différence de température ne peut expliquer à elle seule la différence de vitesse. Par conséquent, outre le fait que le régime du brûleur n'est pas établi, la différence peut provenir de fuites liées à l'état de vétusté du four de résistance au feu n°1.

Type de conduit	Essai n°	Four de résistance au feu n°	Température [°C]	Vitesse [$m \cdot s^{-1}$]
Therminox (TI)	1	1	598,7	4,6 ± 1,0
	2	2	-	-
Therm+ GEP50 (GEP50)	1	1	570,4	4,5 ± 1,0
	2	2	846,7	6,5 ± 1,2

Tableau 1-9 : Vitesse des gaz chauds en aval du four pour les essais avec le conduit TI et GEP50

Quoi qu'il en soit, la seule répétabilité dont nous disposons est pour la vitesse de 4,5 $m \cdot s^{-1}$. Etant donné que les essais n°2 sont réalisés tardivement dans l'avancée du doctorat (au cours de la dernière année), la vitesse de 4,5 $m \cdot s^{-1}$ sera prise comme une condition aux limites du modèle numérique.

1.2.2.1.6. Synthèse des résultats

La caractérisation du comportement du four de résistance au feu a permis de définir :

- Une répétabilité convenable des essais dans de mêmes configurations permettant d'avoir confiance dans les paramètres déterminés.
- Les conditions aux limites du modèle numérique à savoir :

- Une rampe de température en fonction de la durée d'essai qui est basée sur la courbe ISO 834 corrigée.
- Une vitesse des gaz chauds estimée en aval du four.
- Les paramètres thermo-physiques des fluides (gaz chauds et air).
- Les critères de contrôle de la performance du modèle numérique concernant :
 - L'évolution de la température dans les parois.
 - L'évolution de la température dans le four.

1.2.2.2. Comportement du conduit d'essai

Dans cette section est présentée l'analyse des échanges thermiques au sein du conduit d'essai et de l'enceinte du four, ainsi que l'air ambiant à l'extérieur du four. Ceci se traduit par l'analyse :

- De l'évolution de la température au centre du conduit d'essai en fonction du temps.
- Du champ de température dans le conduit d'essai au-dessus du plafond.
- De l'évolution de la température de la paroi extérieure du conduit d'essai.

Ces températures sont très importantes car elles servent à valider l'exigence normative pour le classement d'Isolation (I) ainsi que pour la validation de la simulation numérique.

La mesure du gradient de température dans le conduit d'essai est une donnée importante pour la simulation numérique, toutefois, l'instrumentation qu'elle demande est difficile à mettre en œuvre et a un impact direct sur le comportement du conduit testé. Par conséquent, les mesures sont réalisées (cf. Figure 1-15-a) à 6 hauteurs différentes, dont 3 à l'intérieur (300, 545 et 810 mm au-dessus du sol) et 3 à l'extérieur du four (1340, 1490 et 1640 mm au-dessus du sol). Il est mesuré :

- La température au centre du conduit.
- La température de contact de paroi intérieure.
- La température de contact de paroi extérieure.

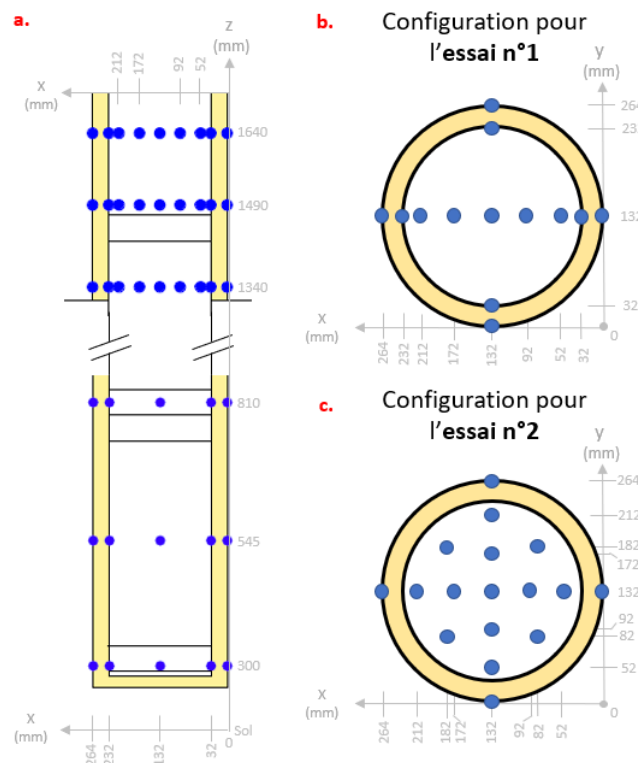


Figure 1-15 : Représentation des positions des thermocouples à l'intérieur du conduit – a : Vue de profil sur toute la hauteur du conduit – b : Vue de dessus des essais n°1 – c : Vue de dessus des essais n°2

Pour les 3 hauteurs à l'extérieur du four, la température est également mesurée à 20 et à 60 mm de la paroi intérieure du conduit dans le fluide (cf. Figure 1-15-b).

Pour la seconde série d'essai, les températures de contact des parois intérieure et extérieure du conduit à l'intérieur du four ne sont pas instrumentées. En effet, très rapidement, le gradient de température entre l'enceinte du four et le centre du conduit d'essai est relativement faible (température quasi identique), n'apportant pas d'informations pertinentes. En revanche, pour les points de mesures au-dessus du plafond, nous ajoutons la mesure de la température à 4 cm de la paroi intérieure du conduit dans le fluide et supprimons la mesure de contact de la paroi intérieure, comme l'illustre la Figure 1-15-c. De cette manière, nous pouvons cartographier plus précisément l'écoulement à l'intérieur du conduit, notamment pour observer des phénomènes de tourbillon ou de recirculation des écoulements gazeux.

1.2.2.2.1. Température au centre du conduit d'essai

Comme pour l'évolution de la température dans le four, des écarts de 40 à 80°C sont observés entre l'essai n°1 et 2 pour la même typologie de conduit.

La Figure 1-16 présente l'évolution de la température moyenne au centre du conduit en fonction de la distance du sol au bout de 75 min. Hormis des valeurs de températures similaires entre 825 et 900°C pour les points à 300 et à 545 mm au-dessus du sol (deux emplacements à proximité des tampons peu isolés), la température décroît de manière quasi-linéaire entre 875 et 450°C pour le conduit TI et GEP50 pour les 2 essais. D'une part, ceci signifie que le gradient de température est proportionnel à la hauteur du conduit d'essai et d'autre part, que l'équilibre thermique est presque atteint à partir de 75 min.

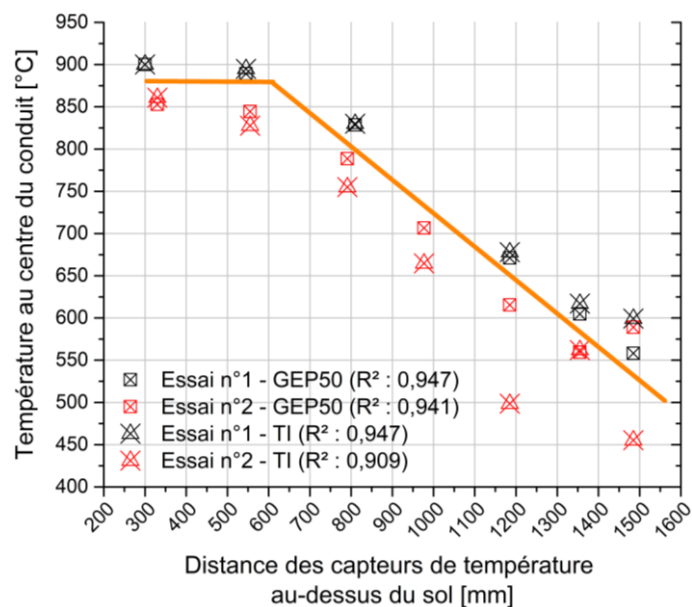


Figure 1-16 : Evolution de la température au centre du conduit d'essai en fonction de la hauteur, après 75 minutes d'essai de chacune des configurations d'essai.

L'utilisation de ces données comme critères pour la validation du modèle consiste, comme précédemment, à créer une plage basse et haute qui correspond respectivement aux résultats de l'essai n°2 et de l'essai n°1 pour les deux types de conduit. Ainsi, seulement deux points de mesure (hauteurs) sont considérés, celle au niveau des capteurs normatifs dans le four, à savoir à 545 mm au-dessus du sol, et celle à 1340 mm au-dessus du sol, c'est-à-dire le premier point de mesure normatif pour la température de paroi. La Figure 1-17 représente les étendues ainsi obtenues.

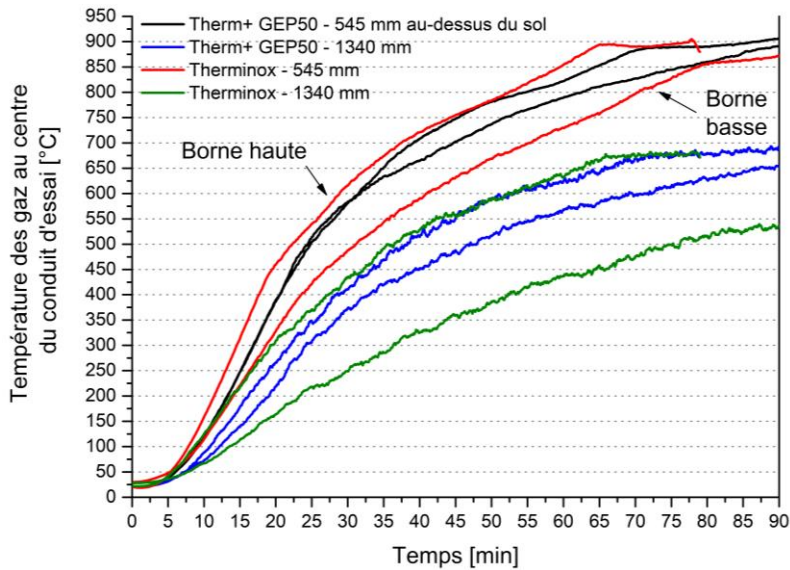


Figure 1-17 : Evolution des températures au centre du conduit à 545 et 1340 mm au-dessus du plafond d'essai TI et GEP50

1.2.2.2.2. Champ de températures dans le conduit d'essai au-dessus du plafond

L'étude du champ de températures sert à estimer de possibles phénomènes de recirculation ou de tourbillons dans le conduit d'essai, puisque le conduit est totalement obstrué d'un côté (« Té fermé »). Par conséquent, une différence de température dans le conduit peut engendrer un mouvement convectif. De même, étant donné que les gaz du conduit d'essai sont évacués dans l'air ambiant sans système d'extraction mécanique et à cause du mouvement convectif, il est envisagé qu'une aspiration d'air se produise. La mesure des champs de vitesses et de températures peut permettre de répondre à ces questions.

Lors des essais n°1, l'instrumentation sur un seul axe ne permet pas de répondre totalement à ces questions. En effet, la mesure ne tient compte que d'une infime partie de l'écoulement dans cette section horizontale du conduit d'essai. C'est pourquoi l'instrumentation est effectuée sur deux axes perpendiculaires et dans les espaces aux alentours (cf. Figure 1-15-c).

Il est intéressant de savoir si les mesures de température aux mêmes distances sont homogènes ou non, afin de déceler d'éventuels mouvements de fluides. La Figure 1-18 recense la température avec son étendue de mesure des capteurs situés à 20, 40, 60 et 100 mm de la paroi intérieure pour le conduit TI et GEP50 à 25 mm au-dessus du plafond et au bout de 30 et 75 min d'essai.

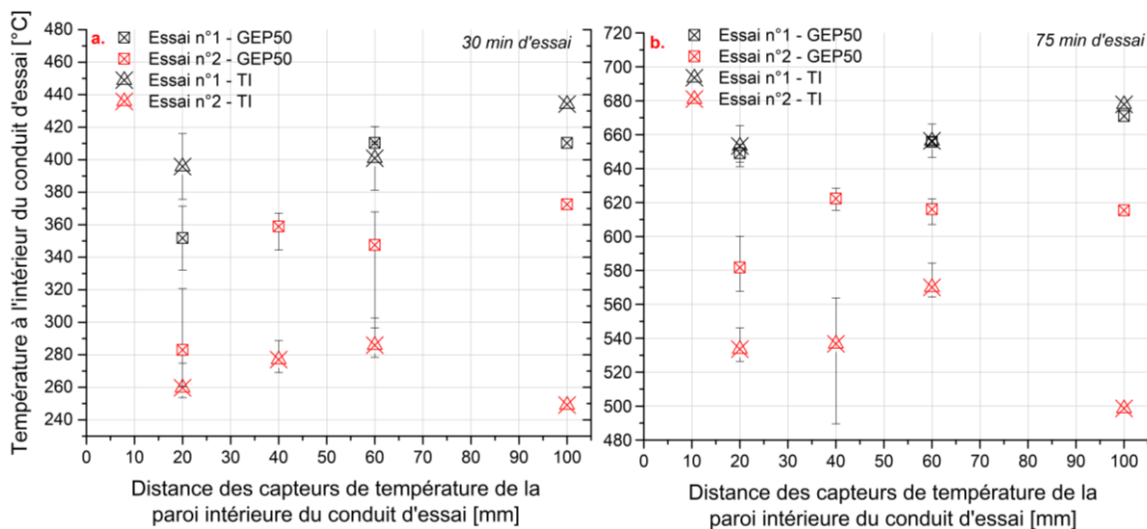


Figure 1-18 : Température en fonction des capteurs à 20, 40, 60 et 100 mm de la paroi intérieure du conduit TI et GEP50 - a : 30 min - b : 75 min d'essai

Ces informations mettent en avant que l'écoulement n'est ni stable dans le temps ni dans l'espace car :

- Même s'il est difficile de conclure quant aux fluctuations de température, il semble néanmoins que celles-ci soient plus importantes en proche paroi (pouvant atteindre 74°C à 60 mm de la paroi intérieure), sans doute en raison des contraintes de cisaillements plus importantes. Ainsi, l'évolution de la température n'est pas linéaire en fonction de la distance à la paroi.
- A 30 min , l'écoulement n'est pas stationnaire. En effet, nous observons une hausse de température entre $30\text{ et }75\text{ min}$. De plus, les gradients de températures radialement semblent s'atténuer au bout de 75 min d'essais.

Par conséquent, des écoulements spécifiques (tourbillons, recirculation...) existent de sorte que la température au centre est moins importante que celle à la paroi du conduit d'essai.

Il est alors nécessaire de vérifier que la température à $20, 40, 60$ et 100 mm de la paroi intérieure du conduit décroît avec l'éloignement du capteur par rapport au plafond. Pour cela, comparons les valeurs obtenues à 25 mm au-dessus du plafond à celles à 195 et 325 mm comme l'illustre la Figure 1-19. Seule la mesure au centre du conduit d'essai ne connaît pas une décroissance cohérente de la température en fonction de la hauteur. En effet, à 195 mm au-dessus du plafond, la température est supérieure à celle à 25 mm . En revanche, la température à 25 mm est bien supérieure à celle à 325 mm . Il semble ainsi qu'un mouvement convectif prend place sur les bords du conduit et l'écoulement au centre devient une zone « morte ».

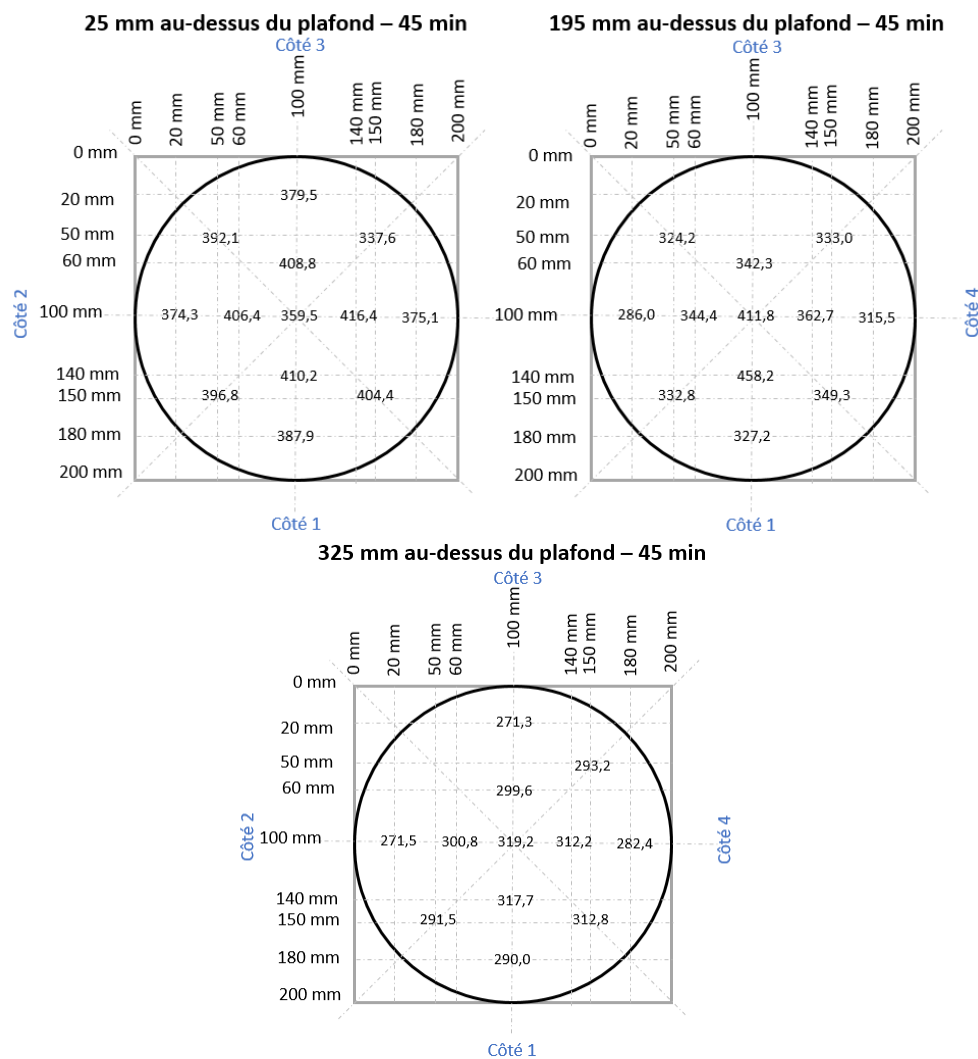


Figure 1-19 : Températures à $20, 40, 60$ et 100 mm de la paroi interne conduit d'essai au bout de 45 min d'essai pour l'essai n°2 du conduit T1

Cette analyse peut être complétée par l'étude de l'évolution de la température à plusieurs emplacements sur une courte durée (5 min), comme l'illustre la Figure 1-20. Finalement, l'hypothèse de mouvements convectifs est avancée pour deux raisons :

- Outre l'augmentation de la température, nous remarquons surtout la non linéarité de cette croissance, avec des baisses de températures non négligeables (de 5 à 10°C), qui peuvent donc être rattachées à des mouvements d'air, potentiellement d'ordre convectif. Toutefois, ils ne sont pas prévisibles au regard des divergences des résultats.
- Le transfert de chaleur au sein du conduit se produit principalement par conduction au sein des parois du conduit. Nous observons sur la Figure 1-20 une température qui ne décroît pas en fonction de la distance à la paroi intérieure. La température la plus importante est à 60 mm de la paroi puis décroît à nouveau à 100 mm. Se pose donc la question de la présence de mouvements convectifs (convection naturelle) au sein du conduit engendrés par une entrée d'air frais. Celle-ci pourrait refroidir la couche d'air en proche paroi et expliquer la température moins importante à 20 mm de la paroi qu'à 100 mm.

Par conséquent, lors de l'analyse des résultats numériques, il est nécessaire de contrôler l'existence ou non de ce phénomène convectif à l'intérieur du conduit.

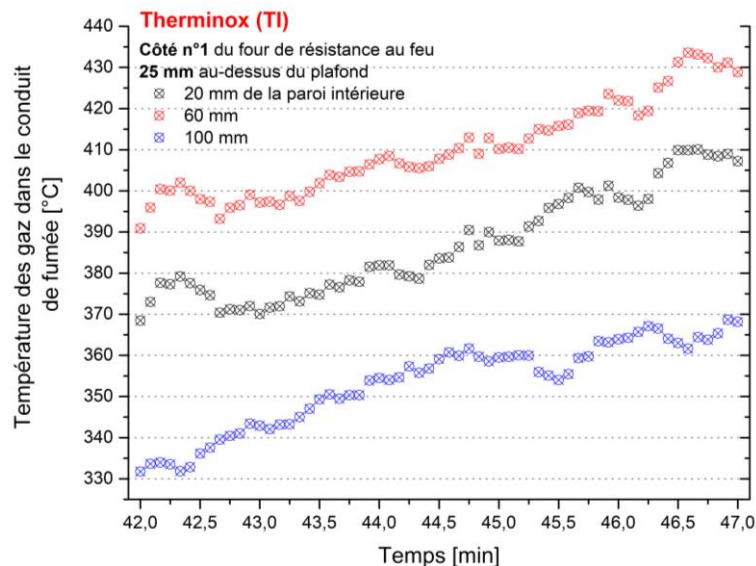


Figure 1-20 : Evolution de la température à 20, 60 et 100 mm de la paroi intérieure entre 42 à 47 minutes de l'essai n°2 du conduit TI

1.2.2.2.3. Température de contact extérieure normalisée du conduit d'essai

Pour mémoire, le projet de norme prEN 1366-13 exige deux points de mesure situés à 25 et 325 mm au-dessus du plafond [12]. Un troisième point situé à mi-distance des deux précédents, à savoir à 195 mm a été toutefois ajouté lors des essais. Pour chacune de ces hauteurs, 4 capteurs sont positionnés de manière équidistante sur le contour du conduit de fumée.

L'objectif de cette analyse est, une nouvelle fois, de déterminer un domaine d'évolution de la température en fonction du temps, qui servira de critère de validation du modèle numérique. Etant donné que seulement deux essais de répétabilité sont effectués, la borne basse et la borne haute du domaine correspondent respectivement à l'essai dont l'évolution de la température moyenne est la plus faible et la plus haute.

La Figure 1-21 illustre donc les domaines pour les trois hauteurs instrumentées respectivement dans le cas d'un conduit TI et d'un conduit GEP50. Le début de montée en température est sensiblement le même, l'inertie thermique des matériaux étant très proche entre les deux essais. Ce n'est qu'après que sont identifiés deux comportements distincts :

- L'essai n°1 propose une croissance linéaire de la température plus rapide que l'essai n°2. Au bout de 75 – 80 min, une stabilisation semble atteinte ou du moins, est en cours d'établissement. Pour cet essai, l'étendue est généralement plus importante que pour l'essai n°2.
- L'essai n°2 connaît quant à lui une augmentation quasi linéaire tout au long de l'essai, avec une étendue convenable, sauf en ce qui concerne l'évolution du capteur à 25 mm pour le conduit TI.

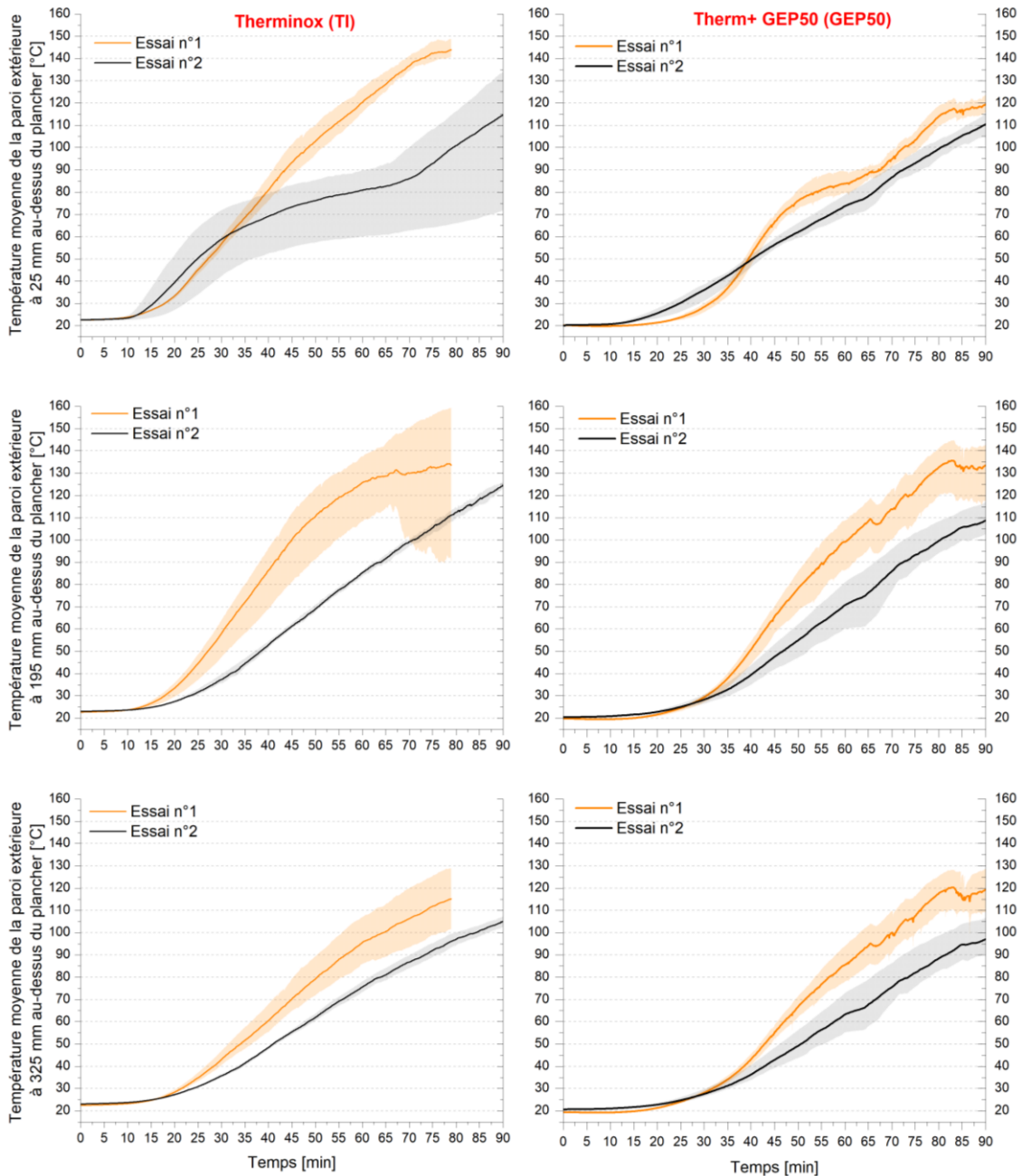


Figure 1-21 : Evolution de la température de contact extérieur du conduit d'essai à 25, 195 et 325 mm au-dessus du plafond pour le conduit TI et GEP50

1.2.2.3. Synthèse des résultats

La caractérisation du comportement du conduit d'essai a permis de définir :

- Les critères de contrôle de la performance du modèle numérique concernant :
 - L'évolution de la température au centre du conduit d'essai en fonction de la hauteur.

- L'évolution de la température de la paroi extérieure du conduit à 25, 195 et 325 mm au-dessus du plafond.

L'ensemble de ces paramètres ne posent pas de problème pour la définition du domaine des capteurs à 195 et à 325 mm. Il suffit d'accepter l'hypothèse que la dispersion des résultats entre les 2 essais provient de la nature et de la qualité de la laine de roche utilisé, de points techniques lors de la fabrication des conduits (respect de la densité et de l'homogénéité de la laine de roche par exemple) ou encore de biais expérimentaux (dégradation du four, phénomène de rayonnement du système de fixation du plafond...). Ainsi, la borne basse peut être assimilée à un conduit parfait (ou presque) et la borne haute comme un conduit disposant de quelques défauts mineurs. Sachant que l'écart entre les bornes est de l'ordre de 10 à 20°C (cf. Figure 1-21).

Pour le conduit à 25 mm, nous connaissons une difficulté. Deux choix se proposent :

- Soit nous considérons les deux courbes dans l'état actuel pour les bornes basses et hautes.
- Soit nous considérons une courbe modifiée pour l'essai n°2, en extrayant l'effet de la pression.

Pour une démarche de développement des produits, la seconde solution présente un intérêt, mais dans l'objectif de prévoir le comportement du conduit au cours d'un essai normatif, la première solution est à sélectionner. En effet, le four de résistance au feu est construit sur les mêmes concepts que les fours normatifs et d'autre part, les mêmes conditions d'essais sont respectées (sauf la pression). Ainsi, ce phénomène pourrait également survenir en essai normatif.

- La présence de mouvements convectifs sur les bords de la paroi intérieure du conduit d'essai.
- L'influence de plusieurs paramètres sur la mesure de la température de contact de la paroi extérieure du conduit. Ce sont :
 - La fabrication du conduit, tout particulièrement sur le choix et la mise en place de la laine de roche.
 - L'environnement autour des capteurs de température, tout particulièrement sur la présence de matériaux avec un fort pouvoir conducteur et radiatif.
 - Le comportement du plafond qui favorise certaines voies de transferts thermiques selon la pression régnant dans le four de résistance au feu.

Sur le dernier point, il est possible que le modèle numérique ne prenne pas en compte l'influence des paramètres, d'une part car les contacts et le remplissage des volumes sont parfaits et d'autre part, car il n'est pas pris en compte les systèmes de fixations et de maintien du plafond.

1.3. Etude numérique des phénomènes aérauliques et thermiques

La partie précédente a permis de déterminer à la fois les conditions aux limites et à la fois des données nécessaires au développement et à la validation du modèle numérique afin de calculer les températures de contact de la paroi extérieure du conduit d'essai à 25 et à 325 mm au-dessus du plafond. Ceci, avec pour finalité la détermination du classement d'isolation (classe I) du conduit testé.

Dans cette partie, nous présentons le solveur et les modèles utilisés, composant le code de calcul, pour traiter cette problématique, ainsi que quelques particularités relatives à la conception du maillage. Ensuite, sont détaillées les conditions aux limites ainsi que les propriétés thermo-physiques et radiatives choisies autant pour la phase gazeuse que solide. Pour finir, les résultats des simulations sont discutés avant de conclure sur la robustesse du modèle et sa validité.

Dans le domaine de la sécurité incendie, sont généralement utilisés des logiciels pouvant modéliser les problématiques d'inflammation et de combustion, tels que *Fire Dynamic Simulator* [24] ou encore

Open Foam [25] pour les plus connus. Toutefois, pour notre cas d'étude, nous ne rencontrons pas de décomposition majeure des matériaux conduisant à leur inflammation, mais essentiellement une problématique de transfert de chaleur et de masse (écoulement des gaz autour et à l'intérieur du conduit d'essai). Par conséquent, nous nous sommes intéressés à des logiciels conçus plus spécifiquement pour ces problématiques, tout particulièrement *Fluent version 14.0*.

Malgré la symétrie du four de résistance au feu que nous souhaitons modéliser, nous sommes obligés de traiter notre cas d'étude en 3 dimensions (3D) afin de bien tenir compte de l'écoulement des gaz chauds, point crucial pour la qualité de la modélisation (donnée source d'entrée).

1.3.1. Domaine de calcul et de maillage

Malgré la simplicité géométrique du four de résistance au feu, la conception du maillage est complexe du fait d'un domaine très large et des objets (solides ou fluides) à mailler pouvant être petits (20 mm d'épaisseur) ou au contraire très grands (jusqu'à 1300 mm). De plus, nous disposons de géométries différentes, allant du cylindre au cube. La Figure 1-22 schématise le domaine à mailler.

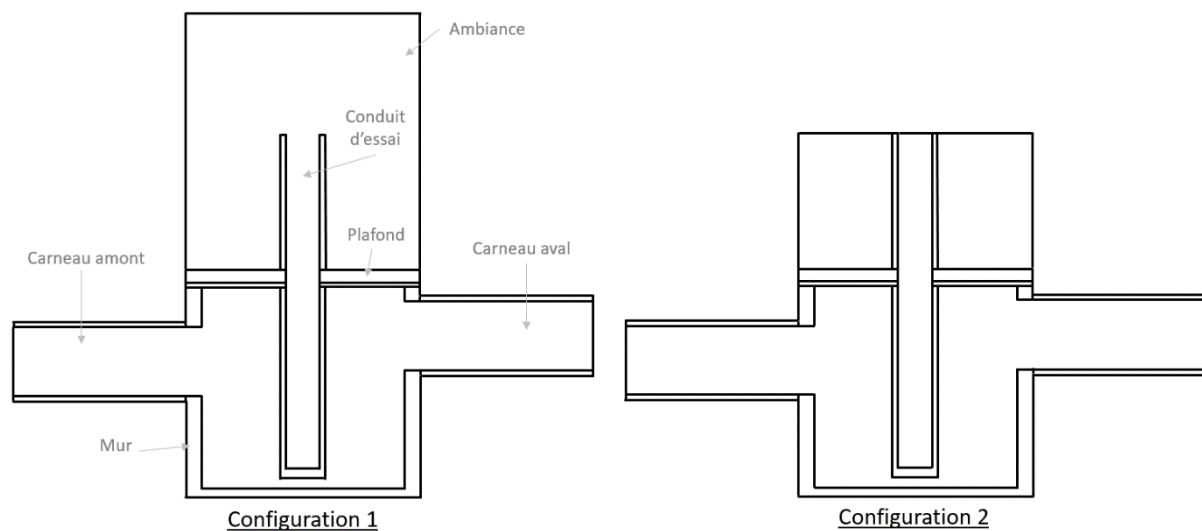


Figure 1-22 : Illustration schématique du domaine à mailler en tenant compte des différents solides et fluides

L'objectif est de proposer un maillage de bonne qualité, disposant d'un nombre de mailles optimal, combinant un coût de calcul et une précision acceptable.

Un maillage non structuré plutôt que structuré a été choisi : les mailles sont générées arbitrairement sans aucune contrainte par rapport à leur disposition dans le domaine. Par ailleurs, les mailles générées sont tétraédriques, ce qui permet une qualité supérieure de maillage pour des géométries de type cylindrique.

Pour mémoire et pour la bonne compréhension de la suite du document, les caractéristiques d'une maille sont illustrées par la Figure 1-23 où sont précisés les termes de cellule, de face, d'arrête et de nœud.

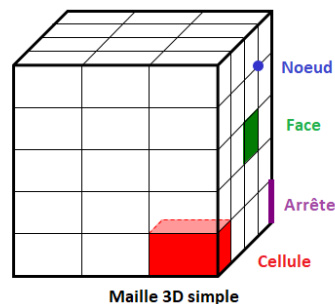


Figure 1-23 : Illustration de la composition d'une maille

Au regard des faibles épaisseurs de certains matériaux et pour simuler correctement les transferts thermiques dans ces régions solides, un minimum de 2 mailles dans l'épaisseur est requis. Par conséquent, l'épaisseur la plus faible étant de 20 mm (partie du plafond en vermiculite), la taille minimum de maille dans le domaine complet est donc de 7,5 mm. Ceci signifie que dès qu'il existe une interface entre deux objets ou fluides différents, c'est cette taille de maillage qui est utilisée. Toutefois, il n'est pas envisageable que le domaine soit essentiellement composé d'un maillage aussi fin sans quoi, le nombre total de mailles et donc le temps de calcul seraient trop conséquents. Deux solutions sont alors possibles :

- La première est de définir une taille de maille maximale tout en conservant un rapport entre la taille de maille maximale et minimale qui soit cohérent. Le logiciel de maillage estime par calcul (non défini dans le guide d'utilisation) la taille maximale d'une maille, qui est de 40 mm dans notre cas.
- La seconde consiste à appliquer un rapport d'expansion des mailles en fonction de la distance à la paroi. Plus nous nous éloignons d'une paroi, plus la taille de la maille est importante, jusqu'au maximum précédemment fixé. Cette régression permet de lisser le passage d'un maillage fin à grossier. Selon le *Theory Guide de Fluent* [26], le rapport d'expansion doit être compris entre 1,05 et 1,20 maximum, c'est cette dernière valeur qui a été retenue au cours de cette étude, de par la taille du domaine. Par ailleurs, pour bénéficier d'une bonne expansion, le nombre de nœuds en maille continu, où s'opère cette régression, doit être supérieure à 50 et de préférence compris entre 75 et 100. Ceci n'est donc applicable que pour les objets ou fluides volumineux, où cette régression peut s'appliquer pleinement. C'est le cas pour les gaz chauds dans le four ou à l'air ambiant à l'extérieur du four. De cette manière, il est possible de réduire sensiblement le nombre de mailles tout en préservant une bonne qualité de maillage, tout particulièrement proche de la paroi.

Cette méthode est généralement utilisée pour réaliser un maillage fin proche paroi dans l'optique de résoudre les équations de turbulence dans les couches visqueuses [26]. Dans notre configuration, nous n'avons pas pu appliquer une régression avec de nombreuses couches (supérieures à 50). En effet, la faible épaisseur des matériaux et les contacts du fluide dans le conduit avec plusieurs matériaux engendrent un échec de la régression. Par conséquent, l'étude des sous-couches visqueuses proches de la paroi est limitée avec la taille actuelle des mailles, soit 7,5 mm.

Cependant, l'acier de la paroi intérieure et extérieure du conduit de fumée, élément composant le conduit de fumée, n'a pas pu être maillé car son épaisseur est de l'ordre de 0,6 mm, valeur nettement inférieure à la taille minimale d'une maille. De plus, si nous avions souhaité mailler ce matériau, au moins 2 mailles auraient été nécessaires pour représenter cette épaisseur conduisant à une taille minimum de maille beaucoup trop faible. Ce matériau est toutefois pris en compte pour les transferts thermiques et plus particulièrement pour le rayonnement. Ainsi, la méthode consiste à ne pas générer de maillage physique en tant que tel mais à préciser son épaisseur lors de l'étape de configuration des différents matériaux dans le solveur. De cette manière, *Fluent* génère un maillage virtuel qui lui permet d'intégrer les parois en acier dans la résolution de l'énergie. En revanche, cette méthode empêche de déclarer et donc de tenir compte de l'évolution de la conductivité thermique en fonction de la température.

La Figure 1-24 illustre le maillage et la régression de la taille de maille dans une coupe 2D, à l'interface entre le conduit d'essai et l'air ambiant à l'extérieur du four.

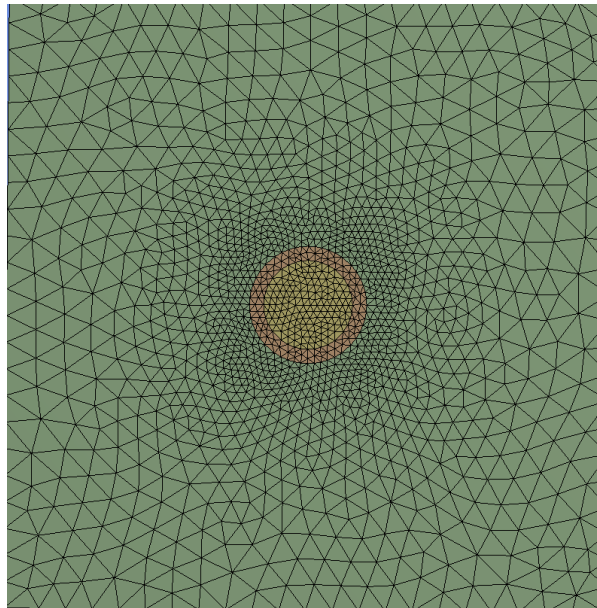


Figure 1-24 : Illustration du maillage à l'extérieur du four à l'interface entre le conduit d'essai et l'air ambiant

Au final, le nombre de mailles générées est de $3\,604 \cdot 10^3$, soit $694 \cdot 10^3$ nœuds pour une configuration avec un conduit d'essai au-dessus du plafond de 500 mm . Le rajout d'une hauteur de 500 mm au-dessus du plafond engendre une augmentation du nombre de mailles et de nœuds respectivement d'environ $172 \cdot 10^3$ et $31 \cdot 10^3$. Dans la configuration d'un domaine avec $6\,000\text{ mm}$ au-dessus du four, nous atteignons près de $1\,015 \cdot 10^3$ nœuds pour $5\,334 \cdot 10^3$ éléments.

1.3.2. Description du modèle

Le problème à résoudre repose sur du transfert de chaleur par conduction au sein des parois du conduit de fumée. Ce transfert de chaleur dépend notamment du transfert convectif entre le fluide chaud à l'intérieur du conduit et la paroi interne de celui-ci. Enfin, le brûleur et le four de résistance au feu simulent (de façon normative) l'évolution temporelle de la puissance d'un incendie. Il est donc essentiel de prendre en compte les transferts radiatifs et convectifs du brûleur impactant le conduit ainsi que le rayonnement des parois du four jouant un rôle important sur la dynamique de montée en température du conduit.

Le modèle global utilisé repose sur une approche de type « *Reynolds Averaged Navier – Stokes* » instationnaire. Seule la partie moyennée des équations de conservation est donc résolue. Les variables instantanées (ϕ) sont décomposées en une partie moyenne ($\tilde{\phi}$) et une partie fluctuante (ϕ') comme exprimé par l'équation 1-1.

$$\phi = \tilde{\phi} + \phi' \quad \text{avec} \quad \tilde{\phi} = \frac{\overline{\rho \cdot \phi}}{\bar{\rho}} \quad \text{Équation 1-1}$$

Les équations de conservations moyennées résolues sont donc les suivantes :

- La conservation de la masse s'exprime par l'équation 1-2 avec ρ la masse volumique et u la vitesse.

$$\frac{\partial \bar{\rho}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\bar{\rho} \cdot \tilde{u}_i) = 0 \quad \text{Équation 1-2}$$

- La conservation de la quantité de mouvement par l'équation 1-3 où \bar{p} est la pression statique, $\bar{\tau}_{ij}$ le tenseur des contraintes et $\bar{\rho} g_i$, les forces de flottabilité.

$$\frac{\partial}{\partial t} (\bar{\rho} \cdot \tilde{u}_i) + \frac{\partial}{\partial x_i} (\bar{\rho} \cdot \tilde{u}_i \tilde{u}_j) = - \frac{\partial \bar{p}}{\partial x_j} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\bar{\tau}_{ij} - \bar{\rho} \cdot \tilde{u}_i \tilde{u}'_j) + \bar{\rho} g_i \quad \text{Équation 1-3}$$

Plus précisément, le tenseur des contraintes s'exprime par l'équation 1-4, avec μ , la viscosité dynamique moléculaire.

$$\bar{\tau}_{ij} = \mu \left(\frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{u}_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \cdot \frac{\partial \bar{u}_p}{\partial x_p} \delta_{ij} \right) \quad \text{Équation 1-4}$$

Dans notre cas d'étude :

- La partie fluide est traitée par la résolution des équations de Navier-Stokes. Le couplage avec la turbulence est réalisé par l'intermédiaire d'un modèle k - ε qui est présenté par la suite (cf. §1.3.2.1).
- Pour les parties solides, l'équation de la chaleur est résolue (cf. §1.3.2.3). Les matériaux sont considérés opaques et non poreux. Aucun transfert de masse n'est donc pris en compte au sein des solides.

1.3.2.1. Modèle de turbulence

Le tenseur de Reynolds (R_{ij}) est fermé par un modèle k - ε en introduisant l'hypothèse de viscosité turbulente de Boussinesq [27], ν_t . En effet, Boussinesq a proposé de relier le tenseur de Reynolds au champ moyen de vitesse et du tenseur d'anisotropie turbulente par l'équation 1-5.

$$R_{ij} = -\bar{\rho} \cdot \widetilde{u'_i u'_j} = \mu_t \left(\frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{u}_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \cdot \frac{\partial \bar{u}_k}{\partial x_k} \delta_{ij} \right) - \frac{2}{3} \cdot k \cdot \delta_{ij} \quad \text{Équation 1-5}$$

Le coefficient de proportionnalité (μ_t) qui est inconnu représente une viscosité turbulente. Par analogie d'échelle, ce terme est modélisé par l'équation 1-6, où C_μ est une constante dont la valeur est 0,09.

$$\mu_t = \rho C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} \quad \text{Équation 1-6}$$

L'énergie cinétique k et son taux de dissipation ε sont calculés quant à eux par la résolution de leur équation de transport.

Trois modèles de la description du transport de k et ε sont couramment utilisés : le modèle *Standard* k - ε (modèle par défaut), le modèle *Renormalization-group (RNG)* k - ε et le modèle *Realizable* k - ε (modèle préconisé par *Fluent*). Les modèles *RNG* et *Realizable* proposent des améliorations en corrigeant notamment des défauts du modèle *Standard*. Outre l'ajout de terme dans les équations de transport de k et ε permettant de traiter les écoulements à fort contrainte de cisaillement et rotatif, la viscosité turbulente est résolue différemment du modèle *Standard* (équation différentielle) permettant ainsi de mieux traiter les écoulements à bas nombre de Reynolds. Le modèle *Realizable* k - ε modélise l'équation de ε différemment permettant de mieux décrire le taux d'expansion des écoulements de type jet rond ou plan.

Ces trois modèles ont été testés dans nos configurations. Les modèles *Renormalization-group (RNG)* k - ε et *Realizable* k - ε n'ont pas montré d'apport significatif en termes de prédiction par rapport aux données expérimentales dont nous disposons. Par conséquent, le modèle *Standard* k - ε est choisi. Les équations de transport de k et ε correspondent respectivement aux équations 1-7 et 1-8.

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho k) + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho k u_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] + G_k + G_b - \rho \varepsilon + S_k \quad \text{Équation 1-7}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \varepsilon) + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho \varepsilon u_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right] + C_{1\varepsilon} \frac{\varepsilon}{k} (G_k + C_{3\varepsilon} G_b) - C_{2\varepsilon} \rho \frac{\varepsilon^2}{k} + S_\varepsilon \quad \text{Équation 1-8}$$

Le terme G_k représente la production d'énergie cinétique turbulente due au gradient de vitesse moyen, tandis que G_b est la génération d'énergie cinétique turbulente due aux forces de flottabilité. Il peut être observé que lorsque $G_b > 0$ (stratification instable), l'énergie cinétique turbulente k tend à croître. Au contraire, lorsque $G_b < 0$ (stratification stable), les effets de flottabilité tendent à

supprimer la turbulence. Le degré pour lequel k est affecté par la flottabilité est déterminé par le coefficient $C_{3\varepsilon}$. S_k et S_ε sont des termes sources supplémentaires le cas échéant.

$C_{1\varepsilon}$, $C_{2\varepsilon}$ et $C_{3\varepsilon}$ sont des constantes pour lesquelles, par défaut, les valeurs des deux premiers est maintenue à 1,44 et 1,92. Le dernier est déterminé au cours de la résolution de l'équation. σ_k et σ_ε sont les nombres de Prandtl turbulent pour k et ε , dont les valeurs par défaut sont respectivement de 1,00 et 1,3 [26].

1.3.2.2. Modèle de l'équation de la chaleur

La conservation de l'énergie en phase gazeuse s'exprime par l'équation 1-9, avec E_c l'enthalpie, λ et c_p respectivement la conductivité thermique (tenant compte de la conductivité turbulente) et la capacité thermique massique du mélange gazeux. Pr_t est le nombre de Prandtl turbulent fixé à 0,85.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\bar{\rho} \cdot \bar{E}_c) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\bar{\rho} \cdot \bar{u}_i \cdot \bar{E}_c) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left((\bar{\lambda} + \frac{\bar{c}_p \cdot \mu_t}{Pr_t}) \frac{\partial \bar{T}}{\partial x_j} \right) + S_h \quad \text{Équation 1-9}$$

Le terme S_h est un terme source, dans notre cas il permet de tenir compte du rayonnement traité dans le §1.3.2.3.

L'écoulement et le transfert de chaleur en proche paroi sont traités par l'intermédiaire de lois de paroi classique basées sur les travaux de Launder et Spalding [26]. Pour plus de détail, le lecteur peut se référer à la référence correspondante.

1.3.2.3. Modèle de rayonnement

Au regard de la composition des parois et du conduit de fumée mais surtout des niveaux de température dans le four de résistance au feu, le transfert thermique par rayonnement est important. La méthode des *Ordonnées Discrètes (DO)* [26] est utilisé. Elle permet de passer de l'équation de transfert radiatif (ETR), qui est de type intégro-différentiel, à un système d'équations algébriques obtenues en remplaçant la représentation directionnelle par un ensemble discret de direction \vec{s} . L'équation 1-5 décrit l'équation de transfert radiatif, avec $I(\vec{r}, \vec{s})$ la luminance, l'intensité de rayonnement, \vec{s} et \vec{r} respectivement la direction et la position du point, a le coefficient d'absorption, σ_s le coefficient de diffusion, σ constante de Stefan-Boltzmann ($5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$), n l'indice de réfraction, T la température dans le milieu, Φ la fonction de phase et enfin $d\Omega'$ l'angle solide. Notons que l'énergie et l'ETR sont fortement couplées, notamment au travers du terme de divergence de flux radiatif qui apparaît dans le terme source de l'équation de l'énergie.

$$\nabla \cdot (I(\vec{r}, \vec{s})\vec{s}) + (a + \sigma_s)I(\vec{r}, \vec{s}) = an^2 \frac{\sigma T^4}{\pi} + \frac{\sigma_s}{4\pi} \int_0^{4\pi} I(\vec{r}, \vec{s}')\Phi(s, \vec{s}')d\Omega' \quad \text{Équation 1-10}$$

Cette équation traduit l'atténuation du rayonnement par absorption et diffusion (deuxième terme du membre de gauche) et son renforcement par émission et diffusion (respectivement le premier et second terme du membre de droite). Le second terme correspond à l'absorption par le matériau ou le fluide et les pertes par diffusion. Les deux termes de droite correspondent respectivement à l'émission (participation du gaz ou du matériau à la réflexion) et à la diffusion (réflexion par rayonnement de la part diffusive du solide).

L'équation 1-10 ne traduit pas ce qu'il se passe aux limites, il faut alors rajouter une condition sur le terme de luminance qui part de la paroi dans une direction \vec{s} . La condition à la limite pour une paroi grise diffuse prend en compte l'émission et la réflexion de la paroi comme décrit par l'équation 1-11.

$$I(r_{mur}, \vec{s}) = \varepsilon I^0(Tp_{mur}) + \frac{1-\varepsilon}{\pi} \int_0^{s' \cdot \vec{n} < 0} I(r_{mur}, \vec{s}') |\vec{s}' \cdot \vec{n}| d\Omega' \quad \text{Équation 1-11}$$

Dans l'équation 1-10, le modèle des ordonnées discrètes requiert le coefficient d'absorption (a) et de diffusion (σ_s) comme données d'entrée, ce qui ne pose pas d'inconvénient pour la phase gazeuse. Cependant, pour la phase solide, l'ensemble des matériaux est considéré comme opaque (parois et conduit d'essai) et donc, le rayonnement n'est pas transmis à travers le mur. La quantité de rayonnement incident absorbé à la surface du mur et la quantité réémise dépendent alors de

l'émissivité du matériau, ε et de la fraction diffusée, f_d (réflexion diffuse ou spéculaire). Par conséquent, l'absorption du mur suppose que l'absorptivité est égale à l'émissivité, soit $a = \varepsilon$ et nous supposons que le matériau qui constitue les parois du four est à réflexion diffuse ($f_d = 1$). En ce qui concerne la paroi des conduits de fumée, la réflexion sur l'inox est quant à elle spéculaire ($f_d = 0$).

De par la configuration simple du four de résistance au feu, schématiquement, un cylindre au centre d'un rectangle, nous décidons de garder une discrétisation angulaire de 2 pour les divisions Theta (N_θ) et phi (N_ϕ). Selon l'*User Guide* [28], une valeur de 2 permet d'obtenir un résultat acceptable, restant tout de même grossier, mais résout mieux l'influence de fortes variations spatiales de la température. Si le résultat ne convient pas, la discrétisation est augmentée de 3 jusqu'à 5, ce qui génèrera toutefois un coût de calcul non négligeable.

1.3.2.4. Méthode de discrétisation

Le solveur basé sur la résolution de la pression utilise un processus de discrétisation en volume fini. Par ailleurs, du fait de la problématique en 3D et dépendante du temps (instationnaire), nous devons choisir le modèle de discrétisation spatiale et temporelle.

1.3.2.4.1. *Discrétisation spatiale*

Par défaut, *Fluent* utilise une discrétisation centrée, donc au centre des cellules. Par ailleurs, l'*User Guide de Fluent* [28] préconise l'utilisation d'au moins une discrétisation avant d'ordre 2 lors de l'utilisation d'un maillage triangulaire ou tétraédrique, ce qui est notre cas. Toutefois, *Fluent* propose d'autres discrétisations dont celle de 1^{er} ordre.

La différence entre ces deux ordres de discrétisation réside dans le fait qu'au 1^{er} ordre, les valeurs au centre de la cellule (de chacune des variables recherchées) correspondent à une valeur moyenne et, les valeurs des faces de la cellule sont identiques à celles de la cellule. Pour une précision de 2nd ordre, les valeurs des faces ne sont pas similaires à celles du centre. Elles sont calculées en utilisant une approche de reconstruction linéaire multidimensionnelle (approximation de Taylor).

Par conséquent, une précision d'ordre 2 est retenue pour l'énergie, le moment cinétique et la turbulence k et ε .

Néanmoins, pour le sous modèle de rayonnement (*Discrete Ordinate*), le choix d'ordre 1 est préféré de manière à ne pas augmenter trop fortement le temps de calcul. De même, s'il y a des problèmes de convergence au cours des essais, une discrétisation d'ordre 1 est choisie, même si elle ne garantit pas une même précision.

1.3.2.4.2. *Discrétisation temporelle*

Lors d'une simulation transitoire, les équations d'état doivent être discrétisées à la fois dans l'espace et dans le temps. Nous devons alors d'abord intégrer chacun des termes dans l'équation différentielle par un pas de temps (1^{er} ou 2nd ordre), puis définir de quelle manière l'évaluer dans le temps (schéma implicite ou explicite).

Dans un premier temps, une discrétisation avant d'ordre 1 implicite est choisie, car un schéma complet implicite est inconditionnellement stable et respecte la taille du pas de temps de résolution choisi.

1.3.2.4.3. *Gradients et dérivés*

Fluent utilise des gradients pour discrétiser les termes de convection et de diffusion dans l'équation de la conservation de l'écoulement mais aussi pour la construction des scalaires (discrétisation spatiale d'ordre 2 par exemple).

La méthode de *Green Gauss* permet de calculer le gradient du scalaire au centre de la cellule. Deux solutions de calculer l'évolution du gradient sont proposées : celle dite *Green Gauss Cell Based* qui utilise une moyenne arithmétique des valeurs aux centres des cellules voisines et la *Green Gauss Node Based* qui utilise les valeurs nodales des faces, sachant que les valeurs nodales sont construites à partir de la moyenne pondérée des valeurs de cellules entourant les nœuds.

La méthode nodale proposant une meilleure précision et étant recommandée par *Fluent* pour les mailles tétraédriques, elle est choisie.

1.3.2.4.4. Schéma de résolution de la pression-vitesse couplée

A partir du solveur basé sur la pression, le champ de pression est extrait par résolution de l'équation de pression, obtenue ensuite à partir des équations de continuité et de moment cinétique. Le champ de vitesse est quant à lui obtenu par la résolution de l'équation du moment. Pour obtenir ces champs, il convient également de discrétiser l'équation de conservation de masse et de moment cinétique.

Pour déterminer le champ de vitesse, il est nécessaire de connaître le champ de pression et les flux massiques des faces de la cellule, inconnues et qui font parties de la solution. Ainsi, les valeurs de pressions doivent être interpolées à chaque face. Parmi les modèles de *Fluent* deux ont retenus notre attention. Celui dit *Standard* qui interpole les valeurs de pression à partir de coefficients issus de l'équation de moment cinétique et celui de 2nd ordre, qui est plus précis et qui reconstruit la pression en utilisant un schéma différentiel central. Pour une première approche, le modèle *Standard* est sélectionné.

Par ailleurs, *Fluent* préconise d'utiliser une discrétisation spatiale du 2nd ordre ou de type *PRESTO* pour la pression.

En ce qui concerne le champ de pression, nous devons résoudre le couplage pression-vitesse. L'algorithme choisi parmi les 5 proposés par *Fluent*, le modèle *SIMPLE*, basé sur une approche prédicteur-correcteur a été choisi, car l'écoulement est établi (la vitesse est une donnée source d'entrée) et l'évolution de la température devient rapidement lente (proche instationnaire). Cet algorithme utilise une relation entre les corrections de vitesse et de pression pour s'assurer du respect de la conservation de masse. Or, si après la résolution de l'équation de correction de la pression, les nouvelles vitesses calculées ne respectent pas la balance du moment cinétique, le calcul doit être répété jusqu'à ce que l'équilibre soit satisfait, ce qui peut faire croître fortement le temps de calcul.

1.3.3. Configuration des données sources et intrinsèques

1.3.3.1. Configurations modélisées

Pour l'ensemble des configurations modélisées, le four de résistance n°1 a été reproduit. L'ensemble des dimensions, épaisseurs et natures de matériaux, que ce soit pour les parois verticales et horizontales et les carreaux, a été respecté. Toutefois, pour les parois verticales (les murs), au lieu de considérer deux couches, composées pour l'une de Promat et pour l'autre de brique réfractaire, nous n'avons considéré qu'une seule couche équivalente constituée de brique réfractaire. Ce choix est lié à la non connaissance de nombreuses données thermo-physiques en fonction de la température pour le Promat, contrairement à la brique réfractaire.

Les résultats expérimentaux pour le conduit Therminox (TI) sont utilisés pour ajuster le modèle, alors que ceux avec le Therm+GEP50 (GEP50) permettent de tester sa robustesse. Le cumul des résultats permet de valider le modèle et de définir les améliorations à produire.

Pour chacune des deux configurations, la hauteur de conduit à l'intérieur du four est la même. Pour des raisons de simplification de maillage, le piquage (Té à 90°) n'est pas représenté. Un ensemble d'éléments droits fermés à l'extrémité dans le four est considéré, comme l'illustre la Figure 1-25-a. L'autre extrémité est laissée ouverte. Par ailleurs, les raccordements entre conduits ne sont pas modélisés, c'est-à-dire que les différents éléments sont représentés par un unique tube cylindrique continu pour la paroi intérieure et extérieure du conduit d'essai.

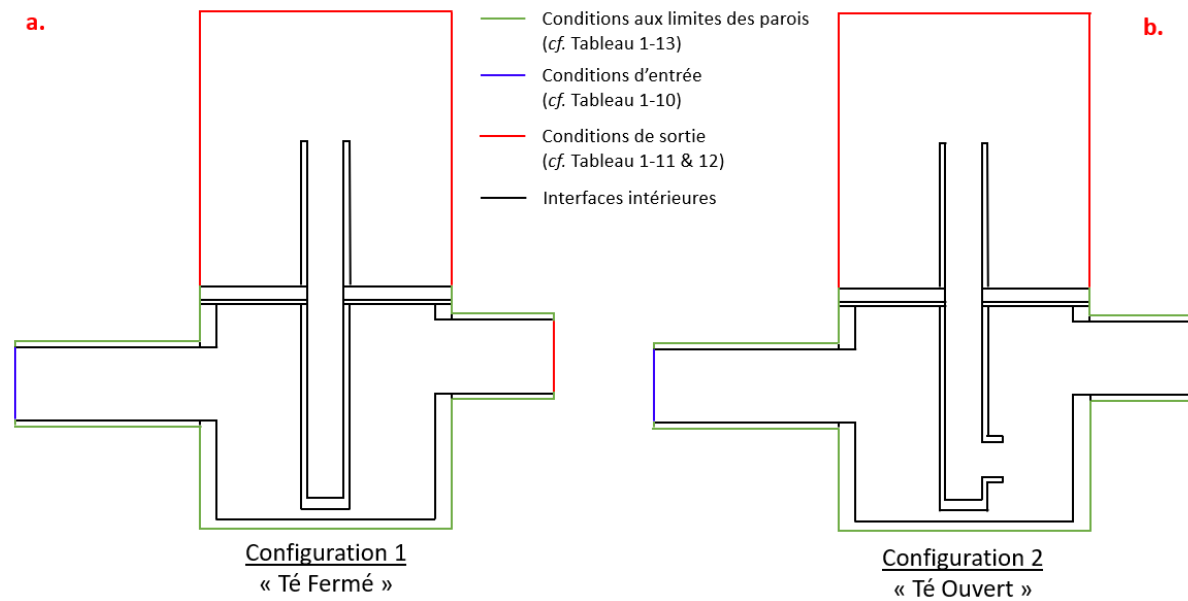


Figure 1-25 : Représentation 2D de la configuration modélisée avec « Té Fermé » (a) et « Té Ouvert » (b) (vue du côté n°1) avec les parois considérées comme les conditions limites d'entrée, de sortie et les frontières solides

1.3.3.1.1. Configurations dites « Té Fermé »

Pour cette configuration en « Té fermé », avec le conduit TI, le paramètre pouvant fluctuer concerne la hauteur du conduit d'essai au-dessus du four. L'enjeu est de répondre aux interrogations de l'analyse critique de la norme EN 1366-13 (cf. §1.1.3) et d'estimer l'influence de ces paramètres sur la température de contact de la paroi extérieure (mesure normative).

Afin d'ajuster le modèle, plusieurs conditions aux limites de sortie sont testées, tout particulièrement celles de l'air ambiant et du conduit d'essai. De même, étant donné que l'évolution des c_p en fonction de la température est déterminée de plusieurs manières, nous devons réaliser une étude pour identifier celle qui propose le meilleur résultat.

Lors des simulations du conduit GEP50, la configuration qui a fourni les meilleurs résultats avec le conduit TI est appliquée, sans apporter de modification. Ainsi, les propriétés thermo-physiques des matériaux sont identiques pour tous les matériaux constituant le four de résistance au feu. En revanche, cette hypothèse reste à vérifier pour la laine de roche puisque la forme change entre les deux conduits (en vrac pour le TI et en demi-coquilles pour le GEP50). Par ailleurs, ces conduits ne sont ni fabriqués dans la même usine, ni dans le même pays, la qualité de la laine de roche peut donc varier (performances thermiques surtout).

1.3.3.1.2. Configuration dite « Té Ouvert »

La deuxième configuration modélisée est celle du « Té Ouvert », avec une instrumentation réduite. La simulation est celle du four n°1 et les résultats sont comparés à ceux expérimentaux du four n°2, les différences entre le four n°1 et n°2 ne sont pas suffisamment conséquentes pour engendrer des biais importants.

Cette configuration est un bon test de robustesse du modèle, puisqu'au lieu d'obstruer le conduit de fumée à l'intérieur du four, il y a un passage ouvert entre le conduit d'essai et le four comme l'illustre la Figure 1-25-b (configuration n°2). Elle permet que les gaz chauds entrant dans le four ne sortent pas que par le carneau d'évacuation, mais qu'une partie transite également dans le conduit d'essai.

De manière à ne pas rajouter un nombre trop important de nouvelles variables, le conduit d'essai est composé de conduits de type TI à l'intérieur du four et du type GEP50 à l'extérieur du four. La longueur du conduit d'essai en dehors du four est identique pour tous les essais, à savoir 4 m. Les seules

différences entre chacune des simulations résident dans la définition des conditions aux limites de sortie, lesquelles sont présentées dans les sections suivantes.

1.3.3.2. Conditions aux limites d'entrée

Comme l'illustre la Figure 1-25, les conditions d'entrée se situent essentiellement dans le carneau d'arrivée des gaz chauds en amont du four. L'écoulement étant incompressible, une condition de vitesse couplée à la température est utilisée.

Par ailleurs, le carneau d'entrée des gaz chauds est suffisamment long (1550 mm) pour que l'écoulement des gaz chauds entrant dans le four soit établi. La température à l'entrée du carneau étant corrigée, le carneau amont est considéré comme adiabatique. Pour ce faire, une conductivité thermique de la laine de roche (composant le carneau) très basse à haute température est déclarée, négligeant les pertes thermiques. Le Tableau 1-10 récapitule les grandeurs physiques renseignées pour les gaz chauds entrant dans le carneau.

Grandeurs physiques	Valeurs ou équations
Vitesse	$4,5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
Température « Té Fermé »	$345 \log_{10}(8t + 1) + 543 \text{ } ^\circ\text{K}$
Température « Té Ouvert »	$345 \log_{10}(8t + 1) + 600 \text{ } ^\circ\text{K}$

Tableau 1-10 : Données d'entrée

Pour la configuration « Té Ouvert », la puissance fournie par le brûleur est de $(300,9 \pm 3,1) \text{ kW}$. L'énergie injectée est donc supérieure à celle de la configuration « Té Fermé », c'est pourquoi le niveau de température du carneau en amont du four est plus important.

1.3.3.3. Conditions aux limites de sortie

Deux conditions de sortie sont à définir :

- La sortie des gaz chauds à travers le carneau.
- L'évacuation des gaz du conduit d'essai dans l'air ambiant. Selon la configuration étudiée, soit nous appliquons une condition aux limites à la sortie du conduit d'essai soit à l'air ambiant, comme l'illustre la Figure 1-26.

Lorsque les conditions de vitesse et de pression statique ne sont pas connues, ce qui est notre cas, il est préconisé d'utiliser la condition nommée *Outflow* (cf. Figure 1-26-a) [26]. La seule donnée à renseigner est la proportion de fluide qui transite par la sortie.

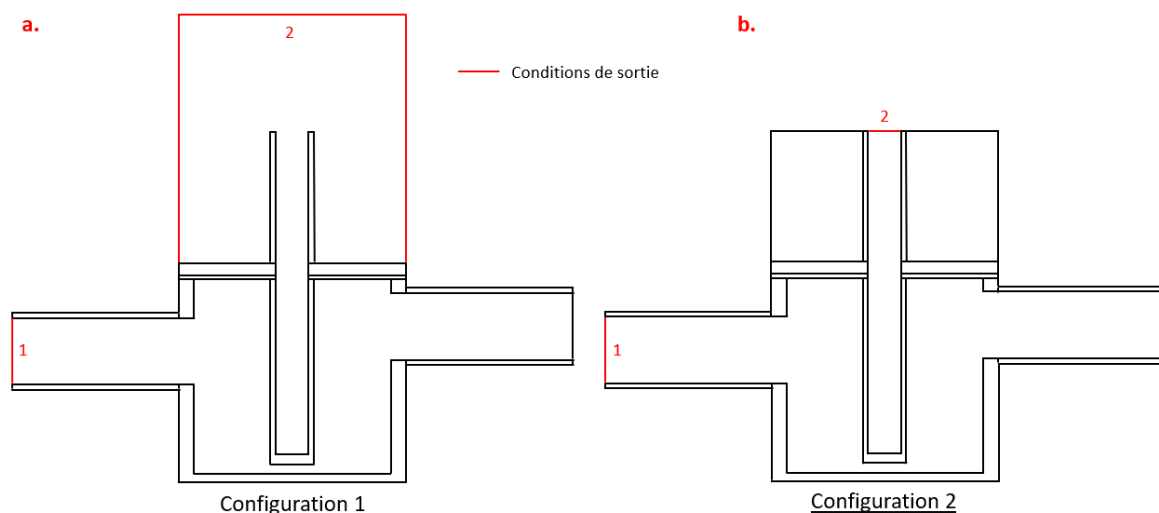


Figure 1-26 : Représentation schématique des deux cas de figure de conditions aux limites sortant – a : Condition de type *Outflow* – b : Condition de vitesse

Une seconde approche, qui a été retenue, consiste à utiliser une condition limite de vitesse (cf. Figure 1-26-b). Néanmoins, la mesure de vitesse de sortie des gaz chauds au cours des campagnes expérimentales est inférieure à la limite de détection de l'instrument utilisé (canne à hélice), soit $0,34 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Par ailleurs, le conduit d'essai n'est pas parfaitement étanche et des gaz chauds peuvent transiter de l'intérieur du four vers l'intérieur du conduit. Une vitesse équivalente est alors déterminée, en partant du taux de fuite du conduit exprimée en $\text{l} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ de surface de conduit exposée.

Il est à noter que l'essai d'étanchéité est réalisé à température ambiante et non pendant l'essai où des contraintes et de déformations peuvent engendrer des fuites supplémentaires ou au contraire les diminuer. Toutefois au cours de la campagne expérimentale, l'analyse des gaz n'est pas perturbée par les fuites.

Finalement, l'étanchéité du conduit étant de $(1564 \pm 265) \text{ l} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$, la vitesse équivalente est estimée à $0,011 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Le Tableau 1-11 recense les différentes configurations de conditions aux limites de sortie simulées pour la configuration « Té Fermé ». Ainsi, pour la condition de sortie du carneau en aval du four de résistance au feu, nous considérons toujours que 100% du fluide entrant dans le four sort par cette sortie. Il est donc spécifié que 0% du fluide entrant dans le four sort par la seconde sortie, que ce soit l'air ambiant (configuration n°1) ou le conduit de fumée (configuration n°2).

Emplacement de la sortie	Configuration n°1*	Configuration n°2*	Configuration n°2*
Carneau aval du four de résistance au feu	<i>Outflow</i> - 100%	<i>Outflow</i> - 100%	<i>Outflow</i> - 100%
Sortie du conduit d'essai (extérieur du four)	Pas de CAL	<i>Outflow</i> - 0%	Vitesse - $0,01 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
Air ambiant (extérieur du four)	<i>Outflow</i> - 0%	<i>Pressure</i> - 0 Pa	<i>Pressure</i> - 0 Pa

* Les configurations n°1 et n°2 correspondent à celles illustrées de la Figure 1-26.

Tableau 1-11 : Données de sortie pour la configuration « Té Fermé »

Pour la configuration du « Té Ouvert », nous utilisons pour toutes les sorties une condition aux limites (abrévié CAL) de type *Outflow* étant donné que les gaz chauds du four circulent dans le conduit d'essai. Le Tableau 1-12 renseigne la proportion de fluide sortant selon l'emplacement de la CAL de sortie pour l'ensemble des configurations testées au cours de ses travaux pour la configuration « Té Ouvert ». Ces deux valeurs sont choisies à partir du rapport du débit de gaz dans le conduit d'essai (débit de sortie) sur celui entrant dans le four (débit d'entrée).

Simulation n°	CAL sortie – Carneau aval	CAL sortie -Conduit d'essai	CAL sortie - Ambiance
1	90 %	10 %	0 %
2	85 %	15 %	0 %

Tableau 1-12 : Données de sortie pour la configuration « Té Ouvert »

Faire varier la proportion de gaz à travers le conduit permet de répondre sur l'importance de la condition de pression à la sortie du conduit d'essai, soulevée lors de l'analyse critique du projet de norme.

1.3.3.4. Conditions limites aux parois

Les conditions limites aux parois sont prises identiques pour toutes les parois solides. En effet, le four de résistance au feu est installé dans une même pièce et sa hauteur ne dépasse pas $1,5 \text{ m}$. Il est alors

raisonnable de considérer que l'influence de la condition ambiante est similaire en tout point. Par ailleurs, cette salle répond aux conditions ambiantes d'essai requise par la norme *NF EN 13216-1* [7], à savoir une température ambiante comprise entre 15 et 35°C et un mouvement d'air inférieur à 1 m.s⁻¹.

Les campagnes expérimentales ont montré que la température des parois verticales et horizontales atteint des niveaux proches de 100°C. Par conséquent, est appliquée aux parois une condition couplée de température et de convection, avec une possibilité de rayonnement de la paroi.

La température de l'air et de référence de rayonnement est la température initiale mesurée lors des essais expérimentaux, à savoir 22°C. Le coefficient de convection est défini pour une vitesse inférieure à 1 m.s⁻¹. Quintiere [29] propose des valeurs comprises entre 5 et 10 W.m⁻².K⁻¹. Ne connaissant pas la valeur exacte, nous optons pour la valeur la plus faible.

Le Tableau 1-13 récapitule les conditions aux limites aux parois.

Grandeurs physiques	Valeurs ou équations
Coefficient de convection paroi-extérieur du four	5 W.m ⁻² .K ⁻¹
Température de l'air	295 °K
Rayonnement	Emissivité de la paroi
Température de référence de rayonnement	295 °K

Tableau 1-13 : Données thermiques appliquées aux conditions aux limites des parois

1.3.3.5. Propriétés thermo-physiques et radiatives de la phase gaz

Nous souhaitons étudier la convection naturelle et les écoulements dans le four de résistance au feu et dans le conduit intérieur du conduit d'essai. Les propriétés thermo-physiques des fluides doivent alors être déclarées en fonction de la température.

Pour mémoire, les analyses gazeuses au cours des campagnes expérimentales ont permis de définir deux typologies de fluide :

- Le premier (à l'intérieur du four) est considéré comme un mélange gazeux composé de N₂, O₂ et CO₂. Ses propriétés thermo physiques sont définies à l'aide d'une loi de mélange tenant compte de la proportion de chacun des gaz dans le mélange.
- Le second (à l'intérieur du conduit d'essai et dans l'air ambiant) est considéré comme de l'air.

Le Tableau 1-14 et Tableau 1-15 récapitulent les équations de détermination des grandeurs thermo-physiques en fonction de la température pour les deux fluides. La température (*T*) est exprimée en K.

Grandeurs physiques	Mélange gazeux
μ [Pa.s]	$1,9563 \cdot 10^{-5} + 3,7296 \cdot 10^{-8} \cdot T - 1,6571 \cdot 10^{-11} \cdot T^2 + 5,0505 \cdot 10^{-13} \cdot T^3$
ρ [kg.m ⁻³]	$1,4054 - 2,13 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1,41 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 3,41 \cdot 10^{-10} \cdot T^3$
c_p [J.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	$957,69 + 0,3422 \cdot T - 7,6214 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 5,0505 \cdot 10^{-9} \cdot T^3$
λ [W.m ⁻¹ .K ⁻¹]	$2,33 \cdot 10^{-3} + 7,9652 \cdot 10^{-5} \cdot T - 1,1579 \cdot 10^{-8} \cdot T^2$
a [m ⁻¹]	0
σ_s [m ⁻¹]	0

Tableau 1-14 : Données thermo-physiques du mélange gazeux dans le four

Grandeurs physiques	Air ambiant
μ [Pa.s]	$2 \cdot 10^{-5} + 4 \cdot 10^{-8} \cdot T - 9 \cdot 10^{-12} \cdot T^2$
ρ [kg.m ⁻³]	$2,5695 - 6,26 \cdot 10^{-3} \cdot T + 6,1340 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 2,0725 \cdot 10^{-9} \cdot T^3$
c_p [J.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	$1070,94 - 0,5608 \cdot T + 1,4215 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 1,0683 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 + 2,7695 \cdot 10^{-10} \cdot T^4$
λ [W.m ⁻¹ .K ⁻¹]	$-3,9333 \cdot 10^{-4} + 1,0184 \cdot 10^{-4} \cdot T - 4,8570 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 + 1,5207 \cdot 10^{-11}$
a [m ⁻¹]	0,0266 (1000 K)
σ_s [m ⁻¹]	0,04

Tableau 1-15 : Données thermo-physiques de l'air au-dessus du four et dans le conduit d'essai

Il est également nécessaire de définir l'absorptivité et le coefficient de diffusion pour représenter le rayonnement en phase gazeuse. Les valeurs sont récapitulées dans le Tableau 1-14 et Tableau 1-15. L'indice de réfraction est considéré comme égal à 1 tandis que l'émissivité de l'air et des gaz est négligée.

1.3.3.6. Propriétés thermo-physiques et radiatives de la phase solide

La résolution de l'équation de la chaleur nécessite de connaître certaines propriétés thermiques des matériaux, à savoir la capacité thermique (c_p), la masse volumique (ρ) et la conductivité thermique (λ). Ces données thermo-physiques sont exprimées en fonction de la température, sauf pour la masse volumique (option non disponible dans *Fluent*). Elle est extraite des documents techniques des fabricants.

La conductivité thermique est modélisée sous forme de polynôme à partir des données issues des documents techniques, généralement à partir de 4 conductivités annoncées à 4 niveaux de température différents.

Connaissant la composition massique des matériaux solides, une loi de mélange est utilisée pour calculer la capacité thermique massique en fonction de la température, car nous ne disposons que de la valeur à 20°C. Les équations de la capacité thermique des composants chimiques sont issues du *Chemistry WebBook* [30] et sont présentées sous la forme $A + BT + CT^2 + DT^3 + \frac{E}{T^2}$ où A, B, C, D et E sont des coefficients et T la température en K. Une fois déterminée, la valeur calculée à 20°C est comparée avec celle annoncée par les fabricants. A ce stade, deux approches sont possibles :

- Soit nous gardons cette valeur et nous appliquons un coefficient correcteur s'il existe un écart avec la donnée constructeur. Ce coefficient est déterminé par le rapport c_p fabricant sur c_p calculé.
- Soit nous considérons d'abord la porosité du matériau avant d'appliquer un potentiel coefficient correcteur puisque nous connaissons parfaitement l'évolution du c_p de l'air en fonction de la température. Toutefois, nous ne connaissons pas la porosité des matériaux, qui est déterminée à partir des indices de réfraction. Les porosités déterminées sont recensées dans le Tableau 1-16.

Matériaux	Laine de roche en vrac	Vermiculite	Silicate	Briques réfractaires
Porosité	57,8 %	72,1 %	66,8 %	66,0 %

Tableau 1-16 : Porosité des matériaux

En utilisant ces méthodes, l'évolution de la capacité thermique massique en fonction de la température est déterminée, comme l'illustre la Figure 1-27 pour l'exemple de la brique réfractaire. La Figure 1-27 présente trois courbes alors que seulement deux méthodes sont proposées. En fait,

dans la littérature [30], deux équations du c_p en fonction de la température de l'espèce chimique SiO_2 sont proposées et ont été testées.

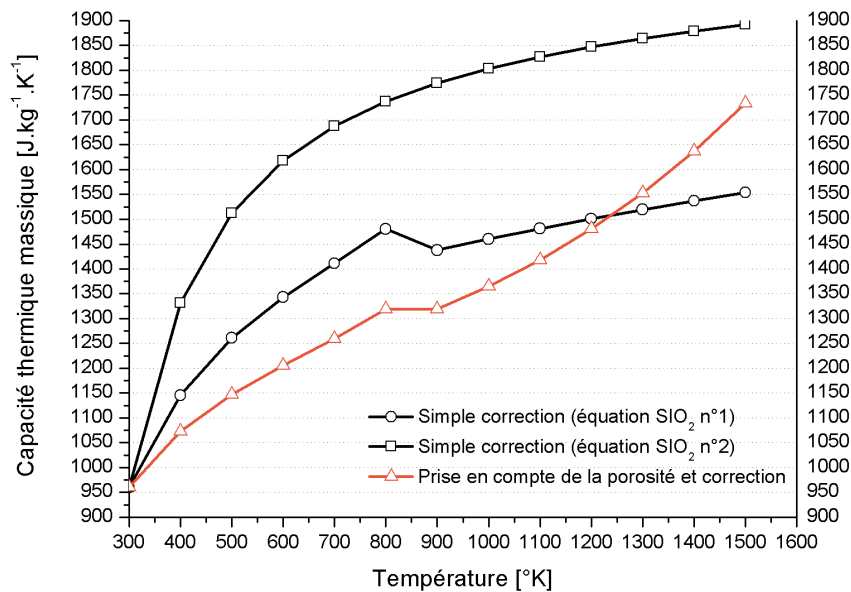


Figure 1-27 : Evolution de la capacité thermique massique de la brique réfractaire en fonction de la température

La cinétique d'évolution de la capacité thermique diffère selon la méthode utilisée. Les deux premières (traits noirs sur la Figure 1-27) croissent de manière exponentielle, mais le niveau maximal du c_p est toutefois éloigné entre chaque approche. La troisième (trait orange), tenant compte de la porosité, connaît deux augmentations entrecoupées d'une légère phase de stagnation. La première et la troisième méthode disposent d'une évolution de courbe assez proche. Par conséquent, des simulations numériques sont réalisées pour déterminer la loi qui semble la plus appropriée (cf. §1.3.4.1.1).

En ce qui concerne les paramètres radiatifs et au regard des conditions d'utilisation du modèle des ordonnées discrètes pour des matériaux opaques, seuls l'émissivité et l'indice de réfraction sont à déclarer. L'émissivité est soit transmise par le fabricant (cas pour la vermiculite et le silicate), soit récupérée dans la littérature scientifique (cas de l'acier et de la brique réfractaire) [31, 32]. Aucune donnée n'est recensée pour la laine de roche. Les indices de réfraction sont déterminés par calcul à partir de la composition chimique, sauf pour l'acier dont la valeur est issue de la littérature [33].

Les paramètres thermo-physiques des 5 matériaux composants le four de résistance au feu et le conduit d'essai sont consultables en Annexe A.

Pour mémoire, comme l'acier ne dispose pas d'un maillage physique, nous ne pouvons pas définir une dépendance à la température pour la conductivité thermique. Nous devons tout de même déclarer une valeur de conductivité. Du fait que nous recherchons la température de contact extérieure de la paroi en acier, nous décidons de choisir une conductivité cohérente avec les températures que nous pouvons trouver à cet emplacement. Sur toutes les campagnes expérimentales, les températures de contact n'ont jamais excédé $150^\circ C$, c'est pourquoi nous calculons la conductivité thermique à cette température à partir de l'équation 1-12 [34]. La température est exprimée en degré Celsius.

$$\lambda_{acier} = 14,6 + 1,27 \cdot 10^{-2} \cdot T \quad \text{Équation 1-12}$$

Deux niveaux d'émissivité sont choisis selon la configuration étudiée :

- Pour la configuration « Té Fermé », l'émissivité d'un acier peu oxydé au regard des niveaux de température dans le conduit d'essai est retenue.

- Au contraire, pour la configuration « Té Ouvert » où les températures sont deux fois plus importantes que pour le « Té Fermé », nous optons pour une émissivité la plus forte, soit celle d'un acier très oxydé.

1.3.3.7. Propriétés physiques de la convection naturelle

Pour mémoire, la convection naturelle est prise en compte seulement si le terme d'accélération gravitationnelle est renseigné. Sa valeur est prise à $9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$.

Par ailleurs, il faut aussi déclarer la température et la densité opérationnelle. Elles sont respectivement définies à 295 K et $1,204 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, soit celles de l'air à 20°C .

1.3.3.8. Durée de la simulation

La simulation se réalise sur 5400 s , soit un essai de résistance au feu de 90 min . Pour des cas d'étude transitoire, il est préférable de retenir un pas temporel faible plutôt que d'augmenter le nombre d'itérations internes pour atteindre la convergence, à chaque pas de temps. C'est pourquoi un pas temporel de 1 s est choisi, avec 15 itérations seulement par pas de temps. Le niveau de convergence est suivi avec les valeurs résiduelles des différentes variables recherchées (vitesse, énergie, continuité par exemple).

L'arrêt du calcul peut être causé par des problèmes de divergence, ce qui explique que nous n'ayons pas de points de comparaison jusqu'à 5400 s .

1.3.4. Résultats numériques et validation du modèle

1.3.4.1. Conduit de fumée Therminox (TI) – Té fermé

La première étape consiste à valider le modèle à travers les simulations des essais avec le conduit TI. Ce conduit est choisi à cette étape du fait de la très faible dégradation de la laine de roche qui, en conséquence, n'apporte pas d'énergie supplémentaire à celle des gaz chauds générés par le brûleur.

Deux problèmes majeurs sont à résoudre :

- Le premier est de choisir l'évolution du c_p des matériaux solides en fonction de la meilleure prédiction de la température de paroi extérieure du conduit.
- Le second est la définition de la condition aux limites de sortie du conduit d'essai, la plus adaptée à notre problématique.

La validation des choix se traduit par la comparaison des résultats numériques et expérimentaux en ce qui concerne les températures :

- Des parois verticales et horizontales.
- Au centre du conduit (545 et 1340 mm au-dessus du sol).
- De contact de la paroi extérieure du conduit d'essai (à 1340 , 1490 et 1640 mm au-dessus du sol).
- Dans le four à 100 mm du conduit d'essai (à 160 , 545 et 975 mm au-dessus du sol).

1.3.4.1.1. Choix de l'équation du c_p des matériaux solides en fonction de la température

Pour le choix du modèle de capacité thermique massique (c_p) en fonction de la température, nous nous concentrons essentiellement sur le transfert de chaleur dans les parois et dans le conduit d'essai, car l'impact des différents modèles y est clairement discernable.

La Figure 1-28 illustre l'évolution de la température dans les parois verticales (a) ainsi qu'à 1340 et 1640 mm au-dessus du sol (b et c) pour les trois modèles testés.

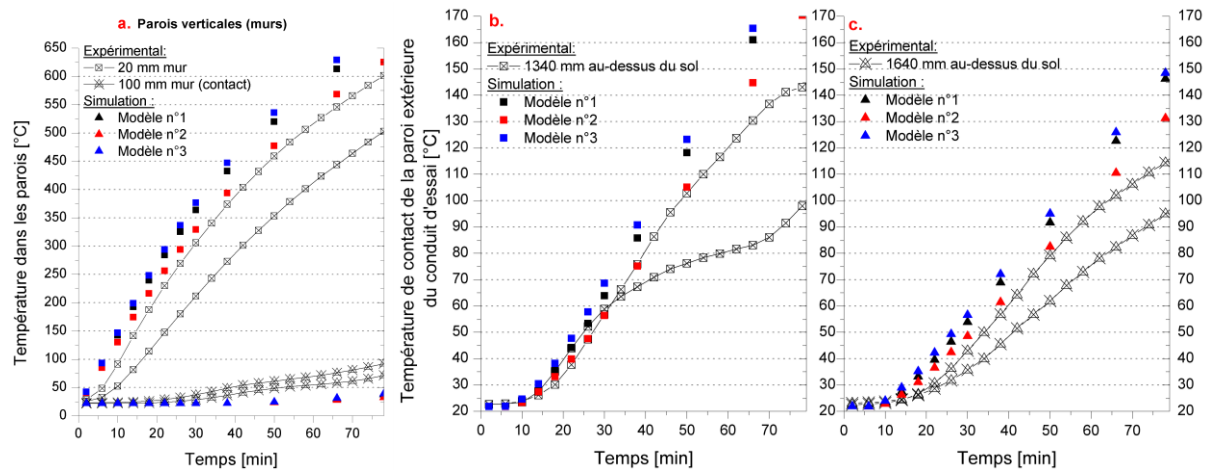


Figure 1-28 : Comparaison des températures numériques et expérimentales dans les parois verticales (a), à 1340 (b) et 1640 mm (c) au-dessus du sol pour les trois modèles de c_p en fonction de la température

De manière générale, les résultats numériques sont au-dessus du domaine de validation défini expérimentalement, c'est-à-dire que les modèles sous-estiment le c_p de la laine de roche. Le modèle n°2 estime le mieux les niveaux de températures : elles appartiennent au domaine de validation ou sont légèrement au-dessus. A noter qu'aucun modèle ne prédit correctement l'évolution de la température de contact des murs. Finalement, pour la suite de l'étude, nous choisissons le modèle de détermination de la capacité thermique massique (c_p) n°2 comme référence.

1.3.4.1.2. Choix des conditions aux limites de sortie

Quatre configurations sont proposées pour la condition aux limites du conduit de fumée :

- Deux avec des vitesses de $0,0008$ et $0,01 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ éjectant les gaz à l'extérieur du conduit.
- Une condition de type *Outflow* qui laisse le code de calcul gérer les pressions et vitesses de sortie du conduit d'essai.
- Une configuration où il n'est pas défini de CAL. Pour ce dernier, le conduit est entouré d'air ambiant. Au-dessus de la sortie du conduit d'essai se trouve 1 m d'air ambiant.

Les conditions aux limites associées sur l'air ambiant sont :

- Une CAL de pression statique (définie à 0 Pa) pour les trois premières CAL (vitesses et *Outflow*).
- Une CAL de type *Outflow* pour le dernier cas, les niveaux de pressions et de vitesses n'étant pas connus.

Pour que l'une de ces configurations soit validée, l'évolution de la température en fonction du temps doit être en accord avec le domaine de validation de l'étude expérimentale située :

- Au centre du conduit d'essai à 545 et 1340 mm au-dessus du sol.
- Au contact de la paroi extérieure du conduit d'essai à 1340 et 1640 mm au-dessus du sol.

Aucune validation n'est requise pour l'évolution de la température dans les parois (murs et plafond) et dans le four car, quelle que soit la CAL considéré, les résultats sont superposables.

1.3.4.1.2.1. Température au centre du conduit d'essai

La Figure 1-29 présente l'évolution de la température au centre du conduit d'essai à 545 et 1340 mm au-dessus du sol pour les quatre configurations étudiées. La configuration sans CAL (symboles bleus) correspond au cas d'étude précédent (cf. §1.3.3.1.1).

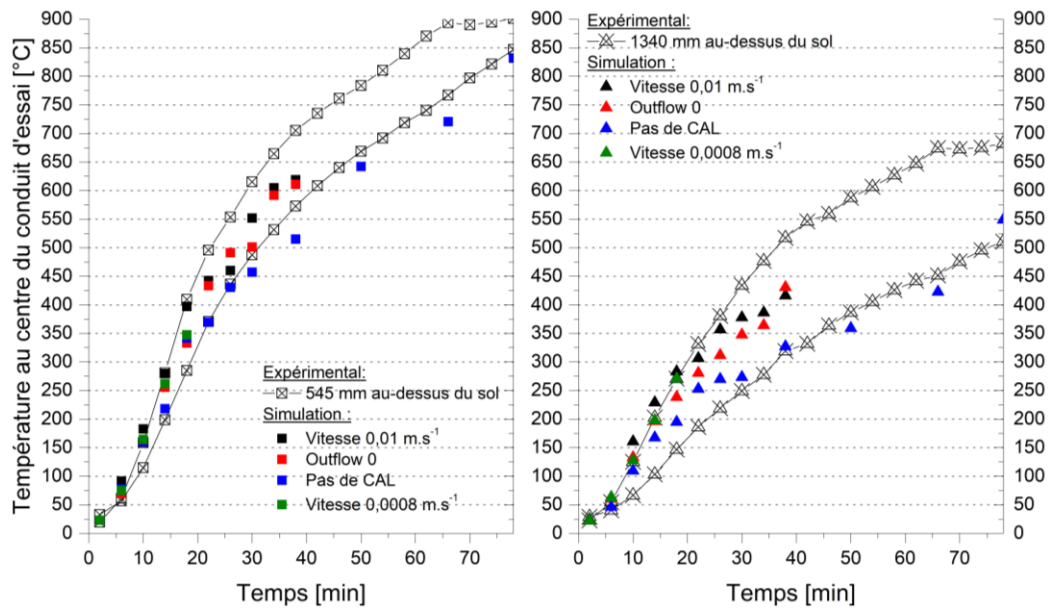


Figure 1-29 : Comparaison numérique et expérimentale de l'évolution de la température au centre du conduit d'essai à 545 et à 1340 mm au-dessus du sol, pour 4 configurations de CAL

L'ensemble des configurations donnent des résultats qui sont dans le domaine de validation expérimental, sauf celle sans CAL dont les résultats sont légèrement au-dessus puis sur la limite inférieure du domaine.

Une investigation supplémentaire est proposée afin de corréliser la nature de ces fluctuations avec les phénomènes perturbant l'écoulement observés lors de l'analyse des résultats expérimentaux. La nature de ces phénomènes n'est pas clairement Identifiée, même si l'hypothèse de mouvements convectifs est avancée.

La Figure 1-30 présente des coupes horizontales de température du conduit d'essai à 545 et à 1340 mm pour les quatre configurations, au bout de 18 min de simulation. L'analyse des résultats au sein du conduit d'essai au-dessus du four sont à relativiser au regard du modèle utilisé. En effet, le modèle est turbulent, or dans cette partie du domaine, l'écoulement est laminaire et dominé par les forces de flottabilité.

Deux observations majeures sont proposées :

- Un mouvement convectif est perceptible à chaque hauteur, où le fluide chaud et le fluide froid sont opposés.
- La zone froide et la zone chaude ne sont pas du même côté selon la hauteur dans le conduit. Ceci signifie que le mouvement convectif est tourbillonnaire.
- L'ampleur du mouvement convectif diverge. La configuration sans CAL propose le plus faible gradient de température, tandis que celle *Outflow* le plus grand.

Ces résultats confirment donc les tendances observées expérimentalement. En effet, nous observons des gradients de température relativement importants. Numériquement, des écarts de température de l'ordre de 50 à 150°C entre la zone chaude et la zone froide sont obtenues, alors qu'ils sont au plus de 60°C pour les résultats expérimentaux à 1340 mm au-dessus du sol.

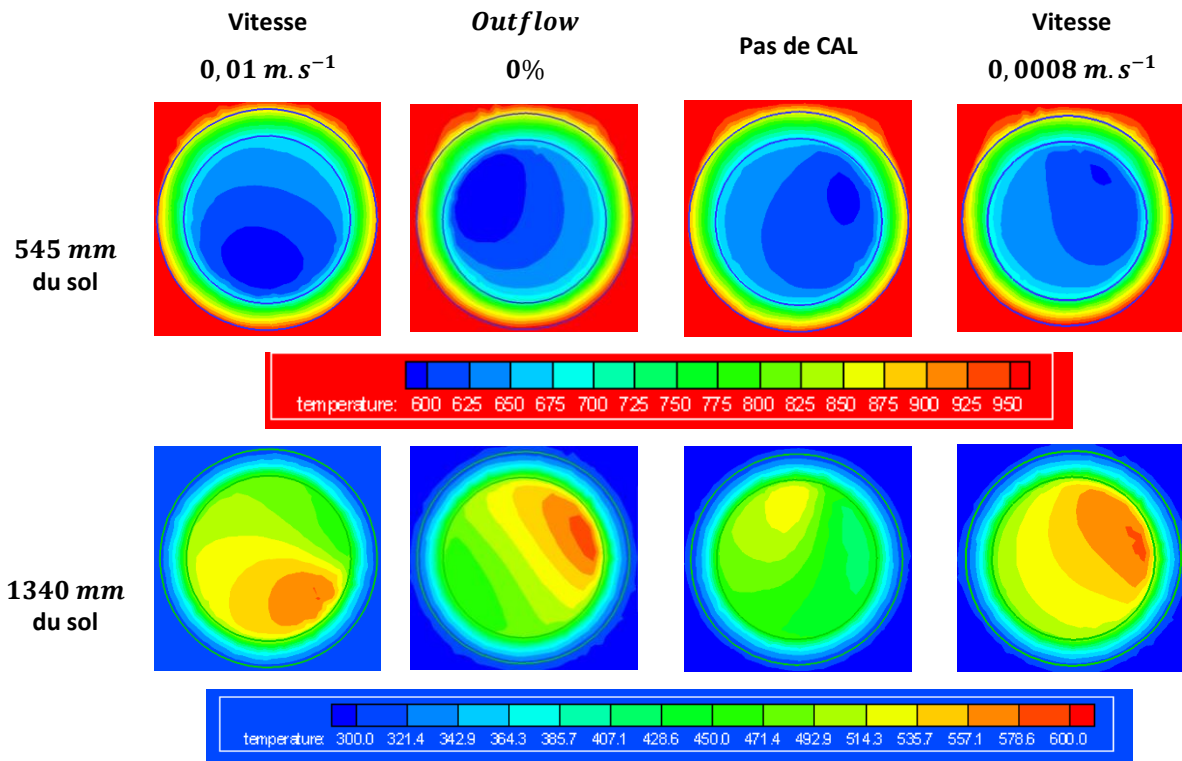


Figure 1-30 : Coupes horizontales de température à 545 et 1340 mm au-dessus du sol après 18 minutes de simulation pour le conduit TI en fonction de la CAL déclarée

L'évolution de la température en fonction du temps est présentée en Figure 1-31. Les coupes horizontales suivantes représentent les CAL de type *Outflow* à différents instants à 1340 mm au-dessus du sol.

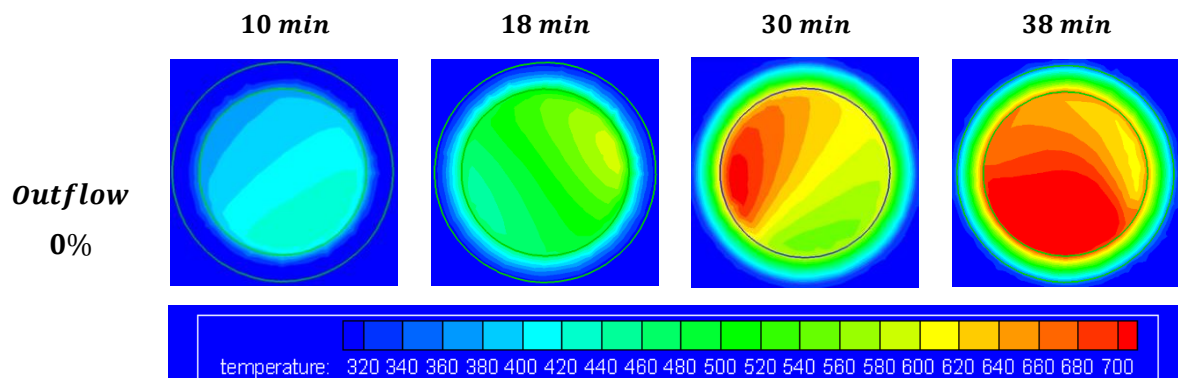


Figure 1-31 : Coupes horizontales de température à 1340 mm au-dessus du sol toutes les 10 minutes de simulation pour le conduit TI en fonction de la CAL « Vitesse » et « Outflow »

Ce comparatif montre que les zones froide et chaude se déplacent en fonction du temps et que le gradient de température entre les zones extrêmes ne cesse de croître en fonction du temps, jusqu'à atteindre une valeur maximale puis une stagnation (en corrélation avec le ralentissement de montée en température dans le four).

Le dernier point à étudier concerne le champ de vitesse dans le conduit. La Figure 1-32 illustre de nouveau les coupes horizontales de vitesse du conduit d'essai à 545 et à 1340 mm pour les 4 configurations au bout de 18 min de simulation.

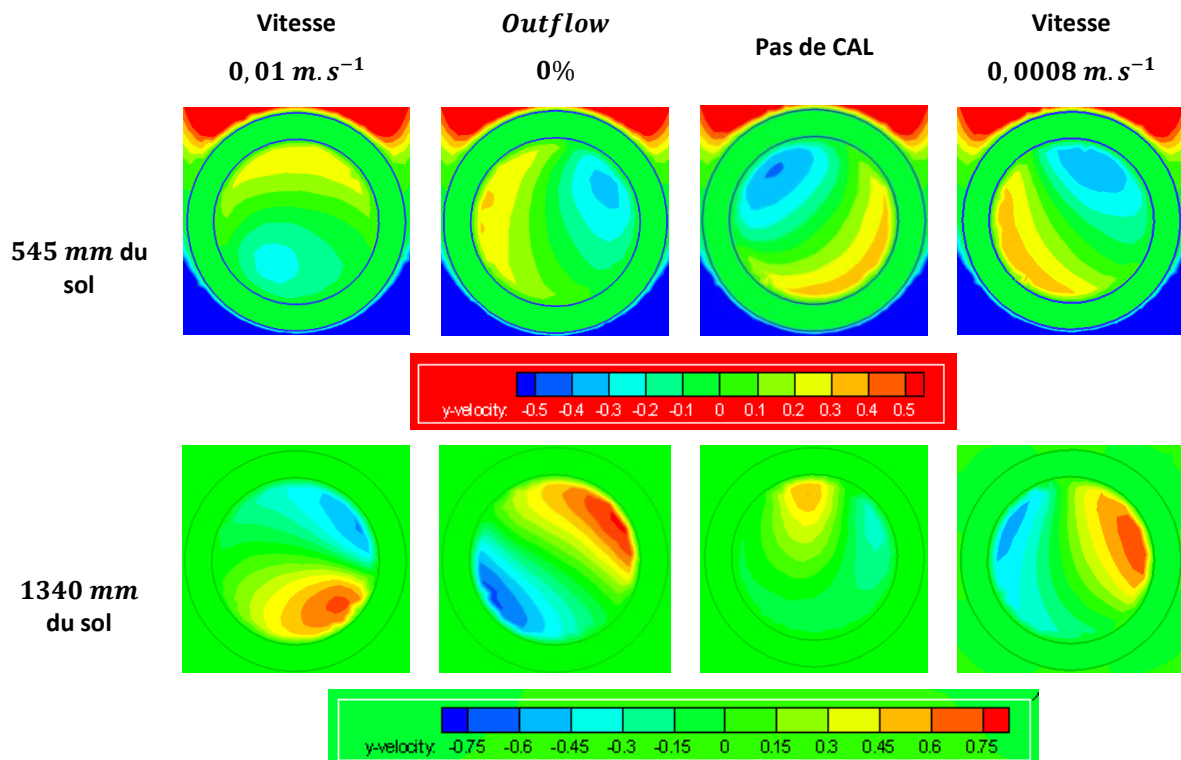


Figure 1-32 : Coupes horizontales de vitesse à 545 et 1340 mm au-dessus du sol après 18 minutes de simulation pour le conduit TI en fonction de la CAL déclarée

La section du conduit peut être décomposée en trois parties : une zone à vitesse positive, une autre à vitesse négative et une zone tampon, située entre ces deux zones, avec une vitesse nulle ou presque.

Les ordres de grandeur des vitesses divergent selon les CAL :

- Les plus élevées sont associées aux conditions sans CAL ou de type *Outflow*.
- Les plus faibles sont celles sans CAL.
- Les CAL déclarées avec une vitesse fixée sont intermédiaires.

Par ailleurs, plus nous sommes éloignés du sol du four, plus le mouvement convectif (vitesse descendante et ascendante) est important du fait que le gradient de température entre le four et le conduit d'essai est faible par rapport à celui entre l'air ambiant et le conduit d'essai.

Finalement, les conditions aux limites engendrent un mouvement convectif plus ou moins conséquent et une possible aspiration d'air frais vers l'intérieur du conduit d'essai. Ces phénomènes, étroitement liés, engendrent à la fois :

- Des fluctuations du gradient de température à une même hauteur.
- Un refroidissement plus ou moins important des gaz à l'intérieur du conduit et donc des parois du conduit d'essai.

1.3.4.1.2.2. Température de contact de la paroi extérieure

La Figure 1-33 illustre parfaitement ces phénomènes. En effet :

- Lorsqu'il n'y a pas de CAL et donc que le mouvement convectif n'est pas perturbé, les niveaux de température modélisés sont les plus faibles, ils se situent toutefois dans le domaine de validation.
- La configuration *Outflow* 0%, qui ne contraint pas la vitesse à la sortie, estime un niveau de température plus élevé (cf. Figure 1-33 montré ici jusqu'à 40 min). Etant donné que la

quantité d'air au-dessus de la sortie du conduit est nulle, la quantité d'air frais aspiré par le conduit est moindre. Par conséquent, le refroidissement l'est également.

- Lorsqu'une vitesse est fixée, même très faible, nous contraignons le mouvement convectif et réduisons fortement l'aspiration d'air frais (cf. Figure 1-33 montré ici jusqu'à 20 et 40 min respectivement pour une vitesse 0,0008 et 0,01 m.s⁻¹).

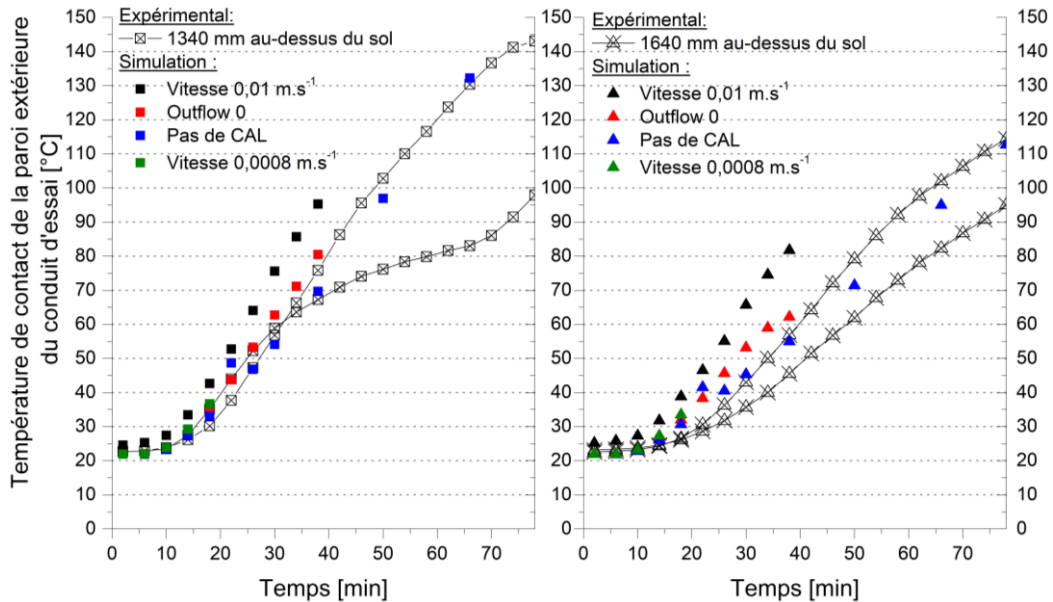
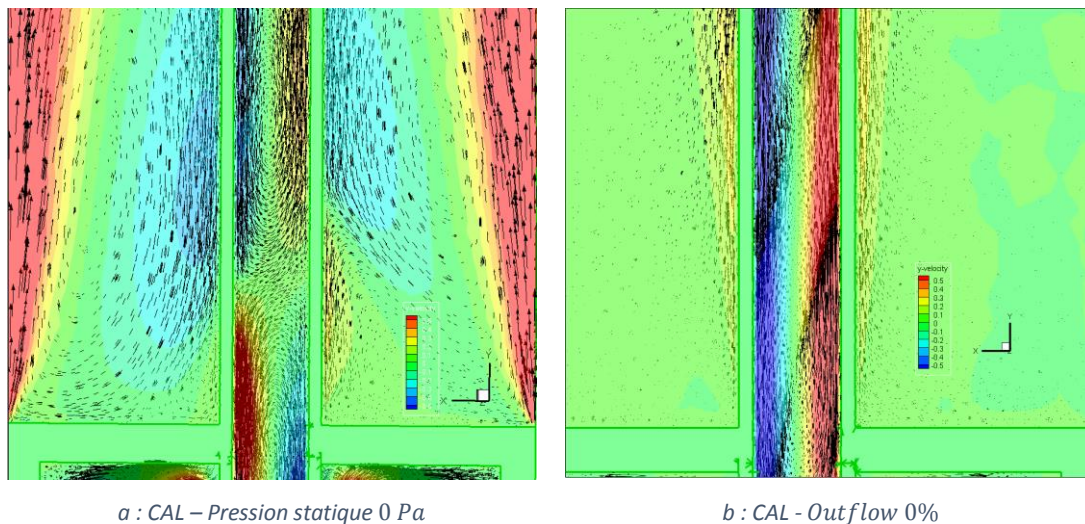


Figure 1-33 : Comparaison numérique et expérimentale de l'évolution de la température de contact extérieure du conduit d'essai à 1340 et à 1640 mm au-dessus du sol pour 4 configurations de CAL

Ainsi, les CAL de vitesse et de type *Outflow* simulent des niveaux de température supérieurs à la limite haute du domaine de validation. Avant de conclure sur les CAL qui semblent les plus adaptées, il est nécessaire de s'intéresser à l'influence des CAL pour l'air ambiant. Nous avons défini soit une CAL de type *Outflow* (valeurs de pression ou de vitesse non connues), soit une CAL de pression statique (fixée à 0 Pa). La Figure 1-34 illustre le mouvement d'air autour du conduit d'essai, obtenu par simulation avec les deux types de CAL.



a : CAL – Pression statique 0 Pa

b : CAL - Outflow 0%

Figure 1-34 : Illustration du mouvement d'air sur la paroi du conduit en fonction de la CAL : (a) de type pression et (b) de type Outflow

Avec la CAL de type pression, un mouvement convectif est engendré entre l'air ambiant et le conduit d'essai chaud. Ce phénomène participe à l'augmentation ou au refroidissement de la température de

contact de la paroi extérieure du conduit. Par ailleurs, un mouvement d'air est observé sur les bords extérieurs du domaine de l'air ambiant (à droite et à gauche sur la Figure 1-34-a). Ce phénomène n'est pas observé au cours des essais expérimentaux. Avec la seconde CAL, le mouvement d'air autour du conduit est d'une ampleur réduite et il n'existe pas de mouvement d'air sur les bords du domaine de l'air ambiant.

1.3.4.1.2.3. Synthèse sur les conditions aux limites et les modèles

Pour conclure sur les différentes étapes d'ajustement du modèle, le Tableau 1-17 recense les CAL qui apportent des résultats convenables.

Emplacement des CAL	Choix n°1	Choix n°2
Sortie de carneau	<i>Outflow</i> 100%	<i>Outflow</i> 100%
Sortie de conduit	Pas de CAL	<i>Outflow</i> 0%
Air ambiant	<i>Outflow</i> 0%	<i>Outflow</i> 0%

Tableau 1-17 : Récapitulatif des configurations des conditions de sorties du conduit d'essai apportant les meilleurs résultats

Pour statuer sur la validation du modèle, les conditions aux limites utilisées sont recensées dans le Tableau 1-18.

Conditions aux limites	Valeurs renseignées
Entrée de carneau	$4,5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ $345 \log_{10} (8t + 1) + 543 \text{ } ^\circ\text{K}$
Sortie de carneau	<i>Outflow</i> 100%
Sortie de conduit d'essai	Pas de CAL
Air ambiant	<i>Outflow</i> 0%
Parois	$5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ $295 \text{ } ^\circ\text{K}$

Tableau 1-18 : Récapitulatif des conditions aux limites appliquées sur l'ensemble du domaine

De la même manière, le Tableau 1-19 recense les paramètres configurés des sous-modèles d'énergie, de rayonnement et de viscosité, ainsi que les différentes discrétisations choisies.

	Paramètres physiques	Schéma
Sous-modèles	Rayonnement	<i>Discrete Ordinates</i>
	Energie	Convection et conduction
	Turbulence	<i>Standard k – ε</i>
Discrétisation spatiale	Pression-Vitesse	SIMPLE
	Energie	2 nd Ordre
	Moment cinétique	2 nd Ordre
	Turbulence	2 nd Ordre
Discrétisation temporelle	Temps	1 ^{er} Ordre Implicite
Discrétisation des gradients	Gradients et dérivés	<i>Green Gauss Node Based</i>

Tableau 1-19 : Récapitulatif des paramètres du modèle numérique

1.3.4.1.3. Validation du modèle

Les Figure 1-35 présentent l'évolution de la température à 160 (a), 545 (b) et 975 mm (c) au-dessus du sol. Pour l'ensemble des hauteurs, nous obtenons des valeurs au-dessus du domaine de validation, donc de la limite haute. Toutefois, pour les hauteurs de 160 et 975 mm (cf. Figure 1-35-a et c), l'écart entre la valeur expérimentale (limite haute) et la valeur numérique n'excède pas 50°C, ce qui est

acceptable. A 545 mm (cf. Figure 1-35-b), un écart plus important est obtenu, de l'ordre de 100°C, représentant une erreur relative d'environ 10% en fin d'essai, ce qui est tolérable.

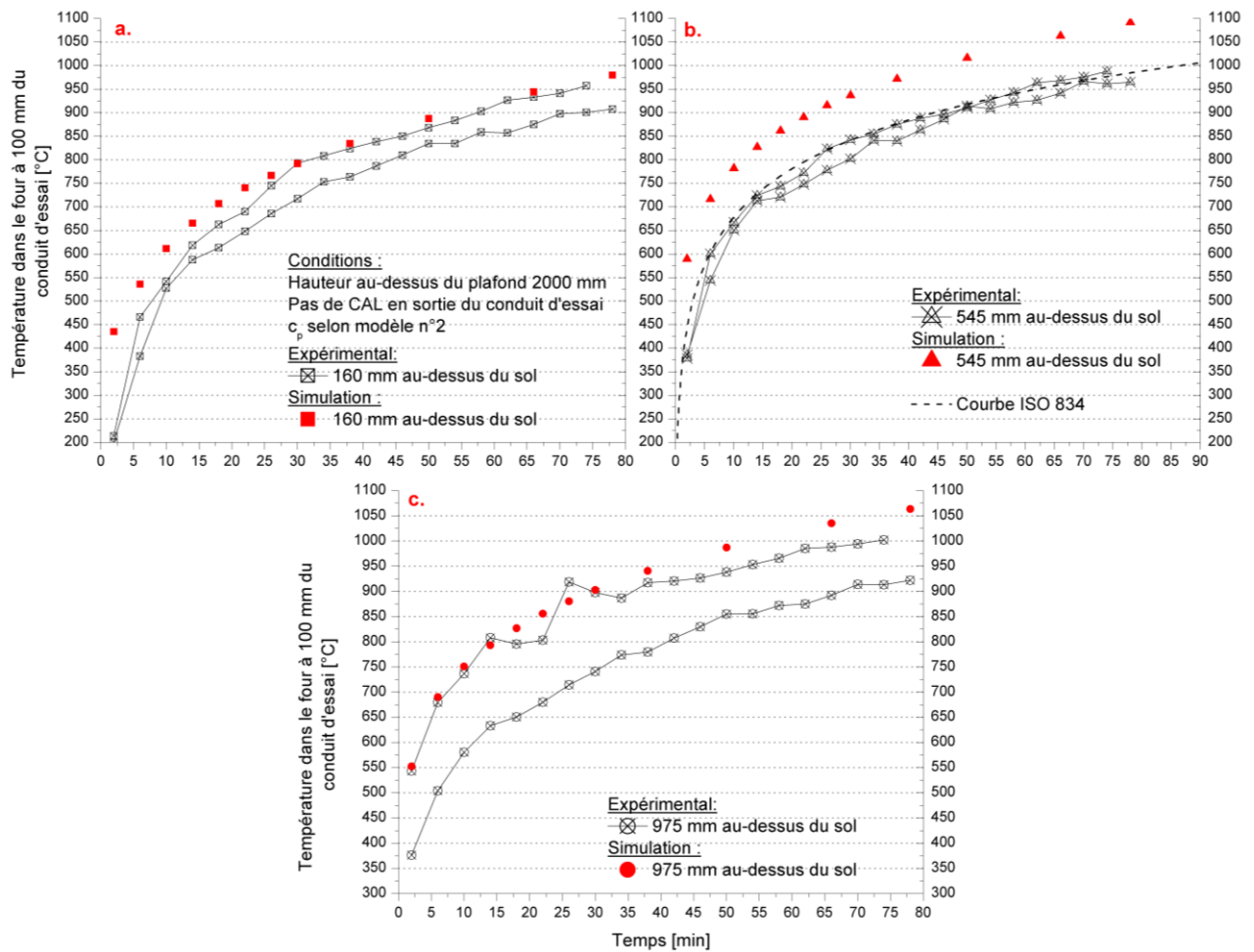


Figure 1-35 : Comparaison numérique et expérimentale de l'évolution de la température à l'intérieur du four à 160 (a), 545 (b) et 975 mm (c) au-dessus du sol pour le conduit T1

Puisque le modèle simule correctement les températures à l'intérieur du four, les transferts thermiques à l'intérieur des parois le sont également, comme l'illustre les Figure 1-36-a et b. Plusieurs points sont toutefois à noter :

- La température de contact des murs est mal décrite, à cause des CAL.
- Le modèle surestime les transferts thermiques dans le plafond, avec des écarts de 50°C au bout de 80 min de simulation. Ceci signifie que soit l'inertie thermique est sous-estimée, soit que l'énergie dans le four est trop importante,

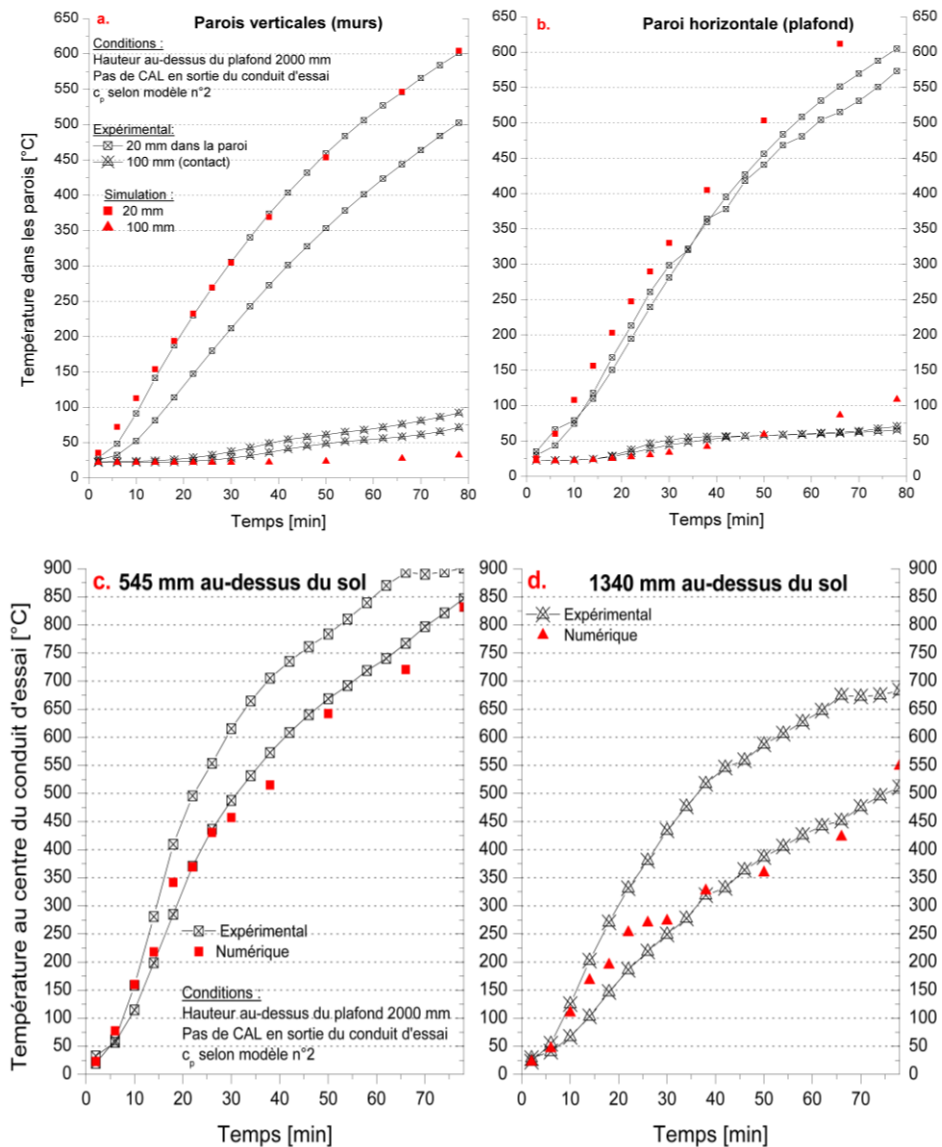


Figure 1-36 : Comparaison numérique et expérimentale de l'évolution de la température en fonction du temps pour le conduit T1 – a : parois verticales du four – b : paroi horizontale du four – c : centre du conduit à 545 mm au-dessus du sol – d : centre du conduit à 1340 mm au-dessus du sol

La Figure 1-36-c et d illustrent la température au centre du conduit à 545 et à 1340 mm au-dessus du sol. Les valeurs obtenues sont légèrement supérieures (de 0 à 30 min) puis inférieures (de 30 à 75 min) à la limite basse de validation. Deux hypothèses sont proposées pour expliquer ce résultat :

- Il existe un apport d'énergie secondaire lors de l'expérience à cause de la dégradation de la laine de roche qui libère de l'énergie.
- La seconde hypothèse, et la plus pertinente, consiste à une surestimation numérique de l'effet convectif dans le conduit d'essai (proportion d'air frais aspirée trop conséquent). En effet, cette simulation est réalisée avec 2000 mm de conduit d'essai au-dessus du plafond alors qu'elle est d'au moins 6000 mm lors des essais expérimentaux.

Enfin, si nous analysons l'évolution de la température de contact de paroi extérieure du conduit (point de validation primordiale) en fonction du temps, nous constatons que les résultats du modèle sont fidèles aux résultats expérimentaux, surtout à 325 mm au-dessus du plafond, comme l'illustre la Figure 1-37-b. A 25 mm, les résultats sont situés sur la limite haute et la dépassent même en fin d'essai.

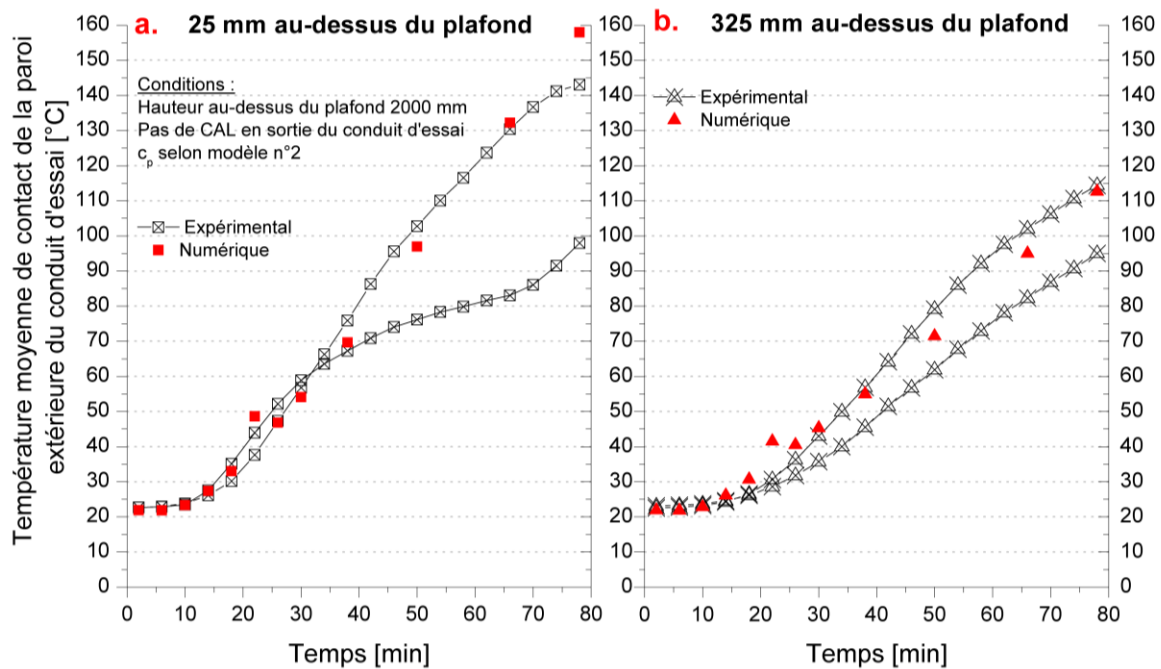


Figure 1-37 : Comparaison numérique et expérimentale de l'évolution de la température de contact extérieure du conduit d'essai à 1340 (a) et à 1640 (b) mm au-dessus du sol pour le conduit TI

Même si le modèle n'arrive pas à simuler certains écoulements, tout particulièrement dans le conduit d'essai, dans l'ensemble, les transferts thermiques sont relativement bien décrits. De plus, un point important est que le modèle arrive à reproduire la montée en température de la paroi extérieure du conduit d'essai.

Néanmoins, certains aspects restent à améliorer :

- Les CAL au niveau des murs. Soit, nous choisissons de supprimer le coefficient de convection (de $5 \text{ à } 10 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). Soit, le mur n'est plus défini comme la CAL. Dans ce cas, un domaine (assimilable à de l'air ambiant) autour du four doit être créé, engendrant une augmentation du temps de calcul.
- La description de la convection naturelle dans et autour le conduit d'essai. Pour ce faire, une étude de l'influence de la hauteur du conduit sur l'évolution de la température de contact extérieure de la paroi du conduit est nécessaire.
- La définition des capacités thermiques massiques et de la masse volumique des matériaux. Une étude de sensibilité de la variation rationnelle de ces paramètres thermiques sur la prédiction de la température extérieure de la paroi est envisagée.

Toutefois, nous allons tester la précision et la robustesse de ce modèle avec un second conduit, le Therm+ GEP50 (GEP50).

1.3.4.2. Conduit de fumée Therm+ GEP50 (GEP50) – Té Fermé

Pour cette série de simulations, les mêmes configurations que celles spécifiées dans le Tableau 1-18 et Tableau 1-19 sont retenues. Les points de divergence entre l'essai en conduit TI et GEP50 sont les suivants :

- La hauteur du conduit d'essai au-dessus du four est de 4000 mm contre 2000 mm pour le conduit TI.
- Le conduit GEP50 n'est composé que de laine de roche en coquille tandis que le conduit TI est principalement composé de laine en vrac.
- L'épaisseur du conduit GEP50 est de 50 mm au lieu de 32 mm pour le conduit TI.

Toutefois, ne connaissant pas les caractéristiques thermiques de la laine de roche en coquille, nous avons fait l'hypothèse majeure de garder celles de la laine en vrac.

Par conséquent, l'évolution de la température à l'intérieur des parois est similaire, en termes d'écart avec le domaine de validation, que celle observée lors de l'essai du conduit TI (cf. Figure 1-36). Il en est de même pour la température à l'intérieur du four. Toutefois, les écarts sont plus importants avec le conduit GEP50 que ceux obtenus avec le conduit TI. L'explication la plus probable est liée à la mauvaise déclaration des propriétés thermiques de la laine de roche (cas du conduit GEP50). Par conséquent, la même simulation est réalisée avec des conductivités de laine de roche revues à la hausse (de 20 à 30%) du fait de la présence de résine (extraction d'air et meilleur contact entre les fibres).

Ce mauvais transfert de chaleur entre les gaz du four et le conduit d'essai est confirmé par la Figure 1-38. Nous observons un retard de montée en température pour la simulation par rapport aux mesures expérimentales. L'inertie thermique doit donc être surestimée (trop forte).

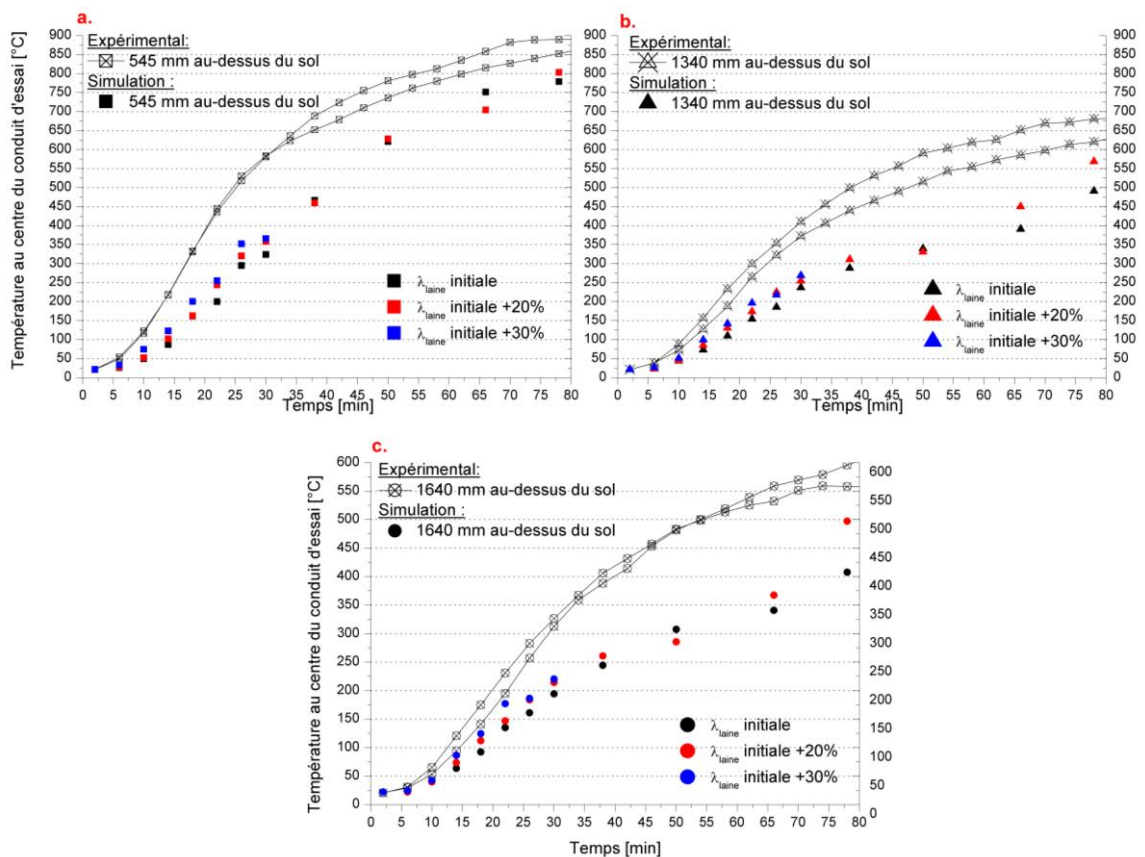


Figure 1-38 : Comparaison numérique et expérimentale de l'évolution de la température au centre du conduit d'essai à 545 (a), 1340 (b) et 1640 mm (c) au-dessus du sol pour le conduit GEP50

En fin d'essai, la température au centre du conduit à 545 mm estimée numériquement se rapproche de la valeur expérimentale. Toutefois, plus nous nous éloignons du four et plus la différence entre le résultat expérimental et numérique croît. Par ailleurs, l'augmentation de la conductivité thermique améliore le transfert thermique mais ne suffit pas pour combler l'écart.

La difficulté à reproduire correctement les mouvements convectifs dans le conduit peut également expliquer l'écart de température constatée.

Enfin, l'évolution de la température de contact de la paroi extérieure du conduit d'essai confirme les remarques précédentes. La Figure 1-39 montre que les températures simulées sont inférieures à celles du domaine de validation. Pour autant, l'écart n'est pas conséquent (au maximum de 10°C) et la montée en température s'opère au même moment qu'au cours de l'expérience. De même, la modification de la conductivité thermique permet de se situer dans le domaine de validation. Par

conséquent, les écarts observés sont bien liés aux valeurs des paramètres thermiques de la laine de roche en coquille considérées qui ne sont pas pertinentes.

Malgré des écarts importants entre les résultats numériques et expérimentaux (température au centre du conduit), nous arrivons à estimer une température de contact extérieure cohérente. L'effet convectif impacte donc fortement la température au centre du conduit, d'autant plus que les simulations sont réalisées pour ce conduit (GEP50) avec 4000 mm de conduit contre 2000 mm pour le Ti.

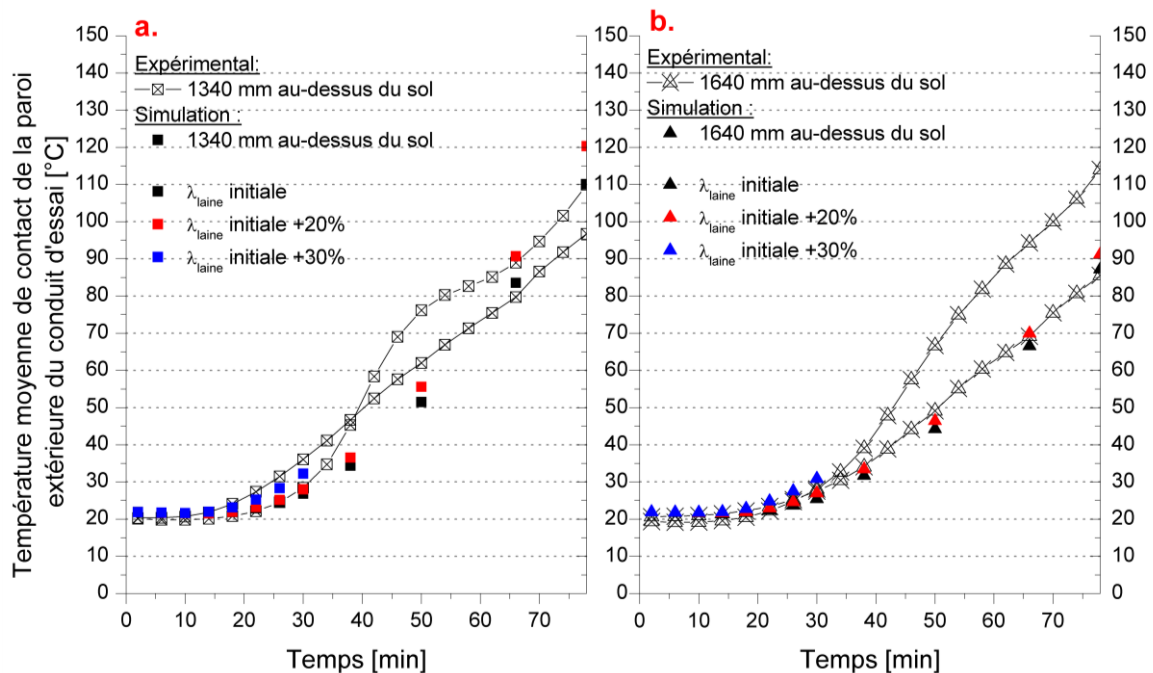


Figure 1-39 : Comparaison numérique et expérimentale de l'évolution de la température de contact extérieure du conduit d'essai à 1340 (a) et à 1640 mm (b) au-dessus du sol pour le conduit GEP50

Pour conclure sur la précision et la robustesse du modèle, les résultats obtenus donnent des résultats encourageants. Ils mettent en avant :

- L'importance de connaître et de définir avec précision les valeurs des variables thermophysiques.
- La nécessité de poursuivre les travaux sur l'influence de la hauteur de conduit au-dessus du plafond. Le fait d'avoir ajouté 2000 mm de conduit de plus, pour le conduit GEP50 par rapport au conduit TI, a mis en avant l'influence de ce paramètre sur la température dans le four et dans le conduit d'essai. Ainsi, indirectement, cette hauteur influe sur la température de contact de la paroi extérieure du conduit.

La Figure 1-40 illustre la température au centre et sur la paroi extérieure du conduit à 134 mm au-dessus du sol avec 4000 et 6000 mm de conduit GEP50 au-dessus du plafond. Nous constatons que la température au centre du conduit d'essai est très similaire pour les deux hauteurs, 4000 et 6000 mm. La hauteur ne semble donc pas impacter la température au centre du conduit d'essai. En revanche, il existe une forte divergence pour la température de paroi du conduit d'essai. Plus la hauteur du conduit est importante et plus l'écart avec la courbe expérimentale est grand. Cette observation montre que l'effet convectif à l'extérieur du conduit d'essai, que nous avons observé sur la Figure 1-36, impacte significativement la température de contact et que son effet croît avec l'augmentation de la hauteur du conduit.

Pour mieux appréhender les phénomènes mis en jeu, il serait nécessaire de réaliser la même étude avec des hauteurs de conduit plus petites, de l'ordre de 500 et 2000 mm, et plus grandes, par exemple de 8000 mm. Cette investigation fait partie des perspectives d'amélioration du modèle.

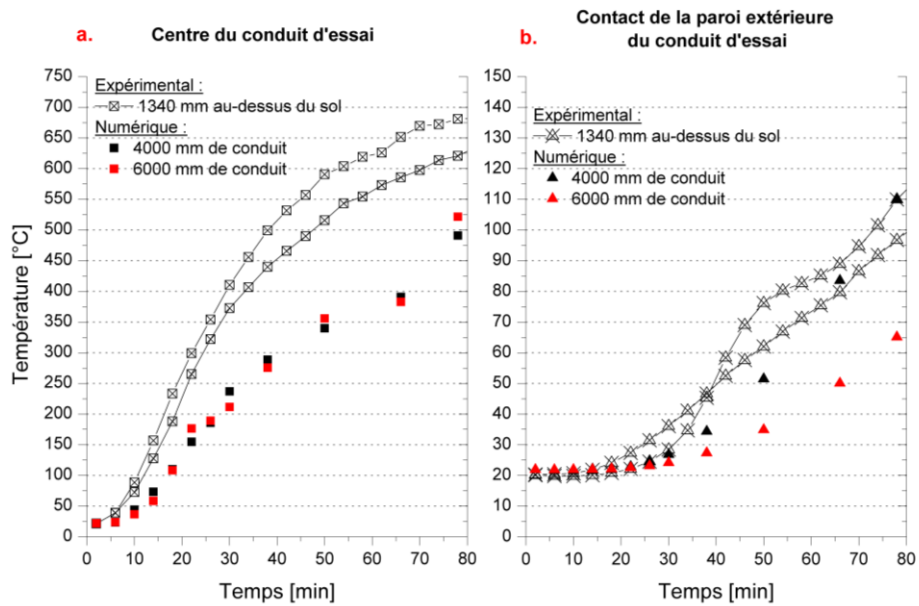


Figure 1-40 : Comparaison numérique et expérimentale de l'évolution de la température au centre (a) et au contact extérieure du conduit d'essai à 1340 mm au-dessus du sol (b) pour 4000 et 6000 mm de conduit GEP50

1.3.4.3. Conduit de fumée Therminox (TI) / Therm+ GEP50 (GEP50) – Té Ouvert

Pour compléter l'essai précédent de robustesse, une dernière série de simulation est effectuée. Elle consiste à tester un conduit d'essai en configuration « Té Ouvert », c'est à dire que les gaz chauds du four s'évacuent à la fois par le carneau de sortie du four et par le conduit d'essai.

Pour cette série de simulation, les mêmes configurations de modèle que celles spécifiées dans le Tableau 1-19 sont utilisées. Le Tableau 1-20 spécifie les conditions aux limites utilisées. Par ailleurs, la hauteur du conduit d'essai au-dessus du four est de 4000 mm.

Conditions aux limites	Valeurs renseignées
Entrée de carneau	$4,5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ $345 \log_{10}(8t + 1) + 600 \text{ } ^\circ\text{K}$
Sortie de carneau	Outflow 85% ou 90%
Sortie de conduit d'essai	Outflow 15% ou 10%
Air ambiant	Outflow 0%
Parois	$5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ $295 \text{ } ^\circ\text{K}$

Tableau 1-20 : Récapitulatif des conditions aux limites appliquées sur l'ensemble du domaine

Deux conditions aux limites de sortie du conduit d'essai sont proposées et sont déterminées à partir des mesures de vitesse de gaz dans le carneau (cf. Tableau 1-9) et dans le conduit d'essai. Pour mémoire, les valeurs de vitesse sont respectivement de $(4,5 \pm 1,0)$ à $(6 \pm 1,2) \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ et de $(3,0 \pm 0,6) \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Il est alors déterminé que le conduit d'essai évacue soit 10% (Outflow 10%), soit 15% (Outflow 15%) des gaz chauds entrant dans le four de résistance au feu.

Au regard des interrogations relatives aux propriétés thermiques de la laine de roche en coquille du conduit GEP50, il est décidé de réaliser une simulation avec le modèle n°1 et le modèle n°2 (celui utilisé pour la validation du modèle avec le conduit TI) du c_p de la laine de roche (cf. §1.3.4.1.1). Cette simulation s'applique pour une seule configuration (Outflow 10% en sortie du conduit d'essai).

La Figure 1-41-a présente l'évolution de la température au centre du conduit à 1340 et à 1640 mm au-dessus du sol.

- Pour la proportion de gaz de l'ordre de 15%, les températures au centre du conduit d'essai sont légèrement surestimées.
- En revanche, dès que la proportion de gaz traversant le conduit d'essai est de l'ordre de 10%, les résultats numériques sont proches des températures mesurées expérimentalement. Par ailleurs, la différence entre la température à 1340 et 1640 mm au-dessus du plafond est presque respectée.

La vitesse estimée est de 2,3 et 3,5 m.s⁻¹ respectivement lorsque 10 et 15% du débit entrant dans le four s'évacue à travers le conduit d'essai. Ces valeurs encadrent la vitesse expérimentale et se situent dans l'incertitude de mesure ((3,0 ± 0,6) m.s⁻¹).

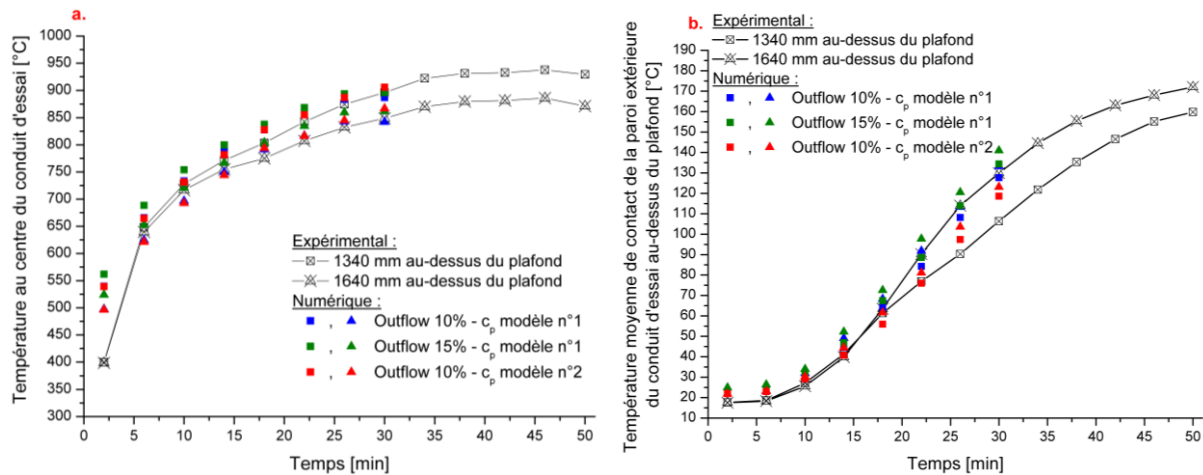


Figure 1-41 : Comparaison numérique et expérimentale de l'évolution de la température pour le conduit TI/GEP50 en condition « Té Ouvert » - a : centre du conduit d'essai à 1340 et 1640 mm au-dessus du sol - b : contact de la paroi extérieure du conduit d'essai à 1340 et 1640 mm au-dessus du sol

Au cours des essais, une différence de température, entre le capteur à 1340 et 1640 mm au-dessus du plafond, est observée (cf. Figure 1-41-b). L'écart débute après 6 min d'essai pour atteindre près de 15°C en fin d'essai. Trois hypothèses peuvent expliquer ce résultat :

- La coquille de laine de roche du système de traversée de paroi (50 mm au-dessus du plafond) est plus performante thermiquement que celle du conduit (à partir de 50 mm au-dessus du plafond).
- La laine en coquille du conduit se dégrade, générant un dégagement de chaleur local.
- Les pièces métalliques, qui relient la paroi intérieure à celle extérieure du conduit, est un pont thermique important. Or ces pièces ne sont pas représentées dans le four de résistance au feu numérique.
- Le transfert thermique à travers le plafond impacte moins le conduit GEP50 que le conduit TI du fait que le diamètre extérieur du conduit est d'environ 40 mm plus important (300 mm pour le GEP 50 contre 264 mm pour le TI).

Le modèle numérique ne prend actuellement en compte que la dernière hypothèse. C'est pourquoi, le modèle ne prédit pas correctement l'écart de température entre les deux capteurs. En effet, il est plus faible dans le cas de la simulation (de l'ordre de 8°C) qu'au cours de l'expérience (15 à 25°C).

Globalement, le modèle prédit cependant correctement l'évolution de la température au cours du temps au cours des 30^{ième} min d'essai (cf. Figure 1-41-b), quel que soit les conditions aux limites. Les résultats les plus fidèles sont observés lorsque 10% du débit transite dans le conduit d'essai. Cependant, avec le modèle n°1 de c_p de la laine de roche utilisé, la température prédite suit constamment l'évolution de la température à 1640 mm (au moins jusqu'à 30 min). Le modèle n°2 concorde d'abord avec la température à 1340 mm (0 à 22 min), puis se rapproche de la température

à 1640 mm (de 22 à 30 min). L'écart de température prédite entre les deux modèles est d'environ 10°C (à partir de 22 min d'essai) ce qui n'est pas négligeable. Ces observations tendent à conclure que la connaissance précise des paramètres thermiques des matériaux utilisés impacte fortement la prédiction des températures de contact de la paroi extérieure.

1.3.4.4. Synthèse des configurations testées

Trois cas d'étude du four de résistance au feu ont été simulés numériquement :

- Le premier cas consiste à la configuration « Té Fermé » associée au conduit TI. Les résultats prédits permettent de valider le modèle numérique.
- Le second cas consiste à estimer la précision et la robustesse du modèle en traitant la configuration « Té Fermé » avec le conduit GEP50. Les résultats obtenus sont convenables, mais des biais sont observés, notamment les transferts thermiques dans la laine de roche.
- Le dernier cas traite essentiellement de la robustesse du modèle à partir de la configuration « Té Ouvert » avec le conduit TI/GEP50. Les résultats obtenus sont convenables mais des biais sont présents concernant le gradient de températures de contact de la paroi extérieure du conduit d'essai.

1.4. Conclusion du chapitre

Ce chapitre a pour objectif de présenter la démarche utilisée pour répondre à la problématique que rencontre Pougoulat concernant la transmission du feu par le conduit vers une pièce voisine lorsque l'origine et le développement du feu sont en dehors du conduit.

Pour cela, nous avons analysé le projet de norme prEN 1366-13 et effectué son analyse critique. Plusieurs points d'interrogations fondamentales concernent notamment le périmètre d'action du projet de norme (seulement pour les bâtiments résidentiels unifamiliaux) et la pertinence de réaliser l'essai dans une configuration « Té Ouvert ». Puis, des questions plus techniques se posent, sur l'influence de la hauteur des conduits au-dessus du four, l'influence du diamètre nominal et les conditions de pression en sortie de conduit d'essai. Afin de répondre à ces trois dernières questions, un modèle numérique permettant de reproduire les transferts de chaleurs et de masse, l'échauffement des conduits a été développé.

Un four de résistance au feu non normalisé, mais pour autant représentatif des conditions normatives d'essais, a été développé. Il a permis de réaliser plusieurs campagnes expérimentales de manière à :

- Valider sa pertinence.
- Déterminer les conditions initiales, les conditions aux limites nécessaires au développement du modèle numérique.
- Constituer une base de données permettant, par comparaison aux données issues du modèle, sa validation. Cette base de données renseigne pour plusieurs températures (à l'intérieur et dans les parois du four, au centre et sur la paroi extérieure du conduit d'essai) un domaine de validation (limite basse et haute) dans lesquels les résultats de la simulation doivent se trouver pour valider le modèle numérique.

Après détermination des valeurs des propriétés thermo-physiques nécessaires à la réalisation des calculs, des simulations ont été réalisées avec un double objectif :

- Ajuster le modèle, ses données, conditions aux limites et méthodes de résolution.
- En estimer la précision et la robustesse.

Ainsi, nous avons pu constater la performance du modèle sur un premier conduit de type Therminox pour lequel les résultats numériques sont en bon accord avec ceux des campagnes expérimentales pour une configuration en « Té Fermé ». Toutefois, quelques points restent à améliorer, comme les conditions aux limites des parois verticales (murs), et à étudier plus en détails le mouvement convectif à l'intérieur et à l'extérieur du conduit d'essai. Par la suite, la robustesse de ce modèle en configuration « Té Fermé » est évaluée par la simulation d'un second conduit (de type Therm + GEP50).

La robustesse est également testée avec la seconde configuration en « Té Ouvert » où les résultats sont convenables, malgré quelques écarts. Sur cette configuration, un travail reste à réaliser notamment sur l'étude :

- De l'influence des mouvements convectifs interne et externe aux conduits.
- De l'influence des paramètres thermiques de la laine de roche, tout particulièrement de la capacité thermique et de la conductivité thermique.
- De l'influence de la vitesse des gaz chauds dans le conduit d'essai sur les transferts thermiques de l'intérieur vers l'extérieur du conduit.
- De l'apport d'énergie secondaire provenant de la décomposition thermique de la résine UPF.

En perspective, l'étude de l'influence des diamètres nominaux et de la hauteur des conduits d'essai est également envisagée.

Chapitre II

Caractérisation des résidus de combustion

2.1.	RESIDUS LIBERES PAR LA DECOMPOSITION THERMIQUE DU BOIS	64
2.1.1.	DEFINITIONS GENERALES	64
2.1.2.	PRODUITS PRIMAIRES DE DECOMPOSITION THERMIQUE DU BOIS	67
2.1.3.	PRODUITS SECONDAIRES DE DECOMPOSITION DE LA PHASE LIQUIDE.....	73
2.1.4.	PRODUITS SECONDAIRES DE DECOMPOSITION DE LA PHASE SOLIDE	77
2.1.5.	PRODUITS SECONDAIRES DE DECOMPOSITION DE LA PHASE GAZ/VAPEUR	81
2.1.6.	CONCLUSION PARTIELLE	93
2.2.	PROPRIETES CHIMIQUES ET STRUCTURELLES DES RESIDUS	95
2.2.1.	PROVENANCE DES ECHANTILLONS	95
2.2.2.	COMPOSITION CHIMIQUE DES RESIDUS	99
2.2.3.	ANALYSE SPECTROSCOPIQUE	104
2.2.4.	ASPECT STRUCTUREL DES RESIDUS	106
2.3.	PROPRIETES PHYSIQUES ET THERMIQUES DES RESIDUS	111
2.3.1.	MASSE VOLUMIQUE APPARENTE ET REELLE	111
2.3.2.	CONDUCTIVITE ET EFFUSIVITE THERMIQUE	113
2.3.3.	POROSITE	116
2.3.4.	POUVOIR CALORIFIQUE	118
2.4.	DECOMPOSITION THERMIQUE DES RESIDUS	120
2.4.1.	ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG-DSC)	120
2.4.2.	MODELE DE DECOMPOSITION	127
2.4.3.	CAPACITE THERMIQUE MASSIQUE	130
2.5.	CLASSIFICATION DES RESIDUS	133
2.5.1.	DEMARCHE	133
2.5.2.	CORRELATION DES CRITERES	133
2.5.3.	INTERPRETATIONS.....	134
2.6.	CONCLUSION / DISCUSSION	135

Dans ce chapitre, le second scénario de résistance au feu, concernant un feu au sein des conduits de fumée, est étudié. Il s'agit dans un premier temps de proposer une synthèse des différentes voies de formation des résidus, communément appelé « créosote » [9, 11], selon les conditions de combustion du bois dans l'appareil de chauffage, la transformation des espèces (gazeuses et solides) en phase gaz et à terme, leur dépôt puis leur maturation sur une paroi de conduit de fumée (phase condensée). Dès lors, la caractérisation chimique, structurelle et thermo-physique des résidus est réalisée afin d'apporter les connaissances nécessaires à l'appréhension de leur décomposition thermique, inflammation et combustion.

La première section est relative à la nature chimique des résidus. La démarche combine une approche bibliographique sur les processus de formation des résidus lors d'une combustion de bois (bûches,

granulés ou déchets) et une démarche expérimentale sur la détermination de la composition chimique des résidus retrouvés couramment dans des conduits de fumée.

Dans une deuxième section, une synthèse des caractéristiques thermo-physiques d'un panel de résidus de combustion représentatifs d'installations de chauffage au bois est proposée.

Dans une troisième section, la décomposition thermique des résidus de combustion à l'échelle de la matière est traitée.

Enfin, la dernière section synthétise l'ensemble des données recensées au cours de ce chapitre sous forme d'un classement par famille des résidus selon leurs caractéristiques.

2.1. Résidus libérés par la décomposition thermique du bois

Afin d'appréhender et de connaître le comportement des résidus lors d'une agression thermique directe (particules incandescentes, flammes par exemple) ou indirecte (température principalement), il est important de déterminer la nature de ces résidus et par la suite leur maturation.

Pour ce faire, une approche combinée est adoptée :

- Une étude bibliographique traitant de la décomposition thermique du bois, autant à l'échelle de la matière qu'à l'échelle du matériau.
- La réalisation d'essais expérimentaux visant à définir une base de données des propriétés des dépôts et ainsi, de compléter et d'affiner les résultats de l'analyse bibliographique.

Les résultats obtenus permettent de proposer un classement des résidus de combustion en grandes familles, des caractéristiques proches.

Dans cette section sont résumés les différentes voies de réactions thermochimiques et les principaux chemins réactionnels conduisant à l'émission de gaz et d'aérosol. Pour ce faire un schéma cinétique de décomposition thermique du bois simplifié est proposé, à partir de [35]. La Figure 2-1, synthèse de la littérature, met en avant les processus primaires, secondaires et tertiaires débutant par la pyrolyse et se terminant par la combustion et la gazéification du bois.

Pour chaque étape, il est renseigné autant que possible les conditions opératoires associées, telles que les gammes de températures, le type de processus concerné (pyrolyse, gazéification, combustion) mais également la nature du produit formé (solide, liquide, vapeur ou gazeux) et sa quantité (% en masse de bois). La détermination des temps de séjour des produits ainsi que de la vitesse de réaction est nécessaire pour une étude complète. Malheureusement, ces données sont rares.

Avant de détailler les produits obtenus pour chacun des processus (primaires à tertiaires), il convient de définir plusieurs termes génériques que sont les produits de pyrolyse et de combustion, à savoir, les aérosols et les résidus solides.

2.1.1. Définitions générales

La conversion thermochimique du bois ainsi que les multiples réactions secondaires et tertiaires produisent des gaz, des aérosols et des résidus solides dont la quantité varie selon de nombreux paramètres. Un aérosol peut être défini comme étant des particules solides ou liquides (gouttelettes) en suspension dans l'atmosphère.

La Figure 2-1 met en avant la formation de :

- Matières volatiles, comme les gaz légers (considérés comme non-condensables), les goudrons (Composés Organiques Condensables), les Composés Organiques Volatils Totaux (COVT), les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), les suies et les cendres.
- Matières non-volatiles, comme le charbon et le coke, une fois déposés sur les parois.

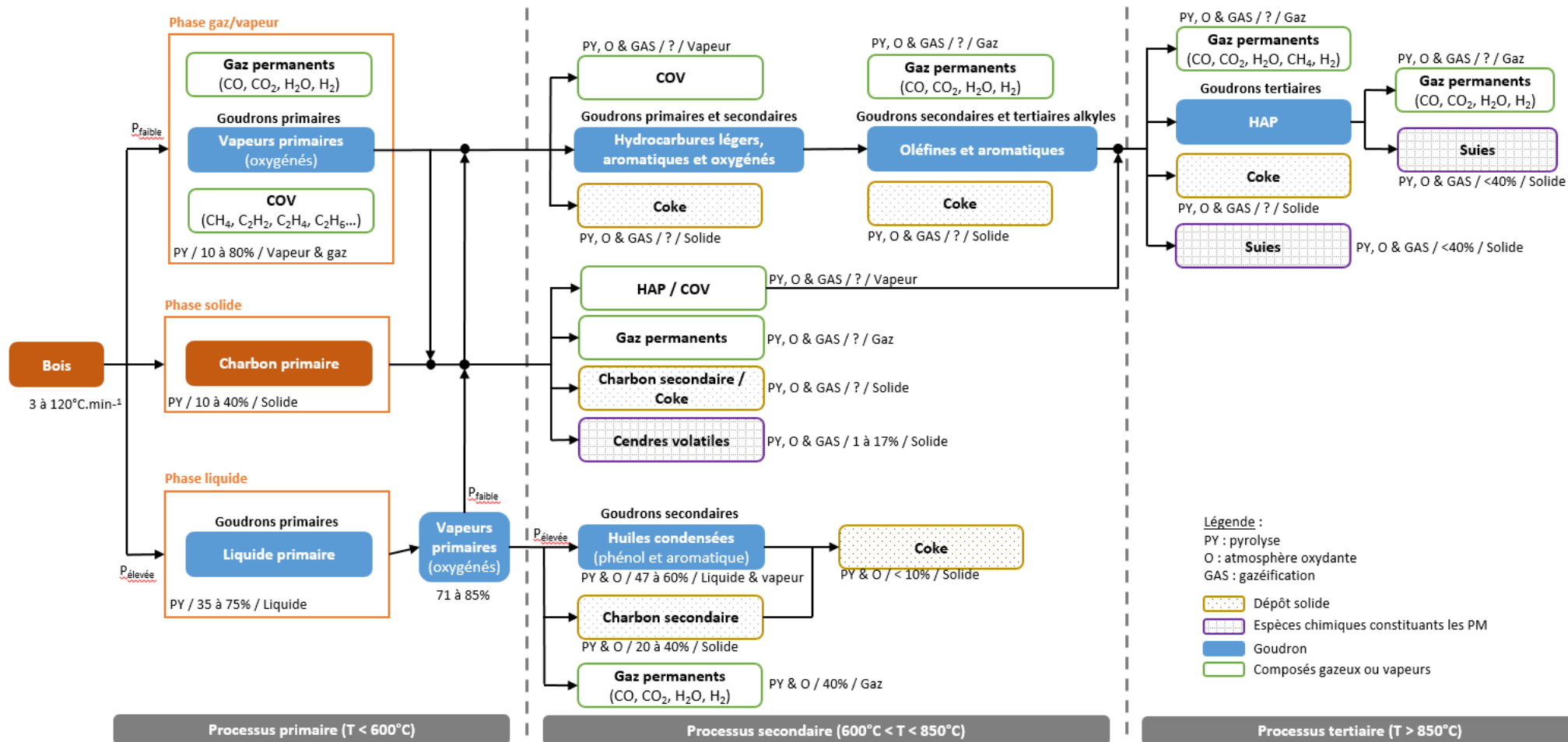


Figure 2-1 : Schéma simplifié des voies réactionnelles de la conversion thermo-chimique du bois. Adapté de [35].

La définition des caractéristiques de chacun des composés constituant les aérosols est traitée dans les sections suivantes.

2.1.1.1. Gaz permanents

Les gaz permanents sont définis comme les molécules composant l'air que nous respirons, c'est-à-dire le dihydrogène (H_2), le dioxygène (O_2), le diazote (N_2), le monoxyde de carbone (CO) et le dioxyde de carbone (CO_2). Ces gaz ne sont pas condensables et composent majoritairement les fumées. Nous pouvons y ajouter l'eau (H_2O) même si ce gaz peut se condenser.

2.1.1.2. Goudrons (Composés Organiques Condensables)

Dans la littérature, la définition des goudrons est très hétérogène, conduisant parfois à des ambiguïtés. Nous pouvons retenir que le goudron est considéré comme une impureté organique [36, 37] et est un mélange complexe de Composés Organiques Condensables (COC) et d'hydrocarbures condensables (1 à 5 cycles aromatiques, hydrocarbures oxygénés, poly-aromatiques et les asphaltènes) produits par la biomasse [36, 38, 39].

Deux classifications relatives aux goudrons sont proposées : l'une selon le poids moléculaire et l'autre selon les températures de formation. Le Tableau 2-1 récapitule le classement des goudrons selon la température [37, 38, 39, 40].

Classe	Température [°C]	Composition
Goudron primaire	400 - 700	Constitué principalement d'éléments oxygénés Principalement : acide acétique et acétone. Qté faible : méthanol, acétaldéhyde, méthyl furfural, furfural Gaïacol précurseur de formation d'aldéhydes
Goudron secondaire	700 - 850	Dominé par les phénoliques et oléfines (alcènes) Phénol et crésol précurseurs importants des HAP comme le benzène
Goudron tertiaire (alkyls)	850 - 1000	Composé aromatique mono ou polycyclique substitué par un groupe méthyl Styrène, indène, toluène, méthyl acénaphthylène
Goudron tertiaire (condensés)	850 - 1000	Composé aromatique polycyclique (HAP) Précurseurs des suies

Tableau 2-1 : Classement des goudrons en fonction de la température [37, 38, 39, 40]

2.1.1.3. Composés Organiques Volatils Totaux (COVT)

Trois types de COV composent les COVT : les composés organiques semi-volatils (SVOC), les composés organiques volatils (COV) et les composés organiques très volatils (COVV) [41]. Leur différenciation réside dans leur point d'ébullition. Le méthane (CH_4) fait partie des COVT.

Les grandes familles de COVT sont présentées dans le Tableau 2-2 [42].

Familles	Espèces chimiques ou sous familles
Hydrocarbures aliphatiques	Paraffines (alcanes), oléfines (alcènes ou alcadiennes), acétylènes (alcynes)
Hydrocarbures aromatiques	Contenant un noyau benzène : BTEX, furane
Hydrocarbures substitués-H	Halogènes, hydrocarbures fluorés, chlorés et bromés, composés cycliques halogénés
Hydrocarbures substitués-N	Nitrates, Amines aliphatiques, aromatiques et alcool, cyanides, nitriles et isocyanates
Hydrocarbures substitués-O	Alcools, aldéhydes, cétones, acides organiques et anhydrides, éthers et esters
Phénol et composés phénoliques	Acides phénoliques et coumarines, flavonoïdes, lignanes, tanins, phytostérol, lignines

Tableau 2-2 : Grandes familles des espèces chimiques présentes dans les Composés Organiques Volatils [42]

2.1.1.4. Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)

Les HAP sont également des COVT. Ils sont constitués principalement de carbone, d'oxygène et d'hydrogène, mais contiennent parfois d'autres éléments, comme l'azote.

Leur structure est constituée d'au moins 2 atomes différents et avec au minimum 2 noyaux aromatiques pour les espèces à faible poids moléculaire comme le naphthalène. Les espèces les plus lourdes peuvent, elles, disposer de 7 cycles aromatiques (ex. coronène) ou plus. Ainsi, plus de 100 composés chimiques différents sont recensés dans cette famille.

Ils se retrouvent sous forme gazeuse ou particulaire [43] et leurs tailles évoluent entre 0,1 et 1 μm [40].

2.1.1.5. Suies

La suie est un solide charbonneux produit durant la combustion d'un liquide, d'un gaz ou d'un solide [40, 44, 45]. Les particules primaires (suies initiales et les plus jeunes) ont des dimensions de l'ordre de 1,5 nm [45] et connaissent une série complexe de réactions chimiques [40, 44, 45, 46] pour atteindre des dimensions de l'ordre de 50 à 100 nm . En tant que tel, il n'existe pas de classification des suies, mise à part par leur degré d'aromaticité.

2.1.1.6. Cendres

Le terme « cendre » est souvent utilisé pour regrouper toutes les matières inorganiques présentes dans le bois et suite à sa décomposition thermique [47]. Par ailleurs, les divers composés inorganiques sont classés par famille : les sels alcalins (sodium et potassium majoritairement), les alcalino-terreux (magnésium et calcium) et les métaux de transition (fer et aluminium principalement).

2.1.1.7. Charbon

Le charbon dispose d'une structure aromatique polycyclique obtenue par conversion de la biomasse en résidu solide.

2.1.1.8. Coke

Classiquement le coke, ou carbone pyrolytique, est considéré comme une impureté. C'est un produit charbonneux issu de la pyrolyse, avec une structure graphitique partielle (carbone cristallisé en couches superposées avec présence d'hydrogène dans la structure).

2.1.2. Produits primaires de décomposition thermique du bois

Par définition [40], la pyrolyse et la combustion sont des réactions thermochimiques différenciées par l'absence (ou presque) et la présence d'atmosphère oxydante. Or dans la littérature, le terme de pyrolyse traduit de préférence le phénomène de décomposition thermique des matériaux par l'effet de la température quel que soit l'atmosphère. En ce sens, et pour la suite du présent document, le terme pyrolyse signifie décomposition thermique.

La pyrolyse des matériaux ligno-cellulosiques engendre des craquages thermiques des liaisons chimiques des polymères du bois, y compris les extractibles. Ce sont des scissions thermiques des biomolécules, libérant des composés volatils et provoquant un réarrangement de la structure du résidu [48]. Ces réactions, considérées comme les mécanismes primaires, dégagent un grand nombre de composés chimiques qui sont généralement classés en trois groupes [48, 49] :

- Des gaz permanents composés de CO_2 , CO , H_2 et des hydrocarbures légers comme les CH_4 , C_2H_2 et C_2H_4 . Il s'agit de la fraction non-condensable et des principaux gaz émis lors de la combustion du bois. Puis, la fraction condensable est émise à travers les vapeurs primaires et les COV. Selon Couce et al. [50] et Defoort et al. [51], les goudrons primaires sont les produits volatils primaires issus de la cellulose et de la lignine.
- Un résidu solide charbonneux (charbon primaire), les cendres et les imbrûlés du bois sous forme de particules [41].
- Une fraction liquide partiellement oxydée et composée de goudron primaire et d'eau. Celle-ci est couramment nommée bio-huile, goudron ou huile pyrolytique.

Pour des raisons de simplification, trois phases résultant de la pyrolyse primaire sont considérées, comme le met en avant la Figure 2-2 : une phase solide composée majoritairement de charbon, une phase liquide tenant compte de l'eau et des goudrons primaires condensés et enfin une phase vapeur/gaz correspondant à un mélange de gaz permanents, de COV et de vapeurs primaires oxygénées (goudrons non condensés). Le schéma cinétique est illustré par la Figure 2-2 (adaptée de [35]).

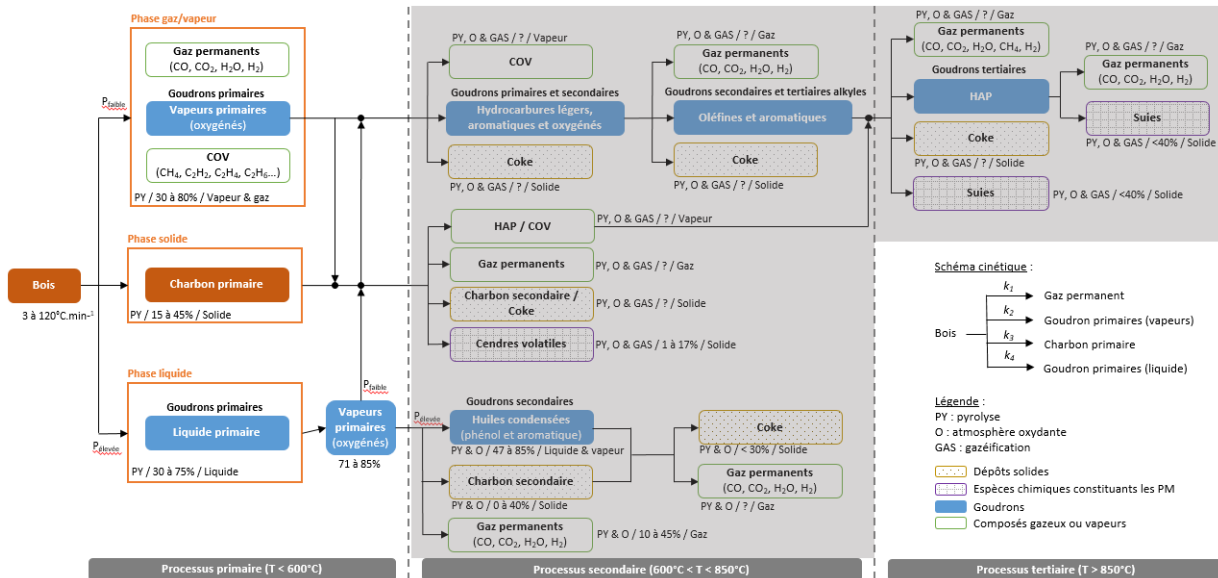


Figure 2-2 : Schéma simplifié des voies réactionnelles de la pyrolyse primaire du bois. Adapté de [35].

Dans un conduit de fumée, le goudron peut donc se trouver à la fois sous une forme liquide et sous forme de vapeur. Cependant, il convient de nuancer la notion de goudron liquide et de goudron condensable. En effet, les condensables se composent de produits phénoliques et aromatiques (Figure 2-2). Ce sont des espèces chimiques lourdes qui ont déjà subi des réactions primaires de conversion [52]. La partie liquide est nommée bio-huile et seule la pyrolyse permet de l'obtenir [38, 44]. De plus, l'huile pyrolytique ou bio-huile peut être subdivisée en deux sous-catégories [53, 54, 55] :

- La phase aqueuse ou soluble dans l'eau. Elle se compose de l'ensemble des composés organo-oxygénés et aromatiques de faible poids moléculaire, dont les principaux sont le méthanol, le phénol, l'acide acétique et formique ou l'acétone. Ce sont les principales espèces originaires de la décomposition de la cellulose et de l'hémicellulose. L'eau (humidité du bois et provenant de la formation des produits volatils) est également à prendre en compte.
- La phase non aqueuse ou insoluble dans l'eau. Partie organique, elle contient la plupart des aromatiques à haut poids moléculaire, contenant plus de 2 cycles (les oligomères des dérivés de la lignine) [56] ; ce sont les goudrons ou la lignine pyrolytique [48].

Ensuite, le rendement de production, la composition et les propriétés des trois composants (gaz, charbon et goudron) fluctuent en fonction des conditions spécifiques dans laquelle s'effectue la pyrolyse, en particulier la vitesse de chauffage et la température des particules [49, 57]. D'autres facteurs rentrent également en jeu, comme les cendres catalytiques (pouvant jouer un rôle majeur) [49], le temps de résidence des molécules dans la zone de réaction [44, 57], les caractéristiques du dispositif d'agression thermique et les conditions opératoires [44, 58].

En effet, la pyrolyse lente (< 2°C.min⁻¹) ou conventionnelle (2 à 10°C.min⁻¹) qui présente un intérêt lors de l'étude de la carbonisation ou de la dégradation du bois, engendre majoritairement du charbon pour des températures inférieures à 450°C et des temps de résidence supérieurs à 10 s [48, 57, 59]. Celle rapide (> 10°C.min⁻¹) offre la possibilité de recueillir la quantité maximale de bio-huile mais également de se rapprocher des conditions de gazéification du bois à faible température (entre

425 et 550°C) [48, 54]. Au contraire, à haute température (> 600°C), la formation de gaz est favorisée [58, 60].

2.1.2.1. Répartition des produits primaires de pyrolyse

La Figure 2-3 présente l'évolution des rendements de production (% massique de bois sec) de charbon, de gaz et de bio-huile en fonction de la température de chauffage au cours de la pyrolyse de bois tendre (\diamond , \circ , \square) de bois dur (\triangle , ∇ , \otimes) et de hêtre ($*$) dans un lit fluidifié (symboles vides) et dans un cylindre fin (symboles pleins) [58]. Selon Di Blasi [58], les différents écarts pour de mêmes conditions sont dues aux types d'appareil et aux conditions opératoires (par ordre d'importance : la vitesse de chauffage, le temps de résidence, la température et les caractéristiques des particules).

La Figure 2-3 apporte trois axes de discussion. Le premier réside dans le rendement des produits issus des différents processus de pyrolyse du bois. Il en ressort que la quantité optimum de :

- Liquide (vapeurs primaires, aérosol et eau) est favorisée lors d'une pyrolyse à température modérée (de l'ordre de 500°C) et un temps de résidence des vapeurs court (inférieur à 2 s). En effet, les aérosols et les vapeurs condensables vont se refroidir très rapidement dans le conduit d'extraction et par conséquent, se condenser [55, 60]. Ce phénomène est d'autant plus important que la vitesse de chauffage est élevée.
- Solide (charbon) est importante avec une température de réaction faible (inférieure à 450°C) et un temps de résidence des vapeurs conséquent (supérieur à 30 s). Dans ces conditions, les gaz et les vapeurs condensables réagissent entre eux [55, 61].
- Gaz intervient à haute température (> 600°C) avec un temps de résidence très court. Si nous nous focalisons essentiellement dans la gamme de température du processus primaire, à savoir des températures modérées (< 600°C), un temps de résidence des vapeurs long est nécessaire, sinon, la proportion de gaz émis est limitée. En effet, les conditions ne permettent pas de réaliser des réactions secondaires [62] ou du moins, ne laissent pas suffisamment de temps pour cela.

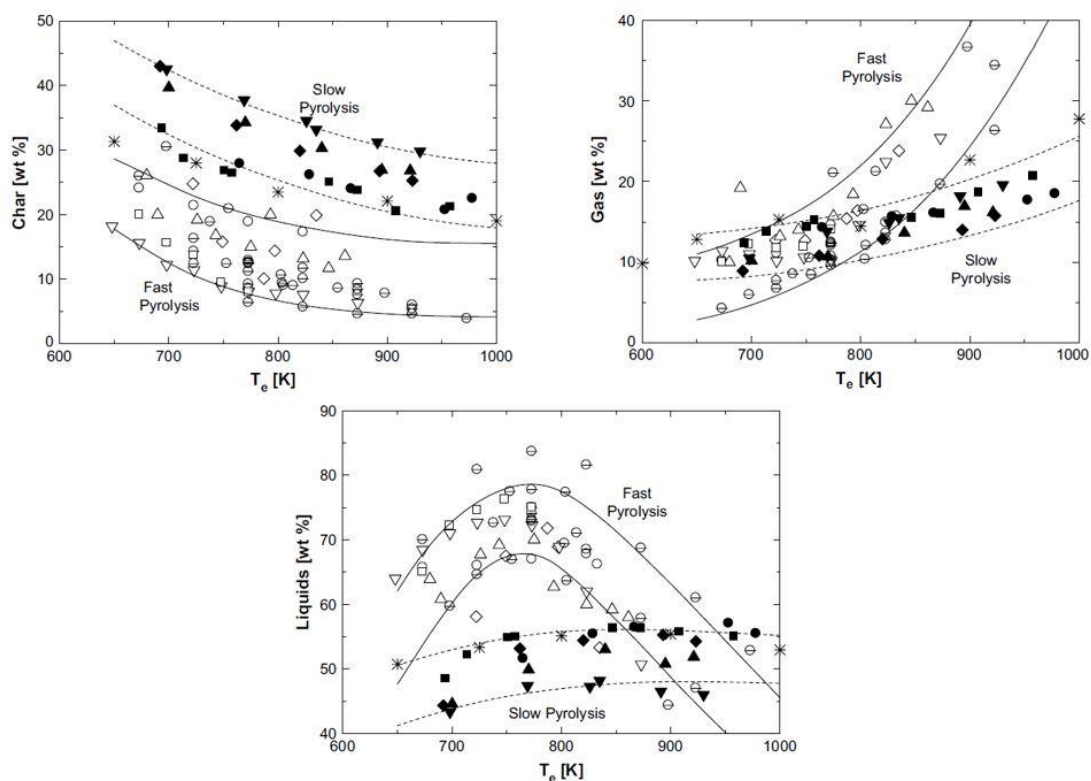


Figure 2-3 : Composition des produits de la pyrolyse du bois [58]

Par ailleurs, Bridgwater [63] confirme les commentaires précédents et précise que dans la phase gaz/vapeur, des gaz permanents sont trouvés, mais aussi des vapeurs organiques et des aérosols. Si la pression dans le solide est faible, les vapeurs primaires sont favorisées au détriment du liquide. Ainsi, sont produits entre 30 et 85% de gaz-vapeur pour une température inférieure à 600°C, c'est-à-dire une proportion plus importante que ce qui est précisée sur la Figure 2-3.

Le processus primaire de décomposition est donc le principal émetteur de produits organiques susceptibles de se condenser.

L'étude bibliographique montre que très peu d'expérimentations sont effectuées dans des conditions similaires avec un même matériau. Par conséquent, il est très difficile d'établir des généralités quant aux chemins réactionnels de décomposition thermique du bois. Nos travaux se sont alors orientés vers une analyse qualitative des chemins réactionnels et la détermination des rendements de production des principales espèces.

La dernière réflexion est relative à l'impact modéré de la nature du combustible initial dans l'appareil de chauffage. Selon Di Blasi [58], l'impact du type de combustible est plus faible que celui du type d'appareil et des conditions expérimentales. Toutefois, cette influence entraîne une variation d'environ 10% en masse de produit formé (cf. Figure 2-3). Le bois étant un mélange complexe de trois polymères pouvant être imbriqués de manière très différente et aléatoirement, les émissions issues de la décomposition thermique et de la combustion du bois vont principalement dépendre de la dégradation thermique et de la proportion massique de chacun de ces composés, la cellulose, l'hémicellulose et la lignine [48, 64].

2.1.2.1.1. Composition des produits primaires de pyrolyse

La production des trois principaux produits issus du processus primaire a pu être estimée. Toutefois, la connaissance de la nature des groupes chimiques est importante. Pour cela, la dégradation thermique des trois types de polymères, séparément, est étudiée. De manière à identifier les principales espèces chimiques émises, seules les vitesses de chauffage inférieures à 20°C.min⁻¹ sont considérées. Il faut alors noter que ces vitesses de chauffage ne sont pas représentatives de celles rencontrées au sein des foyers réels de combustion du bois (échauffement du bois beaucoup plus rapide par la présence du lit de braise et du rayonnement des parois de l'appareil à combustion), ainsi, les réactions rencontrées peuvent ne pas être représentatives.

Différentes études ont montré [48, 57] que l'addition des lois de conversion individuelle des trois composants du bois (cellulose, hémicellulose et lignine (ces deux derniers étant des familles de composés)) ne permet pas de représenter la pyrolyse et la combustion du bois en tant que tel. En effet, les interactions entre ces différents polymères ajoutent des réactions secondaires supplémentaires à celles spécifiques à chacun des constituants. Toutefois, pour notre étude, cette situation n'est pas critique puisque le raisonnement reste dans une logique qualitative, avec pour but d'identifier les espèces chimiques majeures émises au cours de la décomposition thermique du bois, lesquelles proviennent des réactions des 3 constituants.

Parmi l'ensemble des réactions, la pyrolyse de la biomasse connaît trois mécanismes primaires, la formation de charbon (déshydratation), la dépolymérisation (réticulation, déshydratation, réarrangement) et la fragmentation (ouverture de cycle), sans compter les multiples mécanismes secondaires [48, 53, 65].

2.1.2.1.1.1. Chemins réactionnels de pyrolyse de la lignine.

De manière générale, la pyrolyse lente en Analyseur ThermoGravimétrique (ATG) et sous atmosphère inerte (N₂) de la lignine s'opère entre 180 et 800°C [48, 53, 59], avec un pic principal de perte de masse entre 300-450°C [48, 53, 58].

Elle se réalise par le biais de nombreuses réactions représentées sur la Figure 2-4 (adaptée de [48]).

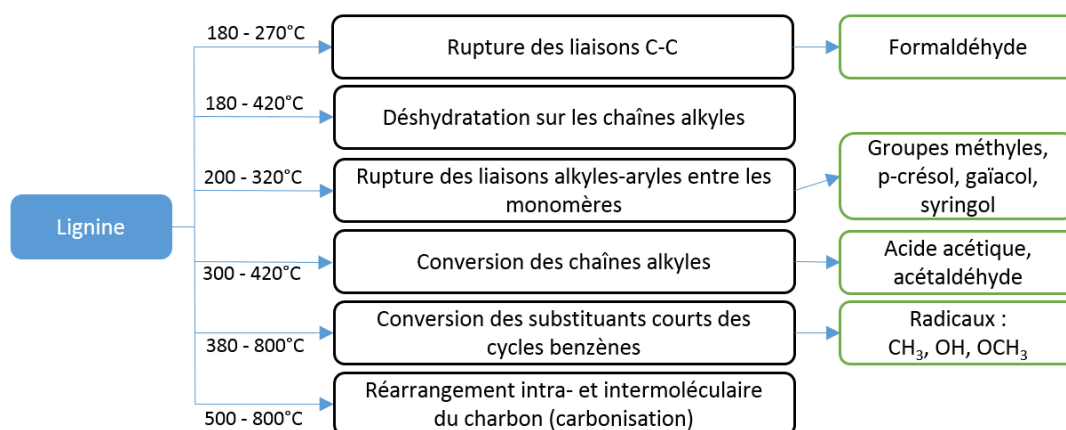


Figure 2-4 : Pyrolyse de la lignine ($2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), adaptée de [48]. Principales réactions se produisant et composants produits

La majorité des réactions se réalisent au cours du processus primaire (température inférieure à 500°C). Deux d'entre elles s'initient à une température modérée (400°C environ) pour se terminer au cours du processus secondaire (jusqu'à 800°C), tout particulièrement le réarrangement moléculaire du charbon et la conversion des cycles benzéniques. L'augmentation de la température va permettre d'initier certaines réactions en apportant l'énergie d'activation nécessaire aux molécules les plus stables thermiquement.

La dépolymérisation va favoriser la formation de composés phénoliques comme le gaïacol, le catéchol, le crésol, le syringol ou le phénol [35, 48]. Les réactions de fragmentation engendrent des formaldéhydes [48, 53], de l'acide acétique [48], du méthanol et des gaz permanents (CO , CO_2 et CH_4) [48]. La formation de charbon libère également des gaz permanents qui sont : CO , CH_4 et H_2 .

2.1.2.1.1.2. Chemins réactionnels de pyrolyse de la cellulose.

La principale conversion thermique de la cellulose se réalise entre 300 et 400°C [48, 65], avec un pic de perte de masse compris entre 325 et 375°C [48, 49, 53, 65]. Le schéma cinétique de décomposition de la cellulose en fonction de la température est présenté au travers la Figure 2-5 [35, 48, 53, 65, 66].

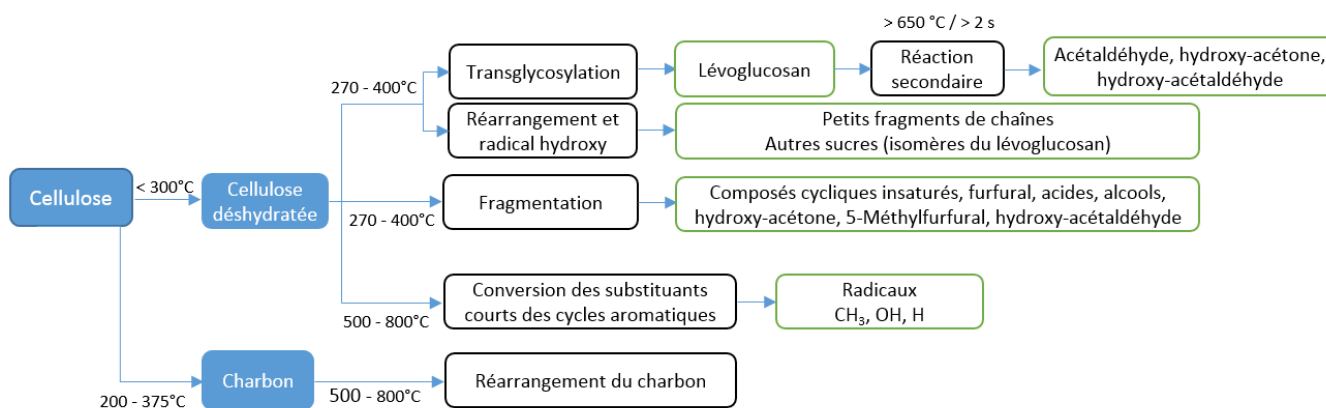


Figure 2-5 : Pyrolyse de la cellulose ($2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), adaptée de [48]. Principales réactions se produisant et composants produits

La première étape de décomposition est la réaction de déshydrogénation qui conduit à la cellulose déshydratée et à la production de charbon qui continue au cours du processus secondaire. La cellulose déshydratée se décompose par des réactions concurrentes de dépolymérisation (notamment la transglycosylation) et de fragmentation. Les premières émettent majoritairement du lévoglucosan [35, 48, 53, 65, 67], du furfural et du 5-hydroxyméthylfurfural [48]. Les secondes produisent surtout des hydroxy-acétones, des acétaldéhydes, des hydroxy-acétaldéhydes et des gaz permanents (CO et CO_2) [48]. Tout comme la lignine, la formation de charbon est corrélée à la libération de gaz permanents : H_2O , CO_2 , CO , CH_4 et H_2 .

2.1.2.1.1.3. Chemins réactionnels de pyrolyse de l'hémicellulose (xylan et glucomannan)

La décomposition de l'hémicellulose se produit entre 200 et 350°C [48, 53], avec un pic principal de perte de masse présent entre 290 et 310°C [48]. Le mécanisme de dégradation est présenté sur la Figure 2-6 [48, 53].

Etant donné que le mécanisme est analogue à celui de la cellulose, les espèces chimiques majeures émises sont sensiblement identiques. Quel que soit le type d'hémicellulose, les réactions de dépolymérisation produisent du furfural [48]. Pour le glucomannan, des sucres sont également produits tels que du lévoglucosan et du lévomannosan. De manière générale, les réactions de fragmentation produisent de l'acide acétique, de l'hydroxy-acétaldéhyde, de l'hydroxy-acétone et des gaz permanents (CO et CO₂). Plus spécifiquement au xylan, nous pouvons noter la présence de méthanol et d'acide formique [48]. Une nouvelle fois, la formation du charbon engendre la libération d'H₂O, CO₂, CO, CH₄ et H₂. Il apparaît alors que la transformation chimique du charbon au cours de la pyrolyse, notamment les étapes de réarrangement au-dessus de 400°C, est similaire pour tous les bois [68].

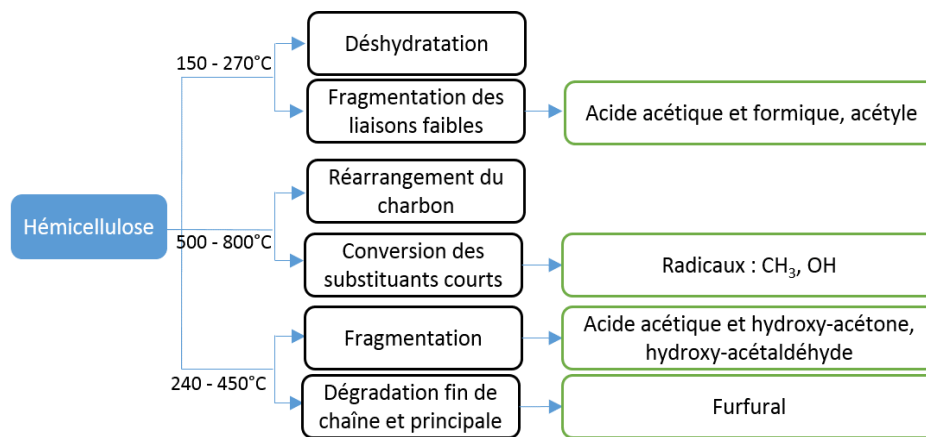


Figure 2-6 : Pyrolyse de l'hémicellulose (2°C.min⁻¹) adaptée de [48]. Principales réactions se produisant et composants produits

2.1.2.1.1.4. Décomposition du bois

La présente étude met en évidence les 4 principaux mécanismes primaires de pyrolyse, de formation de charbon, de dépolymérisation et de fragmentation des composants du bois. Les principales espèces chimiques issues de la dégradation ont également été identifiées. Il convient désormais de coupler ces données avec les espèces chimiques réellement libérées au cours de la décomposition thermique du bois, quel que soit le procédé utilisé (ATG, poêle, foyer, lit fluidifié...) et la vitesse de chauffage. Le Tableau 2-3 recense ces données.

Les mêmes groupes et espèces chimiques que précédemment sont retrouvés, ils sont présents au début du processus secondaire.

Le mécanisme de formation des composés primaires étant explicité, nous allons dorénavant traiter des réactions secondaires de la phase liquide. Nous focaliserons notre attention sur les matières susceptibles de se condenser ou de se déposer sur les parois des conduits de fumée, à savoir, les goudrons et l'ensemble des résidus solides.

Substances [Références]	Cellulose et hémicellulose [38, 64, 69, 70, 71, 72]	Lignine [38, 40, 64, 69, 70, 71, 72]
Descriptif	Favorise l'émission de gaz et de liquides	Favorise l'émission de composés aromatiques et phénoliques et de charbon
Molécules modèles	<ul style="list-style-type: none"> Levoglucosan Hydroxy-acétaldéhyde 5-hydroxymethyl furfural 	<ul style="list-style-type: none"> Vanilline Anisole Gaïacol
Composés majoritaires	<ul style="list-style-type: none"> Sucres anhydres : lévoglucosan (~70%), lévomannosan. Composés phénoliques (~17%) : phénol, méthanol. Furanes et ses dérivés : furfural, 5-hydroxymethyl furfural, alcool furfuryl Carbonyles C2 à C3 : cétones (~20%), acétone, acides carboxylique (acétique, propénoïque, formique, lactique), aldéhydes, série des hydroxy- Carbonyles C5 à C6 : alcanes, alcènes, cyclopentanone. 	<ul style="list-style-type: none"> Aromatiques : phénol et dérivées, gaïacol, crésols, xylénol, syringol, eugénol, iso-eugénol, catéchol, vanilline, 4-Methylgaïacol, 4-Ethylgaïacol, 4-vinylgaïacol, acétovanillone, coniferaldéhyde. Benzène et ses dérivés : anisole. Carbonyles : p-hydroxy phényle, hydroxy benzyle, groupes méthoxy.

Tableau 2-3 : Espèces chimiques majoritairement émises lors de la décomposition thermique de la cellulose, de l'hémicellulose, de la lignine et du bois

2.1.3. Produits secondaires de décomposition de la phase liquide

Contrairement à la phase solide et à la phase vapeur (ou gazeuse), les réactions de dégradation thermique de la phase liquide peuvent résulter à la fois de produits primaires et de produits secondaires, comme illustré sur la Figure 2-7. En effet, dans des conditions de faible pression, il est émis des vapeurs primaires qui vont réagir en phase vapeur et solide, tandis qu'à haute pression, les composés de la bio-huile subissent des réactions secondaires ce qui génèrent des résidus solides et des gaz permanents.

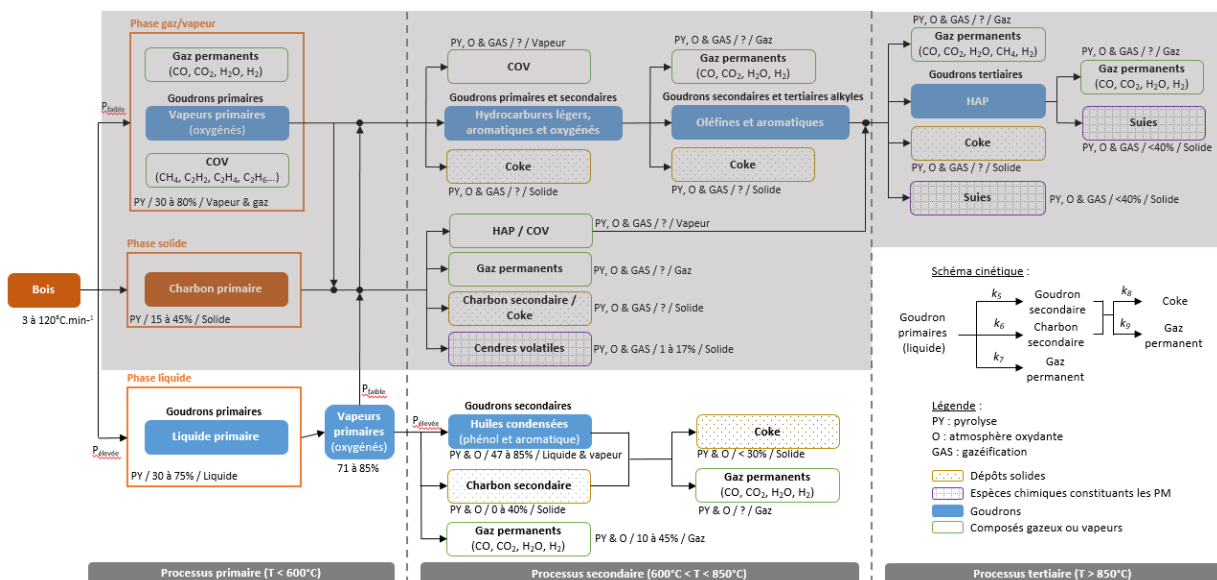


Figure 2-7 : Représentation schématique des réactions primaires, secondaires et tertiaires dans la phase solide, liquide et vapeur. Zoom sur la phase liquide. Adaptée de [35]

Avant de traiter la manière dont sont formés les produits secondaires, une étude succincte du processus de dégradation thermique de la bio-huile est proposée.

2.1.3.1. Processus de dégradation thermique de la bio-huile

Le nombre d'études (complètes) portant sur la dégradation thermique de la bio-huile reste limité. Deux d'entre elles sont intéressantes de notre point de vue :

- Celle de Chang et *al.* [73] à travers l'analyse thermogravimétrique de bio-huile de pin, de 25 à 800°C.
- Celle de Broust et *al.* [74] sur l'étude de la décomposition de bio-huile issue de bois tendre à 550°C et 1000°C sous atmosphère inerte à partir d'un four tubulaire et d'un réacteur à débit entraîné.

Les auteurs s'accordent sur le fait qu'il existe 2 étapes de décomposition thermique commune sous atmosphères oxydante et inerte et 1 étape supplémentaire sous atmosphère oxydante [73, 74]. La Figure 2-8 illustre des évolutions de perte de masse en fonction de la température de bio-huile de pin sous atmosphère oxydante, pour trois vitesses de chauffage (10, 20 et 30°C.min⁻¹) [73].

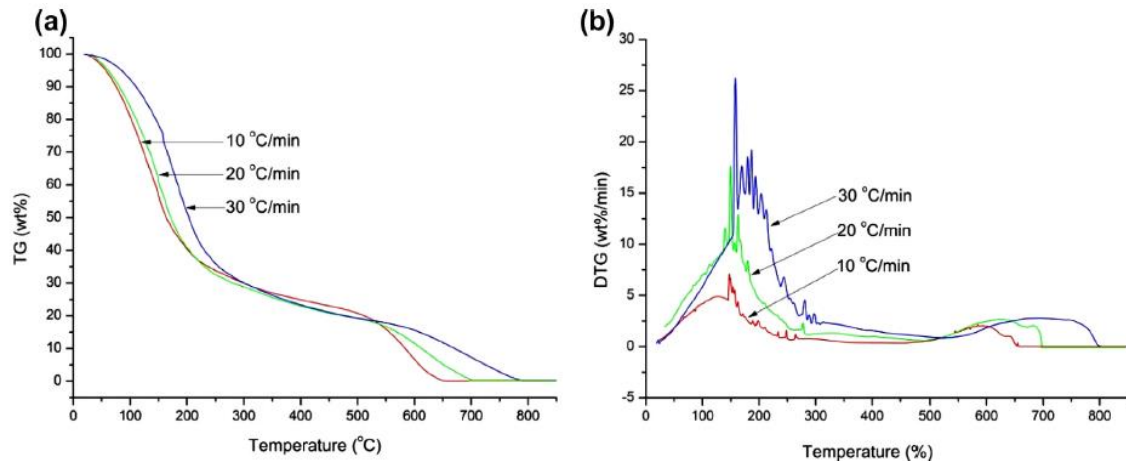


Figure 2-8 : Dégradation de la bio-huile à 10, 20 et 30°C.min⁻¹ sous atmosphère oxydante : (a) courbe ATG, (b) courbe DTG [73]

Tout d'abord, le processus de dévolatilisation est activé et se réalise rapidement à travers l'évaporation de l'humidité et des composés volatils légers (aldéhydes, cétones, acides, méthanol entre autres), de 100 à 300°C [73, 74]. Cette étape engendre une perte de masse de la bio-huile d'environ 70% après une ATG de 10 à 30°C.min⁻¹ sous air à 300°C [73]. La seconde étape correspond à la décomposition thermique des composés lourds instables et aux réarrangements chimiques du charbon créés lors des deux premières étapes [54, 74]. Elle débute à des températures inférieures ou de l'ordre de 300 – 400°C, pour se terminer vers 550°C [73, 74]. En présence d'air, une dernière étape se réalise [73, 74, 75] : elle correspond à la décomposition lente (oxydation) entre 550 et 800°C du résidu solide précédemment formé [73]. A la suite de cette étape, la masse de bio-huile restante est nulle (*cf.* Figure 2-8).

Ces différentes étapes génèrent un produit solide [73, 74], un distillat de produits primaires, de produits secondaires et d'eau et des gaz permanents [74]. Nous allons désormais synthétiser les chemins cinétiques conduisant à ces produits de pyrolyse et de combustion.

2.1.3.2. Formation des produits secondaires

2.1.3.2.1. Gaz permanents

Broust et *al.* [74] observent une production de gaz permanents de l'ordre de 13,3 à 14,1% à 550°C contre 40,3 à 43,8% de la masse de bio-huile à 1000°C (vitesse de chauffage de 2 à 2000°C.min⁻¹ pour les deux températures). Selon les auteurs, cette différence s'explique par le craquage thermique des hydrocarbures dans la phase gaz à haute température (> 600°C), engendrant plus de CO, de CO₂ et de CH₄ mais aussi la formation d'H₂ et de C₂H₂. D'autres hydrocarbures en C₂ sont également formés. Ce sont les produits issus du réarrangement du charbon, de la conversion des cycles aromatiques et des réactions secondaires des composés oxygénés [60, 74].

2.1.3.2.2. Produits condensables

La première étape de décomposition thermique de la bio-huile génère 70% de perte de masse sous atmosphère oxydante [73], dont une partie est convertie en goudron et en eau [73, 74].

Au cours de leurs essais sous atmosphère inerte, Broust et *al.* [74] obtiennent entre 71,4 et 85,1% de produits condensés à 550°C et 46,8 à 58,7% en masse de bio-huile à 1000°C (vitesse de chauffage respective de 2 à 2000°C.min⁻¹ pour les deux essais).

Les matières volatiles, majoritairement des groupements fonctionnels oxygénés, vont réagir avec l'augmentation de la température [76]. Par exemple, les produits primaires tels que les dérivés gaïacols et syringols vont se décomposer pour former des composés phénoliques (phénol, crésol, catéchol) et des carbohydrates. Les composés phénoliques vont ensuite réagir pour former des benzène, toluène, éthylbenzène, xylènes et des HAP. Ainsi, dès 500°C, les produits condensés sont surtout des phénols et des aromatiques.

2.1.3.2.3. Charbon secondaire

Le charbon secondaire est le résidu solide formé au cours des deux premières étapes de la dégradation thermique [73, 74]. Par ailleurs, c'est également le matériau qui subit une dégradation au cours de la dernière étape sous atmosphère oxydante [74].

La quantité de charbon formée dépend à la fois de la température et de la vitesse de chauffage [74]. En effet, le résidu solide ne représente que 1,2 à 14% et 0,9 à 11,5% en masse de bio-huile respectivement pour 550°C et 1000°C (vitesse de chauffage respective de 2 à 2000°C.min⁻¹ pour les deux essais). Ces résultats sont plus faibles que ceux exposés dans leur littérature où le taux de conversion de l'huile totale en charbon secondaire est d'environ 25 à 30% massique [74]. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles de la Figure 2-8-a [73], comprises entre 20% et 30% en masse de bio-huile pour une température respectivement de 500°C et de 300°C. Di Blasi [58] précise que pour des chauffages modérés (5°C.min⁻¹ jusqu'à 350°C), le rendement de production de charbon est d'environ 25 à 40% en masse de bio-huile initiale. Ainsi, des valeurs semblables malgré des conditions d'essais différentes sont retrouvées.

Clairement, la quantité de charbon secondaire décroît en fonction de la température. Ceci provient de deux types de réactions majeures qui sont en compétition [73, 74] :

- La carbonisation par (re)polymérisation (entre 400 et 600°C) [60, 73, 74, 77] : condensation de petites chaînes et réactions des radicaux créés auparavant pour former des HAP et des résidus solides (charbon secondaire, coke...).
- Le craquage thermique [73, 74] qui décompose les matériaux carbonés en générant des volatils légers impliquant moins de goudron condensé. Cette réaction est favorisée à haute température (> 600°C) et par une quantité suffisante d'oxygène.

Chang et *al.* [73] ont défini deux typologies de solides à partir de l'aspect de leur structure suite à une carbonisation. Le solide peut être sous forme de sphères denses et lisses qui sont les précurseurs des cénoosphères (sphère creuse) fragiles et minces.

Ces divers aspects sont semblables à ce qui est montré dans les travaux de No [75] concernant les deux phases de dégradation : celle liquide relative aux gouttes initiales de bio-huile (sphère lisse) et celle solide liée à la décomposition de charbon (cénoosphère). Lors de la dégradation de la phase liquide sous air [54, 75], celle-ci se caractérise par le gonflement de gouttelettes (lié à une tension superficielle importante et à une augmentation de la viscosité [73]), puis l'éjection des vapeurs riches en oxygène déformant la surface lisse (vaporisation) et parfois, à leur inflammation et leur explosion [75]). Par ailleurs, pour des températures inférieures à 600°C, les structures cénoosphériques jouent un rôle d'isolant thermique.

2.1.3.2.4. Formation de coke

Que ce soit pour le bois ou plus spécifiquement pour la bio-huile, l'augmentation de la température favorise la formation de gaz permanents au détriment des produits condensés. Malgré cela, les condensables sont encore très présents à haute température ($> 600-700^{\circ}\text{C}$). Ce sont des composés phénoliques, des espèces aromatiques et des composés oxygénés à haut poids moléculaire [60, 70, 77, 78]. Ces produits ainsi que les espèces non-volatiles (sucres, oligomères dérivés de la lignine...) peuvent condenser sur une surface (de préférence froide) et polymériser entre eux pour former un nouveau matériau, nommé coke [56, 60].

Hu et *al.* [60] ont justement étudié la formation de coke au cours de la pyrolyse de la bio-huile d'eucalyptus. Plusieurs points sont mis en avant en fonction de la température, comme l'illustre la Figure 2-9 :

- Le pic de production de coke apparaît autour de 350°C avec un rendement de 18% en masse de bio-huile.
- Les espèces solubles dans l'eau (composés oxygénés légers) et les espèces insolubles dans l'eau (oligomères légers et lourds dérivés de la lignine) contribuent à la formation de coke.
- Selon la température, le processus de formation de coke diverge :
 - De 250 à 450°C : le coke est formé grâce à la polymérisation de composants de la bio-huile (espèces chimiques solubles) ou à travers des interactions de type réactions radicalaires entre la fraction soluble et insoluble [56, 60].
 - De 450 à 800°C : la production de coke est en grande partie liée à la concentration (addition) en espèces aromatiques et phénoliques qui sont en fait les précurseurs. Ces réactions sont en compétition avec la décomposition thermique qui devient la réaction dominante [56, 60], conduisant à une baisse de la quantité de coke.

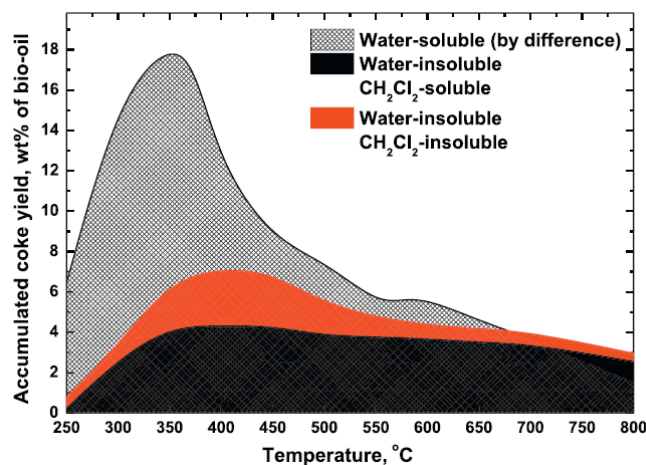


Figure 2-9 : Production de coke issue de la pyrolyse de bio-huile et ses fractions (solubles et insolubles) en fonction de la température de pyrolyse (250-800°C) [60]

D'autres études [60, 70, 75, 79] ont estimé la formation de coke (*cf.* Tableau 2-4). La quantité varie fortement, à savoir de 2,8 à 30% de masse de bio-huile. Les paramètres d'influence peuvent être la température d'exposition, l'essence du bois et donc la nature de la bio-huile ou encore le banc expérimental. La conclusion majeure reste que le coke peut se former tout au long de la dégradation thermique de la bio-huile, par l'intermédiaire des composés oxygénés que sont les goudrons et les espèces aromatiques.

Essence bois	Atmosphère	Température [°C]	Banc expérimental	Coke [%w.t. de bio-huile]	Référence
Bois épineux	Inerte N ₂	500	Réacteur	2,8	[70]
Pin	Inerte N ₂	500	Réacteur	4,8	[70]
Pin	-	-	-	15,1	[75]
Eucalyptus	Inerte	800	Lit Fluidisé	3	[60]
Déchet de bois	Inerte N ₂	550	Lit Fluidisé	< 30	[79]

Tableau 2-4 : Rendement de production de coke en fonction des conditions expérimentales [60, 70, 75, 79]

2.1.4. Produits secondaires de décomposition de la phase solide

Selon la Figure 2-10, le chemin cinétique de la dégradation du charbon primaire conduit à deux groupes de produits :

- Ceux solides, composés de charbon secondaire, de cendres et de coke.
- Ceux gazeux, composés de gaz permanents, de HAP et de COV.

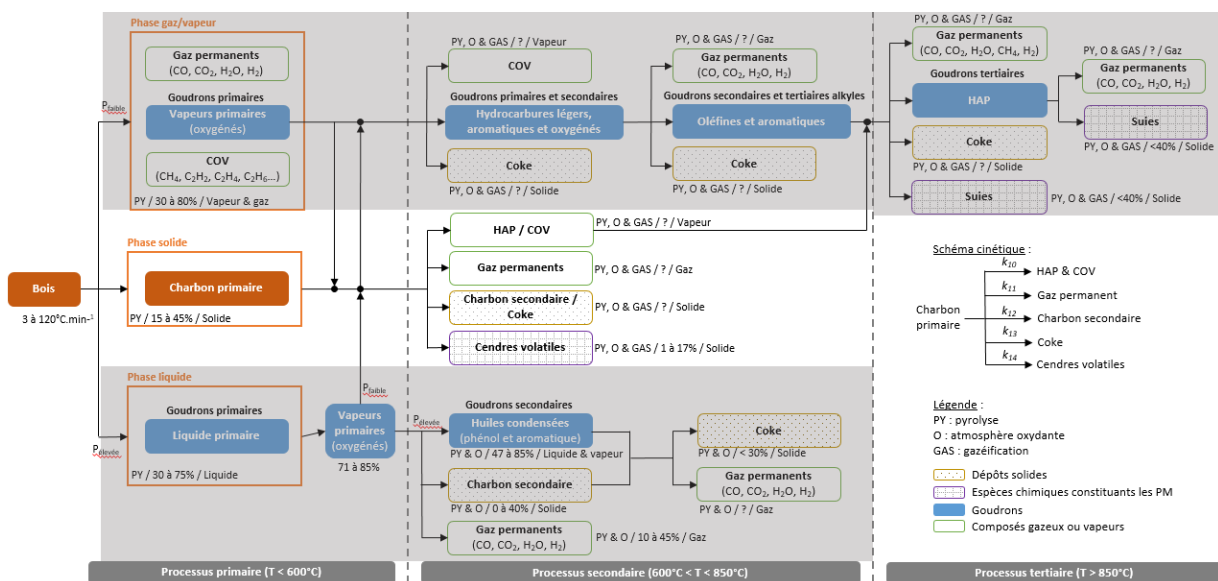


Figure 2-10 : Représentation schématique des réactions primaires, secondaires et tertiaires dans la phase solide, liquide et vapeur. Zoom sur la phase solide. Adaptée de [35]

Il est d’abord abordé les processus de dégradation du charbon primaire.

2.1.4.1. Processus de dégradation du charbon primaire

La Figure 2-11 représente schématiquement les différentes voies de formation du charbon primaire en produits issus des réactions secondaires.

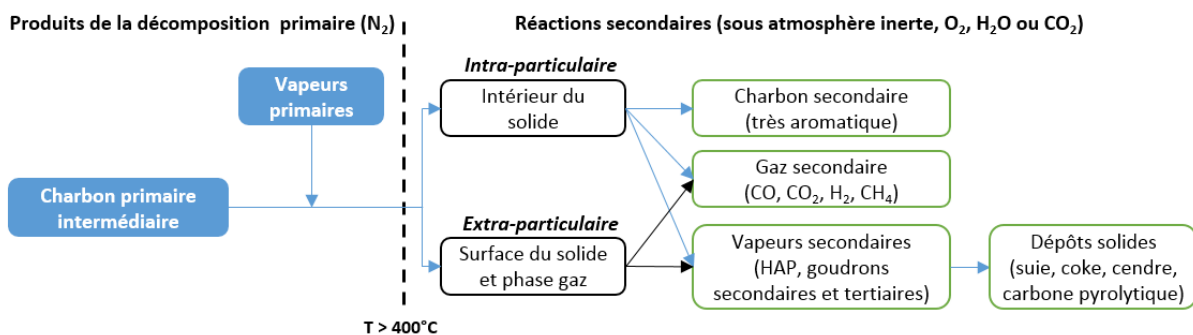


Figure 2-11: Représentation schématique des réactions secondaires dans la phase solide

Il convient de rappeler que de par ses caractéristiques (matériau poreux), le charbon joue un rôle important dans la conversion des goudrons primaires à tertiaires, notamment de par son effet

catalytique, sa capacité d'adsorption [58, 80] et d'absorption [80] (car présence de vapeurs primaires, d'eau et d'huiles condensées).

C'est pourquoi les réactions secondaires impliquent à la fois la phase gazeuse, notamment les vapeurs primaires (goudrons) et les gaz permanents (CO_2 et H_2O), et les interactions entre les phases gazeuse et solide. Il s'agit donc d'une décomposition intra-particulaire (intérieur du solide) ou extra-particulaire (surface du solide et phase gaz). Ces termes sont d'ailleurs utilisés pour décrire la destruction ou la maturation des goudrons :

- Intra-particulaire : à l'intérieur du charbon ou des particules de bois, lors de la migration des composés chimiques et minéraux à la surface [49, 80, 81].
- Extra-particulaire : par des conversions hétérogènes à la surface du charbon microporeux et sur d'autres surfaces poreuses [49, 81, 82, 83] puis à partir des craquages thermiques homogènes dans la phase vapeur [49, 81].

2.1.4.1.1. Interactions intra-particulaires

La voie de réaction secondaire au sein du solide, le temps de résidence, la vitesse de chauffage et la température des couches de charbon sont les paramètres cruciaux pour observer une décomposition intra-particulaire des goudrons [81, 84, 85]. Comme l'illustre la Figure 2-12, de nature très organique ($\text{H/C} < 1$ et $\text{O/C} < 0,4$), le charbon devient de plus en plus aromatique ($\text{H/C} < 0,5$ et $\text{O/C} < 0,1$) [62, 86] suite à de multiples réactions secondaires et un réarrangement structural. Il est couramment annoncé que le charbon est entièrement aromatisé (rapport H/C très faible [47, 85]) vers 600°C [86]. A cette même température, Ahrenfeldt et *al.* [83] n'observent plus de résidu de composés volatils de goudron dans le charbon.

Cette modification de structure se traduit par le développement d'un réseau de fissures dans la partie déjà pyrolysée, une régression de surface, un rétrécissement ou un gonflement interne et la formation de cavités. Ces pores (diamètre de pore inférieur à 2 nm) se développent au fur et à mesure dans la couche de charbon pour devenir des mésopores (2 à 50 nm) et enfin des macropores ($> 50\text{ nm}$) [65, 68, 80]. Ces canaux dont la surface totale ne cesse de croître, sont directement connectés à la surface externe et permettent le transport vers l'extérieur des particules de goudrons (vapeurs organiques) et des ions métalliques [49, 80, 81]. Au cours de ce transfert, le charbon agit comme un catalyseur et va craquer ou polymériser une partie du goudron pour former des gaz permanents, des HAP, du goudron réfractaire et du charbon secondaire [38, 48, 49, 81]. De manière plus générale, les réactions intra-particulaires concernent tous les hydrocarbures lourds où les mésopores les convertissent en fractions légères. Ces réactions sont mentionnées comme importantes au cours de la pyrolyse de larges particules de bois [80, 81].

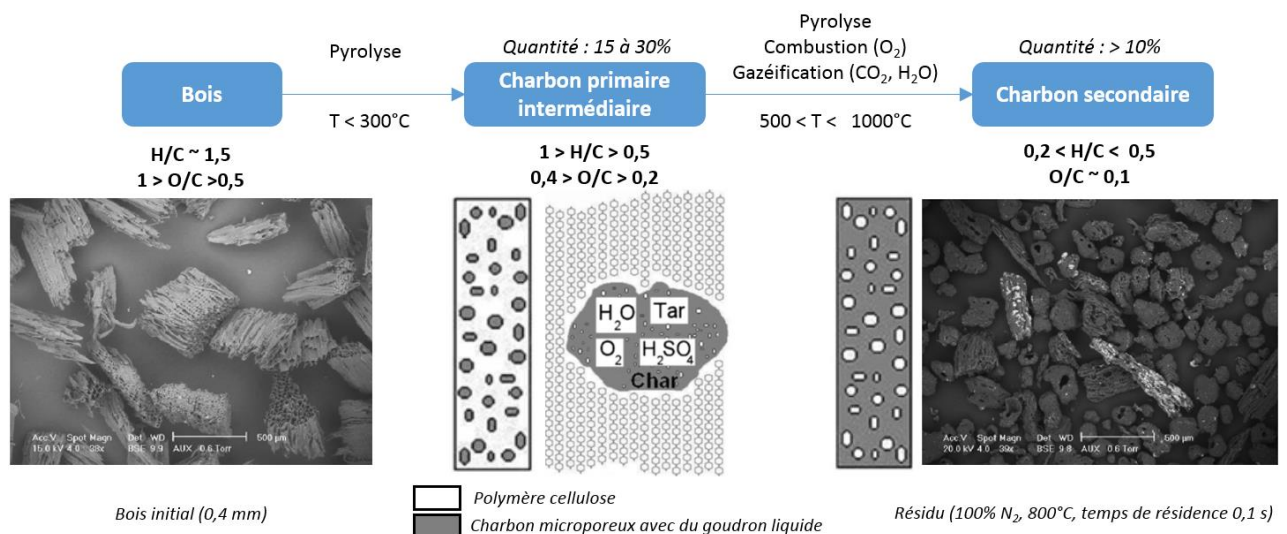


Figure 2-12 : Représentation schématique de la maturation du charbon [47, 48, 62, 65]

Par conséquent, un temps de résidence long et une forte température sont requis pour obtenir la décomposition la plus efficace.

2.1.4.1.2. Interactions extra-particulaires

Les réactions extra-particulaires nécessitent des gaz et des vapeurs primaires présents dans l'environnement du charbon et d'une surface « spécifique ». Pour mémoire, la surface « spécifique » est mesurée à partir de la théorie de Brumauer, Emmett et Teller et s'exprime en $m^2.g^{-1}$. Cette méthode permet d'expliquer l'adsorption physique des molécules et de gaz sur une surface solide, donc la porosité. Par conséquent, cette définition est également valable pour les particules primaires et les suies.

En phase vapeur, les réactions vont émettre des HAP, des vapeurs de goudrons et des gaz permanents. La conversion hétérogène (interaction charbon/phase vapeur) des goudrons primaires peut atteindre près de $(14 \pm 7)\%$ sur du charbon fraîchement formé [49]. Par ailleurs, Palma [38] et Di Blasi [49] précisent que dans la surface active du char (cavités), il est observé un dépôt de petite quantité de coke. Il est postulé qu'une fraction de goudron contenant des atomes O ($\sim 35\%$) existe et qu'il est très résistant au craquage en phase vapeur pour une température supérieure à $600^\circ C$. Cette fraction provient principalement de la lignine mais aussi de carbohydrates (lévoglucozan). Shen [80] propose un mécanisme de conversion des composés goudrons sur une surface charbonneuse, comme le montre la Figure 2-13. Lors de la pyrolyse primaire, du goudron et des dérivés oligomères de la lignine sont émis sous forme de vapeur et/ou de liquide (bio-huile). Ces derniers peuvent rencontrer le charbon disposant de plusieurs sites actifs (pores) répartis aléatoirement sur sa surface [56, 80]. Le goudron est alors adsorbé par les cavités et subit des réactions de déshydratation, des réactions avec des radicaux libres [56] et des réactions de polymérisation [80]. Ce qui n'est pas converti semble se déposer sur la surface comme solide [80, 83, 87]. Ces dépôts vont bloquer les sites actifs, tout autant que les goudrons condensables et les métaux alcalins, entravant ainsi les interactions avec les vapeurs de goudrons. Les goudrons légers, quant à eux sont très facilement convertis par les réactions électrostatiques (Van der Waals) [80]. Par conséquent, si le rendement de dépôt est plus important que celui d'oxydation ou de gazéification ($T > 750^\circ C$, CO_2 ou H_2O), une accumulation de suies ou d'autres matières carbonées à la surface se réalise [80].

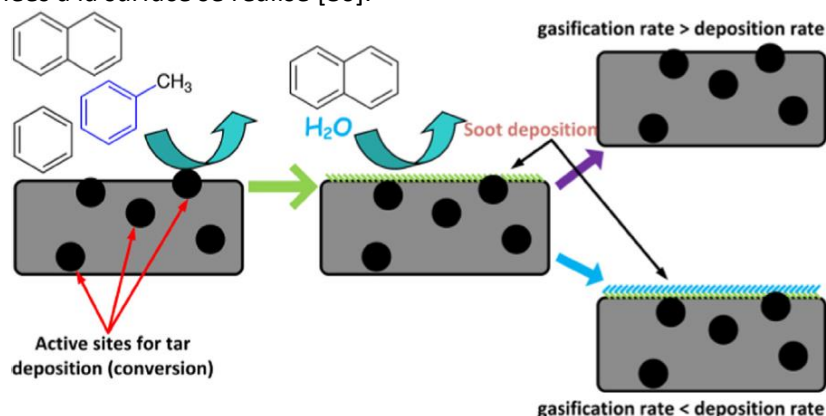


Figure 2-13 : Mécanisme de conversion des composés goudrons (par exemple toluène et naphthalène) sur une surface charbonneuse [80].

Finalement, les conditions sont proches de celles d'un processus de gazéification (température supérieure à $700^\circ C$, présence de charbon, temps de résidence long et atmosphère réactive O_2 , CO_2 ou H_2O). Ainsi, les mécanismes mis en jeu au cours de la conversion du goudron au contact de la matière carbonée sont similaires à ceux du goudron au contact des particules poreuses (autre que le charbon) [80] que nous pouvons retrouver lors de l'utilisation d'un appareil domestique.

2.1.4.2. Formation des produits secondaires

2.1.4.2.1. Cendres volatiles (inorganiques)

Pour mémoire, le bois et son résidu dégradé (charbon) contiennent la majorité des espèces inorganiques, qu'elles soient volatiles ou réfractaires. Par conséquent, l'émission de cendres s'opère au cours de la décomposition du charbon. C'est notamment ce qu'observent Boissonnet et *al.* [47] au cours de la pyrolyse du bois, entre 800 et 1000°C dans un réacteur à flux entraîné. En effet, l'analyse SEM (« *Scanning Electron Microscope* ») a mis en avant de multiples points blancs (cf. Figure 2-14) identifiés comme des composés inorganiques, tels que Si, Ca, K, Na et Fe (forme oxydée) [47, 88, 89].

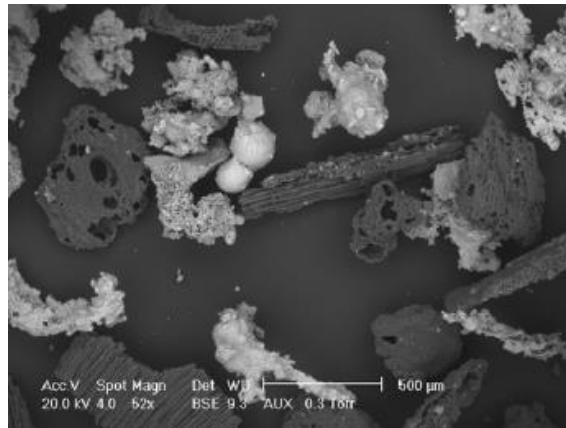


Figure 2-14 : Résidu obtenu à 1000°C (atmosphère inerte, temps de résidence 1s) [47]

Selon ces auteurs, cette forte quantité d'inorganique est due à la forte consommation de matières organiques pendant les réactions secondaires [47]. Yaman [88] et Tissari [89] confirment cette hypothèse, en précisant que la plupart des minéraux sont liés à la structure organique du matériau. Ainsi, au cours de la pyrolyse du bois, la structure organique du charbon libère facilement les minéraux.

Plus la température est importante ($> 500^{\circ}\text{C}$), plus la quantité de cendre émise l'est aussi [88]. Finalement, la dégradation thermique du bois engendre la formation de cendres composées de minéraux, de sels et de métaux alcalins [40, 52, 69, 89].

La formation des cendres n'est pas présentée ici car elle ne présente pas d'informations pertinentes pour notre étude. Ainsi, pour obtenir des renseignements précis sur les trois voies de formation de cendres, le lecteur est invité à se référer aux études de Yaman [88], Tissari [89] et Bram et *al.* [90].

2.1.4.2.1.1. HAP, COV et gaz permanents

Le charbon contribue à la formation d'HAP [62, 81, 80, 86, 68], ce qui signifie que les espèces produites peuvent réagir dans la phase vapeur par des réactions secondaires et tertiaires. Les réactions intraparticulaires du charbon favorisent la formation d'HAP à basse température (à partir de 400°C) au cours de la pyrolyse de la cellulose [62]. Cette voie de formation est attribuée au processus de carbonisation qui engendre l'augmentation du degré d'aromaticité : évolution des aromatiques du solide charbonneux [62, 68, 86]. Sa structure tend vers une forme aromatique polycyclique condensée [62, 86]. Ainsi, ces réactions conduisent à l'élimination de l'oxygène dans le squelette du charbon et simultanément, à la formation d'hydrocarbures aliphatiques et aromatiques (liaisons C-C et de groupes C-O-C et CH_2). Par ailleurs, la plupart des constituants aromatiques de la biomasse peuvent être précurseurs d'HAP [91].

Hajaligol et *al.* [86] proposent un mécanisme de formation multi-étapes nécessitant dans un premier temps des produits primaires comme le charbon et les goudrons puis, dans un second temps, des réactions secondaires. Celles-ci entraînent une émanation de gaz permanents et d'hydrocarbures légers.

2.1.4.2.1.2. Charbon secondaire

La pyrolyse du bois va conduire, dès **400°C**, à la formation d'un résidu solide pouvant être considéré comme intermédiaire [68]. Comme déjà présenté (réactions primaires à tertiaires), le charbon connaît une maturation principalement pilotée par la température du milieu réactif. Nous entendons par maturation, le fait que le charbon primaire connaît des modifications chimiques et physiques importantes en fonction de la température.

Dans la littérature, deux formes de particules solides du charbon sont recensées :

- Les particules fibreuses disposant d'une structure proche de celle du bois et l'aspect de plaques (cf. Figure 2-15) [47].
- Les particules poreuses qui sont très différentes de celles du bois initial. La structure ressemble désormais à des coquilles sphériques (cénoosphères) éclatées et de taille réduite, avec des pores sur les parois (cf. Figure 2-15) [47, 80, 84].

Ces deux types de particules ne sont pas du bois mais bien des résidus solides, étant composées selon Boissonnet et *al.* [47] principalement de carbone, avec peu d'oxygène.

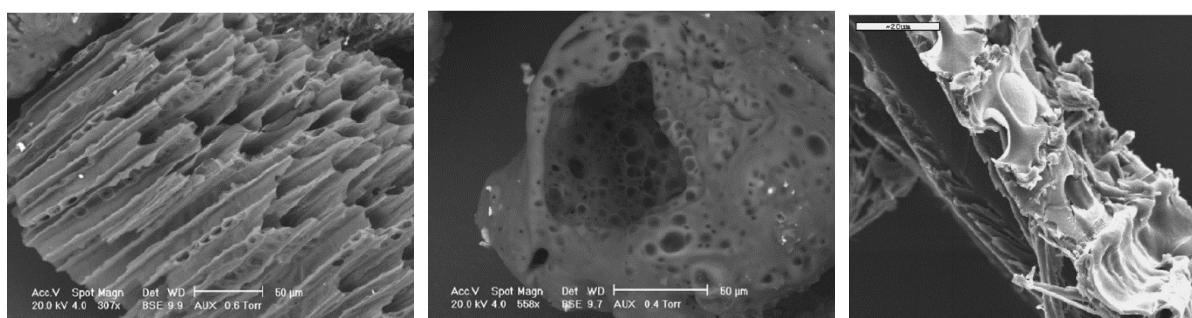


Figure 2-15 : Résidus fibreux à gauche et poreux au centre (100% N₂, 800 °C, 1s) [47]. Cénoosphère à droite (carbonisation, 900°C, 10°C.min⁻¹) [84]

2.1.4.2.1.3. Autre résidu (Coke et goudron réfractaire)

En plus du charbon secondaire, plusieurs études font référence à la formation d'un dépôt carboné de suie [80], de goudron réfractaire [49] ou de coke [80], et ce, quel que soit le chemin réactionnel secondaire. La plupart du temps, ces dépôts sont issus d'interactions avec le solide [80]. Guisnet et *al.* [92] soulignent la difficulté d'obtenir une caractérisation précise du coke et des dépôts carbonés. Malgré les techniques permettant de localiser et d'identifier les dépôts, les seules informations couramment renseignées concernent la composition élémentaire, la quantité formée et les observations visuelles. Selon ces mêmes auteurs [92], cette limitation est due à la difficulté de séparer et d'identifier les différents composés.

Pour Shen [80], la décomposition du goudron conduit au dépôt de coke sur la surface du charbon ainsi qu'à des réactions de polymérisation des radicaux libres. L'analyse SEM de la suppression de toluène à 700°C montre une structure de coke sphérique déposée sur le charbon obstruant ses pores. Shen [81] propose que la décomposition du goudron produit également de la suie.

2.1.5. Produits secondaires de décomposition de la phase gaz/vapeur

Parmi les produits primaires issus du processus de pyrolyse du bois, comme l'illustre la Figure 2-16, il existe une première fraction gazeuse composée des gaz permanents « non-condensables » et de COV disposant de moins de six atomes de carbone, tels que : CO, CO₂, CH₄, H₂, C₂H₂ (acétylène), C₂H₄ (éthylène), C₃H₆ (propène) entre autres [67, 79, 81, 84, 88]. L'eau, est présente tout au long du processus de décomposition thermique du bois, même si elle est condensable.

La seconde fraction est composée des vapeurs primaires qui, selon les conditions ambiantes (température, pression partielle, temps de résidence, concentration volumique) [36, 82, 93, 94, 95, 96], peuvent se condenser. Il s'agit principalement des goudrons primaires dans lesquels sont présentes des molécules modèles issues de la décomposition thermique de la cellulose, de la lignine et de l'hémicellulose.

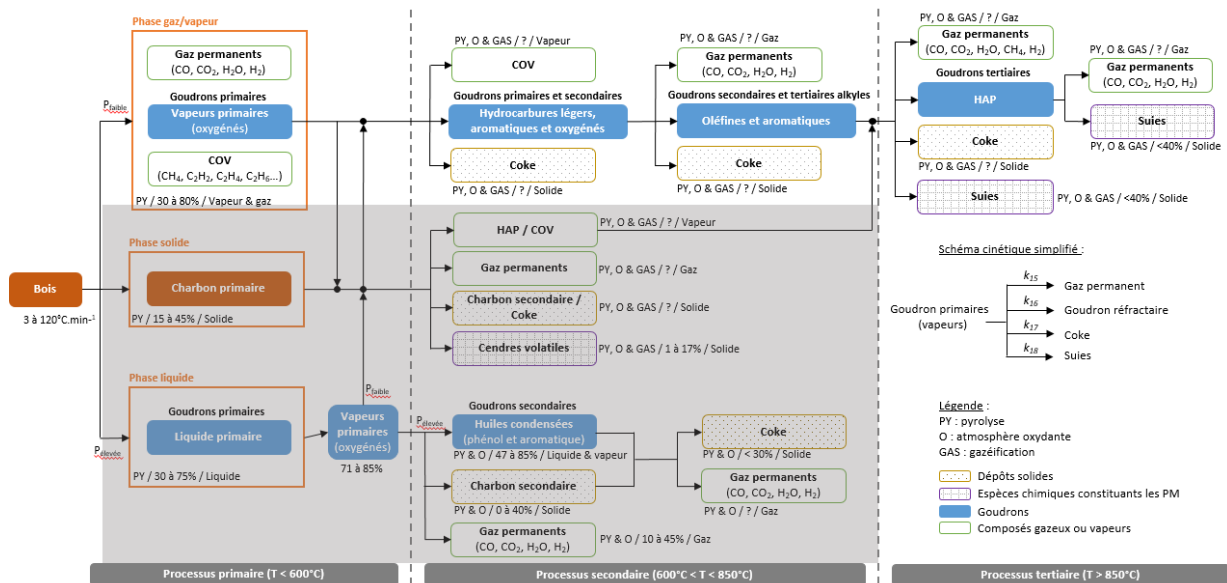


Figure 2-16 : Représentation schématique des réactions primaires, secondaires et tertiaires dans la phase solide, liquide et vapeur. Zoom sur la phase vapeur. Adaptée de [35]

Ce sont ces vapeurs qui vont connaître des réactions homogènes et hétérogènes (craquage thermique, réactions de recombinaison, oxydation partielle par exemple) [36, 37, 40, 48, 49, 80, 82, 83, 93]. Pour des raisons de simplification, le mécanisme le plus courant considère que le goudron (sous sa forme vapeur) se décompose en gaz permanent et en goudron réfractaire, sachant que ce dernier tient compte du goudron condensé et du goudron sous sa forme gazeuse.

2.1.5.1. Processus de décomposition

Ce mécanisme décrit deux réactions compétitives conduisant à la formation de gaz permanents et à une matière condensable réfractaire. Il s'agit du processus de maturation des goudrons primaires (produits oxygénés) vers des goudrons secondaires (produits phénoliques et oléfines), plus stables, puis des goudrons tertiaires (produits aromatiques) encore plus stables, tels que présentés sur la Figure 2-17 [36, 40]. Plus la température est élevée, moins il y aura de goudrons primaires et secondaires [82, 94, 95, 97] et plus les espèces chimiques sont carbonées.

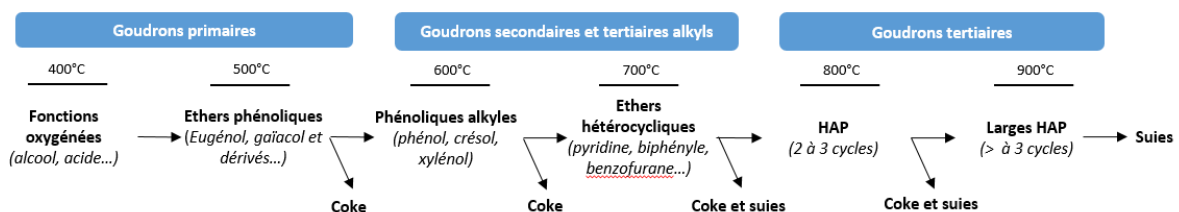


Figure 2-17 : Maturation du goudron, adaptée de [36]

Pour Di Blasi [49], les modèles cinétiques négligent cette compétition car la plupart du temps il est considéré :

- Que la température est suffisamment haute, réduisant alors la quantité de goudron réfractaire formé.
- Qu'il existe un processus de dévolatilisation des goudrons similaires à celui mis en jeu au cours des mécanismes de réactions primaires, en concurrence de la pyrolyse.

Notre attention s'oriente alors vers le rendement de formation de goudron converti. Il est généralement décrit par une réaction globale dont la vitesse dépend de la concentration massique de goudron en phase vapeur et de la température. Dans quelques cas, la vitesse de conversion est définie comme étant linéairement dépendante de la fraction réactive de goudron primaire seulement. Toutefois, l'existence de 2 ou 3 fractions de goudrons avec différentes réactivités (stabilités thermiques) est reconnue [49]. Les conditions expérimentales (température, réacteur, temps de résidence) de pyrolyse, de combustion ou de gazéification sont donc très importantes. Par ailleurs, cette différence de réactivité provient également du type de bois étudié [49].

Pour confirmer ces remarques, un recensement des principales espèces chimiques mesurées aux différentes températures de maturation, quels que soient l'essence de bois, les conditions expérimentales et le réacteur utilisé, est proposé [37, 51, 93, 94, 95, 97, 98, 99, 100]. Il en ressort les points suivants :

- Les produits de décomposition des vapeurs primaires à faible température ($< 600^{\circ}\text{C}$) sont majoritairement des goudrons primaires à savoir, des acides, des cétones, des phénols, des gaïacols, des furanes et quelques goudrons tertiaires.
- Au-dessus de 600°C , les goudrons secondaires (composés phénoliques et dérivés benzènes) et les goudrons tertiaires deviennent la part la plus importante [35, 85, 86, 93]. Des traces de goudrons primaires sont toutefois observées [86, 97].
- Au-dessus de 1000°C , seuls les composés aromatiques sont présents [82, 93].

Finalement, plus la température augmente, plus les goudrons sont convertis, majoritairement en gaz permanents, en goudrons de plus en plus réfractaires et en matériaux carbonés [49]. Par conséquent, la quantité de goudrons (en masse de bois) diminue en fonction de la température.

Chen et *al.* [97] et Hiblot [99] décrivent que la présence d' O_2 en excès détruit plus facilement les composés goudronneux (conversion primaire des goudrons plus importante). Ceci conforte les travaux de Di Blasi [49] qui précisent qu'en plus des températures, du temps de résidence de la phase vapeur et du charbon, la présence d'espèces réactives comme de la vapeur d'eau (H_2O) ou des atmosphères réactives (O_2 et CO_2) peuvent impacter fortement la vitesse de décomposition du goudron.

2.1.5.2. *Formation des produits secondaires*

Les réactions de conversion des goudrons secondaires en goudrons tertiaires alkylés puis en HAP sont connues (goudrons tertiaires). Toutefois, la compréhension des chemins réactionnels impliquant les goudrons primaires pour former du goudron et du charbon secondaire reste seulement qualitative [49]. Une méthode particulière, consistant à choisir une molécule modèle de goudron primaire et de la dégrader thermiquement afin d'en déterminer les principales étapes de réactions secondaires est retenue dans certaines études [35, 49, 99].

C'est ce qu'à réaliser Nowakowska [35] qui a étudié la dégradation thermique de 2 espèces modèles de la lignine et une de la cellulose, respectivement l'anisole et le gaïacol puis le 5-Hydroxyméthylfurfural (430 à 830°C , 2 s et 1 bar). La conversion des goudrons primaires (à basse température sous pyrolyse) fait intervenir des réactions de craquage et des réactions radicalaires pour produire du goudron secondaire, des oléfines, des goudrons tertiaires et des hydrocarbures légers. En présence d'une atmosphère plus oxydante, les produits divergent par la présence de petites molécules et des goudrons primaires (alcools, aldéhydes) issus notamment de l'oxydation des goudrons tertiaires et secondaires. Toutefois aucune information n'est donnée concernant la formation de matière carbonée.

Ce résultat montre que les 4 classes de goudrons ne sont pas présentes simultanément et confirme la distribution proposée par Evans et Milne (*cf.* Figure 2-18). Les produits primaires (acétol, gaïacol, acide acétique entre autres) ne peuvent pas être présents en même temps que les goudrons tertiaires et disparaissent au plus tard à 900°C [35, 37].

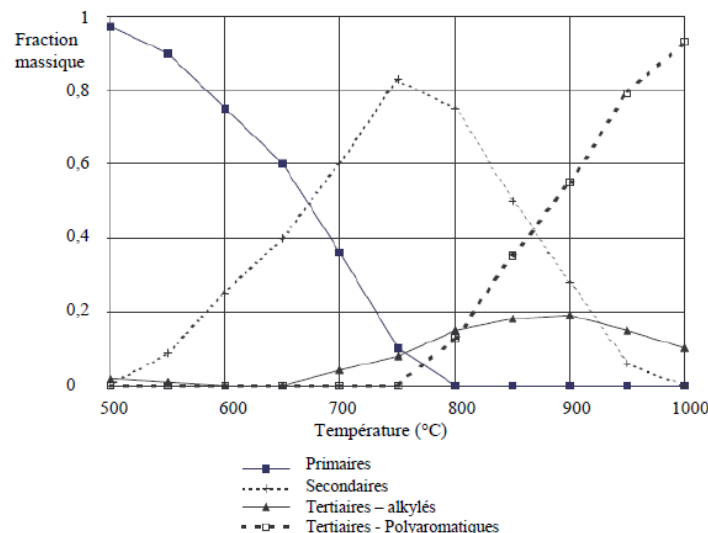


Figure 2-18 : Distribution des quatre classes de goudrons en fonction de la température de pyrolyse de la biomasse pour un temps de passage de 0,3 s dans un réacteur à piston [99].

Les espèces chimiques produites à partir des réactions secondaires sont en majeure partie des goudrons secondaires (phénoliques) et des goudrons tertiaires alkylés (toluène, indène, benzène, styrène entre autres). Ces sont ces dernières qui vont réagir pour former les goudrons tertiaires (HAP).

L'atmosphère réactive peut avoir un impact sur la conversion des goudrons primaires. Trois catégories d'atmosphères sont proposées : celle inerte (cas de la pyrolyse), celle oxydante (air en excès) et celle réactive avec de fortes concentrations de CO_2 , d' H_2 ou d' H_2O (cas de la gazéification). De fait, leur impact sur la conversion du goudron doit être identifié.

Tout d'abord, sous atmosphère inerte, les goudrons secondaires, les goudrons tertiaires alkylés et tout particulièrement les composés phénoliques, sont des précurseurs importants de la formation d'HAP à haute température ($> 700^\circ\text{C}$). Ces goudrons ont une capacité à se convertir ou à libérer des radicaux qui par la suite conduisent à la formation d'aromatiques à partir d'une croissance de radicaux [35, 82, 86, 100]. Ainsi, plusieurs radicaux réagissent entre eux ou avec des espèces existantes pour former une nouvelle espèce chimique (réaction de propagation, de « cross-linking », de réarrangement, de terminaison par exemple). Ainsi, les radicaux ont une double importance. Ils participent à la décomposition du goudron et à la formation de particules plus larges de goudrons. Par ailleurs, le craquage thermique secondaire s'opère dès 600°C [48, 81, 85] et jusqu'à 700°C [81].

L'atmosphère dite « réactive » est très rarement atteinte dans le cas des appareils domestiques à bois bûches, du fait que les concentrations de CO_2 et d' H_2 nécessaires pour la gazéification ne sont pas atteintes. Dans le cas de la combustion de bois humide, la teneur en eau volumique des fumées peut atteindre des valeurs de 20%, mais les niveaux de températures sont généralement alors bien trop faibles (inférieures à 700°C). Quoi qu'il en soit, ce type d'atmosphère peut modifier la décomposition du goudron par rapport à celle observée sous atmosphère inerte. Selon Vreugdenhul et al. [82], la première étape reste la fabrication des radicaux. Toutefois, au lieu de réagir avec un autre radical ou une espèce chimique pour grossir, les radicaux formés réagissent avec l'eau ou le CO_2 . Par conséquent, il y a augmentation de la vitesse de décomposition du goudron et des petits hydrocarbures, pour former notamment du CO et de l' H_2 et peu d'hydrocarbures lourds (goudrons, résidus carbonés).

Enfin, une atmosphère oxygénée (oxydation partielle) accélère la dégradation des goudrons primaires à tertiaires, d'autant plus si l'excès d'air est fort [40, 46, 93, 95, 99, 100]. Toutefois, les produits de décomposition obtenus sont plus difficiles à éliminer, contrairement à ceux sous atmosphères « réactives » [97, 99].

Ces résultats mettent en avant l'importance de l'atmosphère sur la conversion des goudrons (primaires à tertiaires). Malgré la modification des étapes de décomposition, les produits finaux sont

sensiblement les mêmes. Seuls leur concentration et le rendement de conversion divergent. Il a également été mis en évidence l'importance du temps de séjour et de la température pour obtenir des goudrons de plus en plus réfractaires. Toutefois, la multitude de facteurs et la complexité des goudrons ne permettent pas d'expliquer avec précision les phénomènes mis en jeu.

2.1.5.3. *Produits solides de décomposition*

L'étude de la décomposition secondaire des phases liquide, solide et vapeur/gaz ont mis en évidence la formation de différents composés solides répertoriés comme du charbon secondaire, des suies, du coke (goudrons condensés) ou encore des cendres volatiles. Parmi ceux-ci, seules les cendres volatiles ne proviennent pas d'une combustion incomplète. Néanmoins, l'ensemble fait partie des termes génériques tels qu'imbrulés solides, particules primaires (abrégées PM), poussières ou encore créosote. La créosote regroupe l'ensemble des produits et formes carbonés issus de la dégradation du bois.

La connaissance des processus de formation des composés issus d'une combustion incomplète devrait permettre de définir les conditions opératoires limitant leur formation mais surtout de comprendre leur nature.

Pour ce faire, il est tout d'abord défini rapidement ce que sont les particules primaires, avant de traiter plus spécifiquement les processus de formation des HAP, des suies et du coke.

2.1.5.3.1. *Définition des particules primaires*

Les particules primaires (PM) désignent les particules en suspension dans l'atmosphère, donc les aérosols. Pour lutter contre les risques sanitaires qu'engendrent les particules fines et ultrafines, la quantification expérimentale de celles-ci est devenue courante. En ce sens, diverses études traitent prioritairement de la quantité totale de particules (PM) émises et, dans un second temps, des fractions émises d'aérosols carbonés, à savoir la partie de carbone élémentaire (EC) et celle de carbone organique (OC). Le Tableau 2-5 recense les espèces chimiques composant les particules primaires et les composés associés. Il convient de rappeler que les particules primaires englobent la majorité des espèces chimiques présentes dans les fumées.

Groupes	Espèces chimiques	Références
Particules primaires (PM)	Suies (PM ₁ & EC)	[40, 44, 52, 69, 71, 89]
	Cendres (PM ₁)	[40, 52, 69, 90, 89]
	Charbon (PM ₁₀ & EC)	[89]
	Goudrons (PM ₁ & OC)	[36, 40, 44, 52, 89]
Composés associés aux particules primaires (OC)	Dioxines et furanes (PCDD/F)	[40, 101]
	Composés Organiques Volatils (COV)	[40, 44, 69, 71, 89, 90, 72]
	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)	[40, 44, 69, 71, 89, 90, 72]

Tableau 2-5 : Produits couramment rencontrés lors de la pyrolyse et combustion du bois

Comme présenté sur la Figure 2-19, deux principales classes de particules sont définies [102] :

- Les grosses particules (PM > 10 µm) qui sont composées de cendres volantes et de morceaux de charbon imbrûlé.
- Les plus fines (PM < 10 µm) qui regroupent les cendres volantes, les suies et les matières organiques particulaires (POM).

Si les vapeurs organiques n'ont ni été adsorbées ni condensées sur les particules primaires, les composés organiques lourds peuvent former des petites particules organiques, Frey et al. [102].

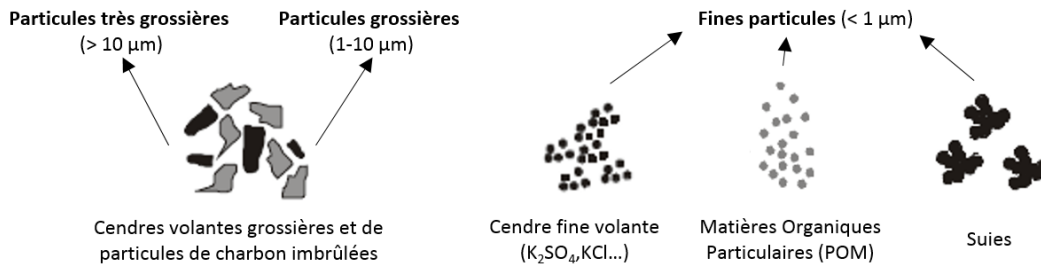


Figure 2-19 : Représentation des différentes particules dans les conduits de fumée en fonction de leur taille [102]

Les espèces carbonées dans les particules sont de trois ordres :

- **Carbone élémentaire (EC)** : il est souvent assimilé au carbone suie qui est un carbone graphitique, amorphe et non soluble. Il est d'origine anthropique, c'est-à-dire qu'il provient de toutes les combustions. En général, la suie issue des combustions dispose de 50 à 70% de carbone élémentaire enveloppée de carbone organique.
- **Carbone organique (OC)** : il est constitué d'un mélange complexe d'hydrocarbures imbrûlés, de divers composés organiques plus ou moins volatils (hydrocarbures aliphatiques, esters, alcools, cétones, aldéhydes, acides, HAP, PCDD/F...) et de métaux. Certains peuvent se fixer dès leur émission sur les particules, d'autres se forment suite à l'oxydation de précurseurs gazeux.
- **Matière Organique Particulaire (POM)** : ce terme désigne l'ensemble des particules organiques (OC et atomes H, S, O et N) qui constituent cette matière.

Les composés organiques (OC, sous formes liquides) sont considérés comme l'ensemble des molécules pouvant être absorbés par le carbone élémentaire (EC). En effet, Chen et *al.* [43], Andrews et *al.* [71], Robert [103] et Dong et *al.* [104] observent que les PM absorbent et adsorbent les matières organiques à cause de leur extrême porosité (tout comme le charbon). Les produits adsorbés [43, 71, 103, 104] ou absorbés [43, 71, 104] sont les HAP mais aussi les aldéhydes, les composés phénoliques et les acides organiques entre autres [71, 103]. Plusieurs études concluent donc que la condensation sur les particules fines existantes [89, 102], est le premier mécanisme physique de formation des matières organiques particulaires (POM) [102] ainsi que le principal mécanisme de gouvernance des liaisons particules-HAP [43]. De plus, les hydrocarbures lourds peuvent former de nouvelles particules par nucléation [89].

2.1.5.3.2. Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)

Le processus de formation des HAP débute au cours des réactions primaires et secondaires mais est optimum au cours des processus tertiaires.

Les mécanismes de formation des premiers cycles aromatiques semblent être initiés par l'intermédiaire de petits composés aliphatiques [105, 106, 107]. Ces étapes conduisent à la formation de benzène (C_6H_6), de naphthalène ($C_{10}H_8$) et de radical phényle (C_6H_5) [99, 108, 109, 110]. Trois grandes voies réactionnelles sont distinguées (cas de flammes de pré-mélange ou de diffusion) [105, 107, 108, 109, 110] :

- **$C_3 + C_3$** : combinaison de radicaux propargyle (C_3H_3) ou d'un radical propargyle avec des radicaux C_3H_2 , C_3H_4 et C_3H_5 [107]. C'est pourquoi leur implication dans la formation des HAP est reconnue [105].
- **$C_4 + C_2$** : addition de l'acétylène (C_2H_2) à des radicaux butadiényles par exemple [105]. En revanche, c'est le chemin majeur menant aux composés cycliques, car il ne requiert aucun transfert d'atome H, l'acétylène existant toujours en forte concentration [107, 110].
- **$C_5 + C_1$** : combinaison du méthyle (CH_3) avec un cyclopentadiényles (C_5H_5). Par ailleurs, le C_5H_5 est un composé qui se forme difficilement chimiquement.

Une fois les premiers cycles aromatiques créés, ces derniers peuvent croître pour former des HAP. Notons que la température impacte les voies réactionnelles de formation des HAP plus lourds.

- Dès 400°C et jusqu'à 650°C, des HAP sont observés même si leur proportion est très faible [45, 62, 86, 85]. Ces HAP sont issus du processus de carbonisation du résidu charbonneux à travers les réactions secondaires et les réarrangements structuraux (déshydratation, décarbonylation, décarboxylation, déshydrogénation, « cross-linking ») [41].
- Ce n'est qu'à partir de 600 – 700°C [62, 85, 91] que la formation des HAP devient dominante, par regroupement de petits aromatiques ainsi que par des réactions radicalaires [56, 79, 91]. Le premier mécanisme, découvert en 1990 [109] et le plus « populaire » [105], est désigné sous le terme « HACA ». Il se traduit par une succession de séquences répétitives à deux étapes : une abstraction d'un atome d'hydrogène sur un hydrocarbure ayant un noyau aromatique, puis, l'addition d'une molécule d'acétylène sur le site radicalaire précédemment formé [45, 105, 108]. D'autres mécanismes minoritaires face au mécanisme HACA sont toutefois proposés comme :
 - La formation d'HAP à partir des radicaux cyclopentadiényle (C₅H₅) [86, 91, 108, 110, 109]
 - La combinaison directe de cycles aromatiques.
 - La désoxygénation des aromatiques oxygénés [85, 110].

La production et la croissance des HAP suivent donc de nombreux chemins réactionnels provenant en partie de la maturation des goudrons (réactions de craquage thermique, oxydation partielle, polymérisation et condensation) [37, 40, 83, 97] qui, à terme, correspondent sans doute à l'une des premières étapes conduisant à la formation de suies [37, 83, 94, 97, 99, 105, 107, 109, 111, 112], de carbone pyrolytique [86, 106] ou de dépôt solide [112].

Le processus de maturation des suies est rappelé dans la section suivante.

2.1.5.3.3. Evolution vers les suies

A notre connaissance, peu d'études concernent les suies de la biomasse ou de bio-huile. Pour ces raisons, il est nécessaire d'élargir l'étude à la littérature conséquente sur la combustion de combustibles gazeux. Toutefois, les différentes étapes de formation des suies ne sont pas présentées dans le présent mémoire et le lecteur est invité à se reporter à la littérature suivante [89, 107, 108, 113, 114, 115, 116, 117].

2.1.5.3.3.1. Processus de formation des suies

Selon le type de suies, le processus de formation diverge. Le plus connu est le processus de formation et d'évolution des agrégats de suies dans une flamme (cf. Figure 2-20) [118]. Il est composé de quatre mécanismes de croissance [40, 89, 90, 107, 108, 113, 114, 118, 119, 120].

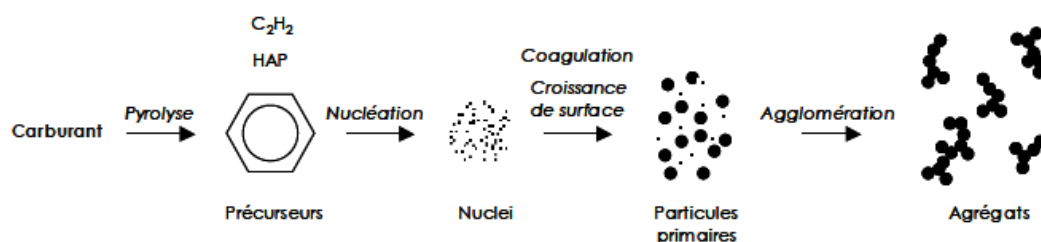


Figure 2-20 : Processus de formation et d'évolution des agrégats de suies dans une flamme [119].

La formation de suies nécessite une température supérieure à 900°C [46, 95, 118, 121]. Néanmoins, les réactions débutent aux mêmes températures que les HAP (500 à 800°C) [37, 40, 44] mais vont s'accélérer avec l'augmentation de la température [37]. Ce processus se réalise à l'intérieur de la flamme, dans une zone riche en combustible [40, 46, 90, 95, 118, 120, 121] et ainsi, présentant un

excès d'air inférieur à 1,1 [40, 114, 118]. Les précurseurs de suies sont des espèces en C₂, C₃, C₄, C₅ et C₆.

Connaître la quantité de suie est importante pour estimer si les résidus sont principalement composés de suies ou au contraire d'un mélange à proportion égale de suie et d'un autre matériau. Les informations sont limitées à ce sujet :

- En atmosphère inerte, près de 50 à 75% *w. t.* des goudrons primaires sont convertis en suies [37]. Ce taux de production est de l'ordre de 20% *w. t.* de bois sec sous atmosphère oxydante (cas d'une conversion homogène).
- Sous une atmosphère apte à la gazéification (1000 à 1400°C), le rendement de production de suies est divisé par deux par rapport à sous une atmosphère inerte [112].

Par ailleurs, une fois les suies plus ou moins développées et selon l'environnement gazeux dans la flamme, les agrégats et les agglomérats sont détruits ou consommés selon trois processus reconnus [112, 114, 122] :

- Carbonisation sans oxygène, c'est-à-dire des conditions proches de la pyrolyse.
- Oxydation à partir de molécules d'O₂, des radicaux O et OH, conduisant à sa disparition au profit de CO et H₂.
- Gazéification par l'eau et le CO₂ des suies. La vapeur d'eau a plus d'impact dans l'oxydation que l'O₂ et le CO₂ car elle améliore la formation de radicaux hydroxyles favorables aux réactions d'oxydation, à la fois des suies et de l'acétylène.

Ces données ne permettent pas de conclure clairement sur les mécanismes de formation dominant. Par ailleurs, lors d'une analyse chimique, il est difficile d'identifier une suie dont la surface est recouverte de particules ou d'espèces chimiques. C'est pourquoi l'étude de la morphologie peut apporter des éléments de réponse, notamment pour identifier si certaines typologies de suies favorisent ou non ce type de dépôt.

2.1.5.3.3.2. Morphologie de suies

Selon D'Anna et *al.* [108], les particules de suies naissantes peuvent à la fois disposer de carbones ordonnés et désordonnés. Ainsi, il est proposé deux grandes classes de molécules aromatiques selon l'espèce gazeuse mise en jeu lors de la croissance en masse des suies (*cf.* Figure 2-21) [108, 122] :

- Les oligomères de PCAH condensés de manière incomplète ou les Hydrocarbures Aromatiques-Aliphatiques Liés (AALH), correspondant à la Figure 2-21-a. L'aspect désordonné provient des HAP aléatoirement orientés ou disposant d'une non-planéité.
- Les Hydrocarbures Aromatiques Péri-Condensés (PCAH) correspondant à la Figure 2-21-b. L'ordre provient de l'encastrement des HAP plats, ce qui forme des couches atomiques parallèles.

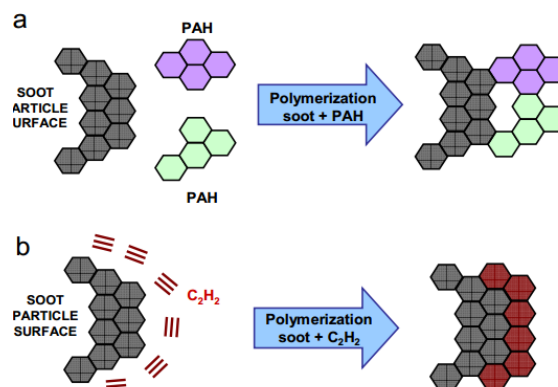


Figure 2-21 : Exemple de croissance de surface avec des HAP (a) et de l'acétylène (b) [108].

La différence entre les deux classes de suies repose sur le mécanisme de croissance mais aussi des composés présents entre les atomes de carbone fixe (cf. Figure 2-21). En effet :

- Les Hydrocarbures Aromatiques-Aliphatiques Liés (AALH) se forment à partir de l'ajout d'une molécule aromatique ou de son radical sur des sites radicalaires à la place de l'acétylène (cf. Figure 2-21-a) [107, 108]. Deux chemins réactionnels sont proposés :
 - Soit par substitution d'un atome d'hydrogène provenant d'une structure péri-condensée (par exemple formation de bi-phényle et bi-naphtyle).
 - Soit par l'addition d'un radical aromatique ayant une double liaison non aromatique (type phénanthrène ou acénaphtylène).

Le ratio H/C reste constant autour de 0,7 (cf. Figure 2-22) que ce soit pour des molécules de petites dimensions jusqu'aux plus grosses et la structure des oligomères est non plane [107, 108]. Si l'AALH connaît une réaction de déshydrogénation, elle peut former une molécule PCAH, changeant ainsi de classe.

- Les PCAH disposent d'une faible quantité d'atome d'hydrogène et sont issues d'une addition successive d'acétylène (via mécanisme de type HACA) [108, 114]. Elles sont condensées au maximum sur des structures cycliques à 6 membres (cf. Figure 2-21-b). De plus, le ratio atomique H/C décroît à des valeurs très faibles lorsque la taille et la masse molaire du PCAH croît, comme le met en avant la Figure 2-22 [107, 108]. Pour les structures à plus de 250 molécules aromatiques, la suie est une feuille de graphène [108].

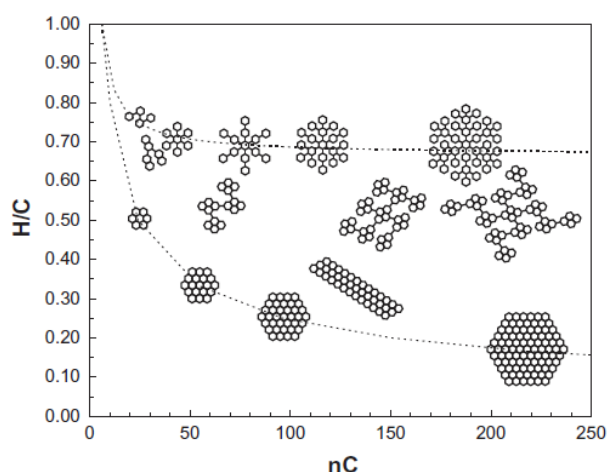


Figure 2-22 : Représentation schématique des molécules aromatiques de C24-C250. Les lignes représentent les limites des oligomères du benzène (haute valeur H/C) et des aromatiques condensés (faible valeur H/C) [108].

Finalement, la structure dépend de la manière dont s'agencent les espèces aromatiques ou non avec les suies. La croissance des particules de suies dépend ainsi du nombre de cycles aromatiques du composé et de son agencement dans la suie (cf. Figure 2-22) puis, du nombre et du type de sites réactifs qu'ils disposent (cf. Figure 2-23). Le nombre de cycles des espèces influence la création de défauts de structure, tout particulièrement dans le cas des nombres impairs, c'est-à-dire des sites potentiels pour piégés des espèces chimiques de différentes natures.

Les sites réactifs quant à eux permettent qu'une nouvelle molécule se greffe à la particule existante. Selon la nature de site, c'est-à-dire le nombre d'atomes de carbone le composant (2, 3, 4 ou 5), la molécule va créer ou non des déformations. Par exemple, si un HAP est entièrement entouré de sites réactifs, il formera une courbure (cf. Figure 2-23 gauche). C'est pourquoi nous observons différentes compositions de PCAH ou AALH, comme illustré sur la Figure 2-22.

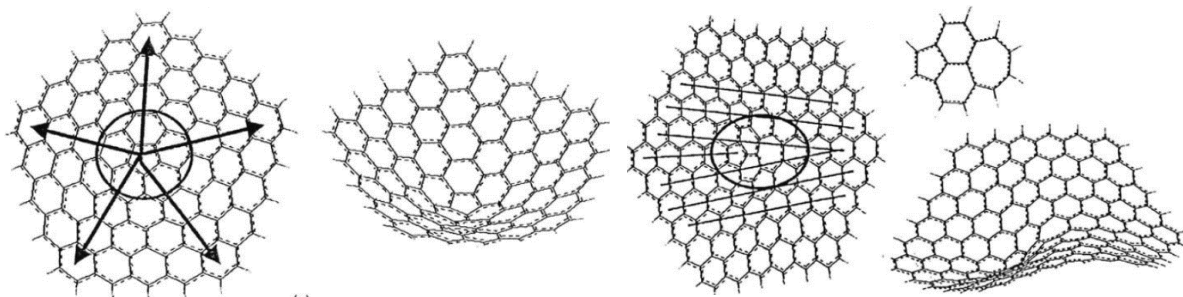


Figure 2-23 : Défauts de structure résultant : A gauche d'un cycle à 5 noyaux aromatiques isolés entouré de cycles à 6 noyaux ; A droite d'un cycle à 5 noyaux en voisinage indirect avec un cycle à 7 noyaux séparés par une unité de type naphthalène). D'après [62, 104]

Les espèces chimiques déposées sur la particule de suie peuvent se polymériser, engendrant des liaisons aliphatiques ou oxygénées selon la nature des espèces [45, 71, 108, 114]. Ceci implique à la fois un ratio H/C plus élevé mais aussi le développement des suies dans une direction préférentielle [108]. En effet, à cause de leur configuration spatiale qui empêche les molécules d'atteindre une distance d'interaction suffisante, les molécules non-planes ne coagulent pas, contrairement à celles planes (péri-condensées) [108]. De plus, des espaces vides existent sur la surface de la nouvelle particule de suie [122]. Ainsi, des composés oxygénés peuvent être adsorbés ou polymérisés sur la surface pour faire croître la suie et incorporer de l'oxygène dans la structure carbonée de la suie [71].

Ces observations prouvent qu'il n'existe pas une organisation structurale de suies unique mais qu'elles sont multiples, ce qui rend leur identification difficile. La structure, le nombre et la stabilité thermique des suies dépend des espèces chimiques réactives et donc, indirectement, des conditions d'essais : atmosphère, température, temps de résidence... [90, 108, 123].

La croissance des suies (PCAH, AALH ou autres) n'est limitée que par la réaction d'oxydation [107, 108, 112] et par la vitesse de réaction. Par ailleurs, cette vitesse décroît avec l'augmentation de la dimension des suies car les sites actifs sur la molécule deviennent de plus en plus rares, du fait de la diminution du ratio H/C [107]. Il semble également que plus la température et le temps de séjour sont élevés, plus le ratio H/C décroît, traduisant alors la maturation de la suie et le rapprochement à une structure graphite [108, 114, 123]. C'est une structure très ordonnée, composée de molécules régulièrement disposées en réseaux plans parallèles. C'est notamment le cas pour une croissance avec l'acétylène (PCAH) [122]. Les autres conditions semblent favoriser une croissance vers une structure amorphe (AALH) [108, 114, 123], c'est-à-dire une structure moléculaire sans ordre établi (non cristallin) et donc pouvant disposer de défauts comme des courbures. Le type de structure joue alors un rôle majeur car les complexes aromatiques sont moins interconnectés dans une structure amorphe que graphite. Par conséquent, il y a plus de liaisons C-H (teneur d'hydrogène plus élevée) [122] et il peut y avoir plus d'espèces oxygénées qui sont adsorbées et/ou condensées sur la surface des suies. Si nous connaissons la composition élémentaire des suies, notamment en H et en C, il nous est possible d'estimer grossièrement la structure aromatique de la molécule [108].

Finalement, ces informations prouvent qu'identifier la présence de suies dans un mélange complexe d'espèces chimiques est très difficile. Tout particulièrement si la suie est de type AALH.

2.1.5.3.4. Evolution vers le coke

Une multitude d'études concerne la formation de coke pour des installations de reformage vapeur ou sur des catalyseurs physiques et chimiques. En effet, le coke est un produit indésirable qui réduit la performance des processus engendrant une baisse de rendement et des problèmes de corrosion lorsqu'il se dépose sur les parois.

Dans notre cas d'étude, la question n'est pas de savoir comment détruire le coke ou du moins d'en limiter les quantités mais plutôt d'identifier ses précurseurs et les chemins cinétiques mis en jeu lors

de sa formation. Pour ce faire, nous nous sommes alors basés sur l'étude d'Albright et *al.* [77] et sur diverses études qui recensent la présence de coke [82, 83, 92, 94, 124, 125, 126, 127, 128].

2.1.5.3.4.1. Chemins réactionnels principaux (processus secondaires et tertiaires)

La formation de coke est un phénomène complexe impliquant 3 mécanismes distincts : un mécanisme pyrolytique (ou radicalaire), un mécanisme catalytique et enfin un mécanisme de condensation poly-aromatique.

Schématiquement, les 3 mécanismes peuvent être regroupés en deux grandes catégories : celle qui conduit à un dépôt direct des précurseurs sur une paroi [77] et celle menant à un dépôt par condensation, soit à partir de gouttelettes, soit à partir de petites particules formées autour d'un nucléide [77, 82, 83, 94, 124, 125, 126]. La Figure 2-24 illustre l'ensemble de ces informations [77].

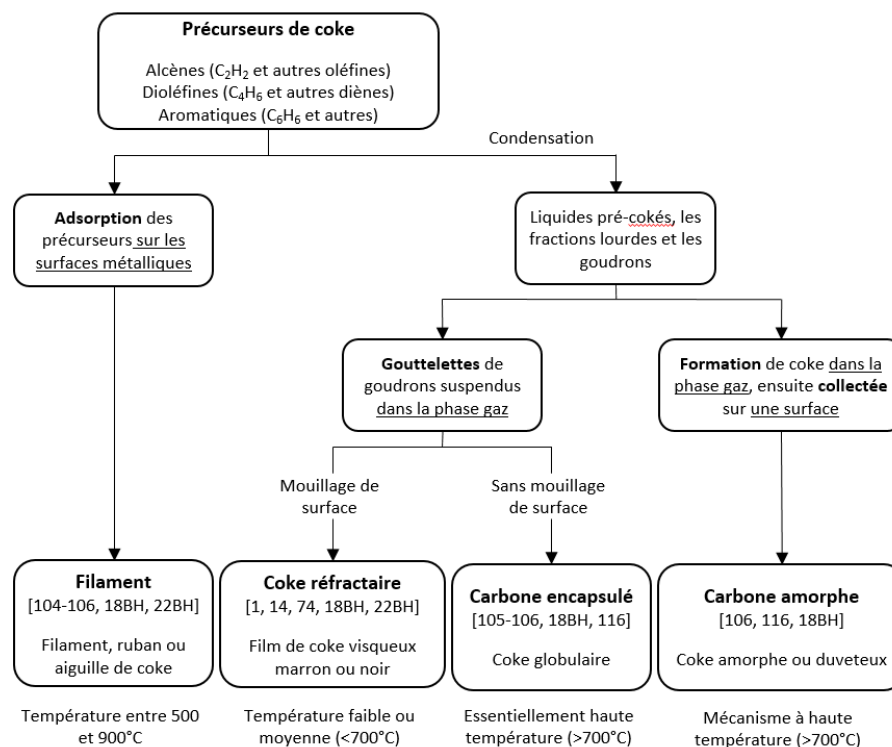


Figure 2-24 : Représentation schématique des mécanismes de production de coke. Adaptée d'Albright et *al.* [77].

Nous allons décrire succinctement les principales étapes de ces 3 mécanismes.

- Le premier consiste en des réactions hétérogènes sur les surfaces métalliques (surtout avec des composés ferromagnétiques) menant à la formation de coke filamenteux et poreux [77, 126, 127]. Ce type de coke est formé par des séries de réactions de surface conduisant à la décomposition des composés hydrocarbures, principalement aromatiques [127]. Ce mécanisme est très présent en début d'essai car les températures sont faibles et il existe une forte concentration de sites actifs sur le métal.
- Le deuxième implique la formation d'aromatiques polynucléaires dans la phase gaz. Ces molécules peuvent condenser pour former des gouttelettes de goudron ou des particules de coke. Deux possibilités de dépôts sont avancées :
 - L'un avec mouillage de surface où les gouttelettes et les particules fusionnent avec d'autres. Il est alors formé une couche ou un film visqueux au contact de la surface [11, 77, 82, 129]. Ceci s'apparente à du coke ou du goudron réfractaire [11, 82, 83, 93].
 - L'autre, sans mouillage de surface, où les gouttelettes ne coagulent pas mais intègrent des couches déjà présentes. Il est alors formé un résidu de coke correspondant à

plusieurs couches de CH_x encapsulés [127]. Pour Brewer et *al.* [8], le dépôt se réalise par adhérence de contact. Une température supérieure à 700°C est requise [77, 127].

- Le dernier mécanisme conduit à du coke amorphe [77, 124, 126, 128]. Les radicaux (particulièrement les radicaux méthyle, éthyle et hydrogène), les grains de coke, la particule de charbon volatile ou les particules de suies réagissent avec le coke déjà déposé sur les surfaces et s'agglomèrent. La structure connaît alors des étapes de déshydrogénation, de cross-linking et de transfert d'hydrogène. Ces modifications conduisent à rendre la structure de plus en plus aromatique, avec l'apparition de sites réactifs (porosité) [92, 127]. Par ailleurs, ces sites actifs radicalaires sont fonction de la composition de la phase gaz [92, 127]. Ce mécanisme est majeur à haute température (> 700°C) [77, 127].

Deux remarques complémentaires sont à formuler :

- Au cours du processus de condensation, il existe une probabilité que les gouttelettes ne rentrent pas en contact avec la surface (vierge ou avec du substrat déjà déposé) ou qu'elles ne soient pas assez liquides pour s'étaler. Dans ce cas, elles deviennent des germes pour la formation de suies.
- Ces mécanismes laissent également suggérer qu'une fois le dépôt engagé, la couche ne cesse de s'épaissir. Albright et *al.* [77] ont constaté que le dépôt est composé de plusieurs couches (au moins deux). La plus proche de la paroi est très adhérente tandis que la plus éloignée (composée de coke globulaire et amorphe) est facilement détruite par simple grattage. Cette dernière aide à collecter les gouttelettes de goudron et de coke issues de la phase gaz/vapeur (rôle des pores).

2.1.5.3.4.2. Paramètres influents

Il semble donc y avoir différentes morphologies de dépôt. Le fait que l'une ou l'autre forme de dépôt soit favorisée dépend soit des précurseurs mis en jeu, soit des conditions réactionnelles.

Intéressons-nous tout d'abord aux espèces chimiques identifiées comme des précurseurs à la formation de coke. Ces derniers sont classés en 4 familles :

- Composés organiques (y compris goudrons et phénoliques) [56, 70, 77, 78].
- Oléfines (C₂H₂ et alcènes) [77, 92, 124, 127].
- Dioléfines (C₄H₆ et diènes) [77, 127].
- Aromatiques (C₆H₆ et autres) [77, 80, 86, 91, 92, 127].

Trois constats sont proposés :

- Les différentes classes de goudrons sont représentées ainsi que la plupart des précurseurs des suies.
- Le taux de formation de coke augmente avec le poids moléculaire des espèces chimiques [127], donc avec la taille de la chaîne carbonée. Par ce raisonnement, l'acide acétique (par exemple) produira moins de dépôt que le xylène. C'est pour cela que la limite de formation du coke peut être estimée par les ratios H/C ou O/C dans les gaz réactant. Plus ces ratios sont hauts et plus la quantité de coke formée dans la phase gazeuse est faible.
- Le troisième est lié au mécanisme de condensation notamment sur des « parois froides » [8, 35, 38, 82]. La température de rosée des différents composés chimiques devient alors un critère important, d'autant plus que la composition chimique entre les goudrons primaires et tertiaires varie fortement. Le Tableau 2-6 récapitule la température de rosée selon la classe de goudron [8, 37, 94, 99, 130].

Outre l'observation d'une grande hétérogénéité dans chacune des classes de goudron, le Tableau 2-6 met en avant 2 gammes de température : celles inférieures à 200°C et celles supérieures à 350°C [92]. De plus, pour ces auteurs, cette distinction correspond également à la différence entre les produits poly-aromatiques ou non.

Classe de goudrons	Température du point de rosée [°C]			Nombre d'espèces chimiques pris en compte
	Minimum	Moyen	Maximum	
Primaires	56	161	206	12
Secondaires	138	171	202	3
Secondaires & tertiaires alkylés	80	180	286	12
Tertiaires condensés	218	375	525	21

Tableau 2-6 : Gamme de température de point de rosée en fonction de la classe de goudron considérée [8, 37, 94, 99, 130]

Entre 200 et 350°C, les différents modes de formation de coke peuvent prendre place. Le coke formé au cours du processus secondaire (< 850°C) subit une condensation à faible température tandis qu'au cours du processus tertiaire (> 850°C), la condensation s'opère à une forte température. Ceci correspond aux gammes de température de la Figure 2-24 et confirme la possibilité de multiples chemins réactionnels conduisant au coke.

Il convient aussi de préciser qu'en plus de la nature du goudron (température qui lui est spécifique), il est nécessaire de tenir compte de leur concentration volumique [36, 92, 131]. En ce sens, un algorithme de calcul du point de rosée basé sur ces deux critères est proposé [131].

D'autres conditions opératoires ont une influence importante, comme le temps de séjour [77, 92, 127], le type et la nature du catalyseur (porosité) [92, 124, 126, 127] puis la nature des réactants et des produits de réaction [92, 124, 127].

Lors du fonctionnement d'un appareil individuel à combustion, les températures de fonctionnement sont inférieures à 700°C, ce qui laisse supposer que les mécanismes d'adsorption et de condensation par mouillage sont favorisés. Le mécanisme de condensation dépend de [77] :

- La viscosité des gouttelettes, qui dépend de la température et de la composition chimique du liquide. Les composés à haut poids moléculaire tendent à être plus visqueux. Dès que le goudron et le carbone organique subissent une déshydrogénation, ils se rapprochent d'un carbone plus graphite, similaire à du coke réfractaire. Par ailleurs, la viscosité des gouttelettes impacte la texture du dépôt.
- La capacité d'adhérence des gouttelettes sur les surfaces, qui dépend de la composition et de la rugosité de la surface solide. Les particules adhèrent plus facilement lorsque la surface est rugueuse et à faible température. Plus la surface est poreuse et plus la quantité de dépôt augmente.
- La vitesse des gaz, qui lorsqu'elle est élevée, favorise l'étalement des gouttelettes et le cisaillement des filaments de coke.
- La vitesse de réaction de craquage et de déshydrogénation de la surface des goudrons. En effet, à haute température (900°C), les goudrons liquides se décomposent plus rapidement, favorisant la conservation d'une forme initiale (sphérique ou globulaire). Au contraire, à des températures inférieures, les gouttelettes ont plus de temps pour réagir et donc ont tendance à fusionner, conduisant à la formation de plaques de coke.

2.1.6. Conclusion partielle

Cette section a mis en avant les différents chemins réactionnels permettant d'obtenir des polluants et particules. L'étape initiale qui conditionne la nature des produits primaires est la pyrolyse. Cette étape produit du charbon, des liquides et des gaz. Selon les conditions de température et de temps de

résidence que nous rencontrons dans les foyers fermés, la production de gaz est privilégiée ($> 600^{\circ}\text{C}$), ou au contraire le charbon et le liquide sont favorisés ($< 500^{\circ}\text{C}$).

En phase liquide, les principaux chemins réactionnels correspondent à la décomposition thermique (craquage et conversion) des composés oxygénés et aux réarrangements chimiques du charbon, engendrant majoritairement des vapeurs de plus en plus lourdes (huiles condensées) et des gaz permanents. Ces composés phénoliques et aromatiques peuvent se transformer en charbon secondaire ou en coke dans des conditions favorisées, à savoir une pyrolyse à des températures inférieures à 600°C . Ces derniers doivent ensuite condenser sur une paroi froide. La quantité produite est inférieure à 30% *w. t.* des vapeurs primaires initiales. Ces réactions s'opèrent sous atmosphères oxydante et inerte que nous retrouvons dans la chambre de combustion de l'appareil à bois mais aussi dans le conduit de fumée.

Les chemins réactionnels impliquant le charbon sont complexes. Le charbon réagit avec l'atmosphère environnant (H_2O , CO_2 , O_2) et les vapeurs primaires. Ces réactions se produisent soit à l'intérieur, soit à la surface du charbon à des températures supérieures à 400°C . Il est montré que le charbon est l'un des plus importants acteurs de la conversion des goudrons primaires à tertiaires engendrant des dépôts de différentes natures : suies, coke, goudron réfractaire ou carbone pyrolytique. Les conditions favorables à ces réactions sont présentes dans le foyer mais rares dans le conduit de fumée puisqu'il requiert à la fois une matrice carbonée poreuse et des températures élevées.

Concernant la phase gaz, des processus secondaires à tertiaires peuvent se produire. Outre la production importante des gaz permanents issus des réactions hétérogènes et homogènes, le chemin réactionnel principal consiste en la dégradation des vapeurs primaires en goudron réfractaire sous une forme condensée ou gazeuse. De là, deux grandes solutions sont proposées :

- Soit les goudrons primaires à tertiaires peuvent être convertis en suie. Par ailleurs, les suies disposent de deux grandes typologies ; une très ordonnée et très aromatique, l'autre plus chaotique et peu aromatique ($H/C > 0,7$) offrant plus de cavités pour l'adsorption de polluants.
- Si les goudrons ne se convertissent pas en suie, un autre chemin primordial concerne la formation de coke. De multiples mécanismes existent à des températures entre 500 et 900°C . La plupart implique un phénomène de condensation inférieure à 200°C (goudron primaire et secondaire) et supérieure à 350°C (goudron tertiaire) sur les parois du conduit ou sur des particules existantes (par exemple les suies).

Groupes	Détails	Références
Conditions de combustion	• Allure ou régime de fonctionnement	[40, 41, 67, 72, 89, 101, 102, 132]
	• Température	[41, 67, 89, 93, 94, 101, 102, 113, 133]
	• Pression	[94]
	• Temps de résidence	[53, 67, 93, 94, 113]
	• Répartition air primaire/secondaire	[41, 53, 89, 90, 93, 94, 102, 132, 134]
Propriétés du combustible	• Humidité	[40, 41, 43, 101, 134, 132]
	• Composition élémentaire & cendre	[41, 43, 89, 133]
	• Essence	[40, 87, 94, 98, 101, 134, 133]
	• Ecorce	[41]
	• Taille et forme	[40, 41, 89, 133, 132]
	• Propriétés physiques (ρ , c_p , PCI , λ)	[41, 43, 89]
Appareil	• Etanchéité	
	• Taille du foyer	[40, 41, 44, 90, 101, 135]
	• Type d'appareil (poêle, foyer fermé...)	
Conditions opératoires	• Paramètres humains	[41, 72, 90, 93, 133, 135]
	• Charge combustible	[41, 89, 90, 135]
	• Type d'allumage	[41, 89, 133]
Maintenance	• Ramonage	[40]

Tableau 2-7 : Liste de paramètres influençant la dégradation thermique du bois.

La prépondérance de ces polluants et particules dépend des paramètres impactant la conversion du bois, notamment ceux qui tendent à provoquer une combustion incomplète. En effet, si la combustion est complète (cas idéal), la formation de cendres est privilégiée, à l'inverse, des polluants et des particules sont générés [41]. Le Tableau 2-7 synthétise l'ensemble des paramètres recensés.

2.2. Propriétés chimiques et structurales des résidus

2.2.1. Provenance des échantillons

Au regard de la synthèse bibliographique, la diversité des espèces chimiques gazeuses ou solides potentiellement déposables sur une paroi de conduit de fumée est conséquente. Par ailleurs, la nature des espèces solides n'est pas clairement définie. Il est alors difficile de choisir une espèce représentative, de référence, afin de réaliser les essais expérimentaux.

Par conséquent, différentes sources d'échantillon sont utilisées afin d'avoir des résidus représentatifs :

- Des échantillons provenant d'installations de chauffage au bois de particuliers (habitations unifamiliales) ont été récupérés en lien avec des ramoneurs. Ces résidus, suite au ramonage de conduits de fumée (décrochage des résidus de la surface par mouvement mécanique à l'aide d'un hérissin), proviennent de différentes technologies d'appareil, à savoir des foyers fermés, des poêles à granulés et à bûches. 17 échantillons de provenance différente ont été récupérés : 5 proviennent de poêle à granulés et 12 d'appareil à bûches. Ces échantillons sont stockés dans des sacs hermétiques et nommés résidus « réels » dans la suite du rapport. Le Tableau 2-8 récapitule la masse de résidu récupéré pour chacun des échantillons.

Nom	PB 1	PB 2	PB 3	PB 4	PB 5	PB 6	PB 7	PB 8	PB 9
Provenance	Appareil à bûches								
Quantité [g]	185	95	107	393	113	84	206	222	168

Nom	PB 10	PB 11	PB 12	PGI 1	PGI 2	PGI 3	PGI 4	PGI 5
Provenance	Appareil à bûches			Poêle à granulés				
Quantité [g]	110	266	358	117	486	690	302	152

Tableau 2-8 : Nom, provenance et masse de chacun des résidus dits "réels"

Cette méthode implique également quelques désavantages. Le premier est qu'il existe une incertitude quant à l'échantillon réellement prélevé. En effet, si l'appareil n'est pas entièrement nettoyé, il peut y avoir des morceaux de charbons ou de cendres dans les échantillons. Le second concerne la dégradation des dépôts lors du passage du hérissin de ramonage. Les dépôts initiaux sous forme de plaques plus ou moins importantes deviennent des morceaux très petits (inférieurs au *cm*) voir de la poussière grossière. Ce point est problématique dans le cas d'une étude à l'échelle du matériau. En revanche, elle l'est moins à l'échelle de la matière où les échantillons doivent être de petites tailles ou broyés (*mg* à *g*).

- En plus de ces résidus « réels », deux échantillons supplémentaires dits de « référence » sont choisis. Ce sont le charbon de bois (fabriqué au laboratoire CERIC) et le goudron de pin commercial (fabricant Progarein).
- Nous avons également décidé de générer nos propres résidus. De cette manière, la provenance exacte des résidus est maîtrisée, notamment à travers les conditions de combustion, la nature et la typologie du conduit de fumée. Pour la suite du mémoire, ces échantillons sont nommés résidus « artificiels ». Ces résidus ont pu être récupérés en plus grande quantité que ceux « réels ». Néanmoins, il convient de s'assurer que les résidus « artificiels » qui seront générés sont représentatifs de ceux « réels ». Pour ce faire, deux étapes sont nécessaires :

- La première concerne la définition de la procédure d'essai permettant d'engendrer le plus de résidu possible.
- La seconde, est de concevoir le banc d'essai qui servira à générer les résidus.

Le Tableau 2-7 montre que la moitié des paramètres influençant le fonctionnement de l'installation est liée soit aux conditions opératoires, soit à l'appareil de chauffage lui-même. De par la grande disparité des résultats et les propos contradictoires quant à l'influence de ces jeux de paramètre, il est décidé de ne s'intéresser qu'aux paramètres phénoménologiques que sont les conditions de combustion et les propriétés du combustible.

Plusieurs études ont mis en évidence [11, 41, 102, 132, 133] que le mode d'utilisation de l'appareil a un plus grand impact sur la quantité de créosote et de poussières formées que l'humidité, la quantité et le type de bois utilisé. Ainsi, les paramètres clés sont le fait d'utiliser un appareil froid (classiquement à l'allumage), une allure de fonctionnement réduite (quantité d'air faible) et une température de combustion faible (régulée par l'arrivée d'air frais). Ce sont sur ces paramètres que la procédure est construite. Les réglages choisis sont justifiés dans le Tableau 2-9.

Facteurs d'influence étudié	Réglages choisis et justifications pour les essais
Humidité du bois	Les émissions de composés organiques, poussières et HAP augmentent avec l'humidité du bois [41, 132]. Nous considérons un bois sec lorsque son humidité relative est inférieure à 18%. Par conséquent le bois utilisé doit avoir une humidité supérieure à 20% et inférieure à 40% (bois dit « vert »). Au-delà, les besoins d'énergie supplémentaire pour vaporiser l'eau sont trop importants pour que la flamme se maintienne.
Quantité de bois	Une charge est composée de 3 à 5 bûches, de longueur 30 ou 40 cm, pour un poids de $(5 \pm 0,5)$ kg. Etant donnée que l'humidité du bois est importante, la charge connaît la répartition suivante : 1/5 du poids en bois sec et 4/5 en bois humide. Ce faisant, le bois sec apporte l'énergie suffisante au bois humide pour ne pas avoir une extinction de flamme au cours du rechargement de l'appareil. Enfin, plus la dimension ou la section des bûches est importante et plus la chambre de combustion est remplie, plus la quantité de particule émise est importante [132, 133].
Allure de fonctionnement	L'allure de fonctionnement se règle à partir de la quantité d'air injecté dans la chambre de combustion. Par ailleurs, une allure réduite est préférable. Cela permet de réduire à la fois la quantité d'air et la température au sein de la chambre de combustion. On se rapproche alors des conditions de « <i>smoldering</i> ». Par conséquent, la température doit toujours être inférieure à 600°C, l'air primaire coupé et l'air secondaire à moitié fermé.
Conditions de recharge	Le pic de pollution lors de la combustion du bois s'opère dans les premières et dernières minutes [41]. Par ailleurs, un allumage à froid va produire 1,3 à 5 fois plus de composés organiques condensables qu'à chaud [133]. Il est donc défini que la recharge se réalise à une faible température dans la chambre de combustion pour se rapprocher des conditions d'un allumage tout en gardant suffisamment d'énergie pour allumer les bûches. Ainsi la température de recharge doit être de (150 ± 25) °C.
Emplacement et hauteur du conduit	Plus la hauteur du conduit d'évacuation des gaz est élevée, plus la température des fumées risque de décroître. Ce phénomène est amplifié d'une part si le conduit est en simple paroi, ce qui favorise les échanges thermiques avec l'extérieur (pas d'isolation), et d'autre part si le conduit est majoritairement installé à l'extérieur du bâtiment et donc, soumis aux faibles températures et à l'effet du vent.

Tableau 2-9 : Justificatifs des réglages relatifs aux facteurs influant la conversion thermique du bois

A chaque recharge de bois, il est renseigné le nombre de bûches, leur dimension et leur humidité puis le poids de la charge et l'heure afin de déterminer la consommation horaire. Aucune exigence n'est posée quant à l'essence de bois utilisé.

Les essais se réalisent en continu sur la journée par les techniciens du laboratoire CERIC, ce qui représente entre 6 et 8 rechargements/jour. Cette opération se réédite chaque semaine jusqu'à ce que la quantité de résidu soit suffisante (~ 10 kg). Au bout d'un mois, une constatation visuelle de l'avancement du dépôt de créosote est faite.

Ayant défini la procédure, le banc d'essai peut être développé. Deux typologies d'installations sont mises en place dans le laboratoire CERIC :

- Un insert dont les performances sont connues (Invicta 700PL – 4 étoiles Flamme Verte - 2007),
- Un insert dont les performances sont inconnues (appareil de recherche). Ce dernier permet de nous mettre en situation d'un consommateur non avisé.

Ces deux appareils sont raccordés par des conduits métalliques simples paroi (Poujoulat – Gamme Condensor – Acier Inoxydable 316L) de diamètre 200 mm. Préalablement à la mise en place des conduits, chaque élément droit d'une longueur utile de 950 mm est équipé de plaques de prélèvement de crésote (acier 316L 10/10^e mm) : ce sont les sections de prélèvement. Deux types de plaques sont utilisés comme illustrées par la Figure 2-25 : celles lisses et celles avec aspérités (grillage en métal, maille losange, soudé sur une plaque lisse) pour favoriser les dépôts.



Figure 2-25 : Représentation des plaques de prélèvement de crésote lisses (gauche) et avec aspérités (droite).

Ensuite, dans chacune des sections de prélèvement, trois niveaux de 4 plaques équiréparties sont installées, soit 12 plaques par section. Au final, tous les 200 mm, des plaques permettent de récupérer de la crésote et, après traitement, de connaître les localisations privilégiées et l'homogénéité du dépôt de crésote sur la hauteur de la cheminée.

Toutefois, les plaques de prélèvements n'ont pas joué leur rôle, les résidus connaissant des difficultés à se déposer sur celles-ci. Le problème peut venir du manque de points d'accroches pour les particules, d'une aspérité de surface particulière engendrant une mauvaise accroche des gouttelettes de gaz condensés, du positionnement (parallèle au fumée) ou de l'emplacement trop éloigné des plaques par rapport à la concentration maximale de fumée qui se situe au centre du conduit. Ainsi, les résidus se sont déposés tout autour de cette plaque, tout particulièrement au niveau des rétrécissements et des vis entre la plaque et la paroi du conduit, comme l'illustre la Figure 2-26.

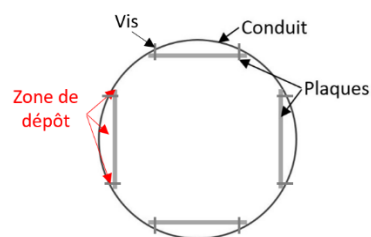


Figure 2-26 : Zone de dépôt privilégié des résidus

Par conséquent, les résidus sont récupérés de la manière suivante :

- Pour le banc d'essai n°1 suite au ramonage séparé de chacun des éléments de conduit de fumée à la fin de la campagne d'essai. Il est alors possible d'étudier l'influence de l'emplacement géographique (notamment la hauteur) des résidus dans le conduit.
- Pour le banc d'essai n°2, le ramonage par élément de conduit n'est pas possible car les résidus se décrochent de la paroi au fur et à mesure de la campagne expérimentale pour tomber dans le Té de ramonage. Ainsi, les échantillons sont régulièrement récupérés ce qui nous permet de conclure sur l'homogénéité des résidus en fonction des conditions de fonctionnement de l'appareil.

Les deux typologies de montage sont présentées au sein du Tableau 2-10.

	Banc d'essai n°1	Banc d'essai n°2
Appareil	Invicta 700PL	Appareil de recherche
Dévoisement	Aucun	2 dévoisements de 90°
Hauteur totale	5,5 m	6,5 m
○ dont dans le bâti	2,0 m	1,0 m
○ dont à l'extérieur	3,5 m	5,5 m
Nbre de plaques de prélèvement	60	60
Système de refroidissement	Air frais injecté à co-courant de l'évacuation des fumées dans la partie annulaire du conduit, d'une épaisseur de 25 mm, à une vitesse réglable	Convection naturelle et température de l'air extérieur

Schéma de principe

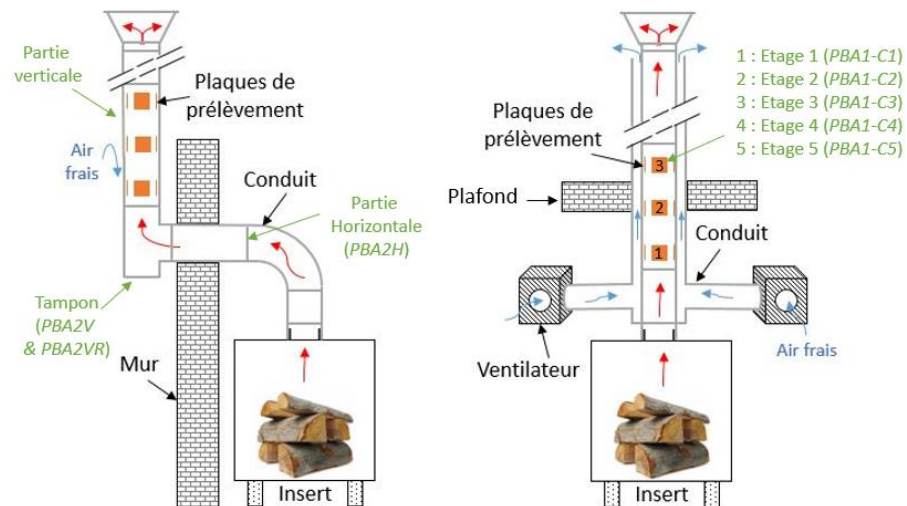


Tableau 2-10 : Description de la typologie des deux bancs d'essai : n°1 (gauche) et n°2 (droite).

D'un point de vue métrologique, les conduits de fumée sont équipés de thermocouples de type K gainés et filaires, respectivement destinés à la mesure de la température de fumée à l'intérieur du conduit et de la chambre de combustion (ou à la buse) puis de contact (surface) du conduit. Les caractéristiques sont recensées dans le Tableau 2-11.

Données sur le thermocouple	Gainé	Filaire
Plage d'utilisation	-200 à + 1250°C	-200 à + 1250°C
Précision de la mesure	± 1,5°C de - 200 à 375°C ± 0,4% de 375 à 1000°C	± 1,5°C de - 200 à 375°C ± 0,4% de 375 à 1000°C
Diamètre	3 mm	1 mm

Tableau 2-11 : Caractéristiques des thermocouples gainés et filaires

L'utilisation des thermocouples a deux enjeux :

- Connaître et contrôler la température des fumées (au centre du conduit de fumée) et des plaques de prélèvement (20 mm de la paroi extérieure). Il est alors possible de définir le temps pendant lequel le point de condensation des fumées est atteint tous les mètres de conduit et de corrélérer ce résultat avec la quantité de crésote déposée.

- Renseigner sur les niveaux de températures approximatifs dans lesquels la pyrolyse et la combustion du bois s'opère à partir de mesures dans la chambre de combustion, au-dessus de la flamme (sans contact avec le thermocouple).

Ces deux bancs d'essai ont permis d'obtenir 5 échantillons pour le banc d'essai n°1, nommés « PBA1-CX » avec X variant de 1 à 5 et 9 échantillons pour le banc d'essai n°2, nommés « PBA2H », « PBA2V » et « PBA2VR » respectivement pour les résidus récupérés dans la partie horizontale, dans le tampon et dans la partie verticale du conduit d'essai après ramonage (cf. les figures du Tableau 2-10). Le Tableau 2-12 recense la masse de chacun des résidus « artificiels » collectés.

Nom	PBA1-C1	PBA1-C2	PBA1-C3	PBA1-C4	PBA1-C5	PBA2H	PBA2V	PBA2V
Date	25/04/16	25/04/16	25/04/16	25/04/16	25/04/16	12/06/17	25/04/16	13/02/17
Quantité [g]	656	420	311	205	175	1630	1713	162

Nom	PBA2V	PBA2V	PBA2V	PBA2V	PBA2V	PBA2V	PBA2VR
Date	20/02/17	06/03/17	27/05/17	12/04/17	10/05/17	12/06/17	12/06/17
Quantité [g]	593	576	645	202	466	504	1261

Tableau 2-12 : Nom et masse des résidus "artificiels"

2.2.2. Composition chimique des résidus

2.2.2.1. Objectifs et descriptifs expérimentaux

Dans cette partie, les données issues de la littérature scientifique et celles acquises de manière expérimentale sont considérées. Trois aspects sont étudiés :

- La composition élémentaire qui renseigne sur la proportion de chacun des éléments C, H, N, S, O.
- Le rapport atomique déterminant le degré de polarité et d'aromaticité (O/C et H/C).
- Les familles chimiques des espèces composant le résidu par analyse spectroscopique.

Les objectifs de ces essais sont les suivants :

- Identifier l'existence de différence entre les résidus étudiés. Le cas échéant, il s'agit d'expliquer les différences observées et de déterminer si un classement des résidus par grande famille est envisageable. Ce classement est nécessaire pour :
 - Créer un des groupes de résidus selon leur position de dépôt dans le conduit et les conditions de fonctionnement de l'appareil à combustion bois.
 - Réduire le nombre d'essai en définissant une référence par groupe établi.
 - Mettre en lumière les différences d'un point de vue chimiques, thermiques et physiques des résidus.
- Identifier si les résidus sont similaires à l'un des deux matériaux de référence, à savoir le charbon de bois et le goudron de pin.
- Identifier les familles d'espèces chimiques majeures présentes dans les résidus.

La caractérisation chimique des résidus s'opère à travers :

- La composition élémentaire des résidus. L'analyse du taux de carbone (C), d'oxygène (O), d'hydrogène (H), d'azote (N) et de soufre (S) des dépôts est déterminé par chromatographie en phase gaz. Ces essais, répétés deux fois, sont sous-traités au :
 - Laboratoire IC2MP (UMR CNRS 7285, Université de Poitiers) avec un appareil *Flash* 2000 mesurant la teneur de C, H, N, S et O.

- Laboratoire Eurofins à travers la mesure de C, H, N et S avec un appareil *Elementar*. La teneur en O est obtenue pour soustraction de l'ensemble des autres éléments.
- La teneur en cendre des résidus conformément à la norme ISO 1171 [136] relative à la détermination du taux de cendre des combustibles minéraux solides. Pour ce faire, une différence de masse est calculée après que l'échantillon ait subi une agression à 815°C pendant au moins 60 min (dans notre cas 240 min) dans un four à moufles. L'essai est reproduit au moins 3 fois à partir de la même provenance d'échantillon.
- La teneur en humidité, estimée à partir d'un analyseur d'humidité totale de type MA-35. Cet essai estime la masse perdue par les résidus à 105°C. La répétabilité est définie à 5 essais pour chacun des résidus.

Une présentation détaillée des dispositifs et protocoles expérimentaux utilisés est réalisée en ANNEXE B.

Les résultats sont présentés en pourcentage massique sur sec, cendres incluses. En effet, la mesure de la proportion d'atome tient compte à la fois de la partie organique et minérale, par conséquent, les teneurs en atome sont exprimées en valeurs totales.

Pour l'ensemble des mesures effectuées, les incertitudes sont déterminées à partir des données constructeurs et de la répétabilité des essais.

2.2.2.2. Synthèse des résultats

Le Tableau 2-13 recense la composition élémentaire des résidus étudiés lors de cette étude ainsi que les données issues de la bibliographie pour les matériaux de référence. En ce qui concerne les résidus « réels » et « artificiels », les résultats sont présentés sous forme de moyenne avec l'écart type ou l'incertitude associée. Le lecteur peut se référer à l'ANNEXE C pour connaître la composition élémentaire précise de chacun des résidus.

Il existe des différences marquées de composition entre les résidus PGI « réels » et des résidus PB « réels » ou « artificiels ». En effet, les résidus PGI disposent d'une forte proportion d'espèces inorganiques (entre $(46,7 \pm 0,9) \%$ et $(76,8 \pm 10,9) \% w. t.$). Or, du fait que la mesure estime les composés organiques totaux, les carbonates sont pris en compte. C'est pourquoi, les valeurs en O sont très élevées. Le résidu PB10, dispose également d'une forte teneur en O, d'une teneur en cendre la plus importante, de l'ordre de $(16,8 \pm 1,3) \% w. t.$ contre $(5,3 \pm 2,6) \% w. t.$ en moyenne pour l'ensemble des résidus PB.

Quoi qu'il en soit, ces deux types de résidus ont une composition élémentaire très éloignée de celle du charbon, qui est formé à une température de 500°C. Il en est de même par rapport aux suies de bois. En effet, les suies et les charbons sont très aromatiques, concédant une proportion de carbone supérieure à 80% *w. t.*. Néanmoins, Brandelet [41] observe couramment des particules de charbon dans le conduit de fumée, qui peuvent se déposer sur les parois. Par conséquent, les résidus peuvent disposer de fragments de charbon mais ils ne sont pas constitués majoritairement de ce type de matériau.

Désignation	Référence	N	C	H	S	O
PGI1	Cette étude	0,64 ± 0,07	29,7 ± 1,1	1,4 ± 0,1	3,2 ± 0,2	65,0 ± 0,9
PGI2 à 5	Cette étude	0,36 ± 0,16	9,0 ± 4,0	0,55 ± 0,11	2,7 ± 1,7	87,4 ± 4,2
PBA1-C1 à C2	Cette étude	4,0 ± 0,1	67,7 ± 0,7	4,1 ± 0,3	0,44 ± 0,03	23,7 ± 0,5
PBA2 H	Cette étude	5,6 ± 0,6	67,3 ± 6,7	2,3 ± 0,2	0,08 ± 0,02	24,7 ± 7,5
PBA1-C3 à C5	Cette étude	3,5 ± 0,2	64,7 ± 1,1	4,7 ± 0,2	0,42 ± 0,03	26,6 ± 1,1
PB sous forme de bloc	Cette étude	5,2 ± 1,9	62,7 ± 2,8	3,1 ± 1,2	1,1 ± 0,6	27,9 ± 3,7
PB sous forme de poudre	Cette étude	4,9 ± 0,9	61,3 ± 2,1	2,8 ± 0,8	1,8 ± 0,6	29,1 ± 2,1
PBA2 V	Cette étude	4,5 ± 0,4	60,7 ± 1,8	4,9 ± 0,1	0,39 ± 0,22	29,5 ± 2,1
PBA2 VR	Cette étude	4,6 ± 0,5	58,2 ± 5,9	4,7 ± 0,5	1,8 ± 0,2	30,7 ± 7,3
PB10	Cette étude	3,6 ± 0,1	50,3 ± 10,6	2,2 ± 1,0	1,8 ± 0,8	42,0 ± 2,6
Char CERIC	Cette étude	0,57 ± 0,06	80,0 ± 8,0	2,6 ± 0,3	0,00	16,7 ± 1,7
Char commercial	Cette étude	0,44 ± 0,04	86,9 ± 8,7	3,1 ± 0,3	< 0,1	9,5 ± 0,9
Char de bois à 500°C*	[55, 137, 138, 139]	0,3 – 1,3	84,0 – 93,2	1,7 – 3,0	N/A	3,8 – 13,5
Goudron de pin	Cette étude	< 0,5 ± 0,05	58,7 ± 5,9	6,7 ± 0,7	0,00	34,0 ± 3,4
Goudrons	[36]	N/A	54,5	6,5	N/A	39,0
Goudron de bois 250 à 400°C**	[96]	0,1 – 0,2	51,4 – 53,4	6,2 – 6,5	N/A	40,0 – 42,3
Bio-huile de 400 à 550°C***	[70, 73, 75, 79]	0,7	50,0	6,8	N/A	42,9
Suies de hêtre à 1200-1400°C	[140]	0	98,7 – 99,6	0,4 – 1,3	N/A	0
Suies de bio-huile à 800°C	[141]	–	98,0	–	N/A	1,5
Suies de bio-huile à 800°C	[141]	1,2	82,3	1,8	N/A	14,7
Suies de paille de maïs	[117]	7,9	58,1	4,6	N/A	29,4
Particules de combustion de chêne	[103]	3	40,9	2,7	N/A	53,3
N/A	[142]	–	40 - 60	–	N/A	–
Particules de combustion d'hêtre	[40]	1,1	63,8	3,1	N/A	21,6

* Provenant de pin, de chêne et d'eucalyptus

** Fraction insoluble de goudron – Essence de Pin – FBR sous conditions inerte

*** Essence de pin et bois dur – FBR sous condition inerte

Tableau 2-13 : Composition élémentaire des résidus « réels », « artificiels » et des matériaux de référence ainsi que les données issues de la littérature

Les matériaux de référence qui proposent la composition élémentaire la plus proche de celle des résidus « réels » et « artificiels » (PB) sont :

- Les goudrons de bois inférieurs à 550°C, c'est-à-dire du goudron primaire et secondaire. En effet, au-delà de 400°C, la composition chimique évolue fortement pour n'être composée que de C et de H [122]. Néanmoins, il n'y a que les échantillons de type PBA2V qui ont une composition relativement proche, autrement dit, les résidus « artificiels » obtenus dans des conditions très dégradées de combustion et des conditions ambiantes très défavorables (conduits non isolés et à l'extérieur du bâtiment). Par ailleurs, la proportion de soufre et d'azote du goudron sont nulles ou presque, ce qui n'est pas le cas pour les résidus PB. Ceci signifie que le goudron n'est pas l'unique élément à se déposer sur la paroi du conduit.
- Les suies de pailles de maïs provenant d'un foyer fermé. Cet échantillon considéré par les auteurs [117] comme une suie dispose d'une composition élémentaire très similaire à celle de l'échantillon PBA2V et donc du goudron. Toutefois, Bartle et al. [45] proposent que les suies de bois sont des groupes poly-aromatiques liés par un réseau de liaisons à des groupes aliphatiques ou oxygénés. De plus, la suie contient des espèces qui sont, dans l'ensemble, similaires à celle de la-bio-huile ou des goudrons [113]. Ceci s'explique pour les suies de type

AALH mais aussi pour des conditions de température qui font que la suie ne connaît pas de maturation importante. Par conséquent, les matières organiques présentes dans ou sur la suie ne s'oxydent pas et ne se dégradent pas. Dans ce cas, la proportion de suie n'est plus majoritaire au détriment des composés oxygénés, d'où cette proximité chimique avec un goudron.

- Les particules émises par la combustion de bois dans des foyers fermés. Les résultats d'imbrûlés solides obtenus par Rabot-Querci [40] sont relativement proches de ceux que nous obtenons pour la majorité des résidus « réels » et « artificiels ». Cependant, le terme de particules de combustion est très vaste. Malgré les écarts observés dans la littérature sur les teneurs [40, 103, 142], les particules semblent contenir une quantité importante de composés oxygénés.

Finalement, il ne ressort pas un matériau unique équivalent valable pour l'ensemble des résidus « réels » et « artificiels » (PB), du fait de la forte hétérogénéité entre les résidus. En effet, comme le met en avant le Tableau 2-13, un écart de près de 10% *w. t.* de C et de 7% *w. t.* de O existe entre les résidus PBA1-C1 et le résidu PBA2V. D'autant plus, que ces deux résidus « artificiels » sont produits avec la même procédure d'essai.

Cette importante différence s'explique par la position des résidus dans le conduit, plus précisément de leur hauteur ou de leur distance par rapport à la chambre de combustion. En effet, plus les résidus sont proches de la chambre de combustion (PBA1-C1, PBA1-C2 et PBA2H tous à moins de 2 m), plus les résidus ont une proportion massique de C élevée.

Deux hypothèses peuvent expliquer ces tendances. La première réside dans le cycle de maturation des dépôts. Des études font référence à la transformation du coke après le processus de dépôt [92, 128] et de nouveaux paramètres d'influence sont proposés :

- La durée d'exposition [8, 11, 77].
- La répétition des cycles de chauffage [8, 11, 124].

Burch et *al.* [11] proposent alors un schéma de maturation de la « créosote » (résidu de combustion déposé), présenté sur la Figure 2-27. En effet, avec la chaleur émise par la combustion, l'eau s'évapore et laisse place à un dépôt composé d'huiles, de goudrons et d'hydrocarbures. Dans notre cas, ceci correspondrait aux échantillons avec une concentration de O la plus importante (par exemple PBA2V). Les éléments condensés ou adsorbés peuvent au fur et à mesure subir des réactions de polymérisation pour former des goudrons plus lourds (évaporation des composés liquides) ou fusionner avec des structures fortement carbonées [82, 124]. Le dépôt devient alors réfractaire et ordonné. Si la température est suffisamment élevée, le dépôt est partiellement décomposé, conduisant à la génération d'un dépôt floconneux et friable [8, 11, 45]. Dans ce cas, la proportion de C doit croître, ce qui correspondrait à l'échantillon PBA2H.

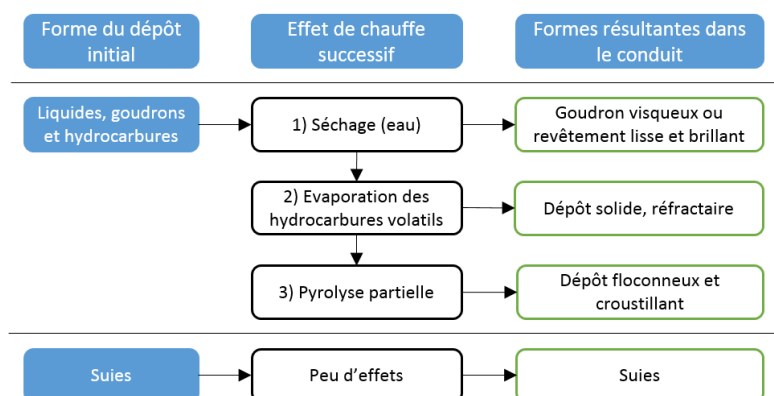


Figure 2-27 : Organigramme des différentes étapes de transformation de la « créosote », adapté de [11]

Ces remarques permettent de conclure que :

- La maturation des résidus au cours du temps (succession de cycle de chauffage) est plus ou moins marquée en fonction de la hauteur et donc de la température au sein du milieu.
- Les concentrations en C et O évoluent en fonction de la hauteur dans le conduit et des conditions de combustion.

Pour affiner l'étude de composition élémentaire, nous avons choisi d'exprimer les ratios atomiques selon le diagramme de Van Krevelen [143], qui est utilisé pour exprimer le taux d'aromaturation des hydrocarbures. La Figure 2-28 illustre les résultats obtenus.

De ce diagramme, les zones caractéristiques, plus ou moins vastes, des produits étudiés sont identifiables.

- Les suies et les charbons obtenus à haute température (supérieures à 750°C) disposent des mêmes rapports et sont très aromatiques.
- Les goudrons et les charbons (températures inférieures à 600°C) disposent de rapports (ratio de H/C en fonction du ratio O/C) très différents, engendrant un large domaine représentatif de ces deux matériaux (cf. cadres orange et rouge sur la Figure 2-28). A l'intérieur de ceux-ci, nous trouvons le goudron commercial et le charbon « artificiel » que nous avons utilisé.
- Les résidus « réels » et « artificiels » ont une composition qui se situe entre celle du charbon faiblement aromatique (250 à 600°C) et celle des goudrons primaires et secondaires. Les poussières recensées dans la littérature sont également dans cette zone.

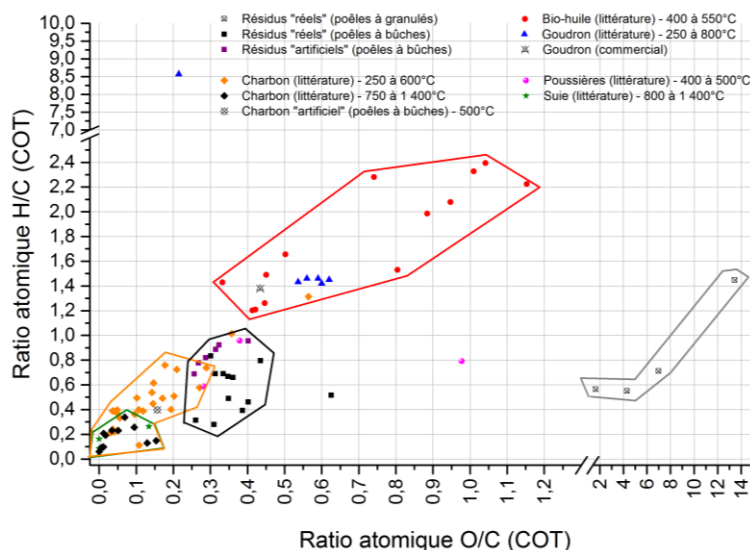


Figure 2-28 : Diagramme de Van Krevelen pour les résidus, charbon, goudron, bio-huile et suies

Les rapports atomiques permettent de compléter les observations précédentes. En effet, l'analyse élémentaire a mis en avant que les résidus sont proches de goudron, de suies de bois ou encore de particules issues de la combustion dans un foyer fermé. Nous pouvons désormais faire les hypothèses suivantes :

- La qualité de combustion impacte fortement la composition élémentaire des résidus (surtout C et O) [102]. Par ailleurs, le résidu reste majoritairement composé de carbone.
 - Plus la température de combustion et des fumées est faible, plus le résidu est polaire et peu aromatique ($H/C > 0,6$). Ainsi, plus de matières organiques sont condensées [41, 102], tendant donc vers du goudron. Par ailleurs, les résidus disposent de moins de minéraux (cendres volatiles) [40, 142]. Le résidu dispose d'un aspect visqueux et gonflé (bullé).

- Plus la température de combustion et des fumées est forte, moins le résidu est polaire et plus il est aromatique ($H/C < 0,6$). Il se rapproche d'une structure principale typique du charbon [124]. La proportion de composés inorganiques croît également. Le résidu prend alors la forme de flocon ou d'une structure très friable.
- Les conditions de combustion, bonnes ou mauvaises, ne sont pas figées au cours d'une période de chauffage (sur plusieurs mois) et il est fort possible que les deux soient rencontrées pour un même appareil. Par conséquent, les suies et les matières organiques condensées sont produites en même temps ou du moins, en alternance. Une ou l'autre sera favorisée, ce qui peut engendrer la fluctuation de carbone, comme observée dans le Tableau 2-13.
- Par conséquent, Les résidus sont hypothétiquement composés d'une proportion de goudron donnée et d'une proportion de charbon.
- Les goudrons présents dans les gaz de pyrolyse et de combustion condensent soit sur des particules dans les fumées, soit directement sur la paroi ou le dépôt existant.

Afin de confirmer ces hypothèses, une analyse spectroscopique est réalisée.

2.2.3. Analyse spectroscopique

2.2.3.1. *Descriptif expérimental*

L'étude spectroscopique se réalise en deux temps.

D'abord, certains échantillons sont analysés à partir d'un spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) de la marque Perkin Elmer, modèle Spectrum GX 2000. A l'aide de la bibliothèque des longueurs d'ondes et de l'absorption infrarouge correspondante [144], les principales liaisons chimiques composant les résidus sont identifiées, permettant la détermination des principaux groupes et structures atomiques. Ces essais sont sous-traités à l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP).

Puis, une analyse spectroscopique par résonance magnétique nucléaire (RMN ^{13}C) permet d'avoir une meilleure précision quant aux liaisons existantes en-dessous de 1500 cm^{-1} . Aux longueurs d'ondes des lasers utilisés (632,8 et 514,5 nm), des phénomènes de luminescence apparaissent, amplifiés par la présence importante d'impuretés organiques. Ainsi, le signal Raman est moins intense que celui de la luminescence. Ne disposant pas d'autre laser, nous ne pouvons pas discerner la présence de carbone graphitique ou désordonné et en définir les rapports d'intensités intégrés entre les bandes D et G.

Une présentation détaillée des caractéristiques de ces appareils et des protocoles expérimentaux associés est réalisée en ANNEXE B.

Une partie des échantillons est sélectionnée pour cette campagne d'essai, se basant sur les résultats de l'analyse élémentaire. Sont retenus les matériaux de référence (goudron commercial et charbon « artificiel »), les résidus « artificiels » PBA1-C1 à PBA1-C5 et PBA2V et les résidus « réels » PB1 à PB5 inclus, PB8, PB10 et PB12. Les résidus « réels » sont choisis car représentatifs des 4 principaux groupes de résidus définis jusqu'à présent. Pour les résidus « artificiels » (PBA1-C1 à PBA1-C5 et PBA2V), ce sont ceux dont les conditions d'obtention sont les plus connues.

2.2.3.2. *Synthèse des résultats*

Les résultats graphiques sont normalisés pour comparer plus aisément les échantillons entre eux. Cette normalisation permet d'avoir les mêmes niveaux initiaux mais impacte les niveaux de transmittance de chaque pic (importance moindre de par le caractère qualitatif de cette étude). En revanche, le nombre d'onde infrarouge où les pics apparaissent n'est pas influencé. Nous obtenons alors les spectres illustrés par la Figure 2-29.

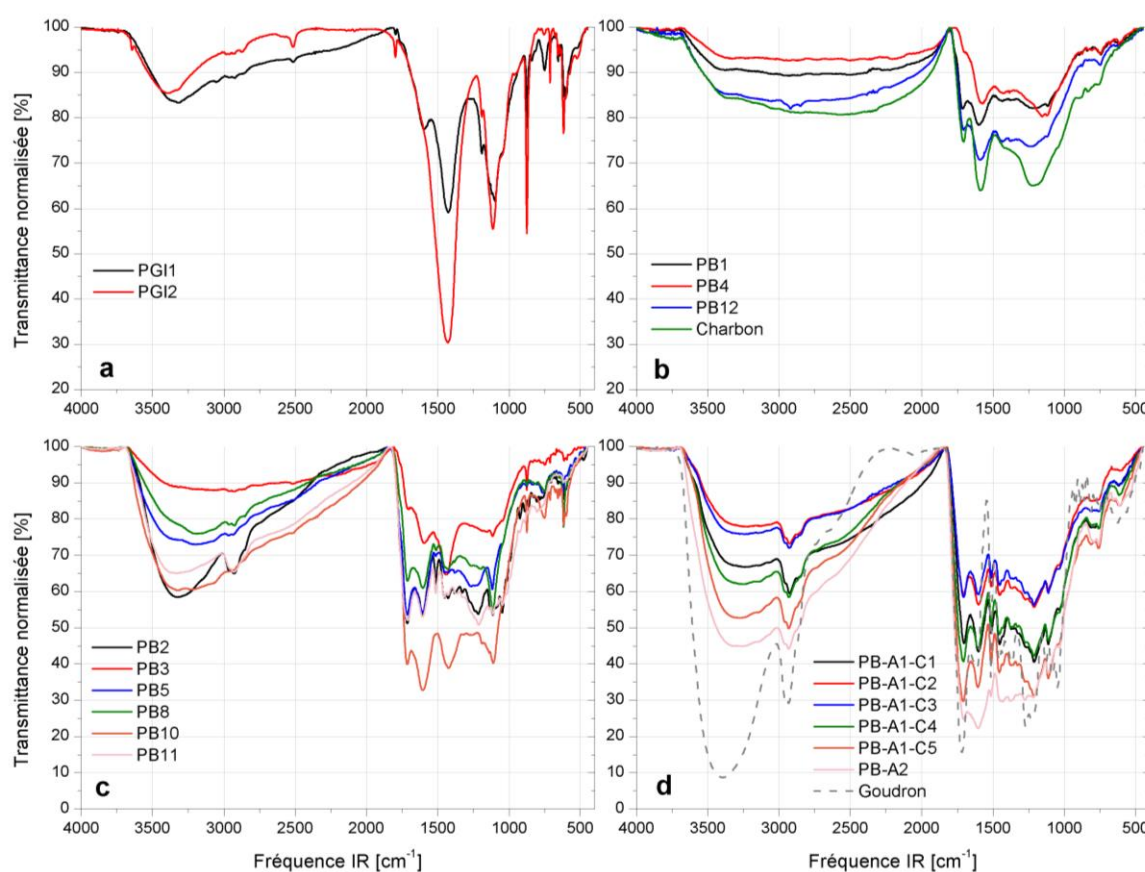


Figure 2-29 : Transmittances normalisées en fonction des nombres d'onde des résidus "artificiels" et "réels"

Le Tableau 2-14 récapitule les résultats de la nature des espèces chimiques.

Espèces chimiques observées	Groupe n°1	Groupe n°2	Groupe n°3	Groupe n°4	
	PGI1 & 2 (Fig. 2-29-a)	PB1, PB4, PB12 & charbon (Fig. 2-29-b)	PB3, PB5, PB8 et PB10 (Fig. 2-29-c)	Goudron (Fig. 2-29-d)	PBA2V, PB2, PB11 et PBA1-C1 à C5 (Fig. 2-29-c & d)
Acide aliphatique	-	✓	✓	✓	✓
Acide saturé	✓	-	-	-	-
Alcool primaire	-	-	-	-	✓
Alcool secondaire	✓	(✓)	✓	-	✓
Alcool tertiaire	✓	(✓)	✓	✓	-
Ether aliphatique	✓	✓	✓	✓	✓
Ether aryl-alkyl	-	-	-	✓	✓
Ester (acétyl)	-	-	-	✓	-
Phénol	(✓)	✓	✓	✓	✓
Alkyl	✓	✓	✓	✓	✓
Aromatique	✓	✓	✓	✓	✓
Soufre	✓	-	✓	-	-

Entre parenthèses, sont spécifiées l'hypothétique présence d'espèce chimique.

Tableau 2-14 : Nature des espèces chimiques observées selon le groupe de résidu et de matériau de référence

Les principales liaisons chimiques observées sont du type O-H, C-H, C=O, C=C d'aromatiques, =C-H d'aromatiques et -C-O, c'est-à-dire représentant :

- Les hydrocarbures saturés (chaînes alkyles plus ou moins longues) et insaturés (aromatiques de type benzénique).
- Les fonctions carbonyles (alcool, acides carboxyliques aliphatiques, éthers et phénols) et dans peu de cas, des composés soufrés (résidus PGI, PB3 et PB10 seulement).

- L'eau.

Par ailleurs, les espèces chimiques observées sont similaires à celles de l'analyse chimique de certains matériaux de la littérature :

- Les goudrons formés à des températures inférieures à 600°C [37, 50, 93, 98, 145], contenant des composés phénoliques, des acides, des alcools et des aromatiques.
- Les goudrons formés au-dessus de 600°C.
- Les suies de bois où deux gammes de matières sont proposées [45, 113], à savoir principalement des hydrocarbures aromatiques et des alkyles puis des composés oxygénés (composés phénoliques, goudrons, acides, cétones et aldéhydes).
- Les poussières où il existe une part majoritaire de HAP [43, 69, 104, 146], des COV non oxygénés [52, 72, 103, 146], des COV oxygénés (acides) [52, 72, 103, 146] et des composés phénoliques [52, 71, 72, 146].

Grace à la similarité des spectres des résidus et des matériaux de référence entre eux, 4 groupes de résidus sont proposés :

- Les résidus PB1, PB4 et PB12 disposent de nombres d'onde très similaires à celle du charbon. Pour autant, ceci signifie seulement que les mêmes espèces sont présentes.
- Les résidus PBA2V, PB2, PB11 et PBA1-C1 à C5 ont une réponse ressemblant à celle du goudron. Toutefois des écarts importants sont relevés notamment aux hauts nombres d'onde.
- Les résidus PGI 1 et PGI 2 qui proposent un spectre atypique. Il semble toutefois y avoir la présence de composés avec des groupes fonctionnels oxygénés.
- Les résidus PB3, PB5, PB8 et PB10 dont le spectre est une association entre celui du charbon (< à 2000 cm^{-1}) et du goudron (> à 2000 cm^{-1}).

La dernière conclusion concerne la structure des résidus et conforte l'hypothèse que les résidus sont composés :

- D'une structure de carbone ordonné, avec une bande de vibration à 1587 cm^{-1} (bande G) correspondant à la vibration du carbone graphitique lors de l'analyse RMN¹³C (résidu PBA1-C1). Cette structure est typique des charbons et des suies.
- D'une structure de carbone désordonné, avec une bande de vibration à 1350 cm^{-1} (bande D) correspondant à la vibration du carbone désordonné (résidu PBA1-C1, ¹³C). C'est une structure typique des espèces oxygénées.
- Les résidus semblent ainsi disposer d'une base structurale ordonnée associée à une quantité plus ou moins importante de goudron, soit sur la surface des résidus, soit intégrée dans leur structure.

En revanche, du fait de la nature des résidus (impuretés organiques, solubilités différentes...), ces résultats ne sont que qualitatifs. Ainsi, il n'est pas possible de déterminer précisément la proportion de chacune des familles chimiques représentées.

2.2.4. Aspect structurel des résidus

2.2.4.1. *Objectifs et descriptifs expérimentaux*

Selon le phénomène de dépôt mis en jeu, l'assemblage et la croissance des résidus divergent. De plus, une fois que le résidu est déposé sur la paroi du conduit de fumée, il continue à évoluer.

Par conséquent, l'analyse de l'aspect structurel des résidus peut aider à la différenciation des types de résidus. Trois aspects sont analysés :

- La granulométrie renseigne sur la taille des résidus et permet de regrouper les résidus disposant des mêmes spécificités. 9 tamisoirs en toile métallique avec des tailles de mailles évoluant (selon NF ISO 565 [147]) de 4 mm de diamètre jusqu'à 0,045 mm ont été utilisés.

Après chaque tamisage, il est noté la masse de particules/grains recueillis. Le traitement des résultats se réalise en présentant l'évolution des proportions massiques de résidu en fonction de la taille des particules. L'ensemble des résidus sont concernés par l'étude.

- L'aspect macroscopique permet de recenser les formes observées à l'échelle 1:1 sur les parois des conduits de fumée et potentiellement, de faire un lien avec l'analyse chimique. Le protocole consiste en la réalisation de multiples clichés sur un papier quadrillé (un carreau équivaut à un carré de 1 cm de longueur). Ainsi, nous dissociions distinctement les différentes typologies puis étudions plus précisément celles particulières portant un intérêt. Une partie seulement des échantillons est concernée.
- L'aspect microscopique permet de définir l'aspect des particules à l'échelle microscopique des résidus, puis d'identifier la présence de formes particulières (aspérités, porosité...) et d'espèces chimiques (suies, minéraux, goudron...). Un microscope optique de type Axio Imager Vario Z2 (fabricant Zeiss) est utilisé. Cet appareil permet d'atteindre des échelles de mesure de l'ordre du μm voir du nm . Le protocole consiste à réaliser des clichés à une vue d'ensemble (grossissement $\times 2,5$) puis de réduire la vue jusqu'à s'intéresser à des aspects précis de surface (grossissement $\times 50$ à $\times 100$). Seuls certains échantillons sont concernés.

Pour chacun des 3 dispositifs expérimentaux, les observations visuelles faites sont comparées entre les résidus de manière à identifier des concordances et ainsi proposer un classement des résidus et des matériaux de référence.

2.2.4.2. Synthèse des résultats

Le Tableau 2-15 recense l'ensemble des résultats obtenus. De par leur nature, le goudron (visqueux) et le charbon (très gros morceaux) ne sont étudiés qu'à l'échelle microscopique.

Caractéristiques	Groupe n°1 PG11 à 5	Groupe n°2 PB4, 5, 7, 8, 9 & PB10	Groupe n°3 PB2, 3, 6, 11, PBA1- C3 à C5 & PBA2V	Groupe n°4 PB1, 12, PBA1-C1 à C2 & PBA2H
Proportion de particule inférieure à 1,6 mm de diamètre	Plus de 80% w. t.	Plus de 65% w. t.	Moins de 65% w. t.	Moins de 40% w. t.
Typologie principale de particule	Poudre	Poudre	Grain & plaque	Grains & plaque
Typologie secondaire de particule	-	Plaque	Poudre	Poudre
Couleur des résidus	Brune	Marron Noire (PB4 & 9)	Noire Marron (PB6)	Noire Marron (PBA2H)
Aspects de structure des particules (macroscopiques)	-	Luisants & lisses Crouteux Granuleux	Luisants & lisses Luisants & reliefs Crouteux Granuleux Poreux	
Aspérités de surface (microscopiques)	Blocs plats Dômes (gouttes)	Agglomérats Blocs plats Dômes (gouttes) Homogène	Agglomérats Fissures Pores & cavités Dômes & dendrites Irrégulière (liquide)	Agglomérats Fissures Pores & cavités Dômes & dendrites Homogène
Matières chimiques déposées en surface (microscopiques)	Inorganiques Goudrons	Inorganiques Suies Goudrons	Inorganiques Suies Goudrons	Inorganiques Suies Goudrons

Tableau 2-15 : Résultats de l'analyse par l'addition successive des proportions massiques de chaque taille de grains et de la typologie des particules composant les résidus

Quel que soit leur groupe, les résidus sont composés d'une proportion importante de particules/grains inférieurs à 1,6 mm de diamètre. Ceci est dû à la combustion et donc à la nature et aux caractéristiques dimensionnelles des particules qui se déposent dans le conduit, mais aussi, du fait de la méthode de ramonage qui dégrade les résidus plus gros en de multiples morceaux plus fins. Par conséquent, deux catégories sont retenues : les poudres et les grains grossiers, à savoir ayant un diamètre respectivement inférieur et supérieur à 2 mm.

Le Tableau 2-15, met en avant les aspects structurels des particules (diamètres supérieurs à 4 mm), comme l'illustre la Figure 2-30. 6 aspects remarquables des résidus sont observés :

- Floconneux, c'est classiquement le cas des résidus sous forme de poudre accrochés sur la paroi du conduit de fumée.
- Poreux (cf. Figure 2-30-a), l'aspect fait penser à une mousse et donne l'impression d'un dépôt réalisé de manière chaotique. Il est essentiellement rencontré sur les résidus en bloc où nous observons de nombreux cratères.
- Luisants (ou vitrifié) et lisses (cf. Figure 2-30-b). Cet aspect ressemble fortement à du goudron sous son aspect visqueux. Nous le rencontrons la plupart du temps sur des plaques. Dès lors, nous pouvons l'assimiler à du bistre, c'est-à-dire du goudron qui a condensé sur la paroi du conduit de fumée.
- Luisants avec reliefs (cf. Figure 2-30-c). Ce relief provient de nombreuses aspérités comme des dendrites, des coques (potentiellement remplie d'air) ou mêmes des gouttes condensées. Nous les observons sur les éléments volumineux comme les plaques et les blocs.
- Croûteux (cf. Figure 2-30-d), c'est-à-dire une couche durcie dont la partie superficielle (supérieure) semble friable (très sèche), provenant de l'assèchement d'un liquide par exemple. La Figure 2-30-e montre l'existence d'une couche luisante sous la couche superficielle.
- Granuleux (cf. Figure 2-30-f), donnant l'impression d'une association d'une multitude de petits grains entre eux. Cet aspect est observé sur des plaques et les blocs.

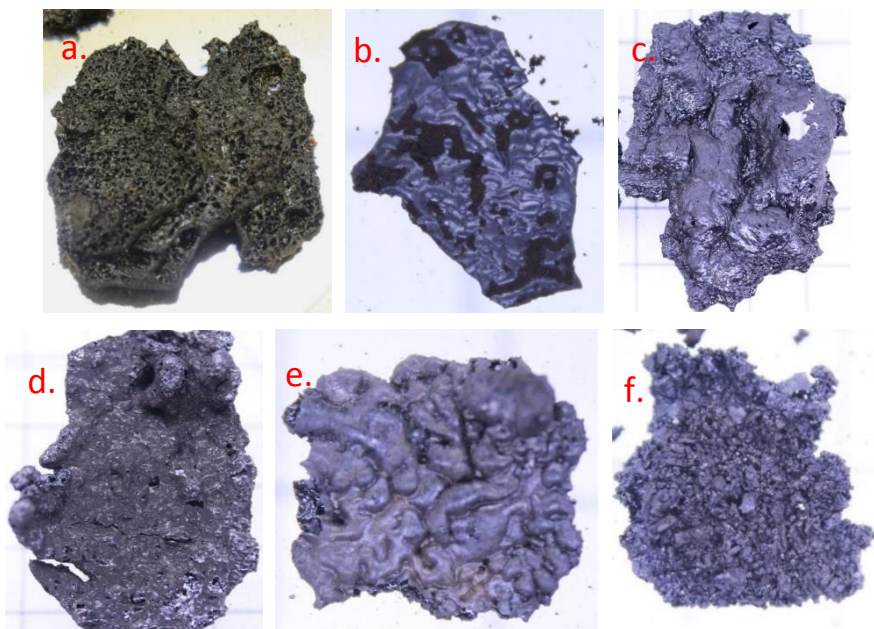


Figure 2-30 : Clichés des différents aspects de surface observés – a : poreux – b : luisant et lisse – c : luisant avec relief – d et e : croûteux – f : granuleux

Les aspects de la Figure 2-30 coïncident avec plusieurs descriptions de la littérature présentées dans les sections précédentes. Ce sont les surfaces lisses, des sphères denses et lisses (gouttelettes de goudron), des surfaces poreuses ou encore des cénoosphères.

Le Tableau 2-15 recense également l'aspect des résidus à une échelle microscopique. Ceci permet de retrouver les mêmes aspects de surface qu'à l'échelle macroscopiques mais surtout d'identifier les aspérités de surface plus précisément, comme :

- Des blocs plats déposés à la surface du résidu (cf. Figure 2-31-a). Ils sont généralement réfléchissants, et nous considérons ces blocs plats comme étant du goudron.
- Des surfaces homogènes (cf. Figure 2-31-b) ou irrégulières (cf. Figure 2-31-c). Ceci traduit respectivement une surface lisse ou au contraire accidentée. La structure irrégulière laisse penser à un liquide figé ou visqueux avec du relief qui est complexe à interpréter.
- Des dômes (cf. Figure 2-31-d), dendrites et carbone aciniforme (ressemblant à des grappes de raisin) provenant de la coagulation et de la recondensation de composés carbonés ou de particules de type colloïdales comme observées par [113] (échelle 2 μm) et [117] (échelle 24 μm). Les dômes ou gouttes peuvent atteindre des tailles jusqu'à 250 μm .
- Des pores, des inclusions et des cavités (cf. Figure 2-31-e) provenant de la libération de gaz au cours du traitement thermique, d'arrachement de dépôts à la surface ou de la maturation chimique du résidu.
- Des fissures (cf. Figure 2-31-b-c-d-e) dues à l'action mécanique de ramonage, des cassures naturelles ou encore un élargissement de réseau de pores.
- Des agglomérats de matières (cf. Figure 2-31-a-b-e-f). A cette échelle, il est difficile de définir si ce sont des matières inorganiques, des suies ou autres choses. En effet, des études sur la morphologie des suies en SEM mettent en avant que les suies sont sous forme de groupes (cluster de globules nanométriques) de filaments [40, 113] et qu'elles sont visibles dès 5 μm [98, 122, 141]. Par ailleurs, elles disposent d'un aspect lisse, régulier et uniforme [98, 113, 122, 141].

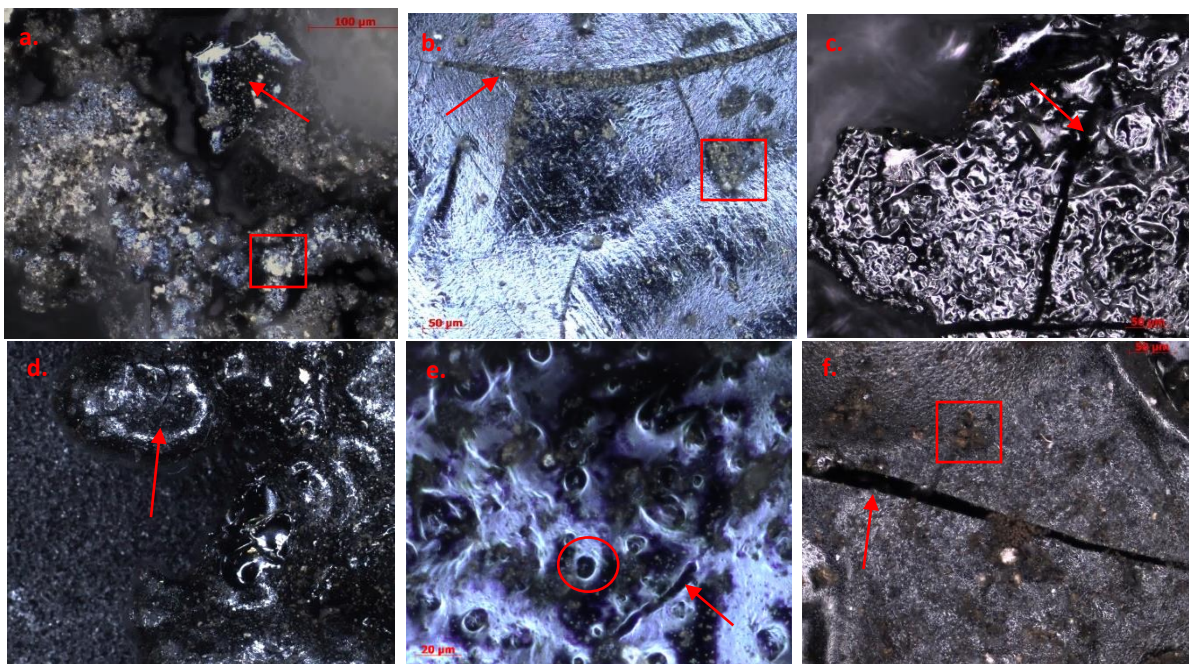


Figure 2-31 : Illustration des aspérités en surface du résidu – a : PB10, x20 & lumière polarisée – b : PB8, x20 & champ sombre – c : PBA2V, x20 & champ sombre – d : PB11, x2,5 & champ sombre – e : PB10, x50 & champ sombre – f : PB1, x20 & champ sombre

Ces aspects, autant à l'échelle macro que microscopique, sont la preuve d'une certaine hétérogénéité des résidus. De plus, le mode de dépôt des particules sur la paroi puis la maturation du dépôt ainsi formé doit impacter considérablement l'aspect de celui-ci. Ainsi, Henry et al. [148] proposent les différentes structures de dépôt classiquement observées, comme l'illustre la Figure 2-32.

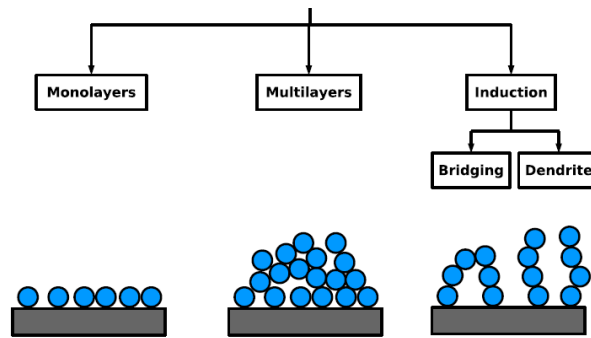


Figure 2-32 : Schéma des situations typiques pour la structure des dépôts [148]

En synthèse, les résidus peuvent être classés en 4 groupes distincts :

- Le groupe 1, qui concerne les résidus de poêle à granulés (PGI), compte peu de polluants organiques. C'est pourquoi il n'est observé que des blocs extrêmement fins, non agglomérables entre eux, assimilables à de la poudre.
- Les résidus du 2^{ème} groupe sont issus de la pyrolyse et de la combustion de bois de bonne qualité (sec et fendue) dans des appareils performants et maintenus en bon état de fonctionnement. Dans ces conditions, les dépôts sont essentiellement composés de particules solides très fines, issues d'une combustion bien avancée du bois. Ainsi, ces dépôts assimilables à de la poudre, avec, de manière éparpillée des plaques de faibles dimensions et épaisseurs.
- Pour le groupe 3, les résidus (PB2, PB3, PB6, PB11, PBA1-C3 à C5 & PBA2V) proviennent de conduits en contact direct avec l'extérieur (partie du conduit à l'extérieur du bâtiment). Par conséquent, les produits qui se déposent sur la surface sont de différentes natures (particules solides, liquides...) et la chaleur locale dans le conduit ne permet pas de modifier fondamentalement la structure du dépôt. En revanche, ces faibles températures provoquent des agglomérats entre les différents grains, notamment à travers la condensation des goudrons. Ainsi, les échantillons du groupe 3 sont principalement composés de grains de plus ou moins grandes dimensions et non de poudre (typologie minoritaire).
- Le groupe 4 regroupe les blocs les plus conséquents en taille. Ces résidus (PB1, PB12, PBA1-C1 à C2 & PBA2H) correspondent à ceux les plus proches de la chambre de combustion où la chaleur est plus importante qu'en partie haute de la cheminée, ce qui permet de transformer les résidus initiaux en des résidus plus carbonés avec une structure plus ordonnée et donc plus solide.

Le charbon « artificiel » et le goudron ont une structure très différente des résidus.

- Le goudron dispose d'une surface avec des pores et des matières inorganiques.
- Le charbon a une structure lisse et fibreuse où les trachéides, les rayons ligneux et les fibres du bois sont visibles, autrement dit, une structure proche du bois initial.

Toutes les remarques issues de l'analyse visuelle confirment les analyses précédentes, à savoir que :

- Les résidus sont un mélange de plusieurs composés qui sont les matériaux inorganiques (cendres par exemple), les goudrons condensés, les structures carbonées et potentiellement les agrégats de suies.
- La proportion de chacun des composés varie selon la provenance des résidus (poêle à granulés et à bûches). Ceci sous-entend que les conditions de combustion ont un fort impact.
- L'assemblage de ces matières entre elles et donc, la forme ou la structure finale des résidus, dépend fortement des processus de dépôts mis en jeu, des polluants et des particules présents dans les gaz de combustion, mais aussi de la maturation des résidus à plus long terme. Il

dépend ainsi de l'interaction avec la surface de composés chimiques (cas du goudron), pour finalement se fondre dans la structure et devenir un site possible pour de nouveaux dépôts.

- L'aspect visuel des résidus renseigne en partie sur la manière dont le dépôt s'est créé (bonne ou mauvaise combustion, condensation...) et de sa nature (plutôt goudronneux, inorganique, charbonneux...).

2.3. Propriétés physiques et thermiques des résidus

2.3.1. Masse volumique apparente et réelle

2.3.1.1. Objectifs et descriptifs expérimentaux

Au cours de cette étude, deux masses volumiques sont estimées :

- La masse volumique apparente correspond à la masse volumique des résidus déposés sur le conduit de fumée, c'est-à-dire en tenant compte de la présence de l'air dans les interstices entre résidus et dans les pores des résidus. Elle se détermine en remplissant un volume connu par une masse connue de résidu. Sa connaissance est nécessaire lors des essais au Cône Calorimètre, tout particulièrement pour définir la masse d'échantillon à disposer dans le porte échantillon. Ensuite, la comparaison des masses volumiques apparentes des échantillons « artificiels » et « réels » avec les matériaux de la littérature vont permettre de confirmer les résultats de l'analyse chimique.
- La masse volumique réelle correspond à la masse volumique du squelette du résidu après extraction de l'air dans les pores. C'est cette masse volumique réelle qui est la plus souvent annoncée dans la littérature scientifique. Elle se détermine par le volume d'eau extrait après l'ajout d'une quantité connue de résidu [149]. L'utilisation de l'eau permet de supprimer l'influence de l'air présent entre les particules (encombrement perdu à cause du mauvais assemblage) et dans les pores sur le calcul de la masse volumique. Cette grandeur rend la comparaison plus pertinente avec des matériaux liquides (visqueux) non poreux, comme le goudron. C'est également cette masse volumique qui apporte le plus d'information quant à la structure réelle du matériau.

Les incertitudes sont déterminées à partir des données de précision de la balance (fournit par le constructeur), de l'incertitude sur le récipient de mesure et de la répétabilité des mesures de la masse volumique réelle et apparente (représentée par 3 essais).

2.3.1.2. Synthèse des résultats

Les estimations de la masse volumique apparente et de la masse volumique réelle des résidus et matériaux de référence sont respectivement illustrés par les Figure 2-33-a et b.

Ces figures mettent en avant des différences pouvant être très importantes entre la masse volumique apparente et réelle. Cette différence est liée aux interstices et aux pores des résidus ou à la granulométrie mais aussi par l'effet hydrophile ou hydrophobe des résidus (biais lié à la méthode de mesure). En effet, avec cette méthode de mesure (utilisation de l'eau), certains résidus doivent être fortement polaire, chargée ou disposer de nombreuses liaisons hydrogènes et oxygènes qui sont totalement ou fortement solubles dans l'eau.

- C'est le cas pour le PGI2 et les cendres (rapport de la masse volumique réelle sur apparente supérieur à 5). De manière moindre (rapport supérieur à 2), cela concerne aussi les échantillons PGI2, PB6, PB11, PB12, PBA2H et PBA1C1 à C3. Ces échantillons se caractérisent par une structure en bloc très friable ou en poudre. De nombreuses liaisons avec une molécule O doivent exister.
- Au contraire, les résidus qui sont hydrophobes ne vont pas connaître d'augmentation conséquente de leur masse volumique. C'est le cas des échantillons PGI1, PGI4, charbon, PB2,

PB5, PB8 et PB10 (rapport inférieur à 1,3). En fait, au lieu que l'eau remplisse les espaces entre les particules, ces dernières vont se rassembler en gardant l'air dans les interstices. Ces résidus disposent majoritairement de liaisons carbone - hydrogène.

- Pour les autres résidus (rapport entre 1,5 et 1,9), l'eau n'impacte pas significativement la mesure. Ces résidus ont la spécificité d'être composés de gros grains ou d'un mélange poudre/plaque. Dans ce cas, la différence entre la masse volumique réelle et apparente est minimisée, du fait d'un volume plus restreint à combler par l'eau.

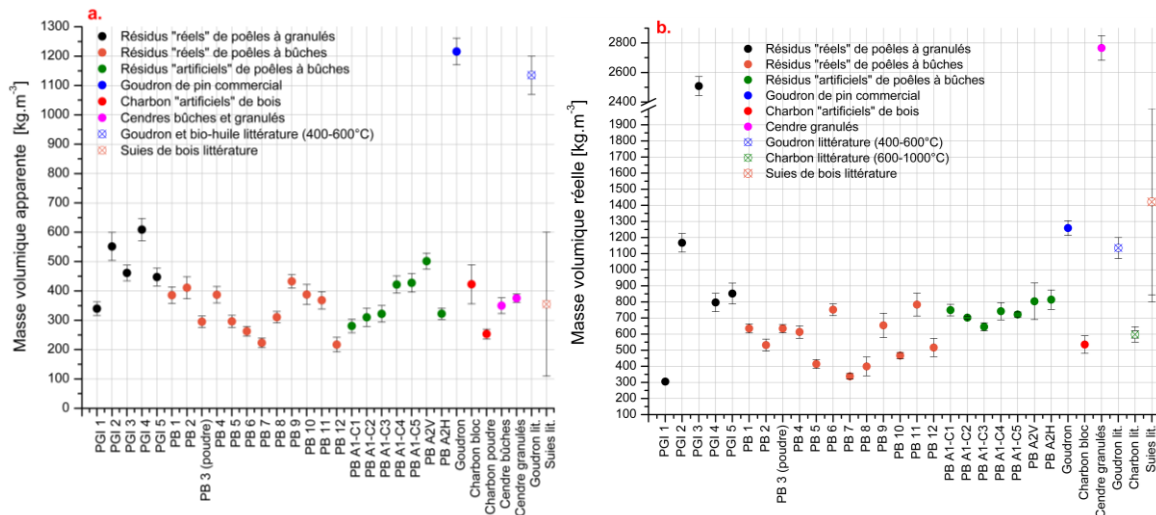


Figure 2-33 : Masse volumique apparente (a) et réelle (b) en fonction des matériaux de cette étude et de la littérature scientifique [70, 75, 76, 150, 151]

Finalement et malgré le biais expérimental, une classification des résidus peut être proposée à partir de la masse volumique réelle, Tableau 2-16.

Masse volumique [$kg \cdot m^{-3}$]	Groupe n°1		Groupe n°2		Groupe n°3	Groupe n°4
	PGI 1	PGI2 à 5	PB1, 2, 3, 4, 5, 7, 8, 10 et 12	PB6, 9, 11, PBA1-C1 à 5, PBA2V et PBA2H		
Structure des résidus	Poudre	Poudre	Poudre	Grains & plaques	Visqueux	Bloc
Apparente	340 ± 23	448 – 609	217 – 411	263 – 502	1216 ± 45	253 – 423
Réelle	305 ± 9	796 – 1167	338 – 635	645 – 814	1216 ± 45	535 ± 55

Tableau 2-16 : Classification des résidus et des matériaux de référence en fonction de la masse volumique apparente et réelle

Pour le groupe n°1, constitué des résidus de poêles à granulés (PGI), nous constatons :

- Que la masse volumique apparente des résidus PGI est de manière globale plus élevée que celle des résidus de la série des PB, comme l'illustre la Figure 2-33-a. En effet, ces échantillons sont principalement sous forme de poudre et d'autre part, ils disposent d'une proportion importante de cendre (> 45% w. t.). Il est donc suggéré que les cendres sont à l'origine de cette haute masse volumique.
- La masse volumique réelle des résidus PGI (sauf PGI1) est soit du même ordre de grandeur que celle des suies, soit de celles des cendres (cf. Figure 2-33-b). En fait, ces résidus ainsi que les suies et les cendres sont hydrophiles (solubles), d'où des masses volumiques réelles très fortes.
- Par conséquent, les particules déposées sur les parois sont donc une multitude de (nano)particules non agglomérées, de particules de cendre et potentiellement de particules de suies.

En ce qui concerne le groupe n°2, à savoir les résidus « réels » et « artificiels » :

- Il est difficile de conclure sur une quelconque tendance car pour l'ensemble des résidus PB, la masse volumique apparente évolue entre 200 et 500 $kg.m^{-3}$ quelle que ce soit la forme (poudre ou morceaux) et la provenance (« artificiel » ou « réel ») des échantillons. La masse volumique apparente des résidus est proche de celles du charbon ou des suies.
- En revanche, concernant la masse volumique réelle, il se distingue deux groupes dont la limite correspond à la masse volumique réelle du charbon, à savoir 600 $kg.m^{-3}$.
 - Les masses volumiques inférieures ou égales (résidus sous forme de poudre majoritairement). Dans ce groupe, nous retrouvons les résidus disposant d'une analyse spectroscopique et d'une masse volumique réelle similaire de celle du charbon (PB1, PB3, PB4, PB10 et PB12).
 - Les masses volumiques supérieures (résidus sous forme de grains et de plaques principalement) concernent tous les résidus « artificiels » et quelques résidus « réels » (PB6, PB9 et PB11). La température impacte effectivement la maturation des dépôts et potentiellement les mécanismes de dépôt. Malgré une composition élémentaire différente, la structure chimique des résidus « artificiels » est relativement proche.
- Par conséquent, malgré des différences chimiques (composition élémentaire) et visuelles (structures physiques), la masse volumique est gouvernée par la structure chimique des résidus. Ainsi, les résidus disposant d'une faible quantité de groupes fonctionnels oxygénés auront une masse volumique proche de celle du charbon (structure polycyclique). Au contraire, les résidus ayant des quantités importantes de groupes oxygénés auront une masse volumique plus forte que celle du charbon, se rapprochant de celle du goudron (bien qu'encore très éloignée). Ceci confirme l'hypothèse que certains résidus doivent disposer d'une concentration de goudron plus importante que d'autres.

Le groupe n°3, représentant le charbon, apporte une information intéressante pour les essais en Cône Calorimètre. Selon la forme du charbon (poudre ou morceau), un rapport de 2 est observé à masse volumique apparente. Ceci signifie que l'assemblage des grains intègre beaucoup plus d'air parasite qu'un morceau de charbon disposant d'une porosité donnée. Il est donc possible que lors des essais au Cône Calorimètre, la mise en place des résidus dans le porte échantillon intègre une part d'air surévaluée par rapport à celle observable sur la paroi du conduit, où les résidus sont liés entre eux.

2.3.2. Conductivité et effusivité thermique

2.3.2.1. Objectifs et descriptifs expérimentaux

La conductivité (λ) et l'effusivité thermique (e) des résidus sont déterminées à partir de l'analyseur TCi du fabricant C-Therm. La mesure consiste à positionner une quantité et une épaisseur de résidu connue dans un porte échantillon en laiton positionné à l'interface du capteur (disque chaud).

Les objectifs de cette caractérisation sont multiples :

- Définir la conductivité et l'effusivité thermique des résidus à masse volumique apparente. Ces grandeurs sont nécessaires dans l'utilisation de modèle numérique.
- Connaître la conductivité thermique à masse volumique réelle de manière à :
 - Déterminer la porosité des résidus.
 - Identifier si la structure chimique du résidu pilote le transfert thermique dans le résidu.

Le protocole d'essai consiste alors à mesurer la conductivité thermique des résidus à masse volumique apparente à 5 reprises puis de les compresser pour se rapprocher de leur masse volumique réelle (compression de 0,01 à 2 bars).

2.3.2.2. Synthèse des résultats

Le Tableau 2-17 présente les différents paramètres thermiques mesurés et calculés à température ambiante et avec un faible tassement (équivalent à la masse volumique apparente) : l'effusivité (e_{app}) et la conductivité thermique apparente et réelle (λ_{eff} et λ_c), puis la diffusivité (α_{app}) et l'inertie thermique (P_{app}). Les résultats sont présentés sous forme de moyenne pour les groupes établis lors de l'analyse structurale. En ANNEXE D sont recensés les mêmes paramètres thermiques pour chacun des résidus.

Echantillon	λ_{eff}	e_{app}	α_{app}	P_{app}	λ_c
	$[W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}]$	$[W \cdot K^{-1} \cdot m^{-2} \cdot s^{0,5}]$	$[10^{-7} m^2 \cdot s^{-1}]$	$[kW^2 \cdot m^{-4} \cdot K^{-2} \cdot s]$	$[W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}]$
Cendres de bois	0,047 ± 0,006	116,6 ± 24,7	1,80 ± 0,45	0,019 ± 0,005	0,247 ± 0,001
Charbon de bois	0,057 ± 0,002	135,2 ± 7,3	1,57 ± 0,02	0,019 ± 0,012	0,194 ± 0,003
PB « réels » en poudre	0,057 ± 0,006	145,5 ± 25,5	1,50 ± 0,15	0,020 ± 0,006	0,254 ± 0,040
Combustibles bois	0,058 ± 0,007	154,7 ± 24,5	1,43 ± 0,10	0,025 ± 0,008	–
PB « réels » en bloc	0,059 ± 0,006	146,3 ± 18,1	1,53 ± 0,29	0,025 ± 0,007	0,225 ± 0,050
PB « artificiels » en bloc	0,064 ± 0,005	174,5 ± 13,9	1,37 ± 0,02	0,029 ± 0,007	0,212 ± 0,048
PGI1 à 5	0,065 ± 0,008	176,5 ± 23,3	1,38 ± 0,04	0,032 ± 0,008	0,269 ± 0,012
Goudron	0,214 ± 0,002	683,3 ± 6,7	0,98 ± 0,02	0,467 ± 0,073	0,214 ± 0,002

Tableau 2-17 : Conductivité, effusivité, diffusivité et inertie thermique à température ambiante et masse volumique apparente de résidus "réels", "artificiels" et matériaux de référence.

De manière générale, tous les échantillons sont de bons isolants thermiques par rapport à l'air ($0,027 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$) à température ambiante, excepté le goudron qui a une conductivité et une effusivité environ 4 fois supérieure. Outre les matériaux de référence (combustibles bois, goudron, charbon et cendres de bois) et les trois groupes de résidus, la conductivité thermique à masse volumique apparente est :

- Comprise entre $0,04$ et $0,06 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$, pour tous les échantillons sous forme de poudre, sauf pour le résidu PB9 et les granulés broyés. Sont concernés également le charbon, la bûche broyée et les cendres provenant de bûches, de granulés et du résidu PBA2V. Certains résidus sous forme de grains sont également concernés comme le PB3, PB6, PB12 et le PBA2H.
- Comprise entre $0,06$ et $0,08 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$, pour l'ensemble des résidus sous forme de poudre fine provenant des poêles à granulés (PGI) ainsi que la grande majorité des résidus sous forme de bloc ou d'agglomérat (encombrement supérieur au millimètre) provenant d'appareils à bûche. Sont également concernés les granulés de bois et le résidu PB9, tous deux sous forme de poudre et de petite plaque (surface inférieure à 4 mm^2).
- Supérieure à $0,2 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ essentiellement pour le goudron.

Plusieurs explications peuvent justifier les écarts observés :

- Si le contact entre les résidus et le capteur est de mauvaise qualité, des poches d'air engendrent un biais de mesure. Ce commentaire est également valable dans la couche utile pour la mesure (épaisseur de pénétration).
- Deux porosités sont envisageables :
 - Celle interne avec des réseaux de pores internes dans un matériau.
 - Celle externe où le transfert de chaleur dépend fortement du contact thermique entre grains et blocs, et est affecté par l'agencement très aléatoire des inclusions.
- La composition chimique des résidus influence le transfert thermique par conduction qui est piloté par la vibration du réseau cristallin (phonon) [152]. A travers la concentration importante de minéraux et potentiellement de métaux dans les cendres, la conductivité électrique peut ne pas être négligeable.

Pour confirmer ces différentes hypothèses, une analyse des conductivités thermiques est réalisée en fonction du taux de compression (cf. Figure 2-34) et de la composition élémentaire (rapport O/C et H/C).

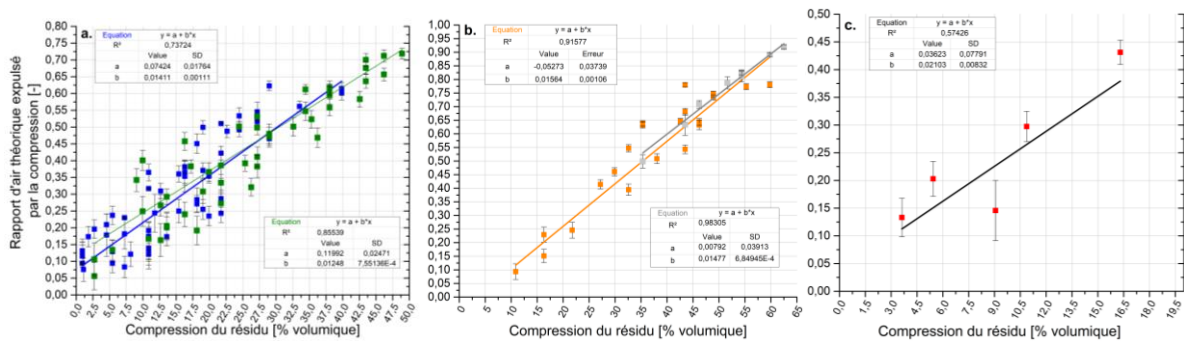


Figure 2-34 : Rapport d'air théorique expulsée en fonction de la compression du résidu pour les résidus en blocs et en poudre (a), les résidus PGI et cendres (b) et le charbon (c)

Les conclusions issues de cette analyse sont les suivantes.

- La compression des résidus engendre l'expulsion de l'air entre les grains et au niveau du capteur, la surface de contact entre les grains et les particules en est améliorée. La conductivité thermique des résidus est étroitement liée à la porosité du résidu.
- La proportion d'air extraite en fonction du taux de compression maximum, estimé pour tous les échantillons, suit une régression linéaire.
 - Les tendances sont très bonnes pour les PGI et cendres ($R^2 > 0,91$), plus mitigées pour les résidus PB sous toutes les formes (entre 0,73 et 0,85) et mauvaises pour le charbon (0,57) en tenant compte du point à 9% vol. (cf. Figure 2-34-c). Sinon, la corrélation est convenable.
 - Les coefficients des tendances étant similaires pour certains groupes (PGI et cendre puis PB entre eux), ceci signifie que les matériaux disposent d'un comportement similaire face à la compression mais aussi en termes de conductivité thermique.
- La compression des résidus jusqu'à 2 bars entraîne l'augmentation de la conductivité thermique, comme recensé dans le Tableau 2-17. Le facteur d'augmentation varie selon les échantillons :
 - Pour les résidus PGI et les cendres, le taux de compression est supérieur à 30% et les conductivités thermiques comprises entre 0,150 et 0,260 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$. Seulement la cendre PBA2V dispose d'une conductivité très inférieure à cause d'une compression bien plus faible. Par ailleurs, la compression entraîne une augmentation de la conductivité thermique apparente d'un rapport 3 à 5.
 - Concernant la série des PB, les niveaux de conductivité thermique sont semblables entre les résidus sous forme de poudre et de blocs. Ils sont supérieurs à 0,09 et inférieurs à 0,15 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$. La différence réside principalement dans le taux de compression qui est plus élevé pour les résidus sous forme de poudre, de l'ordre de 15% en moyenne. La compression entraîne une augmentation de la conductivité thermique apparente de 1,5 à 2 fois.
 - Les combustibles (charbon, granulés et bûches) disposent de la conductivité la plus faible à compression égale (au moins pour le charbon) à hauteur de 0,077 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$. L'augmentation de la conductivité thermique est inférieure à rapport 1,5.
- Une relation existe entre la composition chimique et la conductivité thermique des résidus provenant des appareils à bûches, tout particulièrement la chaîne carbonée.

- Un squelette composé d'hydrocarbures saturés (liaison simple entre carbone essentiellement) dispose d'une conductivité thermique plus importante, se rapprochant du goudron. Ceci concerne les rapports H/C les plus forts sur la Figure 2-35-a (résidu en bloc).
- Un squelette composé d'hydrocarbures aromatiques (rapport H/C faible), tend vers le charbon (cf. Figure 2-35-a).
- Les groupes fonctionnels -OH et -CO impactent peu le transfert conductif du résidu, contrairement aux liaisons carbone-carbone simples ou doubles (cf. Figure 2-35-b).
- Il ne semble pas y avoir de relation entre les résidus PGI et la structure moléculaire (cf. Figure 2-35-c et d).
- Du fait que les mêmes niveaux de conductivité sont répertoriés entre les résidus sous forme de poudre et de bloc, la nature des liaisons de la structure moléculaire n'impacte pas significativement le transfert conductif.

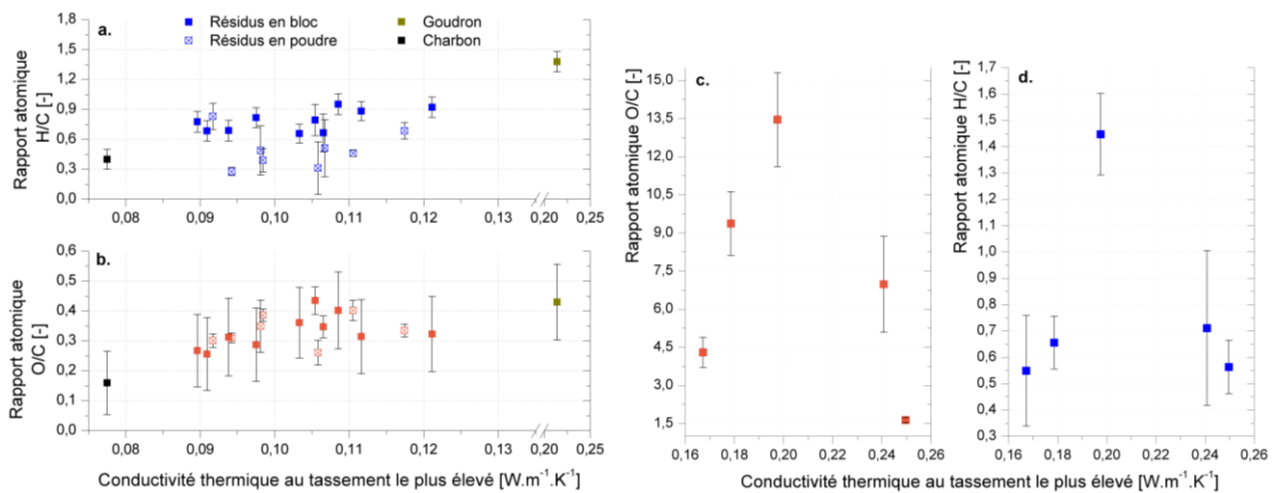


Figure 2-35 : Rapport atomique O/C et H/C en fonction de la conductivité thermique « réelle » des résidus de la série PB et des résidus PGI

2.3.3. Porosité

2.3.3.1. Démarche utilisée

Plusieurs articles proposent des modèles numériques (théorie du milieu efficace, Maxwell–Eucken en série ou parallèle...) pour déterminer la conductivité thermique effective des poudres alimentaires de différentes structures [153, 154, 155]. Ces modèles tiennent compte généralement de la porosité et des conductivités thermiques de l'air et du matériau sans pore, comme l'illustre la Figure 2-36.

Dans notre cas, nous ne connaissons pas la porosité contrairement à la conductivité effective. Nous allons détourner ces modèles afin d'en déduire une porosité approximative des résidus testés.

Différents modèles sont définis pour déterminer la porosité, notamment ceux dits « rigides » et ceux dits « flexibles » (cf. ANNEXE B pour plus de renseignements).

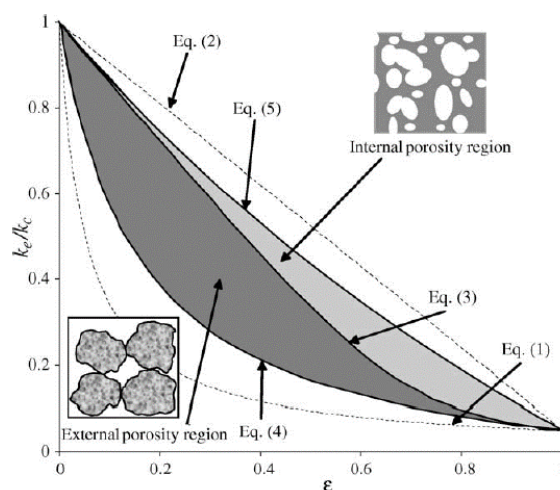


Figure 2-36 : Limites de conductivité thermique effective pour des matériaux poreux « interne » et « externe » -Eq(3) : modèle EMT - Eq(4) : porosité externe - Eq(5) : porosité interne [153]

Dans cette étude, un modèle « flexible » est retenu, basé sur la modification des modèles Maxwell en y ajoutant un paramètre de pondération empirique, nommé j . Ce paramètre empirique transcrit la qualité de la résistance de contact au transfert de chaleur entre des particules voisines dans des matériaux granulaires. Les matériaux granulaires ont une valeur de j plus faible que les matériaux avec une matrice en phase solide continue.

2.3.3.2. Synthèse des résultats

Les échantillons de la série des PGI, des cendres et de certains résidus PB correspondent parfaitement à la définition de la porosité externe (plus d'espace occupé par de l'air, que de poudre). En revanche, pour les résidus sous forme de blocs, nous avons à la fois de la porosité externe et de la porosité interne (surface de poudre plus importante que celles des pores). Les blocs étant géométriquement non uniformes, leur assemblage engendre de nombreuses poches d'air, ainsi une porosité externe est considérée.

Le Tableau 2-18 récapitule les valeurs de porosité estimées pour chaque échantillon. Le lecteur peut se référer à l'ANNEXE E pour connaître la porosité de chacun des résidus.

Echantillon	Porosité externe [%]	Ecart type [%]	Valeur minimale [%]	Valeur maximale [%]
Charbon	69,6	13,2	-	-
Cendres de bois	71,9	10,1	61,4 ± 12,3	78,9 ± 8,6
Résidus PGI1 à 5	66,8	12,0	61,8 ± 13,6	74,2 ± 10,0
Résidus « réels » en poudre	73,3	6,1	64,1 ± 14,7	80,7 ± 8,0
Résidus « réels » en bloc	67,3	6,7	65,6 ± 12,2	61,4 ± 12,3
Résidus « artificiels » en bloc	61,6	6,3	48,6 ± 16,1	67,5 ± 12,9

Tableau 2-18 : Porosité « externe » des résidus « réels », « artificiels » et des matériaux de référence

Les résultats disposent d'une incertitude conséquente de par la méthode d'essai (mesure de la conductivité thermique) et le modèle numérique utilisé (Maxwell pondéré). Toutefois, les données obtenues sont cohérentes avec la littérature. En effet, en moyenne, la porosité des résidus est de 67,7 %, avec un écart type de 7,3%. Cette valeur est proche des résultats obtenus par Rockne et al. [150], où la porosité de suie provenant de poêle à bois est également de 67%.

Les porosités les plus faibles concernent les échantillons PBA2V, PBA2H et PB1, avec une porosité inférieure à 60%. Par ailleurs, pour ces échantillons qui sont principalement composés de blocs volumineux, les résultats sont légèrement faussés car ces blocs n'ont pas pu faire partie de l'essai de

par leur encombrement. Ils ont été remplacés par des blocs plus petits ou de la poudre. Pour les autres résidus, les porosités sont comprises entre $(61,8 \pm 13,2)$ et $(80,7 \pm 8,0)\%$.

Cette forte porosité est liée aux mauvais contacts entre les grains et blocs ce qui génère de nombreux interstices. Toutefois, ces valeurs sont surévaluées puisque dans le conduit de fumée, les résidus sont sous forme d'un monobloc pour la plupart des résidus de poêles à bûches. En revanche, pour les résidus sous forme d'amas ou d'agglomérats, ces valeurs sont pertinentes (cas des PGI, des cendres et certains résidus PB sous forme de poudre).

Ces données sont également importantes lors de l'étude au Cône Calorimètre.

2.3.4. Pouvoir Calorifique

2.3.4.1. Objectifs et descriptifs expérimentaux

Les objectifs attendus suite aux mesures du pouvoir calorifique supérieur sont multiples. Tout d'abord, il s'agit :

- D'évaluer si tous les résidus « réels » et « artificiels » peuvent se dégrader.
- Déterminer les énergies libérées et les comparer aux matériaux de référence
- De construire une base de données servant à la définition d'un classement des résidus et au calcul de la vitesse de propagation de la flamme.

Le pouvoir calorifique est déterminé en bombe calorimètre modèle C200 du fabricant Hilton. Ce dispositif permet de faire brûler un échantillon dans une atmosphère oxydante sous pression $((24 \pm 1,3) \text{ bar})$.

Pour chacun des résidus testés, une répétabilité minimum de 2 essais est retenue. Aucun échantillon n'a été séché (pas de passage en étuve), par conséquent ils disposent de leur humidité naturelle.

2.3.4.2. Synthèse des résultats

Le Tableau 2-19 récapitule l'ensemble des résultats estimés du PCS et les PCI équivalents selon les groupes formés précédemment. Il est également renseigné les PCS de la littérature scientifique. Le lecteur est invité à se référer à l'ANNEXE F pour avoir les résultats de chacun des résidus de cette étude.

Notons que les PCS des résidus PGI3, PGI4 et PGI5 n'ont pas pu être mesurés car ces résidus ont dégagé une si faible quantité d'énergie, qu'elle n'est pas mesurable (aucun gradient de température ou trop faible). Pour les résidus PGI1 et PGI2, une forte incertitude leur est attachée (respectivement 25,5 et 38,1%) du fait d'une hétérogénéité des résultats mais également car la perte de masse mesurée est très faible pour une énergie libérée importante. Ces remarques confirment que les résidus se dégradent peu et que les liaisons chimiques détruites sont oxygénées (fort dégagement de chaleur).

Echantillon	Forme initiale	PCS [MJ.kg ⁻¹]	Ecart type [MJ.kg ⁻¹]	PCI [MJ.kg ⁻¹]	Ecart type [MJ.kg ⁻¹]
PB « réels »	Poudre	22,0	1,6	21,7	1,5
PB « réels »	Bloc	23,5	1,6	22,7	1,5
PB « artificiels »	Bloc	25,3	1,0	24,2	1,0
PGI2 et PGI3	Poudre	24,7	2,4	24,4	2,6
Goudron	Liquide	23,5	2,8	22,0	3,0
Charbon	Poudre	23,2	3,7	22,5	3,8
Bûches	Poudre	18,0	2,2	16,5	2,2
Valeurs de PCS de la littérature [MJ.kg⁻¹]					
Charbon [55, 73, 151, 156, 157, 158]			19 – 34 (200 à 1 000°C)		
Goudron / huile pyrolytique [36, 70, 73, 76, 156, 158]			8 – 27 (400 à 600°C) & > 40 (600 à 1 000°C)		
Poussière [40]			24 (400 – 600°C)		
Bûches [158, 159]			14,2 – 20,4		

Tableau 2-19 : PCS et PCI des résidus « artificiels », « réels » et des matériaux de référence

Ces résultats confirment l'hypothèse que les résidus sont un mélange complexe composés d'une structure ordonnée à plus ou moins faible température (de type charbon peu aromatisé) et d'une proportion variable de groupes fonctionnels oxygénés (goudron à faible poids moléculaires par exemple). Par ailleurs, la composition chimique du matériau impacte fortement la mesure du Pouvoir Calorifique. En effet, les PCS et PCI :

- Des matériaux de référence (goudron et charbon) sont sensiblement les mêmes et en accord avec les données de la littérature.
 - Le charbon se situe dans l'étendue inférieure pouvant signifier que le charbon est peu aromatique (faible température de formation).
 - Le goudron commercial se situe dans la gamme 400 à 600°C, c'est-à-dire des goudrons primaires et secondaires.
- Des résidus « réels » sous forme de poudre sont les plus faibles de tous les résidus confondus et sont inférieurs aux valeurs des matériaux de références. Ces résidus :
 - Semblent être obtenus lorsque la combustion est contrôlée et donc, de bonne qualité.
 - Sont plus aromatiques avec un rapport H/C inférieur à 0,55 comme l'illustre la Figure 2-37-b.
 - Nécessitent une énergie plus importante pour détruire les liaisons carbonées (simples et doubles), engendrant une baisse de la valeur de PCS et de PCI.
 - Des résidus « réels » sous forme de bloc sont équivalents de celui du goudron et du charbon. Pour ces échantillons la structure est bien ordonnée avec une aromaticité supérieure à 0,55 (cf. Figure 2-37-b), mais de nombreux carbonés désordonnés en périphérie sont liés à des groupes fonctionnels oxygénés de faible poids moléculaire (alcanes, acide gras et alcools). C'est pourquoi le rapport O/C est compris entre 0,3 et 0,4 (cf. Figure 2-37-a).
- Des résidus « artificiels » sont les plus forts, tous matériaux de référence et résidus considérés. Deux typologies de résidus sont observées :
 - Ceux similaires aux résidus « réels » sous forme de bloc. C'est le cas des résidus PBA1-C4 à C5 et PBA2V. Ce sont les résidus issus d'une combustion dégradée.
 - Ceux dont la structure doit être principalement composée d'aromatiques oxygénés (haut poids moléculaire). C'est pourquoi le rapport O/C est inférieur à 0,3 (cf. Figure 2-37-a) et que le PCS est supérieur à celui du goudron primaire et secondaire. C'est le cas des résidus PBA1-C1 à C3 et PBA2H.
- Des poussières, provenant de la littérature, sont sensiblement proches de ceux mesurés. La mesure peut donc être considérée comme convenable et que l'ensemble des résidus sont représentatifs et pertinents.

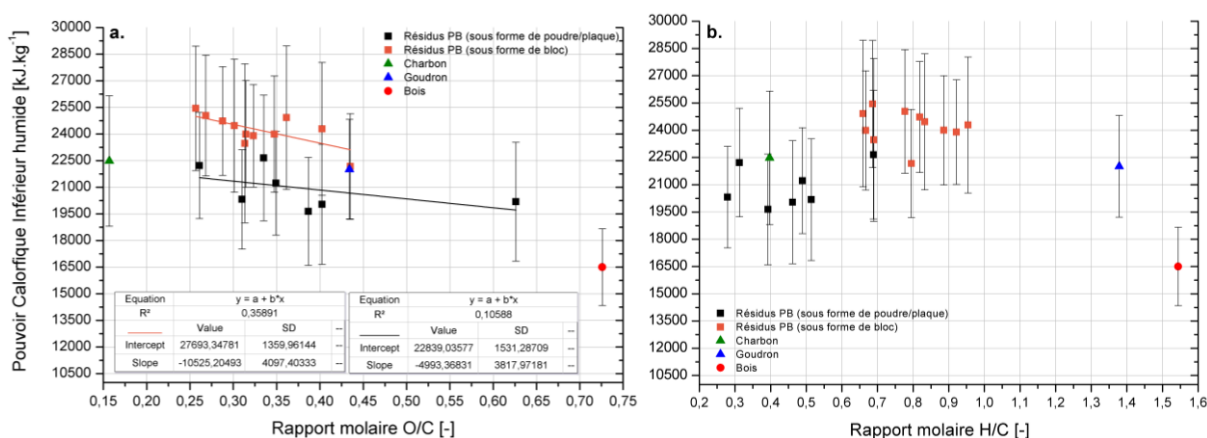


Figure 2-37 : PCI en fonction du rapport atomique O/C (a) et H/C (b) des résidus « artificiels » et « réels »

2.4. Décomposition thermique des résidus

La nature et les propriétés thermochimiques des résidus étant explicités, nous nous intéressons à la décomposition thermique de ces derniers. Dans un premier temps, sont présentées les étapes de décomposition thermique sous atmosphère inerte et atmosphère oxydante à travers l'évolution de la vitesse de perte de masse, de l'énergie et des gaz produits en Analyse ThermoGravimétrique (ATG). A partir de ces données, un modèle cinétique est développé. Dans un dernier temps, sont présentés les résultats de capacité thermique en fonction de la température.

Les analyses thermo-physiques ont permis de définir trois grandes familles bien distinctes, le charbon, les résidus et le goudron. Les résidus peuvent également être dissociés en sous-groupe notamment, en fonction de leur forme : poudre et bloc. Pour l'analyse thermogravimétrique, ce classement provisoire est pris en compte.

2.4.1. Analyse Thermogravimétrique (ATG-DSC)

2.4.1.1. *Dispositifs expérimentaux*

L'objectif de l'analyse thermogravimétrique est de déterminer les principales étapes de pyrolyse et d'oxydation des dépôts.

Le dispositif expérimental utilisé est composé de trois instruments.

- Un analyseur thermogravimétrique (ATG) Mettler-Toledo type TGA/DSC 1 avec un four LF 1100 et une balance MX1.
- Un calorimètre à balayage différentiel (DSC) couplé à l'ATG. Il est positionné sur le capteur de mesure dans l'ATG.
- Un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) NICOLET 6700 module ATG. Il permet de quantifier 14 gaz: CO, CO₂, NO, NO₂, N₂O, NH₃, SO₂, HCN, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆ et C₃H₈. Toutefois, nous ne disposons pas de méthode de calibration appropriée. Ceci implique que les valeurs de concentrations de gaz estimées par cette méthode sont entachées d'une incertitude très importante. De fait, les résultats sont essentiellement qualitatifs.

Le protocole d'essai consiste à agresser thermiquement chaque échantillon sous deux atmosphères (100% N₂ et 21% O₂) et selon trois vitesses de chauffage (5, 10 et 20°C.min⁻¹). Les essais sous atmosphère inerte permettent de déterminer les étapes de décomposition de pyrolyse, ceux sous oxygène, les étapes d'oxydation. La gamme de température est de 25 à 950°C sauf pour l'essai sous N₂ où l'étude primaire a mis en avant le besoin de continuer l'essai jusqu'à 1100°C. La répétabilité est assurée par 3 essais valides.

Le lecteur est invité à se référer à l'ANNEXE B pour obtenir plus de précision sur les caractéristiques des appareils et le protocole d'essai.

2.4.1.2. *Analyse des résultats*

L'évolution des gaz produits en fonction de la température n'est présentée qu'à 5°C.min⁻¹, cette rampe de chauffage permettant l'observation la plus poussée des étapes de décomposition.

Au regard du nombre d'échantillon, il n'est pas envisageable de réaliser une étude ATG sur chacun d'entre eux. Ainsi, les résidus « réels » en poudre sont représentés par les échantillons PB10 et PGI2. Pour les résidus « réels » en grains, c'est l'échantillon PB3 et pour ceux « artificiels », les échantillons PBA2V et PBA1-C5 sont choisis.

La synthèse des résultats est alors proposée en comparant un échantillon de résidus (« réel » sous forme de poudre, « réel » et « artificiel » sous forme de bloc) aux matériaux de référence (charbon et goudron) proposant des résultats semblables. Dès lors, l'analyse est partagée en 3 parties : le charbon et les résidus équivalents, le goudron et les résidus similaires pour finir par les résidus du type PGI.

2.4.1.2.1. Charbon « artificiel » et résidus « réels »

La Figure 2-38 illustre la vitesse de perte de masse normalisée sous 21% d'O₂ (a), sous 100% de N₂ (b) et la production de gaz (c) à 5°C.min⁻¹ sous N₂ en fonction de la température pour le charbon « artificiel », le résidu « réel » en bloc PB3 et le résidu « réel » en poudre PB10. Les résidus PB5 et PB8 connaissent une dégradation très similaire de celle du résidu PB10.

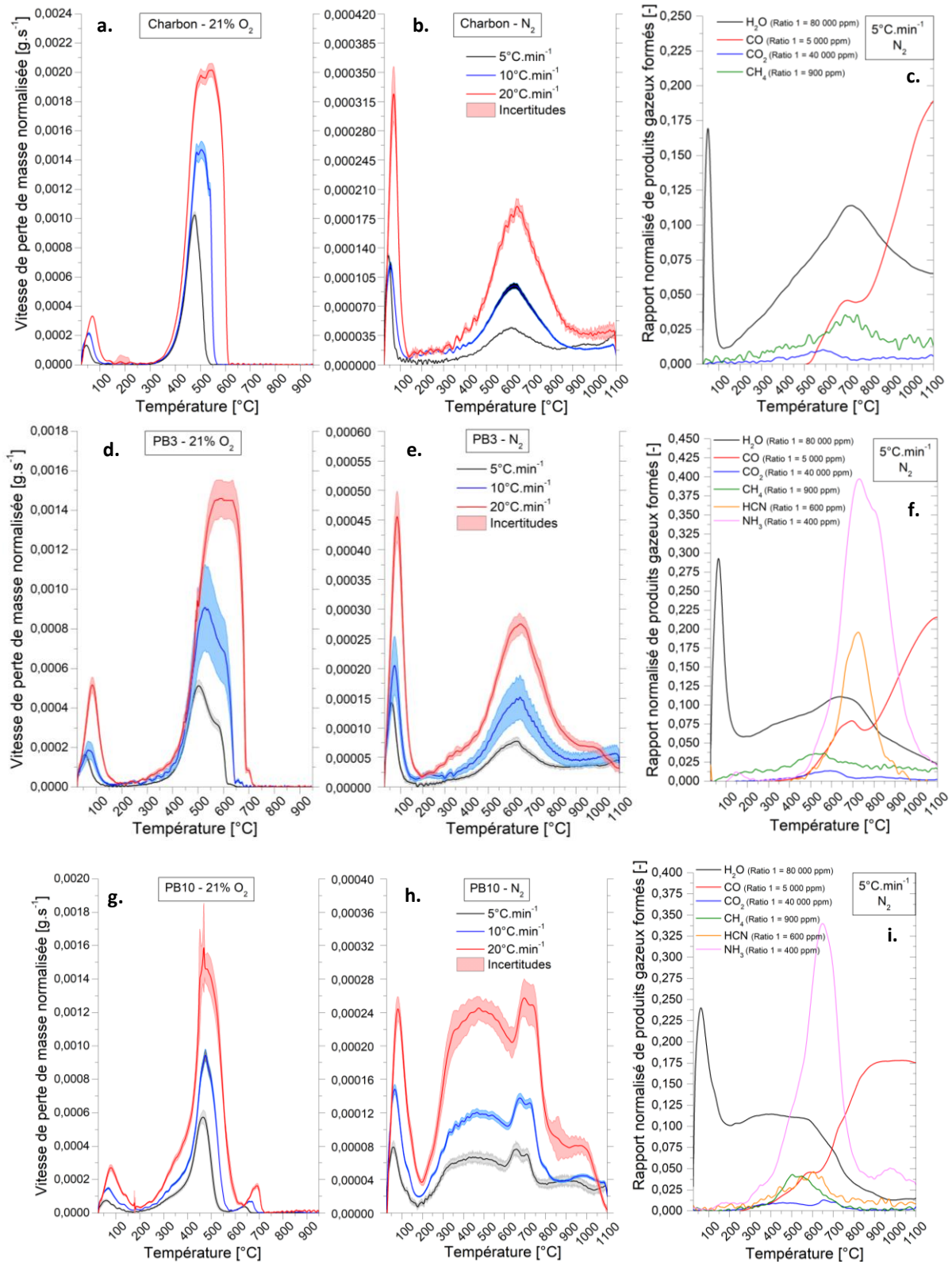


Figure 2-38 : Vitesse de perte de masse normalisée sous 21% d'O₂ (a, d & g) et 100% N₂ (b, e & h) et production de gaz (c, f & i) à 5°C.min⁻¹ sous N₂ en fonction de la température pour le charbon « artificiel », le résidu PB3 et résidu PB10

La comparaison des résidus « réels » avec le charbon, conduit à deux remarques :

- Le résidu PB3 (sous forme de bloc) connaît une évolution de la vitesse de perte de masse en fonction de la température similaire à celle du charbon (cf. Figure 2-38-a et b) sous atmosphère inerte. Un écart est observé au-dessus de 500°C sous atmosphère oxydante. Dans l'ensemble, les étapes de décomposition thermique doivent donc être similaires.
- Le résidu PB10 (sous forme de poudre) connaît une évolution très similaire à celle du charbon sous atmosphère oxydante. En revanche des écarts marqués existent sous atmosphère inerte, notamment par une étape de décomposition entre 200 et 500°C qui n'est pas présente pour le charbon et le résidu PB3.

L'évolution de la production gazeuse est semblable pour le charbon et les résidus en ce qui concerne le CO₂, CO et H₂O. En revanche, il existe deux points de divergence :

- Le CH₄ libéré au cours de la décomposition du résidu PB3 et PB10 s'opère à une température proche de 500°C (pic maximal à environ 525°C) contrairement à celle du charbon (700°C). Cette émanation ne provient pas essentiellement du processus de carbonisation mais aussi de la décomposition des groupes méthoxy.
- Le dégagement de produits azotés est aussi observé mais la plage de température diverge. Dans le cas du résidu PB3, les composés azotés doivent être présents dans la structure de carbone ordonnée, alors que pour le PB10, l'élément N se situe dans la structure polycyclique qui se dégrade en premier.

Par conséquent compte tenu des essais réalisés et de l'étude bibliographique (cf. §2.1), 5 étapes de décomposition sous pyrolyse sont définies pour le résidu PB3 et le charbon :

- La désorption physique de l'eau à la surface du charbon entre 25 et 125°C dont le pic de perte de masse se produit vers 70°C.
- La conversion des chaînes alkyles à travers les groupes aliphatiques et méthyles. Ces réactions produisent dès 300°C des gaz du type CH₄, CO, H₂O et CO₂ mais aussi des composés intermédiaires comme des composés phénoliques. En même temps, se produisent des réactions et des fragmentations secondaires de la faible proportion de composés organiques présents dans le charbon.
- La conversion des substituants courts des aromatiques (-CH₃, -OH, -OCH₃) à partir de 350°C jusqu'à 600 – 700°C. Outre la génération de CH₄ et de CO, il est aussi produit des alcools et des phénols qui vont réagir dans l'étape suivante.
- Le réarrangement de la structure aromatique à partir de 400°C où se produit également la conversion des derniers groupes oxygénés (notamment les hydroxyles) résultant de la production de CH₄ après 500°C ainsi qu'une forte libération d'H₂O (provenant des phénols) et de CO (cf. Figure 2-38-c). Cette étape est la plus importante en termes de perte de masse et forme une matrice carbone de plus en plus ordonnée.
- La désorption des groupes de carbones actifs et la réaction avec l'eau libérant une quantité importante de CO et en moindre mesure de CO₂ à partir de 800°C, comme l'illustre la Figure 2-38-c.

Pour le résidu PB10, 4 étapes sont à rajouter. Elles correspondent à :

- L'évaporation de l'eau libre et liée entre 80 et 170°C dont le pic d'émission est environ à 110°C. Cette étape concerne les gouttes de goudron non dégradées.

- La fragmentation des éthers les moins stables libérant du CO, CO₂ et H₂O d'environ 250 à 500°C. De plus des substituants phénols sont générés.
- La fragmentation des goudrons secondaires de 300 à 500°C.
- La conversion des derniers groupes oxygénés représentés par les phénols de 500 à 800°C environ. Le pic de NH₃ et de CO correspond à cette étape (cf. Figure 2-38-c).

Sous atmosphère oxydante, il est nécessaire de rajouter 2 étapes d'oxydation pour le charbon et le résidu PB3. Elles comprennent la dégradation de la structure polycyclique puis celle de la matrice carbone ordonnée. Ces étapes se produisent au-dessus de 400°C. Pour le résidu PB10, une troisième est ajoutée, correspondant à la décomposition des composés organiques à faible température (à partir de 250 – 300°C). En fait, ces réactions d'oxydation sont plus intenses, plus rapides, que les réactions de pyrolyse, c'est pourquoi, l'évolution de la perte de masse sous atmosphère oxydante est similaire pour ces trois matériaux.

2.4.1.2.2. Goudron commercial et résidus « artificiels »

Les résidus proposant une évolution de la MLR en fonction de la température la plus proche de celle du goudron sont les résidus « artificiels » (PBA2V et PBA1-C5) comme l'illustre la Figure 2-39. La comparaison de ces trois matériaux met en avant qu'une composition chimique différente, en quantité et non en nature, concède une cinétique de décomposition différente autant pour la MLR que pour la production gazeuse.

Sous atmosphère inerte, cette différence est moins marquée que sous atmosphère oxydante. En effet, il est constaté que :

- Sous atmosphère inerte :
 - Le résidu PBA1-C5 propose une cinétique d'évolution de la MLR très proche de celle du goudron. Après 600°C, le résidu PBA1-C5 présente une étape de décomposition plus marqué que le goudron.
 - Le résidu PBA2V propose une cinétique différente mais avec des étapes de décomposition qui se produisent dans les mêmes gammes de température : la première entre 150 et 600°C et la seconde après 600°C.
 - Les vitesses de réactions du résidu PBA1-C5 et PBA2V sont globalement 2 à 3 fois moins rapides que celles du goudron. Il est à noter que la masse résiduelle est également plus importante d'un facteur 2 à 3 fois par rapport à la masse résiduelle du goudron. Ces résultats semblent être cohérent car la vitesse de réaction dépend entre autres de la masse vierge restante à dégrader.
- Sous atmosphère oxydante, la cinétique de décomposition des résidus PBA2V, PBA1-C5 et du goudron divergent fortement.

En ce qui concerne les émissions gazeuses, une nouvelle fois les évolutions ne sont pas éloignées mais mettent toutefois en avant des comportements différents notamment à partir de 600°C, de par la différence de nature du goudron et des résidus : le premier est visqueux, alors que le second dispose d'une structure solide carbonée. Ainsi, il existe une structure avec de nombreux sites actifs pouvant réagir avec l'eau présente dans l'environnement pour générer du CO (Figure 2-39-f & i). Enfin, la présence de NH₃ et HCN est notée pour les résidus PBA1-C5 et PBA2V, certainement liée du réarrangement de la structure polycyclique.

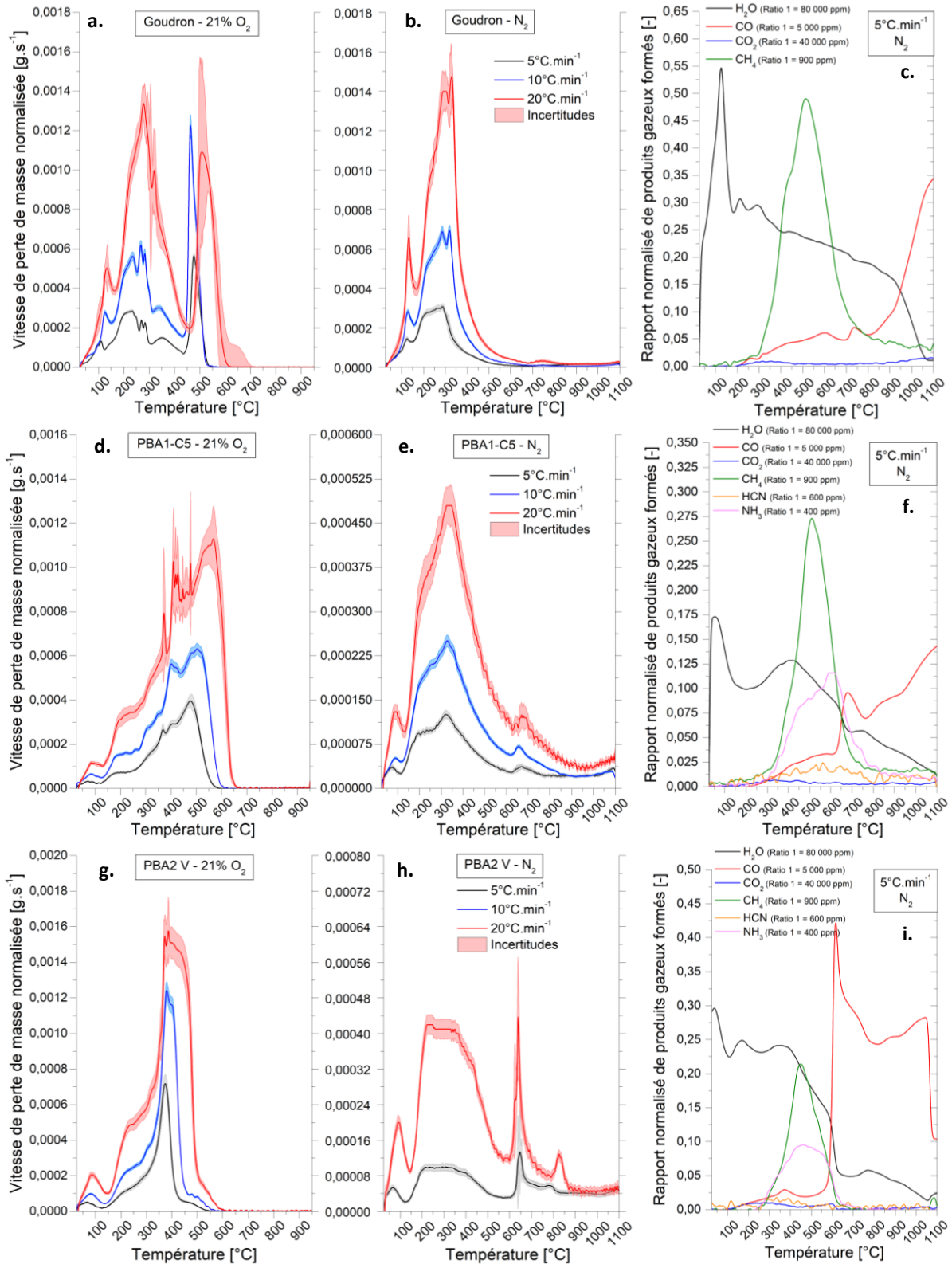


Figure 2-39 : Vitesse de perte de masse normalisée sous 21% d'O₂ (a, d & g) et 100% N₂ (b, e & h) et production de gaz (c, f & i) à 5°C.min⁻¹ sous N₂ en fonction de la température pour le goudron commercial, les résidus PBA1-C5 et PBA2V

Au regard du nombre de pic apparent pour les trois matériaux considérés, il doit exister de nombreuses réactions parallèles. Le goudron est le matériau dont l'établissement des réactions de décomposition est le plus complexe. Les mêmes réactions sont à prendre en compte pour les résidus PBA1-C5 et PBA2V. Il est proposé 9 étapes de décomposition, tenant compte de la bibliographie (cf. §2.1) :

- Changement de phase du goudron, visqueux d'origine, qui devient totalement liquide au-dessus de 100°C. De la vapeur d'eau est émise au cours de ce processus.
- Evaporation de l'eau libre et liée entre 80 et 170°C, avec un pic d'émission à environ 110°C.
- Fragmentation des liaisons faibles au travers les acides, des acétyles et des groupes méthoxy. La proportion de gaz non condensable émise par cette réaction est très faible (potentiellement de l'eau). En revanche, d'autres acides et alcools sont formés. Cette réaction se produit à basse température, dès 150°C.
- A partir de 200°C, les éthers les moins stables se cassent, libérant du CO, CO₂, de l'H₂O et des substituants phénols (Figure 2-39-c, f & i).
- Les chaînes alkyles ainsi formées vont se dégrader en même temps que les groupes aliphatiques générant ainsi du CO, CO₂ et du CH₄ jusqu'à 400°C environ. Tout comme le charbon, des composés phénoliques sont générés.
- En parallèle, l'ensemble des goudrons organiques primaires (acides et alcools) se fragmentent, libérant du CO et CO₂.
- Il doit y avoir une forte proportion de groupe méthoxy. Leur conversion entre 300 et 600°C émet beaucoup de CH₄, du CO et d'autre part, des alcools et composés phénoliques plus lourds.
- Les composés phénoliques avec groupes oxygénés (goudron secondaire) sont convertis entre 650 et 800°C. Il est émis du CO, CO₂ et du CH₄. Le résidu PBA2V doit disposer d'une grosse quantité de phénol et d'éther qui se décomposent au même moment et alimentent instantanément la dernière étape. Ceci se traduit par une croissance et décroissance très rapide du CO et H₂O.
- Au regard de l'importante quantité de CO produite simultanément à la décroissance très rapide de l'eau en fin d'essai, puis de la production de CO₂ et du maintien de la teneur en CH₄ (Figure 2-39-c & f), il doit se produire une étape de gazéification, qui n'est possible qu'à haute température, supérieure à 750°C, et nécessite de l'eau.

Au regard de la quantité de matière organique, se pose la question de l'ordre d'oxydation de ces dernières sous atmosphère oxydante. En effet, certaines réactions, se produisant sous atmosphère inerte, se produisent également sous atmosphère oxydante. Les réactions d'oxydation se produisent par le départ d'un atome d'hydrogène (cas des carboxyles), suite à une rupture de liaison C-C (cas des groupes aliphatiques) ou encore le remplacement d'un atome d'hydrogène par un atome d'oxygène (cas des composés aromatiques avec liaisons périphériques) [160]. Plus la réaction nécessite d'énergie, plus la température de l'environnement doit être conséquente. Ce sont donc les alcools, les groupes méthoxy et les acides qui peuvent s'oxyder rapidement. A l'inverse, les éthers et alkyls s'oxydent plus tardivement.

Ainsi, il existe une étape d'oxydation des composés organiques en-dessous de 400°C en parallèle de celles impliquant les composés alkyls et les éthers. Au-dessus de 400°C, les étapes d'oxydation prédominent face aux réactions de pyrolyse, ce qui engendre une proportion de résidu inférieure à 1% *w. t.* en fin d'essai pour les 3 échantillons.

L'échantillon PBA1-C1 provenant du même banc expérimental présente des résultats similaires, mais avec une étape qui n'est pas présente. En effet, de par son emplacement géographique dans le conduit (le plus proche de la chambre de combustion), les espèces chimiques à liaisons faibles ont été supprimées au fur à mesure des cycles de chauffage successifs. Ainsi, l'étape de fragmentation des liaisons faibles n'est pas prise en compte.

2.4.1.2.3. Résidu « réel » PGI2

Les résidus de la série PGI sont intéressants de par l'évolution de la MLR très différente de celle des matériaux de référence et des résidus de la série PB. Comme l'illustre la Figure 2-40-b sous N₂, la perte

de masse principale se produit entre 600 et 700°C. Il y a toutefois trois autres périodes de décomposition mais de faibles amplitudes. Il est à noter que la décomposition se produit quasiment de la même manière (pics dans les mêmes gammes de température) entre l'atmosphère inerte (cf. Figure 2-40-a) et oxydante (cf. Figure 2-40-b), avec deux pics supplémentaires.

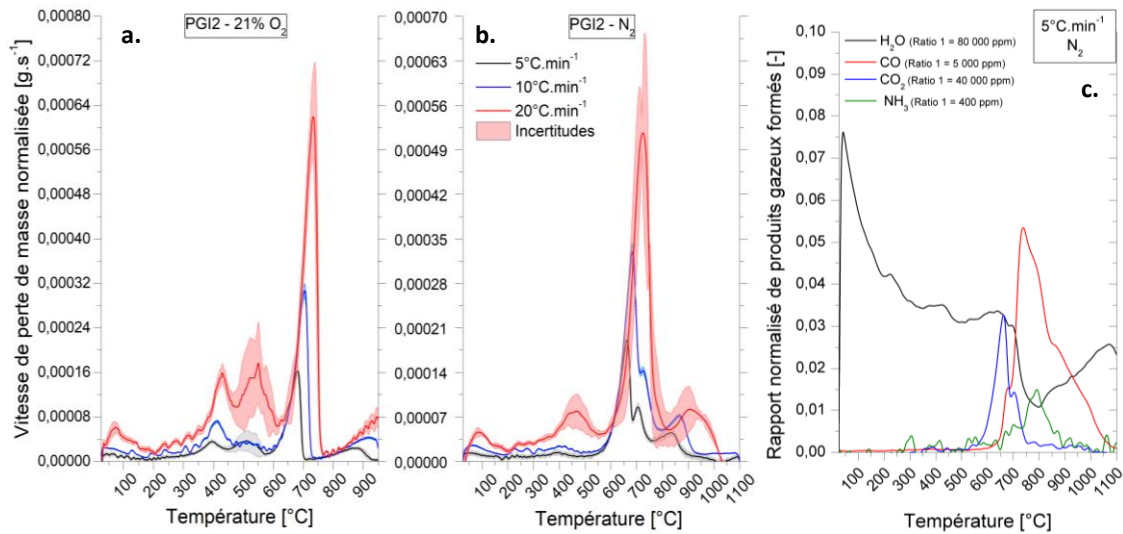


Figure 2-40 : Vitesse de perte de masse normalisée sous 21% d'O₂ (a) et 100% N₂ (b) et production de gaz (c) à 5°C.min⁻¹ sous N₂ en fonction de la température pour le PGI2

Au total, 5 étapes de décomposition sont proposées pour ce type de dépôt :

- La désorption physique de l'eau à la surface du résidu.
- La conversion des chaînes alkyles au travers les alkyls et les éthers aliphatiques.
- La conversion des substituants courts des aromatiques avec les alcools et les acides saturés. Il n'est pas produit de CH₄ mais des produits intermédiaires comme du phénol.
- La conversion des derniers groupes oxygénés représentés par les phénols. Le pic de NH₃ et de CO correspond à cette étape (cf. Figure 2-40-c). Toutefois, la structure carbone n'est pas assez importante pour libérer une quantité détectable de CH₄.
- Une étape de gazéification au regard de la diminution brutale de la teneur en H₂O et l'augmentation du CO. En revanche, les sites actifs doivent être limités car la teneur en CO diminue par la suite de manière régulière jusqu'à zéro, alors qu'en parallèle, la quantité d'H₂O croît de nouveau.

Sous atmosphère oxydante (cf. Figure 2-40-a), deux étapes sont ajoutées. L'une concerne l'oxydation des composés alkyles entre 450 et 600°C, l'autre les composés phénoliques et aromatiques entre 600 et 800°C. Le mécanisme comprend ainsi 7 étapes réactionnelles.

L'échantillon PGI1 se comporte de manière similaire. Il convient toutefois d'ajouter une étape supplémentaire, entre 200 et 400°C, que ce soit sous atmosphère oxydante ou inerte. De plus, les pics de MLR sont plus importants entre 600 et 800°C. En revanche, l'oxydation principale ne se produit plus entre 600 et 800°C mais entre 400 et 600°C. Une proportion d'espèces chimiques (notamment plus organiques et aliphatiques) est la principale cause de cet écart.

2.4.1.3. Synthèse des résultats

Malgré une composition élémentaire et chimique, pouvant être très différente entre les échantillons et les matériaux de référence, l'analyse thermogravimétrique a mis en avant que certains résidus se comportent d'une manière très semblable aux matériaux de référence. Nous pensons au résidu :

- PB3 par rapport au charbon.
- PBA2V vis-à-vis du goudron.

- PBA1-C5 relatif au mélange goudron-charbon.

De même, les plages de températures, où sont relevés les différents pics de MLR, sont identiques pour tous les résidus y compris ceux provenant de poêles à granulés (résidu PGI). Cette information est primordiale car elle indique que les résidus sont identiques d'une certaine manière, c'est-à-dire que la structure physique reliant les différentes espèces chimiques est basée sur le même schéma. L'hypothèse qui peut être formulée est qu'il existe un cœur constitué principalement de carbone plus ou moins ordonné, c'est le carbone graphitique. Tout autour et lié de manière plus ou moins forte, se trouvent les carbones aciniformes, liés avec des groupes fonctionnels oxygénés ou non, ainsi qu'une diversité de polluants constitués de particules telles que les suies et les minéraux.

Sur cette base, l'étude couplée de la vitesse de perte de masse et de la production gazeuse a permis de mettre en avant plusieurs réactions pour expliquer finement le processus de décomposition des différents échantillons. Par ailleurs, un grand nombre de ces réactions sont communes entre les résidus « réels », « artificiels » et les matériaux de référence, confortant l'hypothèse précédente d'un schéma structurel commun.

Le facteur impactant le plus la cinétique de décomposition est la proportion de chacune des espèces chimiques composant le résidu. C'est pourquoi, le résidu à l'état non dégradé est considéré comme un mélange d'eau, de composés organiques, de composés alkylés et d'une matrice aromatique.

2.4.2. Modèle de décomposition

2.4.2.1. Présentation de la méthode de résolution

A partir des données recueillies au cours des essais ATG, il est possible de déterminer des modèles de décomposition thermique. Le modèle est basé sur la résolution d'un système d'équations différentielles basée sur la loi d'Arrhenius qui décrit la variation de la vitesse en fonction de la température. Une fois le mécanisme conçu, nous utilisons le modèle de résolution semi-implicite à pas de temps constant développé par Batiot [161].

2.4.2.2. Validation des modèles

Les analyses ATG menées, la bibliographie et les analyses complémentaires ont montré que chaque résidu est la combinaison de 4 composants majeurs qui sont l'eau, les hydrocarbures saturés (composés alkylés), les composés carbonyles (goudrons primaires et secondaires) et les hydrocarbures insaturés (assimilables à une structure polycyclique). Les composés alkylés sont dissociés des composés organiques car des réactions de décomposition mises en jeu sont bien distinctes entre les deux natures de composés. Les mécanismes proposés sont présentés ci-dessous :

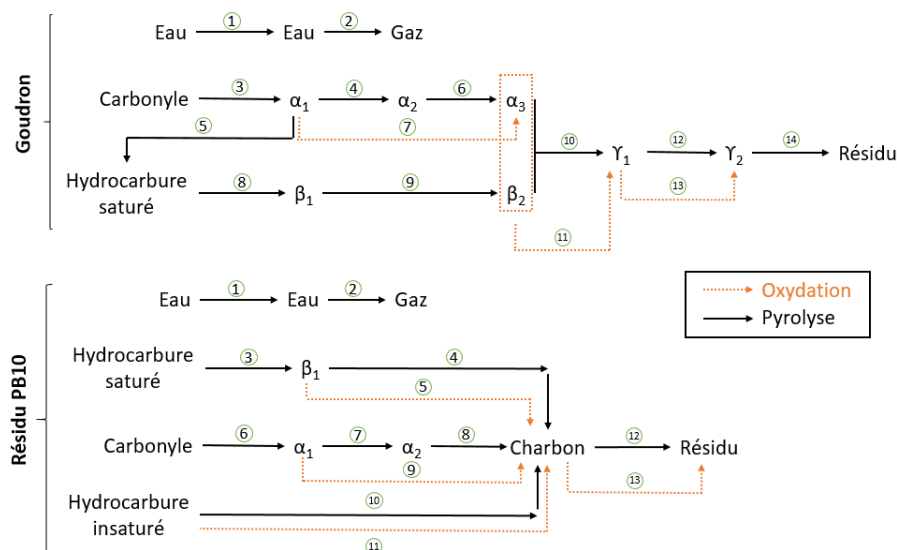


Figure 2-41 : Schéma réactionnel de décomposition pour le goudron commercial et le résidu PB10

Etant donné le nombre de différents types de dépôts et le nombre de réactions de décomposition de chacun d'eux, il n'est présenté que deux résultats. La Figure 2-41 illustre le mécanisme réactionnel construit pour le goudron (plus complet) et le résidu PB10, et le Tableau 2-20 recense la composition initiale et les paramètres cinétiques associés à chaque réaction. Ce sont les mécanismes réactionnels qui ont fourni :

- Un résultat considéré comme bon dans le sens où le modèle reproduit précisément la MLR expérimentale, malgré quelques petites imprécisions (valeur maximale du pic, faible décalage dans le temps du pic de MLR par exemple). C'est le cas de l'échantillon PB10.
- Le pire résultat à savoir que le modèle connaît des difficultés à représenter la MLR expérimentale. En conséquence, de nombreux écarts sont constatés.

Composition [% w.t.]	Goudron commercial				PB10			
	H ₂ O	Carbonyle	Saturé	Insaturé	H ₂ O	Carbonyle	Saturé	Insaturé
	10	60	30	–	6,5	10	28	55,5

Etape n°	A	E _a	n _c	v	A	E _a	n _c	v
Unités	[10 ⁴ .s ⁻¹]	[kJ.mol ⁻¹]	[-]	[-]	[10 ⁴ .s ⁻¹]	[kJ.mol ⁻¹]	[-]	[-]
1	8,78	63,50	2,50	0,56	12,60	79,00	2,90	0,20
2	12,10	101,80	1,53	0,01	8,50	56,50	2,60	0,01
3	7,02	82,03	1,59	0,75	3,84	58,87	1,95	0,28
4	5,52	69,30	2,70	0,69	6,93	107,41	1,57	0,23
5	7,92	106,70	1,96	0,96	13,50	170,28	1,53	0,23
6	8,25	117,18	1,99	0,40	6,49	97,73	2,41	0,89
7	9,91	104,34	2,40	0,86	6,92	113,71	2,86	0,90
8	7,69	101,51	0,83	0,72	9,74	218,87	1,52	0,72
9	6,64	99,0	0,74	0,44	11,02	176,28	1,02	0,02
10	5,06	100,81	2,08	0,82	3,02	81,59	2,78	0,68
11	9,66	129,87	2,67	0,75	5,38	100,57	1,41	0,65
12	9,24	206,92	2,24	0,93	2,66	113,35	2,90	0,86
13	12,63	204,89	1,62	0,20	10,66	175,00	1,26	0,44
14	2,90	134,66	2,23	0,73	–	–	–	–

Tableau 2-20 : Composition initiale et paramètre cinétiques du résidu PB10 et du goudron commercial

Plus les résidus disposent de goudron à leur état initial, plus le schéma cinétique ressemble à celui du goudron. A l'inverse, le schéma ressemble à celui du résidu PB10.

La Figure 2-42-a et b illustre les évolutions expérimentales et numériques de la MLR et de la perte de masse normalisée, respectivement pour le goudron commercial et le résidu PB10.

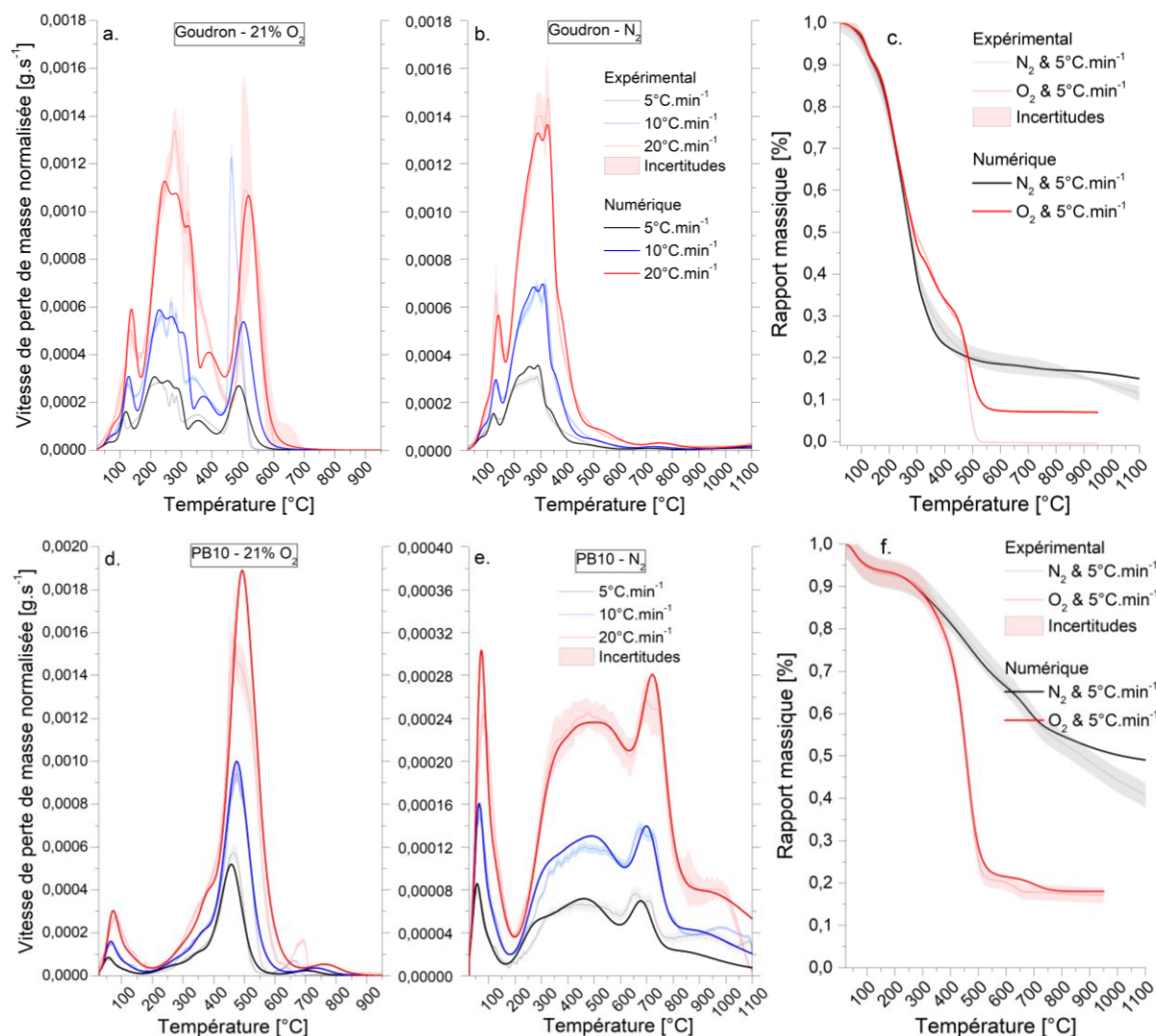


Figure 2-42 : MLR normalisée (a, b, d et e) et rapport massique (c et f) pour le résidu PB10 et le goudron commercial

Sous N₂, les résultats sont bons pour les deux échantillons, la courbe numérique se superpose bien à la courbe expérimentale ou se situe dans la zone d'incertitude. Toutefois, les modèles connaissent quelques écarts :

- Pour le résidu PB10, le modèle ne prend pas en compte le double pic entre 600 et 800°C et traduit mal la fin de décomposition après 800°C. La dernière étape considérée est une gazéification. L'ajout d'une étape de désorption à partir de 800°C réduirait l'écart pour les vitesses les plus faibles mais pas pour celle à 20°C.min⁻¹.
- Pour le goudron, l'écart majeur concerne la modélisation du pic de dégradation. Le modèle ne traduit pas correctement certains phénomènes. Contrairement aux autres résidus, le goudron dispose d'une proportion importante d'espèces chimiques primaires, sans compter leur variété de nature. Celles-ci peuvent donc se décomposer en une multitude de nouveaux composés qui peuvent interagir sur plusieurs mécanismes à la fois. Le modèle développé n'est pas capable de capter ces phénomènes. Avec des composés plus lourds et plus stables, les chemins cinétiques possibles (dans le sens majoritaire) sont diminués ainsi que les erreurs d'interprétation.

Sous O₂, les résultats sont moins bons mais permettent toutefois de simuler correctement la perte de masse en fonction de la température :

- Pour le résidu PB10, la fin de dégradation connaît le plus grand écart, ce qui confirme l'absence d'une étape dans le mécanisme de décomposition.
- Pour le goudron, les écarts sont plus complexes à identifier. En effet, les courbes de MLR ont un comportement différent selon la vitesse de chauffage. Ainsi, un modèle qui modélise correctement à $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ne l'est plus à 10 et encore moins à $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Le modèle proposé est trop simple pour la complexité du matériau.

Ainsi, la réaction de gazéification et celle de désorption sont mal modélisées. En effet, des modèles spécifiques à ces deux réactions existent mais nécessitent de connaître précisément la porosité du matériau, ce qui n'est pas le cas dans notre étude.

Notons enfin, pour tous les échantillons, la difficulté à reproduire les cinétiques de vitesse de perte de masse aux vitesses de chauffage supérieures à $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, montrant alors la non pertinence des paramètres cinétiques dans ces conditions.

2.4.2.3. Synthèse des résultats

De manière générale, même si seulement deux modèles sont présentés, les schémas réactionnels conçus modélisent correctement la décomposition des résidus et des matériaux de référence à l'échelle de la matière. Il est à noter cependant que dans notre cas, le matériau présente une porosité importante et complexe (macrospores et micropores) dû à une structure cristalline elle aussi complexe. Dans ce cas, les phénomènes de transferts de masses et de chaleur aux interfaces peuvent être fortement couplés à la cinétique et donc impacter le processus de décomposition thermique global du matériau. C'est pourquoi des écarts entre la simulation et l'expérience sont présents.

Au regard des résultats, ces modèles pourraient être utilisés dans des simulations à plus grande échelle comme celle de la propagation du feu à l'intérieur d'un conduit de fumée.

2.4.3. Capacité thermique massique

2.4.3.1. Présentation de la démarche

L'estimation de la capacité thermique massique (c_p) a été réalisée par trois méthodes : un Calorimètre Différentiel à balayage Modulé (MDSC), un Calorimètre Différentiel à balayage (DSC) couplé avec un Analyseur Thermogravimétrique (ATG) et à travers des essais de conductivité thermique. Chacune d'entre elles disposent d'inconvénients qui ne nous permettent pas d'obtenir les résultats souhaités, à savoir l'évolution précise du c_p en fonction de la température. Ces méthodes nécessitent en plus des traitements particuliers. Les conditions d'essais sont recensées dans le Tableau 2-21.

Conditions	MDSC	Conductivité	ATG-DSC
Méthode n°	1	2	3
Température [°C]	50 – 150	20	50– 250
Masse échantillon [mg]	10 ± 1	400 à 1840	10 ± 1
Porte échantillon	Aluminium	Laiton	Platine
Couvercle	Oui	Non	Oui
Echantillon compressé	Oui	Oui & Non	Non
Atmosphère	Inerte (N ₂)	Air	Inerte (N ₂)
Débit gaz vecteur [mL.min ⁻¹]	50 ± 0,05	-	46,5 ± 0,2
Vitesse de chauffage [°C.min ⁻¹]	2	-	10

Tableau 2-21 : Conditions d'essais pour la détermination de la capacité thermique massique selon chaque méthode

Parmi ces méthodes et après inter-comparaison des résultats obtenus pour chacune d'elle, l'analyse en MDSC a montré qu'elle donnait les meilleurs résultats. De faite, seules les mesures issues des essais avec cette technique sont présentées ci-dessous. La Méthode 1 utilise un Calorimètre Différentiel à

balayage Modulé (MDSC) du type Q20 (fabricant TA instrument) dont les caractéristiques sont récapitulées dans le Tableau 2-22.

Données sur le contrôle de la température	
Précision de la mesure	$\pm 0,05^{\circ}\text{C}$
Justesse de la mesure	$\pm 0,1^{\circ}\text{C}$
Résolution de la température du four	$0,01^{\circ}\text{C}$
Données sur la calorimétrie	
Résolution	$> 0,04 \mu\text{W}$
Sensibilité	$1,0 \mu\text{W}$
Reproductibilité (baseline)	$< 0,04 \text{ mW}$
Précision (indium)	$\pm 0,1\%$
Reproductibilité (indium)	$\pm 1\%$

Tableau 2-22 : Caractéristiques de du calorimètre différentiel à balayage modulé (MDSC)

Du fait d'une mesure en MDSC plus précise qu'avec une DSC classique, cette méthode est considérée comme étant la mesure de référence.

2.4.3.2. *Analyse des résultats*

Le Tableau 2-23 récapitule les résultats obtenus concernant la détermination du c_p pour les matériaux de référence, les résidus « réels » et « artificiels ».

Echantillon	Méthode 1			
	Température	20°C	150°C	20 à 150°C
PB 12		1,028	1,408	$(2,928 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,9691) \pm 12,7\%$
Charbon (poudre)		1,018	1,328	$(2,481 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,9562) \pm 12,0\%$
PB 3		0,919	1,221	$(2,329 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,8721) \pm 16,8\%$
PB 10		0,830	1,115	$(2,192 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,7858) \pm 11,9\%$
PB11		0,778	1,353	$(4,418 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,6899) \pm 8,0\%$
PB 5		0,817	1,211	$(3,030 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,7565) \pm 7,2\%$
PB 8		0,880	1,200	$(2,467 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,8303) \pm 15,6\%$
PGI 1		0,749	0,976	$(1,748 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,7138) \pm 10,3\%$
PGI 2		0,748	0,844	$(0,737 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,7332) \pm 12,4\%$
PB A2 V		0,994	1,477	$(3,720 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,9194) \pm 15,3\%$
PB A1-C1		1,055	1,462	$(3,254 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,9741) \pm 14,9\%$
PB A1-C3		1,085	1,656	$(4,390 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,99730) \pm 17,6\%$
PB A1-C5		1,007	1,651	$(4,957 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,90770) \pm 13,6\%$
Goudron		1,417	1,842	$(-2,78 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 0,00827 \cdot T + 1,2273) \pm 17,9\%$

Tableau 2-23 : Formule empirique de l'évolution de la capacité thermique en fonction de la température

Nous distinguons trois groupes à température ambiante :

- Groupe n°1 : concerne les résidus avec un c_p inférieur à $0,9 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Ce sont essentiellement les résidus « réels » provenant d'appareil à combustion bûches (PB5, PB8, PB10, PB11) et ceux de poêles à granulés (PGI1 et PGI2). En d'autres termes, des résidus formés au cours d'une combustion performante.
- Groupe n°2 : rassemble les résidus avec un c_p compris entre $0,9$ et $1,1 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Ce sont tous les résidus « artificiels » (PBA1-C1, C2 et C3 et PBA2V) issus d'une combustion dégradée. Il y a également le résidu « réel » PB3 et le charbon qui sont composés d'espèces chimiques très proche et se décomposent thermiquement de manière similaire.

- Groupe n°3 : concerne essentiellement le goudron (sous forme visqueuse) avec un c_p supérieur à $1,4 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

L'analyse à plus forte température (150°C) permet un classement plus fin des résidus car les structures chimiques vont fortement réagir et vont donc mettre en avant leur différence. Les groupes connaissent en effet quelques évolutions :

- Le groupe n°1 n'est plus composé que des résidus « réels » PGI avec des valeurs de c_p inférieur à $1 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Ce sont les échantillons où la structure chimique des résidus réagissent le moins à la température. La structure est donc faiblement carbonée.
- Le groupe n°2 concerne tous les résidus « réels » PB, y compris le charbon avec des valeurs de l'ordre de $1,25 \pm 0,10 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Ces résidus disposent d'une structure proche de celle du charbon de bois.
- Le groupe n°3, avec des c_p supérieurs à $1,4 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Ce sont les résidus de la série PB « artificiels » et le goudron. L'hypothèse que certains échantillons disposent d'une quantité de goudron plus importante est plausible d'autant plus que cela concerne les échantillons recueillis dans la partie la plus haute de la cheminée. Pour information, le goudron se solidifie entre $100 - 125^\circ\text{C}$.

De ces remarques, il apparaît que les échantillons « artificiels » sont plus goudronneux (du moins disposent de beaucoup de groupes fonctionnels) que les échantillons « réels ». Ceci pour plusieurs raisons qui peuvent être liées au temps d'exposition à des cycles de chauffage successifs et à des configurations différentes (température variable) ou du fait que les températures de fumée dans les bancs d'essai sont plus faibles que dans la réalité (à cause de la procédure, de l'installation, du bois...). Il semble néanmoins que la structure principale reste une structure typique du charbon.

Enfin, la méthode 1 détermine l'évolution de la conductivité thermique en fonction de la température comme recensé par le Tableau 2-23. Les formules empiriques sont valables entre $20 - 150^\circ\text{C}$. Ces résultats sont entachés d'une erreur non négligeable, la plupart du temps supérieure à 10%.

2.4.3.3. Synthèse des mesures

Dans l'ensemble, trois groupes sont distingués, ceux disposant d'un c_p à 150°C (les mêmes groupes sont observables à 20°C à des valeurs différentes) :

- Inférieur à $1 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$; ce sont les résidus de la série PGI. Nous pouvons remarquer que la valeur est de l'ordre des grandeurs des espèces principales composants les cendres (sels et minéraux), ce qui est logique du fait que ces échantillons disposent d'un taux de cendre supérieur à 45% massique.
- De l'ordre de $(1,25 \pm 0,1) \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$; ce sont le charbon et les résidus de la série PB « réel ». Ceci confirme que la plupart des résidus disposent d'une structure proche de celle du charbon de bois.
- Supérieur à $1,4 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$; ce sont les résidus de la série PB « artificiels » et le goudron. L'hypothèse que certains échantillons disposent d'une quantité de goudron plus importante est plausible d'autant plus que cela concerne les échantillons recueillis dans la partie la plus haute de la cheminée.

En ce qui concerne les méthodes de détermination des capacités thermiques, la mesure par MDSC reste la plus précise pour déterminer la capacité thermique réelle (à masse volumique réelle) malgré une contrainte au niveau de la température d'essai maximale.

2.5. Classification des résidus

2.5.1. Démarche

L'objectif principal de ce chapitre et de l'ensemble des résultats présentés jusqu'ici, est de pouvoir identifier et classer les résidus de combustion qui se déposent sur la paroi des conduits de fumée. Au regard de la quantité de données engendrées et du nombre d'échantillon étudié, il est décidé d'utiliser une méthode statistique d'analyse des données intitulée Analyse en Composantes Principales sur variables (ACP). Cette méthode permet de visualiser et d'analyser les corrélations entre un certain nombre de variables ou critères connus (quantitatifs), qui ont été déterminés au cours de cette étude, puis d'analyser et de visualiser graphiquement (2D ou 3D) les résidus décrits par ces variables.

Cette méthode permet ainsi de construire un ensemble de facteurs non corrélés permettant de projeter les résidus graphiquement selon des axes vectoriels. De cette manière, une classification des résidus est potentiellement envisagée s'il est observé des regroupements de point par exemple.

Cette méthode comporte des limites associées à la population totale (nombre de résidu étudié) et à la perte d'information induite par la projection. Ces deux points peuvent causer des interprétations erronées. Pour notre étude, nous disposons de 26 résidus avec une certaine hétérogénéité, ce qui au final représente une population limitée mais suffisante.

Le choix des variables est donc très important pour disposer d'une interprétation pertinente. En effet, tout au long de ce chapitre, il a été mis en évidence des liens entre les différentes caractéristiques chimiques et thermo-physiques. Or, cette méthode cherche à décorrélérer les variables entre elles. Il est alors proposé de dispatcher l'ensemble des variables selon des groupes définis comme suit :

- Les paramètres chimiques, à savoir la proportion CHNSO, les rapports O/C et H/C.
- Les paramètres thermo-physiques, à savoir la conductivité et l'effusivité thermique puis la capacité spécifique thermique. Sont également rattachés la masse volumique et la porosité car ces paramètres et les précédents sont liés par des relations mathématiques.
- Les paramètres de combustibilités à travers le Pouvoir Calorifique Inférieur (PCI).
- Les paramètres de décomposition avec la teneur en cendre.
- Les paramètres structurels avec la granulométrie des résidus. Les paramètres visuels à savoir la couleur des résidus et l'aspect de surface (lisse, à relief, brillant) sont des variables pertinentes. Toutefois, elles ne sont pas prises en compte dans cette étude.

Par ailleurs, les cendres et une partie des résidus PGI sont exclues car certaines caractéristiques n'ont pas été déterminées, tout particulièrement la composition élémentaire.

L'analyse statistique ne tient compte des résultats de l'étude de la décomposition thermique du fait du nombre restreint de résidus caractérisés faisant perdre la pertinence de celle-ci.

2.5.2. Corrélation des critères

La première partie est d'étudier la corrélation entre les variables. S'il existe un degré de similarité entre des variables, il est possible d'en supprimer.

Il apparaît qu'en tenant compte d'une variable, pour chacun des cinq groupes de paramètre définis précédemment, le paramètre structurel connaît une corrélation non négligeable (de l'ordre de 0,65) avec la composition élémentaire et le PCI. La teneur en cendre connaît également une corrélation importante avec l'analyse élémentaire (0,901). Ces deux paramètres doivent donc être supprimés. Sinon, une corrélation mineure (< 0,3) est observée pour les autres paramètres, permettant de les valider. Ainsi, les paramètres pris en compte sont :

- Le rapport atomique O/C.
- La capacité thermique massique apparente.
- Le Pouvoir Calorifique Inférieur.

2.5.3. Interprétations

A partir des 3 facteurs vectoriels ainsi déterminés, trois axes sont pris en compte pour permettre de projeter les résidus dans un environnement 3D. Chaque axe dispose d'une signification. Le premier axe (F1 sur la Figure 2-43) définit les résidus selon la corrélation entre leur rapport atomique et leur PCI, le second axe (F2) le troisième axe (F3) traduisent respectivement les différences des résidus en termes de capacité thermique et de PCI. La Figure 2-43 illustre donc les résidus « réels » et « artificiels » dans l'espace vectoriel (axes F1, F2 et F3). Il apparaît que les points (résidus) sont très dispersés, ce qui signifie que les résidus connaissent des différences majeures.

De manière générale, il n'est pas possible de discerner des regroupements compacts englobant beaucoup de résidu. En revanche, des petits essais sont bien distincts. Les points se situant à l'intersection des trois axes correspondent aux résidus ayant des caractéristiques (PCI, rapport O/C et c_p) qui se rapprochent des valeurs moyennes, tous échantillons considérés. Les groupes sont les suivants :

- Un premier groupe (sphères jaunes) très proche du centre des axes est composé des résidus PB2, PB9 et PB10.
- Le groupe le plus important (sphères orange) est composé du PB1, PB4, PB11, PB12, PBA2V, PBA1-C1 à C5. Ce groupe se situe à proximité du premier groupe selon l'axe F3. Le PCI de ces résidus est plus important que les précédents.
- Le troisième groupe associe le résidu PB3 au charbon (sphères vert clair). Ils sont décalés selon l'axe F2. Ce sont des matériaux disposant d'une des plus fortes capacités calorifiques.
- Un quatrième groupe rassemble le PB8 et PBA2H (sphères vert foncé). Ce groupe est à la fois décalé selon l'axe F2 et F3. Ces matériaux disposent des capacités thermiques les plus faibles et de PCI moyen à la population.
- Le cinquième groupe et le plus éloigné, est composé des résidus PB5, PB6 et PB7. Ce groupe est décalé selon tous les axes.
- Le dernier groupe (sphères rouges) concerne les résidus PGI1 et PGI2 (sphères rouges). Le PGI1 est géographiquement plus proche des résidus PB contrairement au PGI2 qui est très éloigné.

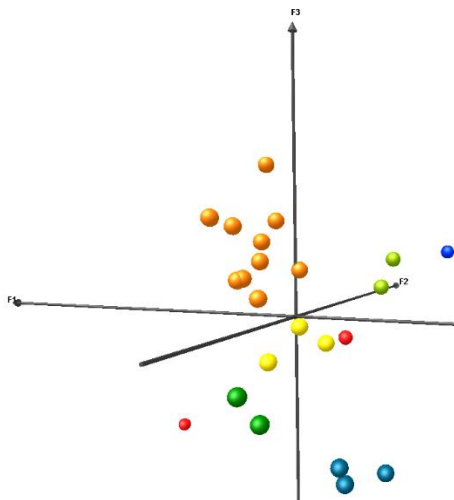


Figure 2-43: Représentation des résidus dans l'espace vectoriel

Le seul point restant concerne le goudron à cause de sa capacité thermique très élevée par rapport aux autres résidus et matériaux (sphère bleu).

Par ailleurs et pour la plupart des groupes, l'aspect visuel des résidus dans leur groupe respectif sont similaires.

2.6. Conclusion / Discussion

A travers la première section de ce second chapitre, les voies réactionnelles conduisant à la formation et à l'évolution (destruction ou consommation) des polluants et des particules issues de la pyrolyse et de la combustion du bois sont présentées. Une base de données est alors générée relative à ces réactions qui sont primordiales pour la construction d'un modèle cinétique de décomposition des résidus pertinent.

Ce chapitre apporte des réponses quant à la nature des résidus déposés sur les conduits de fumée desservant les poêles à granulés (résidus du type PGI) ou les foyers à bûches (résidus du type PB). En effet, l'état de l'art sur les polluants et les particules complété par les campagnes expérimentales menées sur les analyses chimiques, structurales et thermo-physiques des résidus « réels » et « artificiels » permettent de conclure les points suivants :

- Les matériaux pouvant potentiellement se déposer sur les parois, ou des dépôts déjà présents, sont de deux natures à savoir :
 - Des vapeurs et gaz : COV, HAP et goudron primaire à tertiaire.
 - Des particules : charbon, bois partiellement dégradés, cendre, coke et suies.
- Selon la hauteur ou la typologie du conduit de fumée dans les mêmes conditions de fonctionnement, la nature chimique et la structure physique du dépôt évolue.
- La structure chimique du dépôt est constituée d'une base unique (plaque) ou multiple (poudre) de carbone plus ou moins ordonné (type graphite) poreux où viennent se déposer des espèces chimiques condensables (COV et goudrons), des suies et des particules diverses (cendres, charbon, bois dégradé...)
- Pour tous les résidus, les composés chimiques présents sont des hydrocarbures saturés et insaturés ainsi que des fonctions carbonyles. Parfois, sont également relevés des composés soufrés. Ce sont donc des structures carbonées ordonnées et des goudrons primaires à tertiaires.
- Plus la combustion est maîtrisée (cas des poêles à granulés), plus le dépôt est majoritairement composé d'espèces inorganiques favorisant une couleur de résidu claire. A l'inverse, la couleur des résidus tend vers le noir et le dépôt se compose majoritaire d'hydrocarbures aliphatiques et aromatiques ainsi que des fonctions carbonyles.
- Les paramètres thermo-physiques tels que la masse volumique (ρ), la conductivité thermique (λ), la capacité thermique (c_p) et le Pouvoir Calorifique Inférieure (PCI) sont influencés par la structure chimique et mettent en avant la présence de goudron en proportion plus ou moins importante. Les ordres de grandeurs des propriétés thermo-physiques des résidus « réels » et « artificiels » sont les suivants.
 - ρ_{app} compris entre 200 et 500 $kg.m^{-3}$ avec une moyenne de 375 $kg.m^{-3}$, c'est-à-dire de l'ordre de grandeur du charbon.
 - λ_{eff} très isolant et compris entre 0,049 et 0,072 $W.m^{-1}.K^{-1}$ avec une moyenne de 0,061 $W.m^{-1}.K^{-1}$. Les valeurs les plus faibles concernent les résidus en poudre et sont du même ordre de grandeur que le charbon ou les cendres de bois.
 - PCI de 20,7 à 26,4 $MJ.kg^{-1}$ respectivement pour les résidus en poudre et ceux en morceaux (avec beaucoup de goudron). La moyenne est de 22,9 $MJ.kg^{-1}$. Ce sont des valeurs similaires de celles du charbon et du goudron. Le PCI de la plupart des résidus de type PGI n'ont pas pu être estimé (dégagement de chaleur très faible)
 - c_p évoluent de 0,7 pour les résidus sous forme de poudre jusqu'à 1,1 $kJ.kg^{-1}.K^{-1}$ (à 20°C) pour les résidus sous forme de morceaux ou ceux disposant d'une forte proportion de goudron.

- La porosité des résidus est majoritairement pilotée par les contacts imparfaits des particules entre elles (poudre ou blocs volumineux), générant ainsi des interstices remplis d'air. En moyenne, la porosité des résidus est de l'ordre de 67,7%. Les porosités les plus élevées proviennent des résidus en poudre, à l'inverse les moins fortes sont recensées pour résidus en blocs. En revanche, cette porosité n'est pas adaptée pour la plupart des résidus car dans le conduit de fumée, les résidus forment généralement un seul bloc.
- Les mécanismes de dépôt sont très variés ce qui concède des structures très hétérogènes de type poreuse, floconneuse, lisse ou avec relief plus ou moins visqueuse (aspect luisant), croûteuse (friable) ou encore granuleuse. Sur chacune de ces surfaces sont observées des carbones aciniformes, des gouttes ou structures à multicouches ordonnées ou désordonnées.
- Une fois déposés, les résidus évoluent constamment tout particulièrement à cause des cycles de chauffage successifs et du temps d'exposition accru, sachant que les conditions de combustion peuvent fluctuer fortement. Ainsi, le résidu connaît soit une dégradation partielle (température supérieure à 200°C), soit un accroissement de sa surface et/ou de son épaisseur (température inférieure à 200°C).
- Les mécanismes de dégradation sont similaires pour tous les résidus. Les différences résident essentiellement dans l'absence de certaines étapes et donc, directement de la proportion initiale de fonctions carbonyles (acides, phénols...), d'hydrocarbure saturés (chaînes alkyles) et insaturés (aromatiques) puis d'eau.
- Au regard des différentes remarques, il apparaît que les résidus de poêles à granulés (PGI) se dégradent moins que les résidus de poêles ou foyers à bûches (PB). Ils sont donc potentiellement moins susceptibles de s'enflammer.

Les bancs expérimentaux, et les procédures associées, développés dans le but de créer des résidus « artificiels » apportent de bons résultats notamment en termes d'homogénéité des résidus dans la durée (cas du banc n°2) et de fluctuation de la nature et de la structure des résidus selon la hauteur du conduit de fumée (cas du banc n°1). En revanche, les résultats sont décevants dans l'objectif de générer des résidus sur des plaques normalisées destinées aux essais au Cône Calorimètre.

La conception de mécanismes réactionnels de décomposition des résidus basée sur les grandes familles d'espèces chimiques donne des résultats cohérents. Ces modèles sont alors utilisés dans une approche innovante qui offre la possibilité d'estimer le c_p du matériau en fonction de la température et les enthalpies de réaction avec un nombre limité d'essais en Analyse ThermoGravimétrique couplé à une DSC. La dépendance à la température de ces données, ainsi que les autres propriétés thermo-physiques estimées, sont recherchées lors de simulations à l'échelle du matériau.

Finalement, l'ensemble des caractérisations chimiques, thermo-physiques, structurales des résidus de combustion a permis de classer les résidus à travers une analyse ACP. C'est à partir de ce classement que les échantillons sont choisis pour l'étude au Cône Calorimètre. La Figure 2-44 illustre schématiquement ces diverses classes de résidus rattachées à leurs propriétés thermo-physiques et structurales.

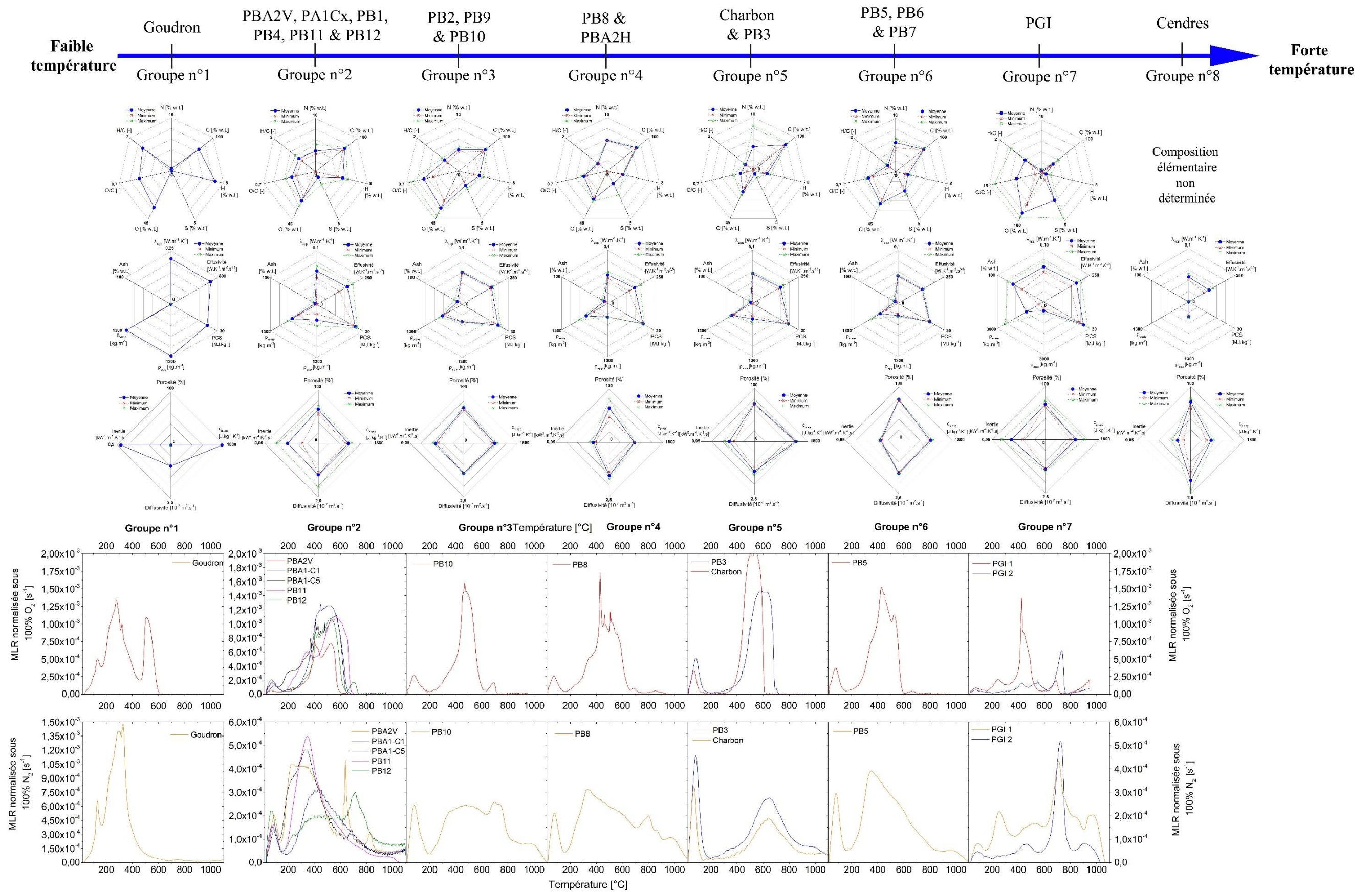


Figure 2-44 : Récapitulatif des propriétés thermo-physiques, structurales, chimiques en fonction des classes de résidu

Chapitre III

Inflammation et combustion des résidus

3.1.	PROBLEMATIQUE DE L'ETUDE A L'ECHELLE DU MATERIAU.....	140
3.1.1.	OBJECTIFS DE L'ETUDE	140
3.1.2.	PRESENTATION DES GRANDEURS ETUDIEES.....	140
3.1.3.	SELECTION DES RESIDUS	143
3.2.	DISPOSITIF EXPERIMENTAL DE CARACTERISATION DE LA DECOMPOSITION THERMIQUE DES RESIDUS	144
3.2.1.	CONES CALORIMETRES.....	144
3.2.2.	MESURES DE GAZ.....	149
3.2.3.	IMAGERIE RAPIDE.....	150
3.2.4.	DEPLACEMENT STRUCTUREL	150
3.2.5.	TEMPERATURE DE LA PHASE GAZEUSE	150
3.3.	PARAMETRES D'INFLAMMATION DES RESIDUS	151
3.3.1.	DESCRIPTION DES INFLAMMATIONS.....	151
3.3.2.	DELAI D'INFLAMMATION	156
3.3.3.	TEMPERATURE DE SURFACE.....	169
3.3.4.	PROPRIETES THERMO-PHYSIQUES APPARENTES	175
3.3.5.	BILANS DES ESSAIS SUR LES PARAMETRES D'INFLAMMATION	175
3.4.	PARAMETRES DE COMBUSTION DES RESIDUS	177
3.4.1.	REGIMES DE DECOMPOSITION THERMIQUE	177
3.4.2.	DEGAGEMENT D'ENERGIE	187
3.4.3.	COMPORTEMENT STRUCTUREL.....	194
3.4.4.	BILAN DES ESSAIS SUR LES PARAMETRES DE COMBUSTION	197
3.5.	CONCLUSION DU CHAPITRE	200

Le chapitre 2 a mis en évidence l'origine des dépôts et la différence de nature chimique et physique pouvant exister entre les résidus. Dans cette dernière partie, nous cherchons :

- A définir les propriétés d'inflammabilité et de combustibilité des résidus pouvant être à l'origine d'un début d'incendie.
- A estimer la puissance que dégage un feu de cheminée et induisant les transferts de chaleur pouvant, potentiellement, être vecteurs du transfert du feu à des éléments adjacents au conduit de fumée.

La première section est consacrée à la présentation des objectifs attendus. Les besoins expérimentaux sont explicités à travers un état de l'art sur l'inflammation et les régimes de combustion des solides. Ce travail permet d'identifier les paramètres clés à caractériser et à analyser, ainsi qu'à justifier le choix des échantillons pour cette campagne expérimentale.

Dans une deuxième section, est présenté le dispositif expérimental du Cône Calorimètre ainsi que les instrumentations spécifiques mises en place.

La troisième section permet une présentation des résultats relatifs aux paramètres d'inflammation des résidus. L'enjeu est d'apporter une description des mécanismes d'inflammation observés, que ce soit par une analyse visuelle ou par une analyse expérimentale (mesure de température et délai d'ignition). Enfin, dans une dernière section, les paramètres de combustion des résidus sont présentés, tout particulièrement concernant la puissance libérée.

3.1. Problématique de l'étude à l'échelle du matériau

3.1.1. Objectifs de l'étude

Le chapitre précédent a permis de caractériser précisément les résidus de combustion à l'origine d'un feu de cheminée et de définir un ordre de grandeur des épaisseurs déposées sur les parois des conduits de fumée. Au cours de la formation des résidus « artificiels », l'épaisseur maximale relevée sur les plaques diverge selon la forme de résidus et l'emplacement dans le conduit. Elle est :

- De quelques millimètres pour les dépôts visqueux en partie haute de la cheminée ou partout si la température est inférieure à 200°C dans le conduit.
- Jusqu'à environ 12 mm pour les dépôts floconneux sur des parois verticales situées à la sortie de l'appareil de combustion.
- Jusqu'à 20 mm sur des tronçons horizontaux ou à proximité de perturbateurs d'écoulements (coude à 90° par exemple).

L'objectif général de cette campagne expérimentale est alors de caractériser à travers la détermination des paramètres d'inflammabilité et de combustibilité des résidus étudiés :

- Les conditions d'inflammation des résidus.
- La combustion des résidus et la décroissance du feu.
- La puissance dégagée au cours du sinistre.

Il s'agit d'avoir une compréhension approfondie de l'influence des paramètres chimiques, aérauliques et thermiques sur le process d'inflammation, puis, la description des régimes de combustion des résidus de manière à identifier leur contribution à la propagation de l'incendie dans un conduit de fumée.

3.1.2. Présentation des grandeurs étudiées

La Figure 3-1 recense les paramètres qu'il est nécessaire d'étudier au cours de cette campagne expérimentale afin de caractériser l'inflammation et la combustion des résidus.

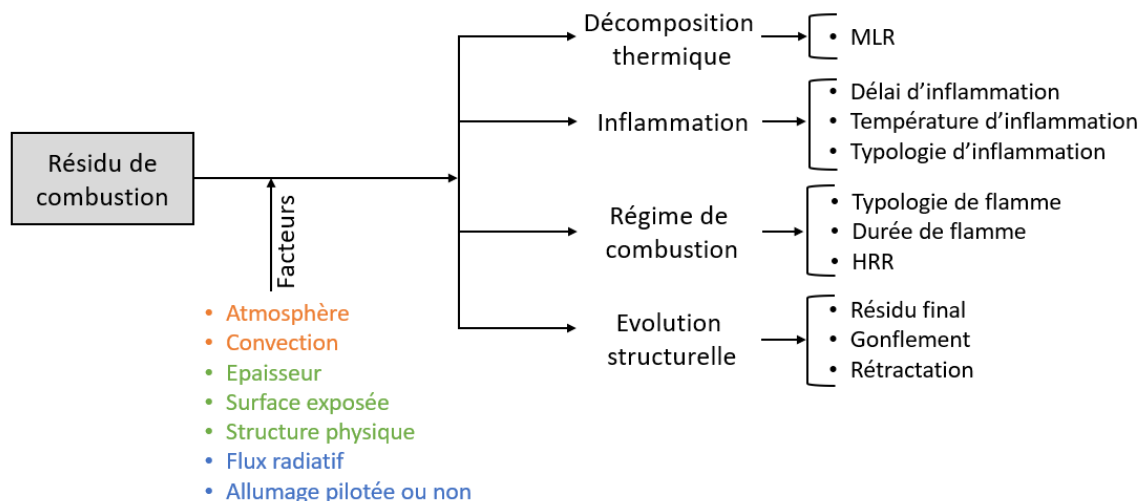


Figure 3-1 : Représentation des paramètres à analyser au cours de la campagne expérimentale à l'échelle du matériau

Dans un premier temps, il convient de définir l'inflammation. Nakamura et al. [162] considèrent que l'inflammation des solides est un phénomène local, à la fois dans le temps et dans l'espace, qui conduit à la première apparition d'une flamme stable et à sa propagation. Cette inflammation, qui résulte de la réaction du mélange combustible/comburant, peut être initiée de deux manières :

- L'inflammation pilotée (ou forcée) est initiée par une source d'énergie locale (pilote). Son origine peut être variée, et selon sa nature, l'agression est différente. Babrauskas [21] propose alors deux catégories de pilote :
 - Pilote localisé dans la phase gazeuse sans effet direct de chauffe sur l'échantillon.
 - Pilote impactant directement la surface du matériel par échauffement. C'est le cas lorsque la distance entre le pilote et la surface est nulle, donc des braises ou d'une flamme.
- L'auto-inflammation (ou inflammation spontanée) est initiée à travers une production d'énergie (due à l'environnement chaud ou au taux de production par les réactions chimiques de composés volatils à l'intérieur du solide) qui est supérieure aux pertes de chaleur.

Pour ces recherches, nous choisissons de travailler avec les deux types d'inflammation de manière à :

- Décrire la capacité du matériau solide à s'enflammer. Pour cela, il est préférable et plus simple de travailler avec un pilote qui permet de réduire l'influence des variables environnementales. Les propriétés du matériau relatives à l'inflammabilité sont alors déterminées [163].
- Etudier la phénoménologie de l'inflammation et notamment les interactions entre la phase solide et la phase gaz. Ce mode d'inflammation contraint toutefois à une définition précise des conditions expérimentales.

Afin de tenir compte de l'ensemble des paramètres pouvant impacter l'inflammation, ont été considérées au cours de ces travaux :

- La nature ou la quantité du résidu (en masse ou en volume).
- La source d'énergie. Dans un conduit de fumée, l'apport d'énergie peut provenir des particules volatiles incandescentes (charbon, cendres, braises), des gaz de combustion (composition et température) ou de la paroi intérieure du conduit de fumée (température). Classiquement, les bancs d'essais simulent cet apport d'énergie par un allumeur et un flux radiatif.
- Les conditions environnantes. Babrauskas [21] recense un certain nombre de paramètres qui impactent l'inflammation des solides, que ce soit en inflammation pilotée ou auto-inflammation, liés :
 - A l'environnement, comme le débit d'air et la concentration d'oxygène.
 - A la configuration de l'essai, comme l'orientation et la masse de l'échantillon, la surface d'exposition ou encore le flux de chaleur imposé et les propriétés radiatives de la source de chaleur.
 - A la nature de l'échantillon, au travers de son humidité relative, ses propriétés radiatives, sa capacité à se déformer (gonflement notamment), sa rugosité de surface et sa porosité.

L'inflammation est un phénomène temporel défini par la somme de trois temps caractéristiques, représentant les trois étapes nécessaires à l'inflammation du solide [164] :

- Le temps de pyrolyse, lié au transfert de chaleur dans le matériau, tout particulièrement la conduction thermique, si le matériau est opaque, et la convection des gaz de pyrolyse en surface du solide. Ceci correspond au temps nécessaire à l'échauffement du solide puis à la production des gaz de pyrolyse.
- Le temps de mélange ou temps de résidence. Les processus pilotant ce temps sont liés au transport des gaz de pyrolyse de la zone solide en surface du matériau (cas des matériaux poreux par migration à travers les pores) jusqu'à la zone réactionnelle en phase gazeuse par advection. Il est directement lié au champ de vitesse, aux conditions aérodynamiques (notamment

de la flamme). Ceci correspond au temps nécessaire pour transporter les réactifs depuis l'intérieur et la surface du matériau solide jusqu'à la zone réactionnelle.

- Le temps chimique et le temps d'induction. Une fois le mélange inflammable obtenu et qu'il a atteint la zone réactionnelle, ce mélange doit subir la réaction de combustion. Le temps chimique traduit le processus chimique qui correspond au temps de réalisation de la réaction tandis que le temps d'induction est le temps caractéristique pour que le mélange atteigne la température suffisante pour s'enflammer (pouvant être assimilé à l'AIT).

Leur étude donne alors des informations sur les mécanismes, en phase gazeuse ou en phase condensée, qui pilotent l'inflammation.

De plus, l'inflammation peut se produire à une distance plus ou moins éloignée de la surface [164]. Boonmee et al. [165] confirment ce point en précisant qu'outre l'inflammation classique traduite par l'établissement d'une flamme visible, il existe une seconde situation typique de l'auto-inflammation. Elle consiste en une oxydation notable de la surface de l'échantillon, l'inflammation dépend alors du bilan d'énergie à la surface des solides [162].

Le mode d'inflammation impacte ensuite la capacité de propagation du sinistre.

La seconde étape est d'étudier les critères d'inflammation des solides référencés par Nakamura et al. [162], dont le débit de pyrolyse. Le moment où se produit le pic de vitesse de perte de masse renseigne sur le paramètre pilotant l'inflammation.

Une fois l'inflammation faite, le processus de combustion peut débuter. Il consiste en une réaction globalement exothermique engendrant la libération d'énergie et de produits gazeux et solides [164]. Par simplification, l'ensemble des réactions impliquées dans la combustion du solide sont résumés à la pyrolyse, aux réactions hétérogènes d'oxydation et à l'oxydation en phase gazeuse. Ainsi, selon la prédominance de l'une de ces réactions en fonction du temps, le régime de combustion diverge. En effet, plusieurs auteurs mettent en avant au moins trois phénomènes distincts traduisant la combustion d'un solide [21, 29, 166, 167] :

- La combustion par flamme établie qui est la forme la plus commune. Elle correspond à l'inflammation dans la phase gazeuse du mélange du combustible sortant du solide et du comburant. C'est une combustion homogène en phase gazeuse.
- La combustion « incandescente » se réalise directement sur un combustible de nature charbonneuse. L'oxydation joue le rôle de catalyseur en augmentant progressivement la température du solide jusqu'à provoquer l'inflammation de la phase gazeuse proche de la phase solide. Cet état de transition, entre une combustion lente à vive, peut être causée par une source de chaleur externe ou le résultat d'un « *smoldering* ».
- La combustion par « smoldering » est généralement observée sur un matériau poreux ou granulaire qui forme du char lorsqu'il se dégrade. La nature poreuse fournit une surface importante par unité de volume (S/V) qui facilite le mécanisme d'oxydation lent à la surface du solide (des pores à l'échelle microscopique) avec l'air environnant. Le « *smoldering* » peut être provoqué par un corps incandescent, une flamme, sans source externe mais également intervenir avant une flamme de diffusion.

La combustion par « *smoldering* » et la combustion « incandescente » peuvent conduire à une combustion avec une flamme établie. L'inverse est également valide. La transition entre ces régimes ne se produit pas à l'interface air/matériau mais plutôt à l'intérieur de la matière charbonneuse initiale ou créée par le front de pyrolyse. En effet, c'est à l'intérieur du matériau que nous trouvons un net excès d'énergie (oxydation du char primaire et secondaire) ainsi que les conditions critiques d'inflammabilité du mélange de pyrolyse. Par conséquent, l'analyse de la flamme couplée avec l'énergie libérée et le temps de présence de flamme renseigne sur la potentielle gravité du feu de cheminée.

Enfin, l'évolution structurale des résidus est intéressante pour comprendre la manière dont se propage le sinistre.

Finalement, l'objectif de cette démarche est de conclure sur :

- La nature des résidus susceptibles de s'enflammer.
- Les conditions d'inflammation les plus propices et pouvant se produire dans le conduit de fumée au cours du fonctionnement d'un appareil à bûches ou à granulés.
- Les paramètres de combustion d'intérêt lors de la propagation d'un incendie.

Pour l'ensemble de ces raisons, un Cône Calorimètre est utilisé. De plus, ce banc d'essai peut être configuré de différentes manières : atmosphère contrôlée ou non, inflammation pilotée ou auto-inflammation, échantillon horizontal ou vertical par exemple.

3.1.3. Sélection des résidus

Suite à l'identification des paramètres à caractériser expérimentalement, nous avons défini les résidus à étudier. Pour ce faire, le classement des résidus en fonction des caractéristiques chimiques et physiques établi au sein du Chapitre 2 est utilisé. 7 groupes sont définis et recensés dans le Tableau 3-1.

Groupe n°	Echantillons composant le groupe	Echantillons sélectionnés pour les essais	
		CCAC	CC
1	PB2, PB9 et PB10	-	-
2	PB1, PB4, PB11 et PBA2V	PBA2V	PB4, PB11 et PBA2V
	PB12 et PBA1-C1 à C5	PBA1-C1	PBA1-C1 et PB12
3	PB3 et charbon	Charbon	Charbon
4	PB8 et PBA2H	PB8 et PBA2H	PBA2H
5	PB5, PB6 et PB7	-	PB7
6	PGI1 à PGI5	PGI3	-
7	Goudron	-	Goudron

Tableau 3-1 : Classification des résidus et résidus sélectionnés pour la campagne expérimentale (CCAC = Cône Calorimètre à atmosphère contrôlée – CC = Cône Calorimètre ISO 5660 [13])

Afin d'estimer la capacité de tous les échantillons à s'enflammer, au moins un échantillon pour chacun des groupes est sélectionné, à l'exception du groupe 1. Aucun échantillon de celui-ci n'a pu être étudié (Tableau 3-1), du fait de contraintes de masse, la proportion disponible étant inférieure à 150 g.

Inversement, pour les groupes n°2 et n°4, plusieurs échantillons sont sélectionnés. En effet :

- Ces groupes disposent à la fois de résidus « réels » et « artificiels ». Il semble ainsi pertinent d'étudier et de comparer les deux provenances.
- Le groupe n°2 est celui disposant du plus grand nombre d'échantillons car il n'a pas pu être dissocié en différents sous-groupes, même si des différences visuelles sont observables entre les échantillons.

Pour les échantillons sélectionnés :

- La première campagne d'essai, au Cône Calorimètre à Atmosphère Contrôlée (CCAC), ne tient compte que de groupes dont les propriétés thermiques, physiques et chimiques (déterminées au cours du Chapitre 2) sont très différentes.
- La seconde campagne d'essai, au Cône Calorimètre (CC), est complétée par l'étude des groupes intermédiaires. Il est écarté tous les échantillons ou groupes qui n'ont pas subi d'inflammation au CCAC. C'est le cas des échantillons de type PGI et du résidu PB8.

Il convient de rappeler que, préalablement aux essais, les échantillons ne sont pas conditionnés en étuve. Par conséquent, l'humidité relative peut diverger pour une même nature d'échantillon et entre plusieurs groupes d'échantillons au cours du temps.

3.2. Dispositif expérimental de caractérisation de la décomposition thermique des résidus

3.2.1. Cônes Calorimètres

3.2.1.1. Configurations sélectionnées

Pour l'étude de l'inflammation et de la combustion des résidus de combustion, le dispositif du Cône Calorimètre est utilisé. Le principe consiste à agresser thermiquement un échantillon par une spirale radiative pouvant émettre un rayonnement compris entre quelques $kW \cdot m^{-2}$ et $100 kW \cdot m^{-2}$.

Deux Cônes Calorimètres distincts sont utilisés :

- La configuration n°1 correspond au Cône Calorimètre à Atmosphère Contrôlé (CCAC) [168]. Ce dispositif expérimental consiste à installer un Cône Calorimètre (CC) à l'intérieur d'une enceinte fermée et étanche permettant un contrôle des conditions de ventilation et du niveau d'oxygène en zone réactive (de 21% jusqu'à 0% *vol.* d'O₂). Aucune norme n'est spécifiée quant à l'utilisation du CCAC.
- La configuration n°2 correspond au Cône Calorimètre (CC), selon la norme ISO 5660 [13].

Les raisons de l'utilisation de ces deux configurations sont liées :

- Aux besoins d'identifier les paramètres qui pilotent l'inflammation des résidus. Ainsi, il est nécessaire d'étudier :
 - L'influence des mélanges gazeux et donc de comprendre l'influence de la concentration d'oxygène sur l'inflammation et le maintien de la flamme dans la phase gazeuse et sur la décomposition du résidu en phase solide. Cette étape ne peut être réalisée qu'en CCAC.
 - L'influence du débit critique, de l'apport d'énergie, de la température, ainsi que de la nature et de la typologie des résidus. Ces points sont étudiables en CC.
- A l'instrumentation à mettre en place. A cause du faible espace disponible à l'intérieur de l'enceinte du CCAC, de la faible ouverture visuelle et de manière à éviter de dégrader l'étanchéité de l'enceinte, il n'est pas possible de réaliser une analyse visuelle (imagerie rapide) ou d'utiliser des capteurs intrusifs (température) alors que cela peut se faire en CC.

Pour les deux dispositifs utilisés, les paramètres de délai d'inflammation, de perte de masse et de vitesse de perte de masse ainsi que du taux de dégagement de chaleur sont mesurés. Les émissions gazeuses quant à elles sont mesurées par spectrométrie InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF). En revanche, les mesures de température, de déformation structurelle et d'imagerie ne sont effectuées que sur le CC.

Le Tableau 3-2 résume les principales caractéristiques et les conditions ambiantes et d'essais des deux dispositifs.

Caractéristiques		Configuration 1 Cône Calorimètre à Atmosphère Contrôlée	Configuration 2 Cône Calorimètre
Enceinte du Cône Calorimètre (L x l x h)		(380 x 325 x 350) mm	(665 x 595 x 755) mm
Intervalle d'enregistrement		1 s	3 s
Atmosphères étudiées		15, 18 et 21% O ₂ vol.	21% O ₂ vol.
Position de l'échantillon		Horizontal	Horizontal
Flux	Flux étudiés	50 kW.m ⁻²	15 à 60 kW.m ⁻²
	Calibration du flux	± 1% de la valeur cible	± 1% de la valeur cible
	Précision flux mètre	± 3%	± 3%
Allumeur	Type	Piézo-électrique	Piézo-électrique
	Distance entre les électrodes	(3 ± 0,5) mm	(3 ± 0,5) mm
	Distance par rapport à la surface de l'échantillon	(13 ± 2) mm	(13 ± 2) mm
	Utilisation	Avec et sans	Avec et sans
Porte échantillon (PE)	Distance des spirales	(25 ± 2) mm	(35 ± 2) mm
	Nature du récipient résidu	Vermiculite	Vermiculite
	Épaisseur du récipient résidu	(20 ± 1) mm	(20 ± 1) mm
	Épaisseur de résidu	6 mm	4, 6 et 8 mm
	Surface exposée de résidu	(6389 ± 40) mm ²	(3577 ± 11) mm ² (6382 ± 33) mm ² (10073 ± 38) mm ²
	Masse de résidu	11,1 à 19,9 g	7,5 à 18,0 g
	Composition du PE	Acier inoxydable et fibre réfractaire	Silicate de calcium en 2 couches
	Hauteur du PE	(54 ± 1) mm	(80 ± 3) mm
	Encombrement du PE	(111 ± 1) mm	(190 ± 1) mm
	Mesure de la masse	Type de balance	Jauge de contrainte
Capacité maximale		2000 g	3000 g
Précision		0,01 g	0,1 g
Extraction des gaz	Matériau du conduit	Acier inoxydable	Acier inoxydable
	∅ du conduit	110 mm	110 mm
	Longueur partie verticale	700 mm	/
	Longueur partie horizontale	1000 mm	1000 mm
	Débit d'extraction	(0,0027 ± 0,0001) m ³ .s ⁻¹	(0,024 ± 0,002) m ³ .s ⁻¹
Mesure de gaz	Appareil utilisé	IRTF et HORIBA	IRTF et SIEMENS
	Moyen de prélèvement	Anneau	Anneau
	Point de prélèvement	300 mm	685 mm
Autres mesures	Imagerie rapide	Non	Oui
	Déplacement structurel	Non	Oui
	Température phase gaz	Non	Oui

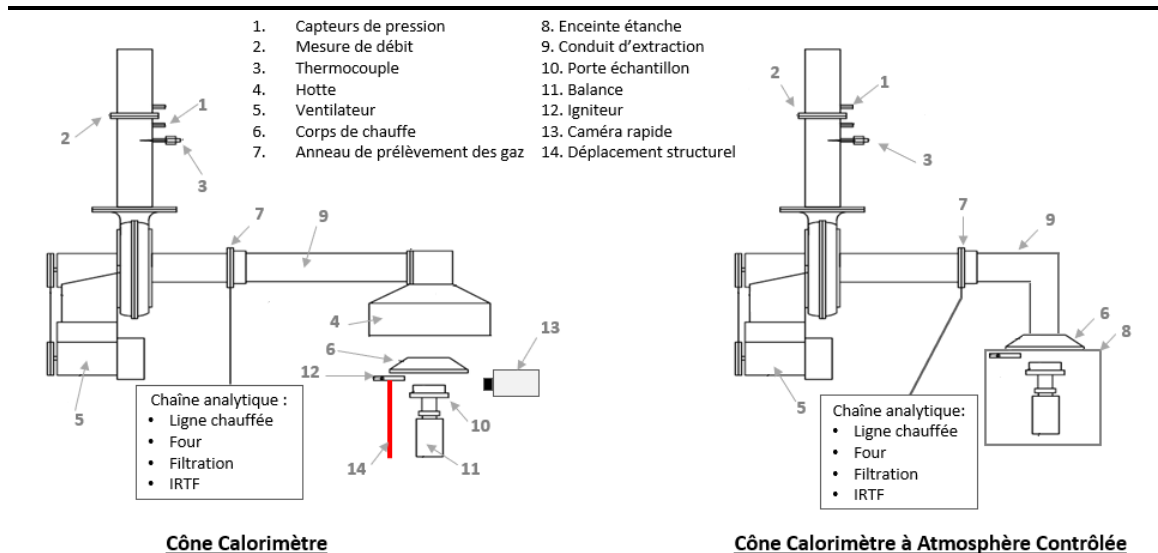


Tableau 3-2 : Caractéristiques des deux configurations des Cônes Calorimètres utilisés

3.2.1.2. Position de l'échantillon

Un point crucial concerne le positionnement de l'échantillon : vertical ou horizontal. Initialement, l'étude consistait à une agression thermique des résidus « artificiels » en position :

- Horizontale, de manière à caractériser la capacité des résidus à s'enflammer.
- Verticale, afin de se rapprocher des conditions réelles dans un conduit d'essai, du moins en ce qui concerne les mouvements aérauliques.

Or comme il est spécifié dans la section 2.2.1, le dépôt sur des plaques prédécoupées aux dimensions normalisées ($100 \times 100 \text{ mm}^2$) n'a pas connu le succès attendu. En conséquence, l'étude ne peut se réaliser qu'en positionnant les résidus de manière horizontale.

3.2.1.3. Atmosphères du Cône Calorimètre

3 atmosphères sont étudiées en CCAC : 21, 18 et 15% vol. d'O₂. Ces valeurs correspondent aux concentrations couramment rencontrées en début de combustion (quelques minutes après la recharge en combustible) et en fin de combustion dans un appareil à combustible bois. En dehors de ces plages, la combustion est vive, impliquant une teneur en oxygène dans les conduits de fumée inférieure à 12% vol. Au regard, des essais préliminaires, la probabilité qu'une inflammation des résidus se produise à ces concentrations est relativement faible malgré une température des gaz chauds pouvant atteindre 500°C. Inversement, il est montré que les problématiques de naissance des feux au sein des conduits prennent place durant les cycles d'allumage ou d'extinction de l'appareil, ce qui justifie ces valeurs de concentrations étudiées.

Les mélanges gazeux composés d'O₂ et de N₂ sont injectés en partie basse de l'enceinte du CCAC à travers deux orifices. Le mélange se réalise suffisamment en amont pour assurer une injection d'atmosphère homogène dans l'enceinte. Deux débitmètres permettent de contrôler et d'ajuster le débit de chacun des deux fluides de manière à atteindre la concentration d'O₂ souhaitée et à toujours introduire dans l'enceinte un débit de $(160 \pm 5) \text{ l. min}^{-1}$ comme préconisé par les travaux de *Marquis et al.* [169]. La concentration d'oxygène à l'intérieur de l'enceinte est contrôlée en continu grâce à un analyseur HORIBA PG-250. Le prélèvement est réalisé par l'intermédiaire de 4 points de prélèvement situés sur les parois latérales de l'enceinte afin de s'assurer de l'homogénéité du mélange, à un débit de $0,4 \text{ l. min}^{-1}$. Si au cours de l'essai, une fluctuation de la concentration supérieure à 1% vol. est observée, l'essai est considéré comme non conforme.

Lors des essais en CC, la teneur en oxygène est de 21% vol.

3.2.1.4. Eclairements énergétiques

L'éclairement énergétique désiré pour l'essai est réglé à l'aide d'un fluxmètre (refroidi à l'eau) positionné à une distance de (25 ± 1) mm du bord inférieur du Cône Calorimètre (spirale radiative) pour la configuration CCAC. Pour les essais en CCAC, c'est également à cette distance que se situe la surface de l'échantillon lors de l'essai. En revanche, pour les essais en CC, la calibration se réalise à (30 ± 1) mm des spirales, à savoir 5 mm au-dessus de la surface de l'échantillon. Par conséquent, le flux à la surface de l'échantillon est 0,975 fois plus faible que celui réglé avec le fluxmètre (valeur déterminée suite à des mesures).

En CCAC, un seul éclairement, de $50 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$, est choisi car :

- En-dessous de cette valeur, certains échantillons ne s'auto-enflamment pas. Or pour étudier l'influence du mélange gazeux, il faut une ou plusieurs conditions pour laquelle une inflammation se produit.
- A des flux supérieurs, il n'est plus possible de réaliser d'essai à cause d'un échauffement des parois de l'enceinte trop important, engendrant une possible dégradation du banc d'essai à court terme ainsi qu'une influence non négligeable du rayonnement des parois sur le solide.

En cône calorimètre, nous cherchons à caractériser le comportement des résidus face à une agression de niveau variable et le flux critique d'inflammation est recherché. La gamme de flux sélectionnée évolue de 15 à $60 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$, par palier de $5 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$.

3.2.1.5. Allumeur

Au cours des essais, l'étude de l'inflammation des résidus se réalise avec et sans la présence de l'allumeur piézo-électrique, qui se positionne à (13 ± 2) mm en-dessous des spirales rayonnantes, c'est-à-dire à (23 ± 2) mm de la surface de l'échantillon. Cet allumeur reste en position jusqu'à l'inflammation suite à laquelle il est retiré.

Par conséquent, en présence de l'allumeur, l'inflammation pilotée est étudiée et à l'inverse, c'est l'auto-inflammation qui est caractérisée.

3.2.1.6. Portes échantillons

En pratique et selon la norme ISO 5660 [13], l'éclairement énergétique est appliqué à un échantillon ayant une surface de $100 \times 100 \text{ mm}^2$, d'une épaisseur finie, positionnée dans un porte échantillon normalisé entraînant une surface d'exposition normalisée de $94 \times 94 \text{ mm}^2$.

Toutefois, le porte échantillon normalisé n'a pas été retenu, car :

- Les résidus de combustion sont principalement sous forme de grains de petites dimensions (inférieurs à 4 mm de diamètre).
- Des essais préliminaires ont montré qu'au-dessus de 10 mm d'épaisseur de résidu, les grains les plus profonds ne sont pas dégradés. La quantité d'échantillon étant limitée, l'épaisseur maximale étudiée est de 8 mm.
- Les échantillons de résidus sont très fins et représentent une masse très faible (moins de 20 g). La masse du porte échantillon doit alors être elle aussi faible afin de capter les signaux de perte de masse de l'échantillon au cours de sa décomposition thermique.
- Le porte échantillon doit disposer d'une isolation thermique performante, autant en face arrière que sur ses quatre côtés, afin de s'assurer que l'énergie reçue par les résidus ne soit pas directement perdue par des pertes thermiques liées à la conduction et la convection. Il convient ainsi que les échantillons soient irradiés de façon homogène tout au long de l'essai, sur toute leur surface et que le transfert de chaleur ne se produise que dans la profondeur du matériau ce qui caractérise un processus 1D.

Pour répondre à ces besoins, un porte échantillon spécifique a été développé, il est composé de deux parties :

- La première est une pièce en vermiculite qui dispose d'une empreinte (épaisseur et surface définie) en son centre dans laquelle les résidus sont disposés. La vermiculite d'une épaisseur de $(20 \pm 1) \text{ mm}$ et d'une densité de 700 kg.m^{-3} dispose d'une conductivité thermique linéaire de $0,2$ à $0,22 \text{ W.m}^{-1}.K^{-1}$ entre 400 et 800°C . Elle est identique pour les deux configurations de Cône Calorimètre.
- Cette première partie vient s'emboîter dans une seconde qui est soit composée :
 - D'un socle en acier avec plusieurs couches de fibres réfractaires (densité de 64 kg.m^{-3}), comme l'illustre la Figure 3-2-a, pour les essais en CCAC (configuration n°1). Cette configuration ressemble à celle du porte échantillon standard.
 - De deux couches de silicate de calcium superposées d'une densité de 240 kg.m^{-3} et d'une épaisseur de 40 mm chacune. La conductivité thermique évolue de $0,10$ à $0,14 \text{ W.m}^{-1}.K^{-1}$ entre 400 et 800°C . La Figure 3-2-b représente ce porte échantillon qui est utilisé pour les tests en CC (configuration n°2).

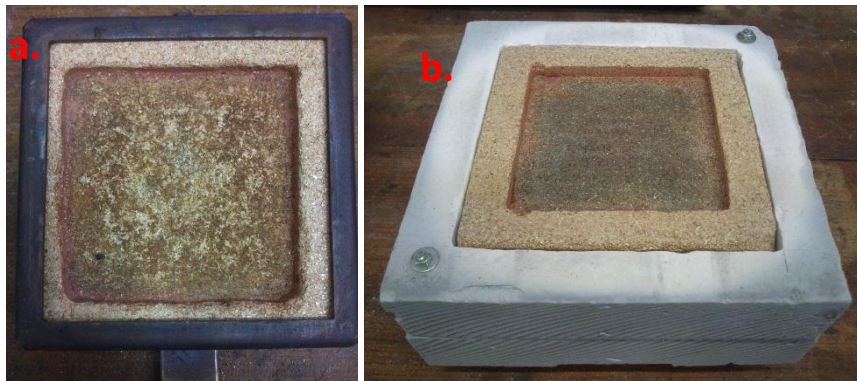


Figure 3-2 : Clichés des portes échantillons – a : configuration n°1 (CCAC) - b : configuration n°2 (CC)

Au regard des essais de conductivité thermique à température ambiante des résidus, la conductivité thermique des matériaux (vermiculite et silicate) est supérieure à celle des résidus à masse volumique apparente. En revanche, elle est du même ordre de grandeur que celle des résidus à densité réelle.

Un désavantage des portes échantillons très isolés est que l'évolution de la masse mesurée par le Cône Calorimètre doit être corrigée. En effet, le porte échantillon monte progressivement en température ce qui en modifie sa masse et biaise la mesure, la correction appliquée est présentée au paragraphe 3.4.1.1.

3.2.1.7. Extraction des gaz

La configuration cône calorimètre respecte les préconisations de la norme ISO 5660 [13], avec un débit d'extraction de $(0,024 \pm 0,002) \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$. La configuration n°1 (CCAC) connaît elle certaines divergences, comme le recense le Tableau 3-2:

- Le débit entrant dans le cône équivaut à celui de sortie. Ceci sous-entend que les fuites sont négligeables. L'injection du mélange gazeux (air et azote) dans l'enceinte est de $(160 \pm 5) \text{ l.min}^{-1}$.
- Pour des raisons d'étanchéité et de non dilution des effluents gazeux issus de la décomposition thermique et de la combustion des résidus, il existe une longueur de conduit vertical solidarisée à l'enceinte.

3.2.2. Mesures de gaz

Le prélèvement des gaz se réalise par un anneau dédié situé dans le tronçon horizontal du conduit de fumée (cf. Figure 3-3). Le gaz est prélevé à un débit de $2\text{NL} \cdot \text{min}^{-1}$ et transite via une ligne chauffée et un four avec filtre à particules chauffés à 180°C permettant à la fois de réduire le risque de condensation et de bloquer des particules de tailles importantes telles que les suies. Les gaz sont ensuite acheminés (toujours à 180°C) jusqu'à un spectromètre InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF). Il est composé d'une cellule de 200 ml de volume, chauffée à 165°C et régulée à (650 ± 10) torr. Le débit de prélèvement ($(2,0 \pm 0,1)\text{NL} \cdot \text{min}^{-1}$) des gaz parcourant la cellule est régulé manuellement à chaque début d'essai par un débitmètre dont la précision est de 5% à pleine échelle. La cellule est également parcourue par un faisceau infrarouge de 2 m de trajet optique. L'analyseur présente une résolution de $0,5\text{ cm}^{-1}$ sur une plage de 740 à 4000 cm^{-1} .

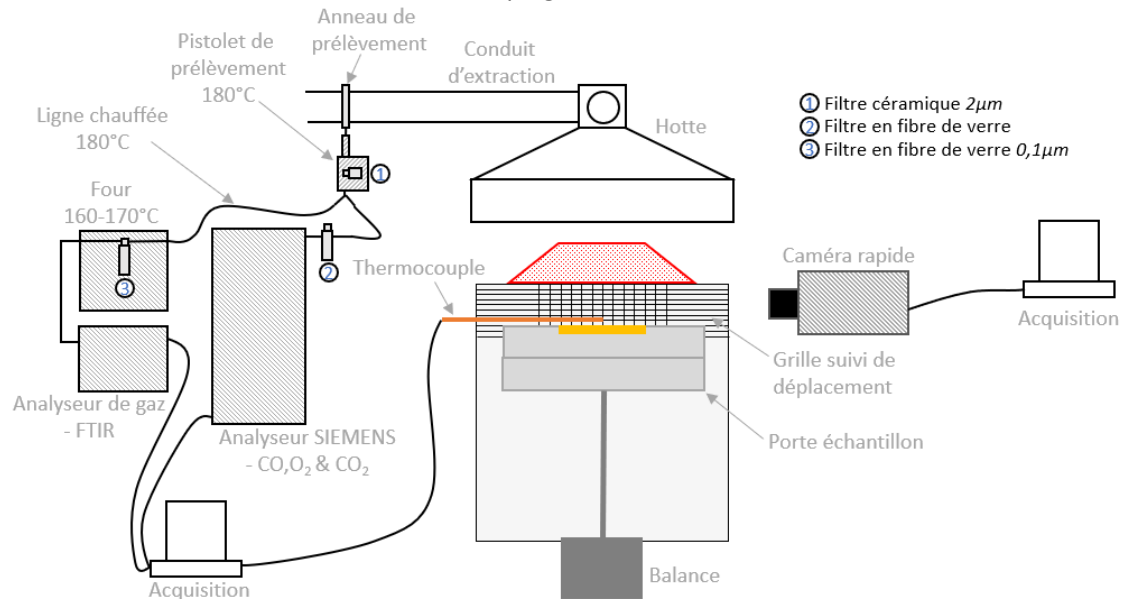


Figure 3-3 : Illustration du dispositif expérimental

L'analyseur IRTF Nicolet 6700 utilisé est calibré pour permettre de quantifier les 14 gaz listés dans le Tableau 3-3. Les limites de détection sont déterminées à partir d'un essai de 30 min sous vide. La limite de détection pour chacun des gaz est considérée comme équivalente à trois fois l'écart type ainsi déterminé, en conformité avec la norme ISO 12828-1 [170]. Les limites de quantification sont quant à elles déterminées à partir des concentrations de calibration si l'écart relatif par rapport aux concentrations cibles est inférieur à 10% ou équivalent à dix fois l'écart type de mesure.

Symbole	Gaz calibrés Composé gazeux	Limites de concentration [ppm]		
		Détection	Quantification	Maximale
CO	Monoxyde de carbone	1	5	5 000
CO ₂	Dioxyde de carbone	119	399	50 000
NO	Monoxyde d'azote	2	5	2 000
NO ₂	Dioxyde d'azote	1,5	5	500
N ₂ O	Protoxyde d'azote	1	6	500
NH ₃	Ammoniac	2	6	1 000
SO ₂	Dioxyde de soufre	9	30	3 000
HCN	Acide cyanhydrique	4	12	1 000
CH ₄	Méthane	3	10	2 500
C ₂ H ₂	Acétylène	6	11	1 000
C ₂ H ₄	Ethylène	6	11	1 000
C ₂ H ₆	Ethane	13	44	1 000
C ₃ H ₆	Propylène	5	17	1 000
C ₃ H ₈	Propane	4	12	1 000

Tableau 3-3 : Liste des gaz calibrés et limites de quantification de l'IRTF utilisé dans cette étude

3.2.3. Imagerie rapide

L'appareil utilisé est une caméra rapide de type APX-RS3000 (du fabricant Photron), d'une résolution de 1024×1024 pixels jusqu'à 3000 images. s^{-1} . Elle est associée à un optique SIGMA d'une focale de 105 mm et d'une ouverture de 2,8.

Réglée à $1000 - 1500$ images. s^{-1} avec une ouverture de $1/2000$ s^{-1} , cette caméra rapide offre la possibilité pendant 2 s d'enregistrer la croissance du feu à la surface de l'échantillon, à savoir :

- Les flashes au-dessus de la surface du solide ou dans la phase gaz.
- L'origine de l'inflammation puis le point d'accroche au solide.
- La croissance de la flamme.
- Le cas échéant, la stabilisation de la flamme.

3.2.4. Déplacement structurel

Les résidus de combustion se comportent comme des matériaux intumescents. C'est-à-dire que sous une agression thermique, les résidus augmentent leur volume de manière importante. Lors des essais au Cône Calorimètre, ce gonflement engendre une réduction de l'éloignement initial des spirales rayonnantes. L'énergie reçue par l'échantillon devient donc plus conséquente.

Pour estimer si ce gonflement impact ou non l'inflammation des résidus, un maillage de 10 mm de largeur et de 5 mm de hauteur est créé entre le porte échantillon et la spirale du Cône. Le gonflement et la rétraction maximale du résidu est mesurée pour chacun des essais par :

- Relevé manuel lorsque le gonflement maximal est atteint.
- Succession de prise de clichés à travers la caméra rapide. Pour ce faire, 10 enregistrements de 2 s sont effectués toutes les 30 s depuis le début de l'essai. La configuration de la caméra est de 500 images. s^{-1} avec une ouverture de $1/1000$ s^{-1} .

3.2.5. Température de la phase gazeuse

L'instrumentation de capteur de température est prévue pour mesurer les températures dites de « surface » des résidus, c'est-à-dire la température la plus proche de la surface de l'échantillon, soit 1 mm au maximum. L'intérêt est de capter expérimentalement les différentes étapes physiques (temps caractéristiques) conduisant à l'inflammation des résidus. La particularité de cette mesure consiste alors à utiliser un thermocouple fin de type K dont le diamètre de soudure est de $12,7$ μm . La fréquence de mesure peut alors être de $1/1000$ s.

Toutefois, de par la fragilité des thermocouples et leur complexité de fabrication et de mise en œuvre, seuls des essais de faisabilité ont pu être réalisés.

3.3. Paramètres d'inflammation des résidus

Dans un premier temps, nous avons caractérisé les paramètres d'inflammabilité des résidus. Outre l'étude des paramètres classiquement déterminés en Cône Calorimètre (délai d'inflammation et flux de chaleur critique), une attention particulière est donnée à la description des différentes inflammations observées : lieu géographique d'apparition de la flamme, propagation jusqu'au résidu, température proche de la surface.

Cette étude porte sur les essais menés en inflammation pilotée et en auto-inflammation.

3.3.1. Description des inflammations

Avant de traiter du délai d'inflammation, il convient d'étudier les différentes typologies d'inflammation observées au cours de cette campagne expérimentale.

Les résultats sont présentés sous forme d'une succession de clichés obtenus en caméra rapide et mettant en avant l'origine géographique de l'inflammation jusqu'à la croissance de la flamme.

Nous distinguons cinq processus d'inflammation distincts :

- Cas n°1 (cf. Figure 3-4) : Pour quelques échantillons, il est capté des flashes lumineux ne conduisant pas à l'inflammation. Ceci montre qu'il est nécessaire que les conditions de mélange soient favorables à la propagation de la flamme, que le débit de pyrolyse soit suffisant pour que la flamme se développe et se maintienne ou que l'apport énergétique soit suffisant (par les réactions exothermiques ou un apport de chaleur externe).

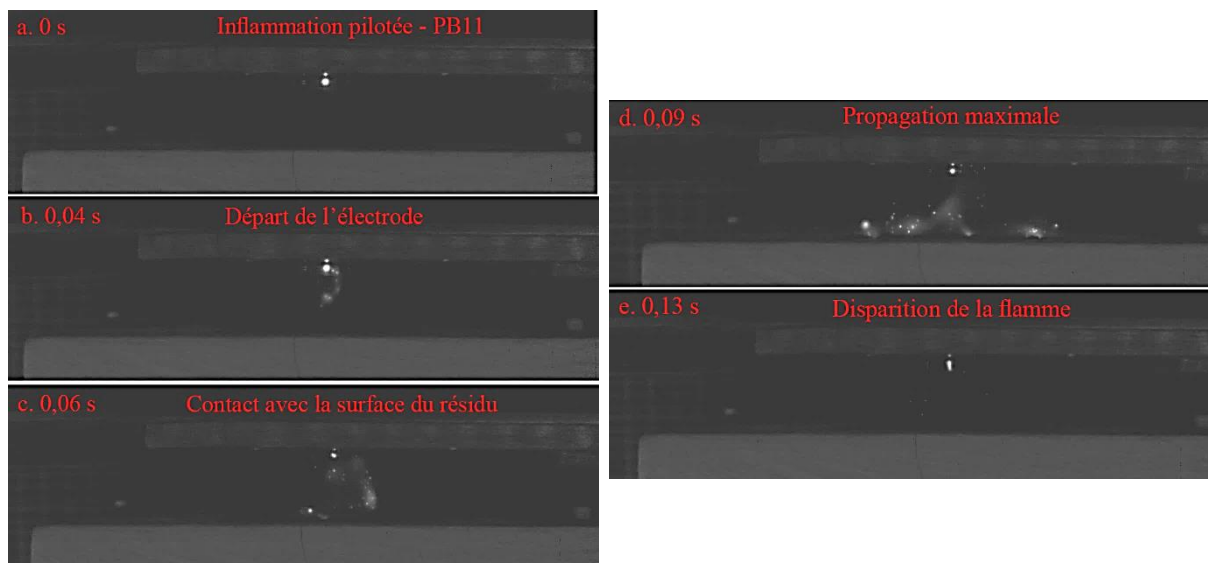


Figure 3-4 : Processus d'inflammation du cas n°1 – Résidu PB11

- Cas n°2 (cf. Figure 3-5, Figure 3-6, Figure 3-7, Figure 3-8) : Le plus courant, il concerne l'inflammation des gaz au niveau de l'allumeur piézo-électrique (cas de l'inflammation pilotée). Ensuite, la flamme ou les flashes (étincelles) se propagent à travers le mélange gazeux. Au final, celle-ci atteint la surface du résidu. A ce stade trois scénarii se précisent :
 - Soit la flamme se propage et croît instantanément sur toute la surface de l'échantillon car les conditions de mélange et la température sont suffisantes (Figure 3-5).

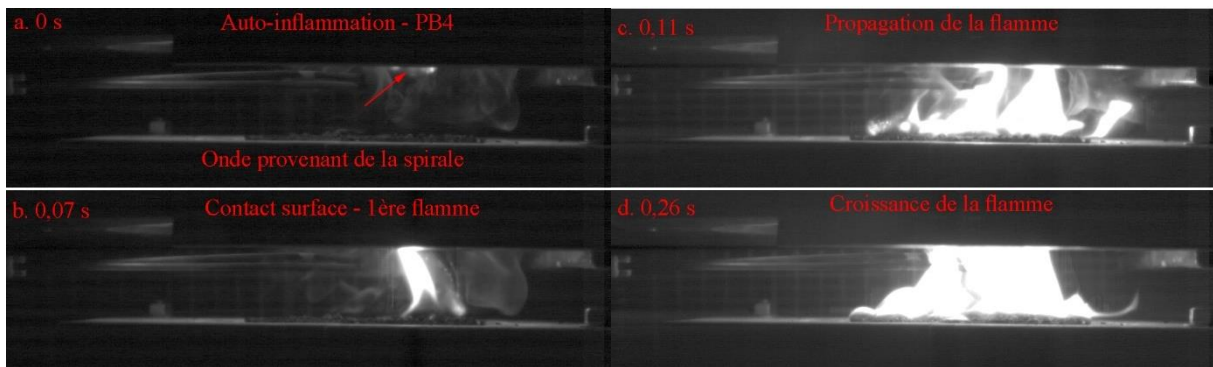


Figure 3-5 : Processus d'inflammation du cas n°2 – Croissance instantannée – Résidu PB4

- Soit la flamme croît d'abord localement avant de se propager (Figure 3-6).



Figure 3-6 : Processus d'inflammation du cas n°2 – Croissance locale puis propagation – Résidu PBA1-C1

- Soit la propagation de la flamme ne se produit pas, la flamme ne croît que localement (Figure 3-7).

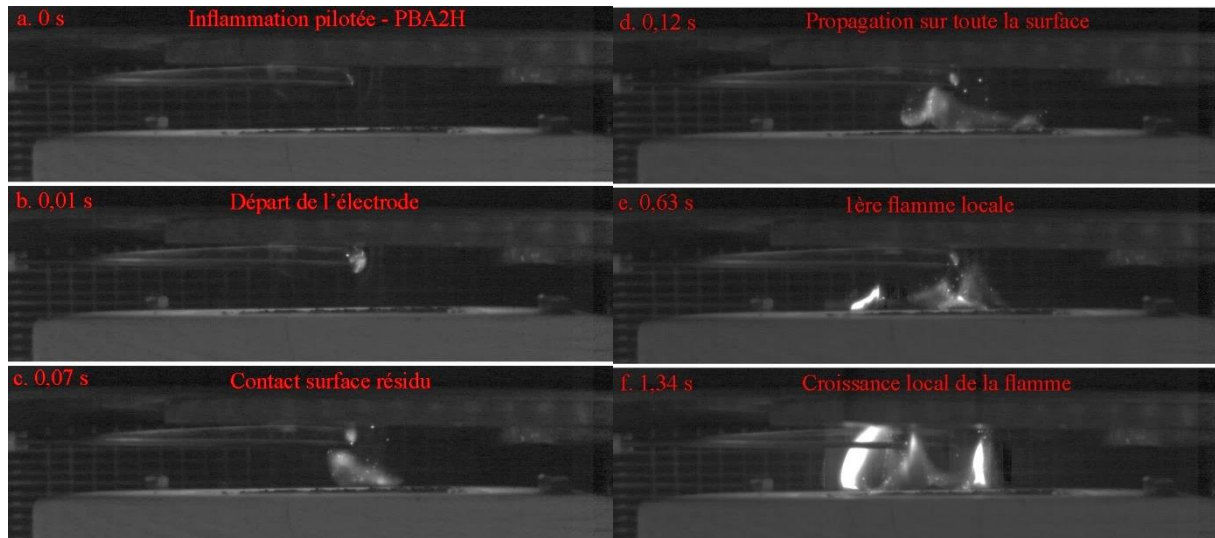


Figure 3-7 : Processus d'inflammation du cas n°2 – Croissance de la flamme locale – Résidu PBA2H

- Soit la flamme n'est présente qu'au-dessus de l'électrode. Il n'y a pas de propagation jusqu'à la surface du solide (Figure 3-8).



Figure 3-8 : Processus d'inflammation du cas n°2 – Flamme au niveau de l'électrode – Résidu PB7

- **Cas n°3** (cf. Figure 3-9) : Dans des conditions d'auto-inflammation, le cas le plus observé se traduit par l'inflammation des gaz au contact des spirales rayonnantes du Cône (cas des résidus et parfois du goudron) ou entre la surface de l'échantillon et le cône (cas du goudron). C'est à ce niveau que les vitesses d'écoulement et de température sont maximales. Cette délocalisation géographique de l'inflammation entre une condition pilotée et d'auto-inflammation, confirme que l'énergie joue un rôle important dans le processus d'inflammation. Deux propagations de flamme sont observées :
 - D'abord dans la phase gaz puis s'étend jusqu'à la surface du résidu (Figure 3-9-PBA2V).
 - D'abord à la surface du résidu puis dans la phase gaz (Figure 3-9-PB4).

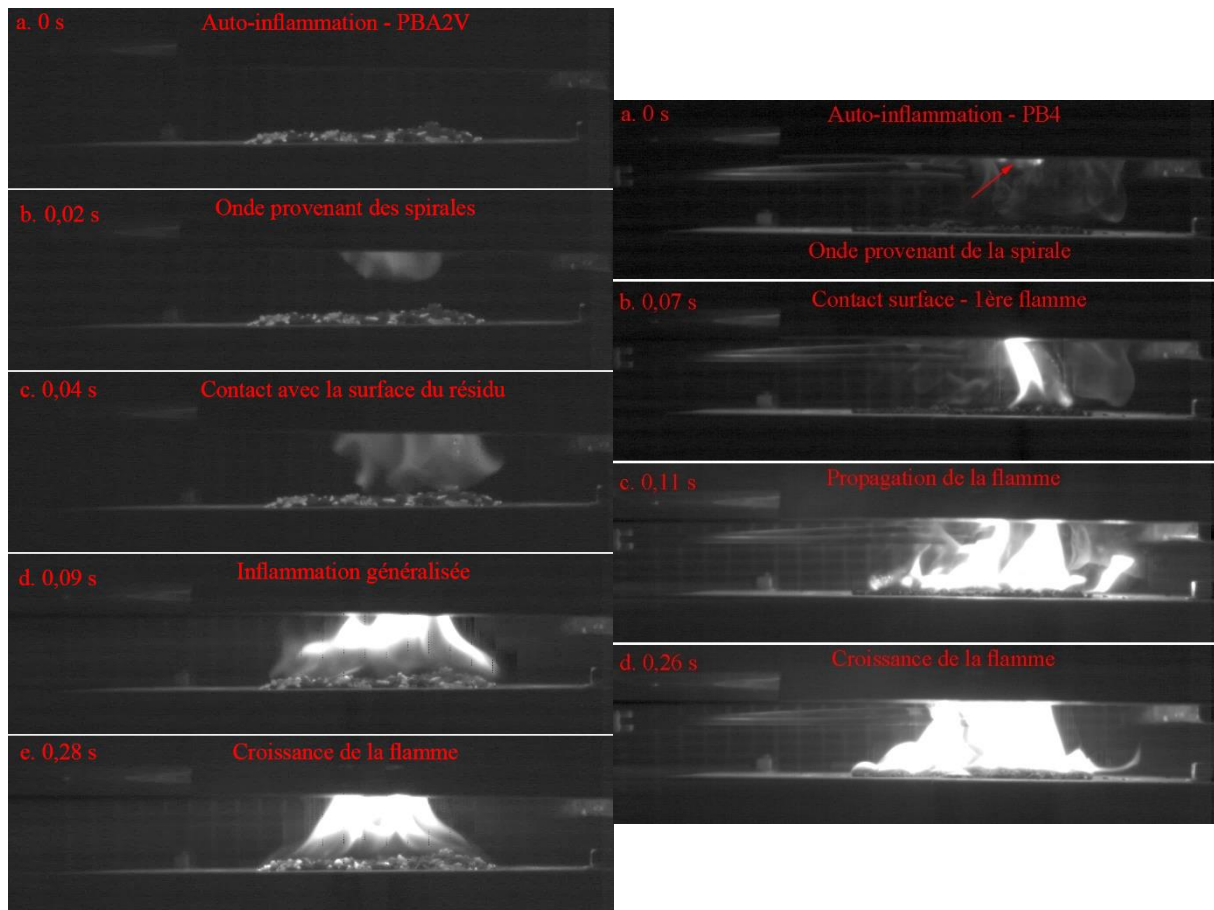


Figure 3-9 : Processus d'inflammation du cas n°3 – PBA2V (gauche) : Inflammation généralisée – PB4 (droite) : Inflammation préférentielle

- Cas n°4 (cf. Figure 3-10) : Que ce soit en inflammation pilotée ou non, les gaz peuvent s'enflammer à proximité de la surface ($< 5\text{ mm}$ au-dessus de la surface) des échantillons. Ce processus est généralement le résultat d'une inflammation incandescente (ce qui renvoie au cas 5) [165]. Deux sous-cas sont alors observés :
 - Soit une inflammation généralisée sur toute la surface se produit.
 - Soit une inflammation locale avec possibilité d'extension sur la surface de l'échantillon.

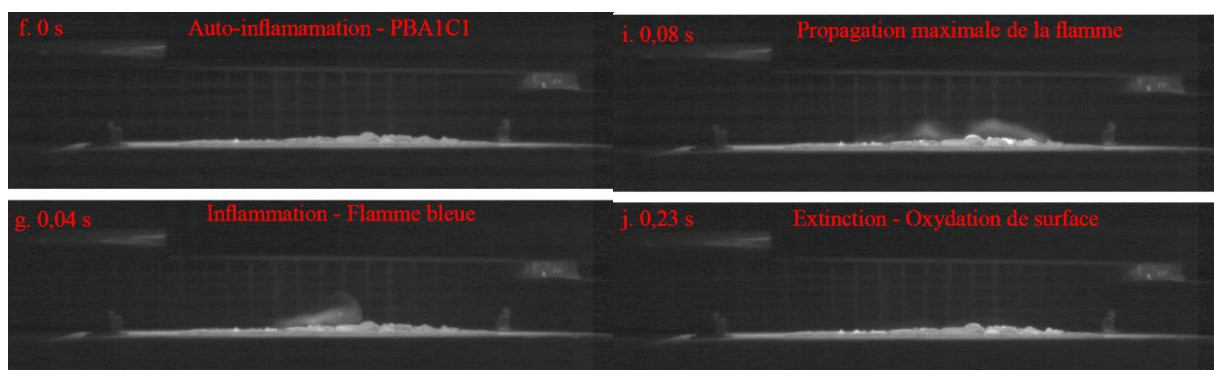


Figure 3-10 : Processus d'inflammation du cas n°4

- Cas n°5 (cf. Figure 3-11) : Le dernier cas est considéré par Boonmee et *al.* [165] comme l'inflammation incandescente, sans que celle-ci n'engendre directement une flamme (ce qui différencie ce cas du 4). En effet, sous l'effet de l'oxydation rapide, le résidu rougeoit

fortement. Si l'énergie dégagée par les réactions exothermiques est suffisante, il est possible qu'une flamme se développe à proximité de la surface (ce qui renvoie alors au cas n°4). Les deux clichés de la Figure 3-11 permettent de faire la différence entre le résidu inerte (couleur noire) et le résidu qui subit une oxydation rapide (couleur blanche).

- La Figure 3-11-a illustre l'oxydation sur l'intégralité de la surface du résidu.
- La Figure 3-11-b correspond à l'état du résidu après que l'oxydation de surface soit réalisée. La couche extérieure est inerte et l'oxydation s'opère dans l'épaisseur du résidu.

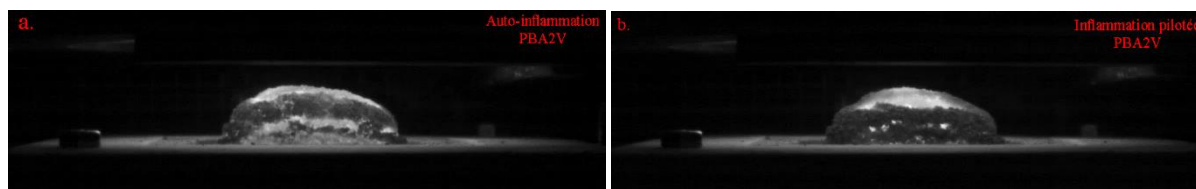


Figure 3-11 : Processus d'inflammation du cas n°5 – a : Oxydation sur toute la surface du résidu – b : Oxydation dans l'épaisseur du résidu

Ces cinq cas mettent en avant que la transition entre l'inflammation et l'établissement d'une flamme stable peut ne pas être immédiate. Dès son apparition, la flamme cherche à se propager partout où le mélange inflammable est présent. Le taux de gaz pyrolysé au moment de l'établissement de la flamme est ainsi crucial. Au moins deux scénarios peuvent exister :

- Soit la quantité est suffisante et dans ce cas, la flamme peut continuer à exister.
- Soit le taux est insuffisant ou d'autres conditions ne sont pas requises. Dans ce cas, la flamme va s'éteindre (la réaction de combustion cesse aussi) dès que toute la phase gazeuse est consommée.

Toutefois la pyrolyse continue, pouvant une nouvelle fois mener à la formation d'un mélange inflammable conduisant à sa ré-inflammation. Ce phénomène se visualise par des flashs successifs précédant l'établissement de la flamme sur le combustible solide, autrement dit, le mélange gazeux a atteint son « *flash point* » [165], lequel nécessite :

- Seulement que le mélange soit inflammable en inflammation pilotée.
- Que le mélange soit inflammable tout en tenant compte également du délai de chauffage des gaz en auto-inflammation.

Le Tableau 3-4 recense les processus d'inflammation observés pour chacun des résidus testés, autant au Cône Calorimètre (CC) qu'au Cône Calorimètre à Atmosphère Contrôlée (CCAC) avec inflammation pilotée (PI) et sans pilote (AI).

	Goudron	PBA2V	PB11	PB4	PBA1-C1	PB12	PB7	PBA2H	Charbon
PI	Cas n°1		✓	✓	✓				
	Cas n°2		✓	✓	✓	✓	✓	✓	
	Cas n°3	✓							
	Cas n°4								✓
	Cas n°5		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
AI	Cas n°1								
	Cas n°2								
	Cas n°3	✓	✓	✓	✓				
	Cas n°4		✓			✓	✓	✓	✓
	Cas n°5		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓

Tableau 3-4 : Récapitulatif des processus d'inflammation observés pour tous les résidus étudiés

Plusieurs conclusions ressortent de l'analyse du Tableau 3-4:

- Les flashes ne sont visibles qu'avec la présence des électrodes et ne concernent que 5 résidus (PBA2V, PB11, PB4, PBA1-C1 et PB7).
- Pour tous les résidus, le processus n°2 est essentiellement rencontré en configuration PI.
- En configuration AI, nous observons deux catégories de résidu, ceux s'enflammant selon :
 - Le processus n°3. C'est le cas des échantillons PBA2V, PB11 et PB4.
 - Le processus n°4 pour les résidus PBA1-C1, PB12, PB7 et PBA2H. L'échantillon PBA2V s'enflamme également par ce processus pour les faibles flux (flux de chaleur inférieur ou égal à $40 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$).
- Le processus n°5 est observé pour tous les résidus et le charbon que ce soit en Auto-Inflammation (AI) ou en Inflammation Pilotée (PI). En fait, c'est le cas à chaque fois où il n'est pas observé de flamme, c'est-à-dire que seule une oxydation intense est visible. Ce processus n'est pas observé avec le goudron, car il est visqueux et ne dispose pas d'une matrice poreuse.
- Pour le goudron, que ce soit en AI ou en PI, les gaz s'enflamment dans la phase gazeuse (au niveau des spirales et de la surface du goudron) et se propagent vers la surface. Même si l'électrode ne semble pas avoir d'impact, la quantité de gaz doit être suffisante et l'énergie fournie doit être supérieure à l'énergie d'activation critique pour permettre cette inflammation. Le problème se concentre donc sur la bonne proportion de mélange des gaz pour permettre ou non cette inflammation.
- Pour le charbon, en configuration AI ou PI, le processus d'inflammation est identique et est la suite de l'accumulation d'énergie engendrée par l'oxydation rapide de surface.

Finalement, ces essais ne permettent pas de différencier ou de classer les résidus au cours d'une inflammation pilotée. En revanche, dans des conditions sans les électrodes, il est identifié les résidus se comportant :

- Comme le goudron commercial, ce sont les résidus PBA2V, PB4 et PB11.
- Comme le charbon « artificiel », ce sont les résidus PBA1-C1, PB12, PB7 et PBA2H.

La différence entre ces résidus consiste principalement en leur composition chimique et la forme des particules.

3.3.2. Délai d'inflammation

Le délai d'inflammation renseigne sur :

- La capacité des résidus à s'enflammer avec ou sans apport d'énergie (c'est-à-dire avec ou sans allumeur piézo-électrique).
- L'influence des paramètres environnementaux (flux de chaleur et concentration en oxygène), des configurations d'essais (flux de chaleur, nature chimique, surface d'exposition et épaisseur des résidus) et de la nature des résidus (humidité, densité, granulométrie, capacité à se déformer) sur le processus d'inflammation.

En ce sens, sont caractérisés :

- La durée du processus d'inflammation.
- Le flux critique d'inflammation pour chaque échantillon.
- La transition entre l'inflammation pilotée et l'auto inflammation.
- Les paramètres pilotant le processus d'inflammation des résidus.

Un autre enjeu de ce travail est de définir à partir des données obtenues, un lien avec les conditions réelles dans un conduit de fumée et de proposer des hypothèses sur les scénarii probables d'inflammation des dépôts.

3.3.2.1. Inflammation des résidus

L'étude de l'inflammation de résidus de différentes natures est réalisée par des essais en Cône Calorimètre (résidu à 35 mm des spirales), avec une variation du flux de chaleur (15 à 60 $kW \cdot m^{-2}$) et du mode d'inflammation (auto ou pilotée).

Pour chacun des résidus testés et pour chaque mode d'inflammation, il est cherché au moins 3 flux incidents où une inflammation se produit. Ce travail permet de définir une évolution du délai d'inflammation en fonction du flux radiant, ainsi que du flux critique.

Les résultats relatifs à l'auto-inflammation sont présentés sur la Figure 3-12-a et ceux concernant l'inflammation pilotée sur la Figure 3-12-b.

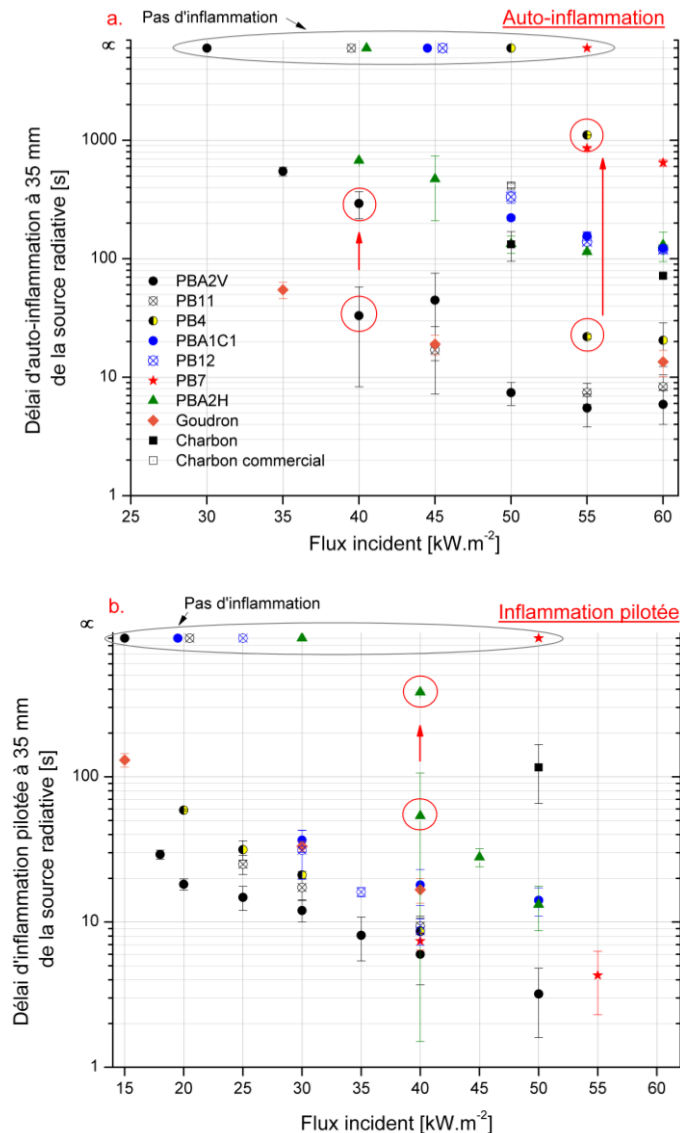


Figure 3-12 : Evolution du délai d'inflammation de différents résidus en fonction du flux radiant (résidu à 35 mm des spirales) pour une auto-inflammation (a) et une inflammation pilotée (b) – Flèches rouges traduisent la transition entre l'inflammation en phase gazeuse et l'inflammation incandescente (assimilée à la surface)

L'analyse des Figure 3-12 montrent que :

- Tous les échantillons connaissent au moins une condition permettant leur inflammation.
- De manière générale, les délais d'inflammation sont :
 - Du même ordre de grandeur avec l'allumage piloté. Ainsi, pour un même flux, l'écart entre le délai d'inflammation le plus court et le plus long est de 20 s en ne tenant pas

- compte des inflammations tardives des résidus qui sont observées (délai supérieur à 80 s).
- Très hétérogènes en processus d'auto-inflammation. Deux groupes sont clairement distingués ; respectivement ceux disposant d'un délai inférieur et supérieur à 80 s.
 - Ces deux groupes se différencient par le type d'inflammation. Dès lors que le délai d'inflammation est supérieur à 80 s, l'inflammation se produit juste au-dessus de la surface de l'échantillon. Au contraire, pour les délais d'inflammation inférieur à 80s, l'inflammation se produit dans la phase gazeuse soit, au niveau de l'électrode, soit au niveau de la spirale rayonnante.
 - Comme pour Boonmee et *al.* [165], nous observons la transition entre ces deux typologies d'inflammation pour trois résidus (cercles et flèches rouges sur la Figure 3-12). Ainsi, à un même flux de chaleur, les deux typologies d'inflammation sont observées. Pour des flux supérieurs, l'inflammation se déroule toujours dans la phase gazeuse alors que pour des flux inférieurs, elle s'observe toujours à la surface du résidu. Les résidus concernés sont
 - PB4 et PBA2V en auto-inflammation respectivement à des flux de 55 et 40 $kW \cdot m^{-2}$.
 - PBA2H en inflammation pilotée à 40 $kW \cdot m^{-2}$.
 - Le comportement d'un résidu peut diverger selon le mode d'inflammation.
 - C'est le cas de l'échantillon PB4, qui s'enflamme à un flux très faible avec pilote (20 $kW \cdot m^{-2}$), mais qui ne s'enflamme pas en-dessous de 55 $kW \cdot m^{-2}$ en l'absence du pilote.
 - De manière générale, l'écart entre le flux critique d'inflammation obtenu en auto-inflammation est supérieur de celui en inflammation pilotée, de 20 $kW \cdot m^{-2}$.
 - Pour les résidus PBA2H et PB7, cet écart est de 10 $kW \cdot m^{-2}$.
 - Le flux radiant pour lequel l'inflammation n'est plus observée diverge fortement selon la nature des résidus (physique et chimique).

Globalement, la comparaison des deux figures (*cf.* Figure 3-12-a et b) montre que :

- La phase gazeuse à un impact non négligeable sur le processus d'inflammation ce qui vient confirmer l'analyse faite sur les différents processus d'inflammation (*cf.* §3.3.1). Selon les types d'inflammation, ce sont les processus de mélange local ou de transfert de chaleur en phase gazeuse qui pilotent l'inflammation lorsque celle-ci se produit loin de la surface du solide.
- Le solide peut également piloter l'inflammation lorsqu'elle se produit proche de la surface du solide. L'inflammation est alors pilotée par le transfert de chaleur au sein du solide, par sa cinétique de décomposition et par la nature des résidus. Les résultats obtenus en inflammation pilotée correspondent uniquement à l'influence de la phase condensée sur le processus d'inflammation. En effet, l'influence de la phase gazeuse est minimisée par la présence de l'allumeur.

3.3.2.2. Flux critique d'inflammation

A partir des délais d'inflammation (t_{ig}), de nombreuses corrélations sont possibles entre le flux de chaleur et les données thermo-physiques du matériau [171] pour analyser la décomposition thermique des matériaux.

La première étape est d'identifier le comportement thermique des résidus, c'est-à-dire s'il est équivalent à un solide thermiquement fin, thermiquement épais ou thermiquement intermédiaire. Selon le résultat, différentes formules empiriques ou méthodes sont proposées [172].

L'épaisseur thermique se détermine selon $l' \delta_p = \sqrt{\alpha \cdot t_{ig}}$ Équation 3-1 [21]. Si elle est inférieure à l'épaisseur physique des résidus ($\delta = 6 \text{ mm}$), alors le matériau est considéré comme thermiquement épais. Dans le cas contraire, il est thermiquement fin.

$$\delta_p = \sqrt{\alpha \cdot t_{ig}} \quad \text{Équation 3-1}$$

Pour estimer à quel moment le comportement thermique est transitoire, il est nécessaire de calculer le rapport entre l'épaisseur physique et l'épaisseur thermique (Eq. 3-2) [21, 164]. Si les valeurs sont comprises entre 0,8 et 2, alors le résidu dispose d'un comportement thermique intermédiaire [173].

$$x = \frac{\delta}{\delta_p} = \frac{\delta}{\sqrt{\alpha \cdot t_{ig}}} \quad \text{Équation 3-2}$$

L'épaisseur thermique peut également être estimée à partir de la masse volumique (ρ) et du flux de chaleur incident (\dot{q}_e'') [21, 172]. Les paramètres C et b de l'équation 3-3 correspondent respectivement aux coefficients de la pente et de l'intersection de la courbe de tendance linéaire.

$$\delta_p = C \cdot \frac{\rho}{\dot{q}_e''} + b \quad \text{Équation 3-3}$$

Cette analyse graphique permet de confirmer ou non le changement de comportement thermique du résidu en fonction du flux de chaleur.

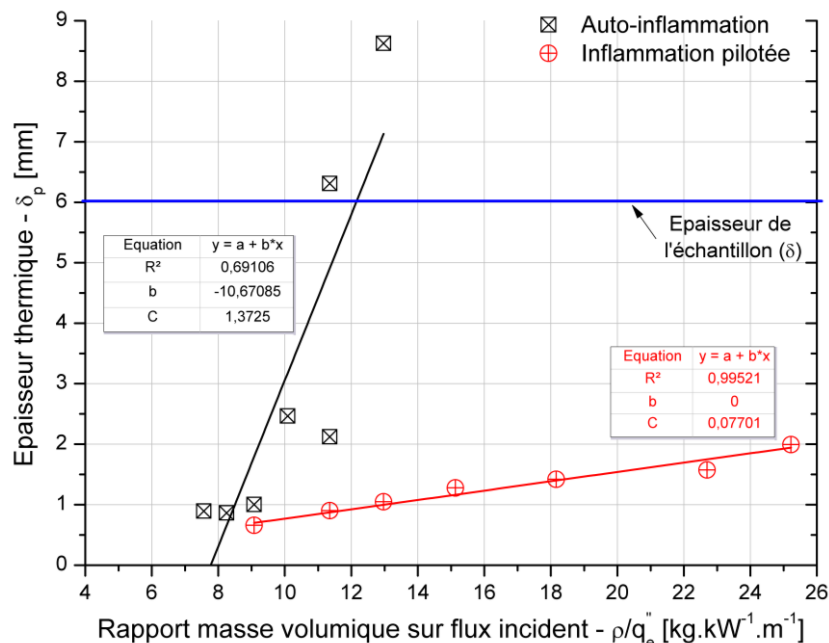


Figure 3-13 : Corrélation entre l'épaisseur thermique, masse volumique et flux incident du résidu PBA2V

La Figure 3-13 illustre l'évolution de l'épaisseur thermique en fonction du rapport masse volumique et flux incident pour le résidu PBA2V. Il apparaît clairement que :

- Sous une configuration d'inflammation pilotée, le résidu se comporte comme un matériau thermiquement épais, quelle que soit la valeur du flux. Pour les conditions extrêmes (rapport ρ/\dot{q}_e'' de 9 et 25), nous observons un rapport de 2 entre les épaisseurs thermiques. La densité apparente du résidu et le flux radiatif joue un rôle non négligeable sur le comportement thermique du matériau même si celui-ci reste thermiquement épais.
- Sous une configuration d'auto-inflammation, la Figure 3-13 montre en revanche que le résidu est thermiquement épais au-dessus de $45 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ et thermiquement fin en-dessous.

Par ailleurs les coefficients C et b concordent avec les études de Chen et *al.* [171] et An et *al.* [174] où la valeur du coefficient C obtenu est respectivement de 0,0772 (EPDM de 3 mm) et de 1,07 à 1,11 (polystyrène extrudé de 2 et 3 cm). Le coefficient pour le bois est de 0,6 [21].

La première méthode pour estimer le flux critique d'inflammation consiste à estimer la corrélation entre le $(1/t_{ig})^n$, avec n un coefficient (0,5 et 1 correspondant au cas thermiquement épais et

thermiquement fin), en fonction du flux incident [171, 173]. La droite de tendance disposant du plus fort R^2 doit être sélectionnée. Son intersection avec l'axe des abscisses (flux incident) correspond au flux critique d'inflammation (\dot{q}_{cr}''). L'équation 3-4 permet d'estimer cette valeur numériquement à partir de la pente de la droite et de son intersection.

$$CHF = -\frac{y_{intersection}}{Pente} \quad \text{Équation 3-4}$$

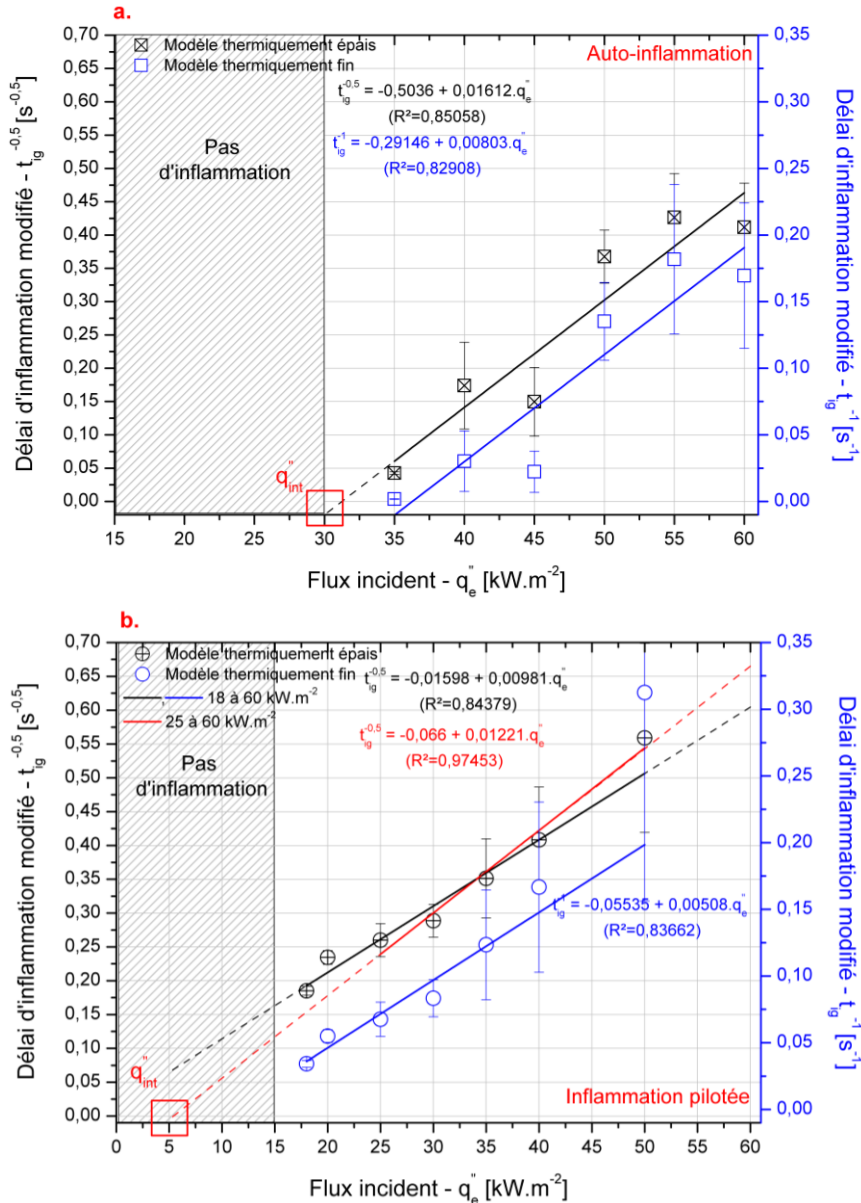


Figure 3-14 : Délay d'inflammation modifié en fonction du flux incident du résidu PBA2V – a : Auto-inflammation – b : Inflammation pilotée

De nombreuses études utilisent cette méthode [21, 171, 172, 173, 175, 176]. A titre d'exemple, la Figure 3-14-a et Figure 3-14-b illustre respectivement la courbe de tendance, et de ses paramètres, pour la configuration pilotée et non pilotée.

Pour autant, ce CHF estimé graphiquement ne correspond pas au flux critique réel. C'est plutôt le flux d'intersection (\dot{q}_{int}'') comme le propose Janssens [177]. En effet, l'estimation du flux critique nécessite une attention toute particulière, qui porte sur le choix :

- Des délais d'inflammation utilisés pour tracer la courbe de tendance. Pour avoir une bonne estimation du flux critique, il est recommandé de prendre en compte les t_{ig} pour l'ensemble

des flux incidents, y compris les plus faibles ($< 20 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$) [178]. Ceci est vrai pour les matériaux non charbonneux mais ça ne l'est pas pour les matériaux charbonneux à cause de l'oxydation de surface qui impacte le processus d'inflammation, tout particulièrement à de faibles flux de chaleur. En d'autres termes, le processus d'inflammation entre de faibles et de hauts flux incidents diverge. Pour Spearpoint *et al.* [178], ceci engendre le calcul de flux critiques extrêmement faibles, inférieurs à $5 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$. C'est ce que nous observons pour les inflammations pilotées de tous les résidus de l'étude, avec des valeurs de flux critique calculées inférieures à $5 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ (cas de matériaux thermiquement épais comme sur la Figure 3-14-b). Ces valeurs sont très éloignées des observations expérimentales de CHF comme l'illustre la Figure 3-14-b.

- De l'équation corrélant le délai d'inflammation au flux incident. Pour pallier la remarque précédente, deux solutions sont proposées :
 - Spearpoint *et al.* [178] proposent alors de fixer un flux incident seuil sous lequel les valeurs expérimentales de t_{ig} ne doivent pas être prises en compte. Ce flux correspond au moment où l'inflammation incandescente est discernable, c'est-à-dire que le flux incident doit être au moins 1,2 fois supérieur au flux critique expérimental (\dot{q}_{min}'') [177]. Ce dernier correspond au flux de chaleur pour lequel la surface de l'échantillon atteint sa T_{ig} avec un long temps de résidence (infini). Cette valeur est généralement considérée comme la moyenne entre le flux minimum pour lequel est observée une inflammation et celui maximal où il ne se produit pas d'inflammation (données expérimentales) [171]. Par exemple, pour le résidu PBA2V, dont le \dot{q}_{min}'' vaut $14 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$, les délais dont il faut tenir compte sont ceux obtenus pour des flux supérieurs à $20 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ (Figure 3-14-b courbe rouge).
 - L'autre solution est utilisée quand le comportement thermique de l'échantillon est intermédiaire. Ceci se traduit généralement par un coefficient R^2 de la courbe de tendance de l'évolution du $(1/t_{ig})^n$ en fonction du flux incident similaire entre le comportement thermiquement épais et fin [171, 173]. C'est ce que nous observons sur la Figure 3-14-a. Delichatsios [173] propose de corriger les délais d'inflammation puisque le matériau ne dispose pas d'un comportement pleinement épais ou fin. Cette modification est considérée comme une perturbation de la corrélation des temps d'ignition par les épaisseurs thermiques épaisses et fines. En fait, un coefficient est ajouté comme le présente les équations 3-5 et 3-6. Cette méthode implique que l'intersection de l'axe des abscisses (\dot{q}_{int}'') soit similaire pour les équations 3-5 et 3-6 [173], comme l'illustre la Figure 3-15-a pour le cas de l'échantillon PBA2V.

$$\frac{1}{F_1 \sqrt{t_{ig}}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{\dot{q}_e'' - \dot{q}_{int}''}{(T_{ig} - T_0) \cdot \sqrt{\lambda \rho c}} \quad \text{avec} \quad F_1 = 1 + 2\sqrt{\pi} \left\{ \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp(-x^2) - x \cdot \text{erfc}(x) \right\} \quad \text{Équation 3-5}$$

$$\frac{1}{F_2 t_{ig}} = \frac{\dot{q}_e'' - \dot{q}_{int}''}{(T_{ig} - T_0) \cdot \rho c \delta} \quad \text{avec} \quad F_2 = 1 + \frac{x^3}{3} - \frac{2}{\pi^2} \cdot \exp\left(-\frac{\pi^2}{x^2}\right) \quad \text{Équation 3-6}$$

- Du coefficient de perte thermique (χ). Delichatsios [173] et Janssens *et al.* [177] corroborent le flux critique théorique (\dot{q}_{cr}'') et le flux d'intersection (\dot{q}_{int}''). L'équation 3-7 présente la corrélation avec le coefficient χ . Plusieurs coefficients de χ sont déjà proposés dans la littérature.
 - Pour un matériau thermiquement épais et à fort flux ($\dot{q}_e'' > 3 \cdot \dot{q}_{cr}''$) [179], le terme χ dans l'équation 3-7 est égal à 0,64 (perte de re-radiation sont dominantes à \dot{q}_{cr}'') [180].

- Il est égal à 1,0 pour les matériaux thermiquement épais et fin si les pertes convectives et radiatives sont prises en compte (faible flux soit $\dot{q}_e'' < 1,1 \cdot \dot{q}_{cr}''$) [164, 179].
- Lors de l'étude de l'inflammation de végétaux, Mindykowski [181] détermine un χ de l'ordre de 0,44 à partir d'une méthode d'optimisation. Babrauskas propose également un coefficient de 0,42 [21].

$$\dot{q}_{int}'' = \chi \cdot \dot{q}_{cr}''$$

Équation 3-7

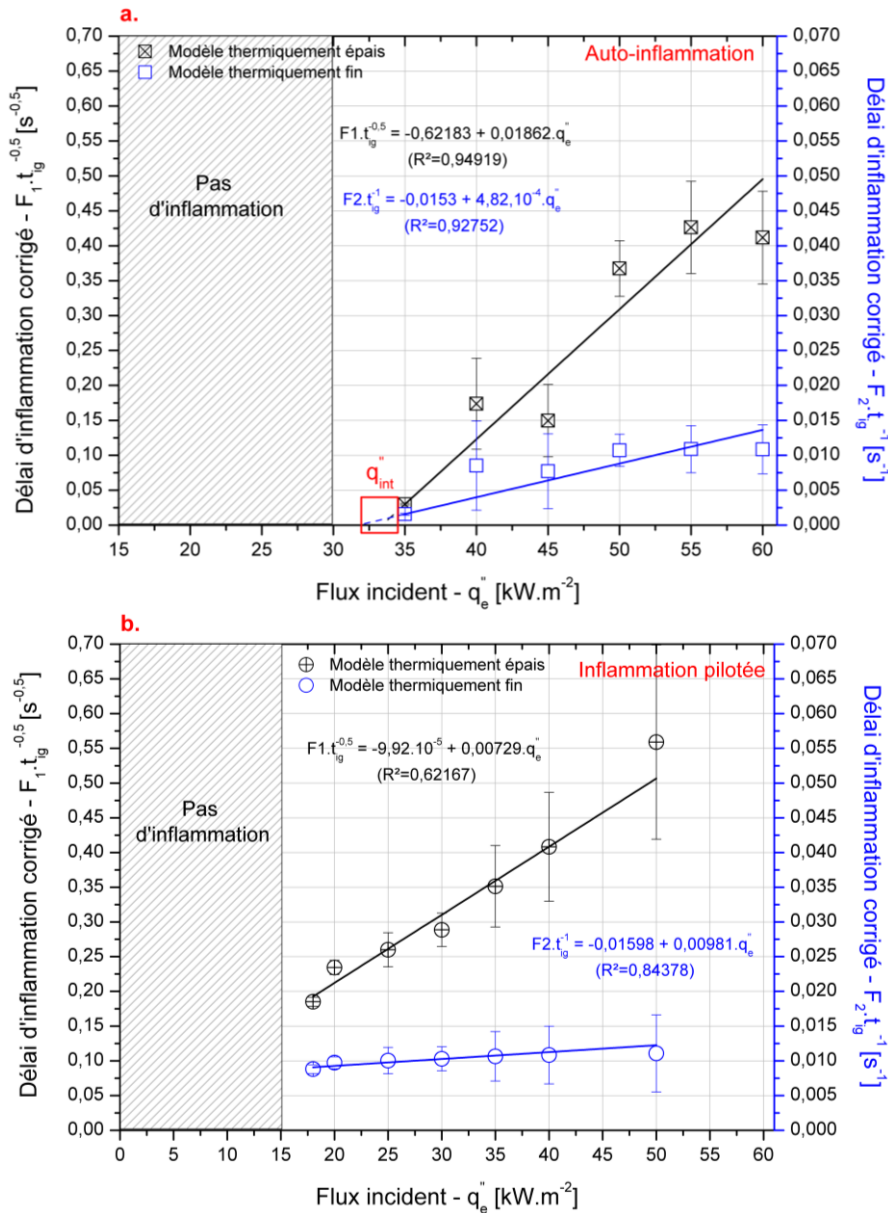


Figure 3-15 : Délai d'inflammation corrigé en fonction du flux incident – a : Auto-inflammation – b : Inflammation pilotée

Etant donné que pour l'ensemble des résidus, l'objectif est de déterminer expérimentalement le flux critique, seuls des flux inférieurs ou égaux à $40 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ sont utilisés pour une inflammation pilotée. D'une part, ce sont jusqu'à ces ordres de grandeurs que l'inflammation incandescente n'est pas négligeable et d'autre part, nous sommes alors très proches du flux critique.

Par conséquent, pour corriger les flux à l'intersection, nous utilisons une méthode d'optimisation sur les paramètres χ , \dot{q}_{cr}'' et la réponse thermique (*TRP*).

Au regard de toutes les remarques précédentes, les flux critiques estimés expérimentalement et calculés (thermiquement fin et épais) sont recensés dans le Tableau 3-5, avec :

- Le coefficient χ estimé.
- Le flux critique expérimental (\dot{q}_{min}'') et le flux critique (\dot{q}_{cr}'') estimé.
- La méthode utilisée à savoir si le délai d'inflammation est corrigé (t_{ig}^{-05}) ou non ($F_1 \cdot t_{ig}^{-05}$).

Les résultats permettent de classer les résidus. Les températures annoncées correspondent aux températures mesurées aux niveaux des spirales, corrigées par le facteur de vue (cône – porte échantillon distancé de 35 mm) qui est estimé par méthode Monte Carlo.

Flux incident \dot{q}_e'' , flux critique expérimental \dot{q}_{min}'' et théorique \dot{q}_{cr}'' [$kW \cdot m^{-2}$]							
Méthode	PBA2V	PB4	PB11	PB12	PBA1-C1	PBA2H	Goudron
\dot{q}_e'' considérés	$> 1,2 \cdot \dot{q}_{min}''$	$< 2 \cdot \dot{q}_{min}''$	$< 2 \cdot \dot{q}_{min}''$	$< 2 \cdot \dot{q}_{min}''$	–	$< 1,2 \cdot \dot{q}_{min}''$	$> 2 \cdot \dot{q}_{min}''$
χ	0,42	0,40	0,33	0,47	–	0,97	0,65
PI \dot{q}_{min}''	15 – 18	15 – 20	20 – 25	20 – 25	20 – 30	30 – 40	$< 15^*$
\dot{q}_{cr}'' avec t_{ig}^{-05}	13,0	12,7	7,8	15,3	ND	–	8,7
\dot{q}_{cr}'' avec $F_1 \cdot t_{ig}^{-05}$	–	–	–	–	–	36,0	–
\dot{q}_e'' considérés	$< 2 \cdot \dot{q}_{min}''$	$< 1,2 \cdot \dot{q}_{min}''$	$< 1,5 \cdot \dot{q}_{min}''$	$< 1,2 \cdot \dot{q}_{min}''$	$< 1,2 \cdot \dot{q}_{min}''$	$< 1,5 \cdot \dot{q}_{min}''$	$> 2 \cdot \dot{q}_{min}''$
χ	0,97	0,98	0,67	0,95	0,95	0,80	0,67
AI \dot{q}_{min}''	30 – 35	50 – 55	40 – 45	45 – 50	45 – 50	35 – 40	$< 35^*$
\dot{q}_{cr}'' avec t_{ig}^{-05}	–	–	18,6	–	–	–	9,8
\dot{q}_{cr}'' avec $F_1 \cdot t_{ig}^{-05}$	34,7	55,7	–	42,4	30,3	34,1	–

* Le flux incident concédant une non-inflammation n'est pas atteint. Le dernier flux testé est donc renseigné.

ND : Non Déterminable car le coefficient b de la courbe de tendance $y = ax + b$ est positif.

AI : Auto-Inflammation – PI : Inflammation Pilotée

Tableau 3-5 : Flux critiques estimés expérimentalement et calculés pour différents résidus de combustion

- En auto-inflammation (AI dans le Tableau 3-5), trois groupes se distinguent en fonction du flux critique :
 - Un premier regroupant les résidus ayant des CHF supérieurs à $45 kW \cdot m^{-2}$. Il compte la majeure partie des résidus (PB4, PB11, PB12 et PBA1-C1). Ce flux équivaut à une température à proximité de la surface supérieure à $610^\circ C$. Ce niveau de température est très rarement atteint dans un conduit de fumée dans des conditions normales de fonctionnement.
 - Les résidus PBA2V et PBA2H avec un flux critique compris entre 30 et $40 kW \cdot m^{-2}$, donc des températures de l'ordre de $535-591^\circ C$. Ce niveau de température est parfois atteint au cours d'une combustion de bûches pendant une courte période (quelques minutes).
 - Le goudron, disposant d'un flux critique inférieur à $30 kW \cdot m^{-2}$, soit des températures inférieures à $535^\circ C$. Ces températures correspondent à la phase de combustion établie (après inflammation des bûches).
- Au cours de l'inflammation pilotée (PI dans le Tableau 3-5), une nouvelle fois trois groupes sont observés. Pour les deux premiers groupes, les niveaux de température sont environ 70 à $100^\circ C$ plus élevés que ceux rencontrés dans un appareil à bois bûches (300 à $370^\circ C$ en moyenne sur $1h$ de combustion).
 - Les résidus PB4, PBA2V et le goudron avec les flux critiques les plus faibles, inférieurs à $20 kW \cdot m^{-2}$ ($< 445^\circ C$).
 - Les résidus PB11, PB12 et PBA1-C1 avec des \dot{q}_{cr}'' de l'ordre de $20 - 25 kW \cdot m^{-2}$ (jusqu'à $470^\circ C$).
 - Le résidu PBA2H dont le \dot{q}_{cr}'' est du même ordre de grandeur qu'en auto-inflammation à savoir 30 à $40 kW \cdot m^{-2}$.

D'un point de vue phénoménologique, notons que :

- Les coefficients χ sont cohérents avec ceux de la littérature en fonction des flux incidents pris en compte, à savoir :
 - Proche de 1 pour les flux de l'ordre de $1,2 \cdot \dot{q}_{min}''$.
 - Compris entre 0,3 et 0,5 pour les flux compris entre 1,2 et 2 fois \dot{q}_{min}'' .
 - Proche de 0,64 pour les flux supérieurs à 2 fois \dot{q}_{min}'' .
- Les résultats théoriques sont cohérents avec les observations expérimentales pour la configuration AI et notamment l'utilisation de la méthode du t_{ig} corrigé ($F_1 \cdot t_{ig}^{-0.5}$). Ainsi, le comportement thermique est intermédiaire. Il n'y a que le goudron et le résidu PB11 qui disposent d'un comportement thermique pleinement épais. Pour les résidus PB11 et PB4, les résultats sont mauvais.
- Pour la configuration PI, les \dot{q}_{cr}'' théoriques sont toujours très inférieurs à ceux expérimentaux (de 3 à $15 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$), sauf pour le résidu PBA2H.
- En fait, les résultats les plus éloignés concernent les résidus où il n'est pas observé d'inflammation suite à l'oxydation rapide (délai d'inflammation supérieur à 80 s). Ce sont les résidus PBA2V, PB4, PB11, PBA1-C1 et le PB12 en configuration PI puis le résidu PB11 et le goudron en configuration AI. Plusieurs hypothèses sont avancées :
 - La quantité de résidu agressé n'est pas suffisante pour observer pleinement la capacité du résidu à s'enflammer. Si l'inflammation ne se produit pas à cause du mélange dans la phase gaz (quantité ou temps de résidence), l'augmentation de la surface de l'échantillon doit permettre de résoudre ce problème. L'augmentation de l'épaisseur n'est pas pertinente à cause de la matrice carbonneuse.
 - Les méthodes de traitement ne sont pas adaptées, soit par le nombre limité de données, soit par le comportement thermique du résidu.

Pour le dernier point adopté, les Figure 3-16-a et b présentent respectivement l'évolution du t_{ig} et de $t_{ig}^{-0.5}$ en fonction du flux incident avec et sans pilote pour le résidu PBA2V. Il est également représenté :

- Le temps de diffusion thermique pour lequel le résidu évolue d'un comportement thermique épais à intermédiaire (orange) et d'intermédiaire à fin (vert).
- Le flux critique expérimental (rouge).

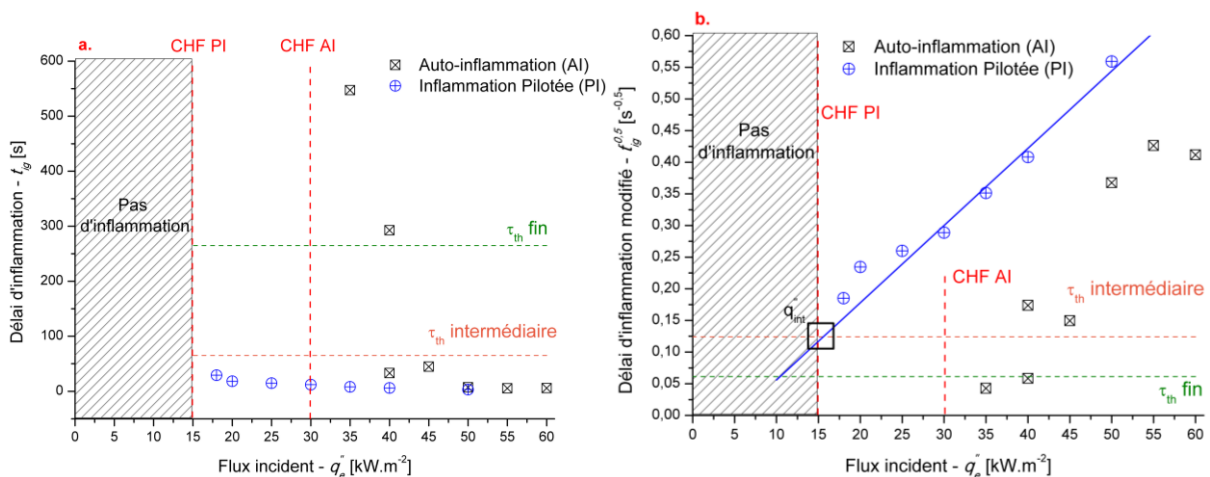


Figure 3-16 : Evolution du délai d'inflammation (a) et de l'inverse de la racine carrée du délai d'inflammation (b) en fonction du flux incident pour le résidu PBA2V. En pointillé, sont indiquées les limites du comportement thermique transitoire (orange) et fin (vert)

Le constat est le suivant. Quand le flux critique est calculé à partir des deux comportements thermiques épais et fin, l'estimation est raisonnable (Figure 3-15-a). En revanche, quand l'inflammation n'est observée que lorsque le comportement thermique du résidu est épais (Figure 3-16-a), l'estimation est

surestimée, à savoir un flux critique obtenu plus faible (Figure 3-16-b). Par conséquent, l'absence d'inflammation avec un comportement épais, alors que le résidu en a le potentiel, crée un biais. Toutefois, il n'est pas possible de savoir si ce phénomène est lié aux conditions expérimentales (35mm du cône, surface réduite...) ou à un phénomène réel.

Dans l'hypothèse d'un phénomène réel et que le matériau se comporte essentiellement comme un matériau thermiquement épais, nous ne devons pas déterminer le flux critique par l'intersection de l'axe x, mais cela doit être fait par rapport au temps de diffusion thermique qui définit la fin du comportement pleinement épais, à savoir la moitié de l'épaisseur du résidu. Dans ce cas, le flux critique est estimé à $16,1 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$.

Le Tableau 3-6 recense les nouveaux flux critiques obtenus à partir de cette méthode pour les résidus disposant d'un fort écart. Les flux estimés sont en accord avec les observations expérimentales, sauf pour le résidu PB11 en auto-inflammation. Pour ce résidu, nous ne disposons que de deux valeurs exploitables, ce qui est insuffisant.

Flux critique expérimental \dot{q}_{min}'' et théorique \dot{q}_{cr}'' [$\text{kW} \cdot \text{m}^{-2}$]						
	Méthode	PBA2V	PB4	PB11	PB12	Goudron
PI	\dot{q}_{min}''	15 – 18	15 – 20	20 – 25	20 – 25	–
	\dot{q}_{cr}''	16,1	19,2	18,6	21,8	–
AI	\dot{q}_{min}''	–	–	40 – 45	–	< 35
	\dot{q}_{cr}''	–	–	29,7	–	26,3

Tableau 3-6 : Flux critique estimé en tenant compte du temps de diffusion thermique

Globalement, les conclusions sur la détermination du CHF par le calcul doivent être nuancées. En effet,

- En auto-inflammation, la phase gazeuse peut jouer un rôle important sur le processus d'inflammation par l'intermédiaire du transfert de chaleur dans le gaz et du mélange local entre comburant et oxydant. Ces deux processus dépendent en partie de l'aérodynamique développé au-dessus de la surface de l'échantillon et donc du banc expérimental et des conditions expérimentales, point qui n'est pas traité dans les relations utilisées pour le calcul du CHF. En effet, la relation sont basées sur un modèle semi-infini purement conductif. De plus, les conditions aérodynamiques rencontrées dans les conduits de fumée étant différentes de celles du banc expérimental (orientation de l'échantillon, vitesse de l'écoulement...), l'extrapolation des résultats au cas réel est difficile.
- En inflammation pilotée, l'influence de la phase gazeuse sur le processus d'inflammation est inhibée, seule la phase solide pilote l'inflammation. Les relations utilisées pour calculer le flux critique devraient donner de meilleurs résultats, ce qui n'est pas le cas pour la majorité des échantillons (cf. Tableau 3-5). Les divergences pourraient s'expliquer par la complexité de la nature des résidus et leur comportement thermique. En effet, nous sommes en présence d'un matériau « équivalent » constitué de grains empilés, ce qui met en évidence au moins deux échelles de porosité : une porosité externe (interstice entre chaque grain) et une porosité interne (intrinsèque au matériau). Les transferts de masses et de chaleur pilotant l'inflammation sont donc de nature complexe et les hypothèses prises dans les relations de calculs du CHF peuvent être trop fortes et ne pas prendre en compte la physique s'établissant au sein des matériaux.

3.3.2.3. Influence de l'environnement

Dans cette section, l'influence de la concentration d'oxygène du milieu réactif (21, 18 et 15% vol.), à un flux constant de $50 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ est étudiée.

Il convient de préciser que pour cette configuration d'essai en CCAC, deux échantillons (PGI3 et PB8) ne se sont jamais enflammés en présence de l'allumeur même à 21% *vol.* d'O₂. Pour le résidu PGI3, la dégradation en masse est très faible, de l'ordre de $(8,5 \pm 5,2)$ %, contre $(88,8 \pm 1,6)$ % pour le résidu PB8. Pour ces deux échantillons, sous forme de poudre (diamètre des particules majoritairement inférieur à 1 mm), la quantité de gaz de pyrolyse et les conditions de mélanges sont les facteurs responsables de la non-inflammation.

Pour les autres résidus (PBA2V, PBA1-C1 et PBA2H), une influence est observée pour chacune des conditions d'oxygène, comme illustrée par la Figure 3-17. Notons que le délai d'inflammation augmente avec la diminution de la quantité d'oxygène.

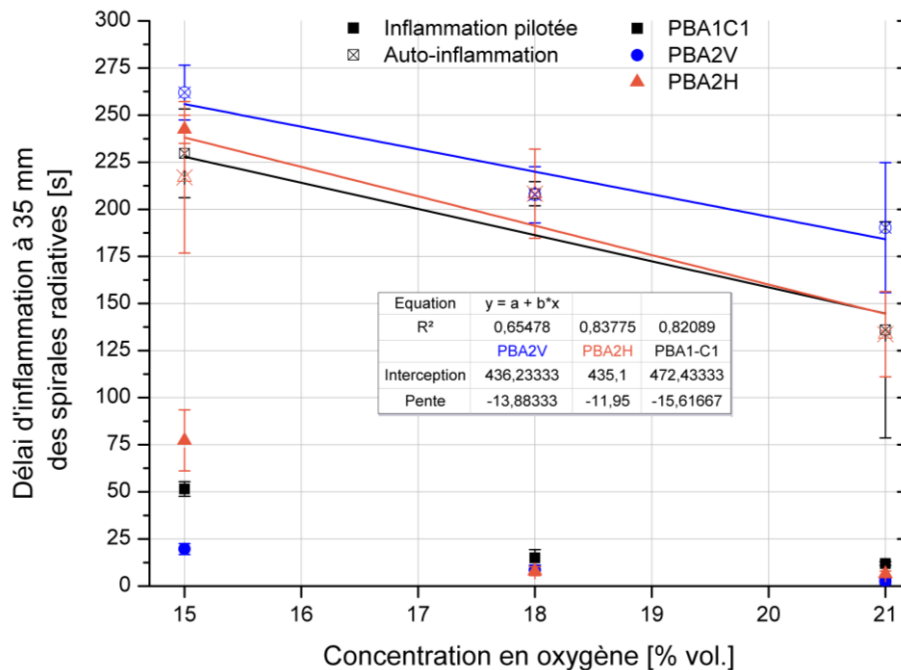


Figure 3-17 : Délai d'inflammation des résidus PBA2V, PBA1-C1 et PBA2H en fonction de la concentration d'O₂ à 25 mm des spirales – Auto-inflammation et inflammation pilotée

Dans les conditions d'essais en allumage piloté, l'influence de la concentration d'oxygène sur les délais d'inflammation est flagrante à 15% *vol.*, pour les 3 échantillons. Les très faibles incertitudes de mesure confirment que la quantité de gaz, le mélange et l'apport d'énergie sont favorables à une inflammation stable. Pour l'échantillon PBA2H, à 15% *vol.* d'O₂, l'inflammation peut à la fois se produire en phase gazeuse au niveau de l'électrode avec un délai de (77 ± 16) s ou, très proche de la surface avec un délai de (242 ± 7) s. Cette transition entre une inflammation en phase gazeuse et une inflammation incandescente traduit une instabilité du mélange et montre l'importance de celui-ci sur le processus d'inflammation

Pour les essais en auto-inflammation, les écarts obtenus sur les délais d'inflammation entre deux concentrations d'oxygène successives étudiées sont :

- De l'ordre de 10 à 70 s entre 21 et 18% *vol.* d'O₂
- De 9 à 55 s entre 18 et 15 % *vol.* d'O₂.

Toujours en auto-inflammation, la comparaison des délais d'inflammation entre la configuration CCAC et CC montre que :

- Pour les résidus PBA2H et PBA1-C1, respectivement, le délai est de (136 ± 57) s et (123 ± 3) s pour le PBA1-C1 puis de (134 ± 23) s et (131 ± 36) s pour le PBA2H.
- Un écart conséquent existe pour le résidu PBA2V, respectivement de (190 ± 34) s et $(7,4 \pm 1,6)$ s.

Il peut être discutable de comparer des résultats expérimentaux provenant de deux configurations différentes (volume de l'enceinte, type de porte-échantillon, débit d'air) lors de conditions distinctes (distances entre les surfaces des échantillons et les spirales). Cependant, ces résultats confirment une influence non négligeable du mélange gazeux et probablement de celui du débit de pyrolyse sur le processus d'inflammation. La forte incertitude traduit la variabilité des résidus à s'échauffer pour atteindre la température d'inflammation incandescente.

En résumé, nous observons deux comportements selon le régime d'inflammation, pilotée ou non pilotée.

- En auto-inflammation, nous observons une dépendance linéaire entre le délai d'inflammation et la concentration en dioxygène (O_2) et ceux, pour toute la gamme de concentration d' O_2 testée et l'ensemble des échantillons. Si les échantillons sont comparés, les pentes des droites sont différentes (cf. Figure 3-17), ce qui confirme l'influence de la phase condensée sur le processus d'inflammation. Cependant, la variation de pente est faible et engendre une variation d'un ordre de grandeur inférieur sur le délai d'inflammation par rapport à l'ordre de grandeur (absolue) de délai d'inflammation quel que soit le résidu. Ce qui met en avant que dans ce cas, la phase gazeuse est prépondérante et que le processus d'inflammation est piloté par celle-ci (énergie libérée par les réactions d'oxydation).
- En revanche, pour les essais en inflammation pilotée nous n'observons pas d'impact de l' O_2 pour des concentrations supérieures à 15% vol., ce qui est cohérent car le pilote minimise le rôle de la phase gazeuse sur le processus d'inflammation. Toutefois, il existe une limite basse pour laquelle le pilote n'a plus d'effet, qui se situe autour de 15% vol. dans notre cas (cf. Figure 3-17). Cette limite est plus ou moins marquée en fonction du résidu (flagrant pour le résidu PBA2H). Cette limite traduit le moment où le mélange local est trop éloigné de la stœchiométrie et que le dopage énergétique (allumeur) ne suffit plus à générer l'inflammation.

3.3.2.4. Influence des configurations d'essais et de la nature de l'échantillon

L'étude de la granulométrie des résidus a montré que pour un même résidu, le diamètre des particules peut être très hétérogène. C'est notamment le cas pour les résidus « artificiels ».

Dans cette section, l'étude porte sur l'influence de la modification des caractéristiques physiques d'un même résidu à savoir le PBA2V sur son inflammation. En effet, sa densité apparente est modifiée et ainsi, indirectement, sa porosité. Pour ce faire, ce résidu subit un tamisage engendrant 4 groupes dont les particules ont un diamètre :

- Inférieur à 1 mm, assimilable à de la poudre fine avec une densité apparente de $(584 \pm 53) \text{ kg.m}^{-3}$.
- Compris entre 1 et 2,5 mm, équivalent à de la poudre grossière pour une densité de $(446 \pm 41) \text{ kg.m}^{-3}$.
- Compris entre 2,5 et 4 mm, similaire à des grains d'une densité de $(400 \pm 36) \text{ kg.m}^{-3}$.
- Supérieur à 4 mm, correspondant à des blocs volumineux. La densité est de l'ordre de $(292 \pm 27) \text{ kg.m}^{-3}$.

Deux essais consécutifs, à un flux de chaleur de 50 kW.m^{-2} et un matériau situé à une distance de 35 mm des spirales rayonnantes, sont réalisés pour chacune des 4 catégories à des épaisseurs :

- De 4 et 8 mm pour une surface exposée de 64 mm^2 .
- De 6 mm pour une surface exposée de 36, 64 et 100 mm^2 .

De plus, pour les particules d'un diamètre compris entre 1 et 2,5 mm (densité la plus représentative du résidu PBA2V), des essais sont également réalisés à un flux de chaleur de 35 kW.m^{-2} mais aussi avec des surfaces d'exposition de 36 et 100 mm^2 .

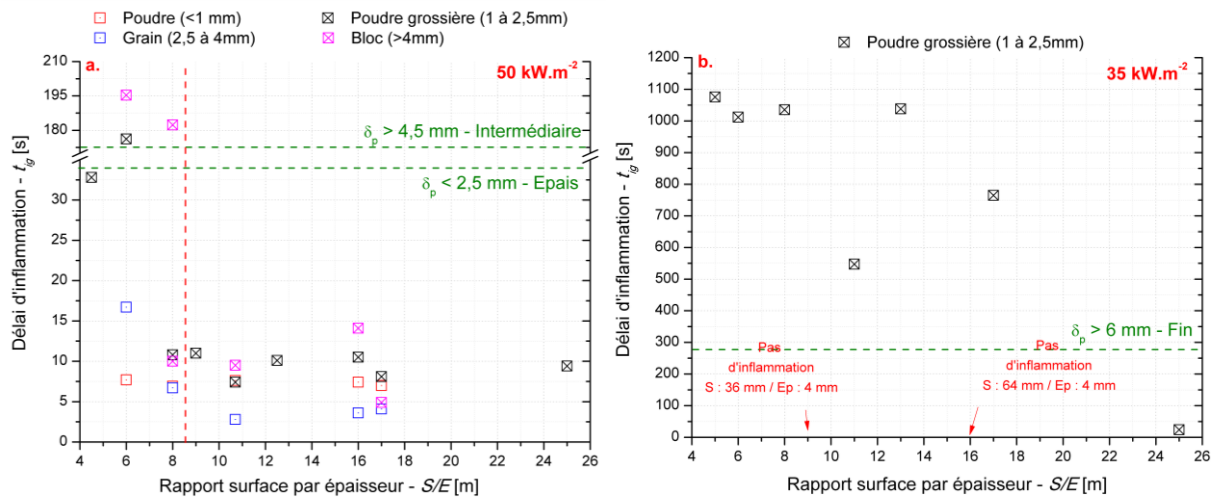


Figure 3-18 : Délai d'inflammation en fonction du rapport Surface/Épaisseur du résidu PBA2V et à 35mm des spirales – a : 50 $kW.m^{-2}$ – b : 35 $kW.m^{-2}$

Comme l'illustre la Figure 3-18-a, deux critères impactent fortement le délai d'inflammation, ce sont le rapport de la surface sur l'épaisseur (S/E) et la typologie des résidus (couplée à la masse volumique et la porosité). En effet,

- Pour un rapport S/E faible, en-dessous d'un facteur 9, il est observé que :
 - Le délai d'inflammation croît, pouvant atteindre une valeur seuil d'environ 200 s. Dans ce cas, le résidu dispose d'un comportement thermique intermédiaire car l'épaisseur de pénétration thermique est supérieure à 4 mm, soit plus de la moitié de l'épaisseur initiale du résidu, qui est de 6 et 8 mm.
 - Les résidus en poudre et en grain sont moins impactés que les résidus en poudre grossière ou en bloc.
- Pour un rapport S/E fort, supérieur à 9, nous constatons que :
 - Les délais d'inflammation sont faibles et compris entre 2 et 16 s. Le résidu est thermiquement épais.
 - Une nouvelle fois, les résidus en poudre et en grain s'enflamment plus rapidement que ceux en bloc ou en poudre grossière. Cette tendance n'est pas clairement définie, du fait des fortes incertitudes associées aux résultats obtenus pour la poudre grossière et aux blocs, en moyenne de $\pm 2,1$ et 3,6 s respectivement. Nous observons alors une superposition avec les résultats des poudres et des grains, dont l'incertitude moyenne est respectivement de $\pm 1,4$ et 1,6 s

La même démarche est réalisée pour une seule taille de particule (1 à 2,5 mm) pour un flux incident 35 $kW.m^{-2}$ (proche du flux critique), comme l'illustre la Figure 3-18-b. Dans cette configuration, le matériau réagit comme un matériau thermiquement fin. L'apport d'énergie est donc le facteur limitant. Nous constatons aussi que :

- Le rapport S/E est beaucoup plus élevé qu'à 50 $kW.m^{-2}$ (au moins d'un facteur 18 contre 9 précédemment).
- Les délais d'inflammation sont plafonnés autour de 1100 s pour l'ensemble des essais, avec des surfaces d'exposition des échantillons de 36 et 64 cm^2 . Ce sont les échantillons avec une surface de 100 cm^2 qui s'enflamment le plus rapidement.
- Les délais d'inflammation les plus rapides sont également obtenus avec l'épaisseur testée la plus faible, à savoir 4 mm. Néanmoins, si la surface exposée est trop faible, et indirectement avec insuffisamment de matière combustible, l'inflammation ne se produit pas.

Ces observations peuvent s'expliquer de plusieurs manières :

- Plus le résidu est fin, plus l'échauffement de l'ensemble de son volume est rapide, dégageant ainsi une quantité importante de gaz qui peuvent s'enflammer.
- Toutefois, dès que l'épaisseur croît, la diffusion de la chaleur dans le résidu est plus longue, notamment à cause d'un faible coefficient de conduction (cf. §2.3.2). En effet, la conductivité thermique dépend fortement de la porosité de la matrice, de la dimension des pores et de la température (à la puissance 3) pour un charbon intumescent, Staggs [182].
- Par conséquent, la porosité externe (entre grains) joue également un rôle important. Comme le résidu PBA2V est intumescent :
 - Une croissance de sa hauteur emprisonne plus d'air dans la matrice, diminuant sa conductivité thermique et donc son transfert thermique. L'échantillon et donc, les gaz de pyrolyse émis, se rapprochent également de la source rayonnante, rendant leur inflammation facilitée. C'est le cas de la poudre et des grains où un gonflement moyen est respectivement observé de $(19,6 \pm 3,7)$ et $(15,6 \pm 3,5)$ mm. Ceci représente une expansion d'un facteur de 3 à 6.
 - Une faible croissance engendre seulement un bouclier thermique compact qui est de la même épaisseur ou presque du matériau initial. Le transfert de chaleur dans la profondeur de l'échantillon est alors perturbé. Ainsi, l'inflammation ne se produit pas dans la phase gazeuse, mais très proche de la surface une fois que le résidu a atteint sa température d'auto-inflammation. C'est le cas des blocs et de la poudre grossière dont l'expansion n'est que de $(13,2 \pm 5,1)$ et $(5,7 \pm 1,9)$ mm respectivement.
- De par la forte porosité et réactivité du résidu, si les gaz sont émis dans l'épaisseur de la phase condensée, ces derniers peuvent réagir avant d'atteindre la surface. Ainsi, ils sont moins propices à s'enflammer. En revanche, de l'énergie est libérée à l'intérieur de la matrice du résidu permettant l'inflammation incandescente ; c'est l'oxydation.
- Par l'équilibre entre le taux de génération de chaleur (pilotée par le volume) et les pertes thermiques (pilotées par la surface exposée) [164].

Finalement, dans le conduit de fumée, le rapport entre l'épaisseur de la couche de résidu déposée et la surface de recouvrement du conduit est important. La forme physique des particules joue aussi un rôle.

3.3.3. Température de surface

3.3.3.1. Calcul théorique

Si au moment de l'inflammation, il est considéré que la température d'inflammation T_{ig} est équivalente à la température de surface, le flux critique théorique (\dot{q}_{cr}'') s'exprime (équation 3-8) en fonction de la température ambiante (T_0), de T_{ig} et du coefficient de convection à la surface de l'échantillon (h_{conv}) [165]. Etant donné qu'il existe une incertitude quant à la pertinence des flux critiques, nous décidons de choisir un \dot{q}_{min}'' moyen pour chacun des résidus, comme le propose Babrauskas [21]. Enfin, cette équation prend comme hypothèse que le matériau est « parfait », à savoir pas de perte thermique conductive et un coefficient d'émissivité ε de 1.

$$\dot{q}_{cr}'' = \dot{q}_{min}'' = \sigma(T_{ig}^4 - T_0^4) + h_{conv}(T_{ig} - T_0) \quad \text{Équation 3-8}$$

A partir de cette équation de bilan d'énergie à la surface, la température d'inflammation est déterminée si le flux critique et le coefficient de convection sont connus. Le flux critique se détermine expérimentalement tandis que le coefficient de convection est généralement pris entre 13,5 et 15 $W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$ [165, 183]. Toutefois, ce coefficient n'est pas constant et dépend à la fois du flux radiatif et de l'émissivité de l'échantillon [183]. Dans notre cas, nous choisissons d'appliquer une formule empirique définie par les équations 3-9 et 3-10 [184], permettant ainsi de déterminer une température d'inflammation pour chaque flux.

$$h_{conv} = 0,01198 + 3,74 \cdot 10^{-4} \cdot \dot{q}_e'' \quad \text{pour} \quad \dot{q}_e'' < 50 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2} \quad \text{Équation 3-9}$$

$$h_{conv} = 0,0255 + 6,50 \cdot 10^{-5} \cdot \dot{q}_e'' \quad \text{pour} \quad \dot{q}_e'' \geq 50 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2} \quad \text{Équation 3-10}$$

Les températures moyennes d'inflammation calculées (de 15 à 60 $\text{kW} \cdot \text{m}^{-2}$) sont recensées dans le Tableau 3-7, leur analyse montre que :

- Quintiere [163] propose des gammes de température selon la configuration (avec ou sans pilote) dans lesquelles les matériaux solides charbonneux s'enflamment. Dans l'ensemble, les résultats obtenus pour les résidus sont en accord avec ces gammes de température :
 - En inflammation pilotée, la température se situe entre 250 et 400°C.
 - En auto-inflammation, elle évolue entre 400 et 600°C.
- A l'exception du résidu PBA2H où les températures d'inflammations estimées sont identiques en auto-inflammation et en allumage piloté, l'écart moyen obtenu entre ces deux types d'inflammation se situe entre 185 et 190°C pour les autres résidus. A noter toutefois, que pour le résidu PB4, la différence est d'environ 300°C.
- Le goudron et le résidu PBA2V proposent les températures les plus faibles, surtout en auto-inflammation. Ces températures sont toutefois environ 70 à 100°C plus élevées que la température moyenne observée dans un conduit de fumée au cours d'une combustion d'1h d'environ 2 à 2,5 kg de bois dans un appareil récent.

	Température d'inflammation moyenne - T_{ig} [°C]						
	PBA2V	PB4	PB11	PBA1-C1	PB12	PBA2H	Goudron
Inflammation pilotée	312 ± 22	323 ± 24	408 ± 21	409 ± 19	413 ± 21	533 ± 17	249 ± 22
Auto-Inflammation	501 ± 23	622 ± 18	594 ± 17	595 ± 16	598 ± 17	533 ± 17	439 ± 17
Différence	188	299	186	186	185	—	190

*Déterminer à partir de la valeur expérimentale \dot{q}_{min}'' .

Tableau 3-7 : Températures d'inflammation estimées par calcul pour différents résidus

La Figure 3-19 illustre l'évolution de la température d'inflammation calculée en fonction du flux de chaleur. En accord avec [184], T_{ig} décroît avec l'augmentation du flux, du fait de :

- La formation de la couche de charbon au cours du processus de dégradation thermique de la même manière que pour le bois [184].
- L'évolution de la structure du résidu qui, soumis à une agression thermique, se retracte (tous les résidus) et gonfle (PBA2V, goudron, PB11 et PB4) pour former une couche épaisse et rigide. Cette nouvelle structure fait bouclier thermique.

Ainsi, l'énergie est partiellement absorbée par la couche charbonneuse, ce qui augmente le temps nécessaire pour que la quantité de composés volatils soit suffisante et se mélange correctement avec l'oxygène dans la phase gazeuse pour éventuellement obtenir une inflammation (atteinte de la limite inférieure d'inflammabilité et du niveau de température suffisant) [184]. Plus le flux de chaleur est faible, plus le temps pour obtenir des conditions favorables est long et plus la température de surface est forte.

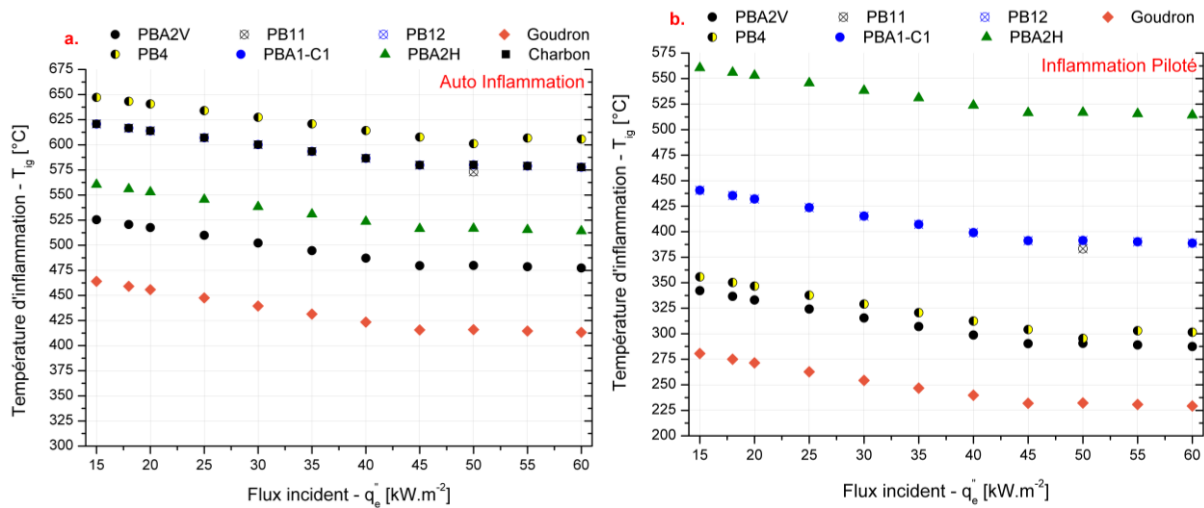


Figure 3-19 : Evolution de la température d'inflammation théorique en fonction du flux incident - a : Auto-inflammation - b : Inflammation pilotée

3.3.3.2. Mesure expérimentale

Les tests réalisés avec les thermocouples fins, de $12,7 \mu\text{m}$, sont à considérer comme des essais de faisabilité. Il s'agit d'évaluer la capacité de thermocouples fins à caractériser :

- La période d'échauffement du matériau.
- L'inflammation en tant que telle à partir de la détermination de la température d'inflammation. Celle-ci diverge fortement entre une inflammation pilotée ou non.
- L'établissement de la flamme par le gradient de température mesurée.

Pour cette analyse, la surface des résidus se situe à 35 mm des spirales. Trois essais sont pris en considération :

- Un essai en auto-inflammation à $50 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ avec le résidu PBA2V.
- Un essai en inflammation pilotée à $50 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ avec le résidu PBA2V.
- Un essai en auto-inflammation à $60 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ avec le charbon.

Les thermocouples sont installés à $1 - 2 \text{ mm}$ maximum au-dessus de la surface du résidu. Un est positionné au centre du résidu, le second à 2 et 3 cm en retrait du centre du résidu respectivement pour les essais avec le résidu PBA2V et le charbon (Figure 3-20). La fréquence de mesure est de 1000 Hz (1 s équivaut à 1000 enregistrements). Pour l'ensemble des résultats présentés, seules les 400 s d'essais sont illustrées, du fait ensuite de la dégradation et de la casse des thermocouples.

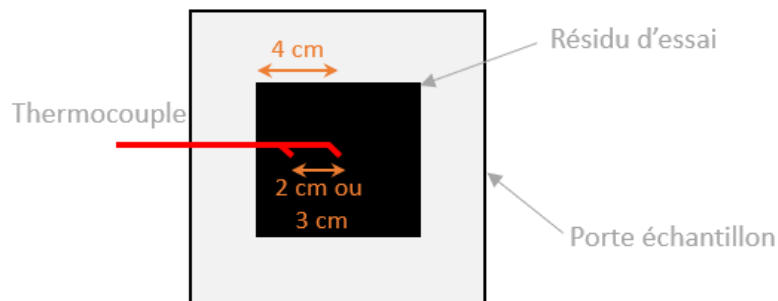


Figure 3-20 : Illustration de l'emplacement des thermocouples

Les Figure 3-21-a et b présentent les évolutions de la température de surface du résidu PBA2V, sur la période de la mise en place du bouclier (moment où le porte échantillon est positionné) jusqu'à l'établissement de la flamme de diffusion, respectivement en inflammation pilotée et en auto-inflammation.

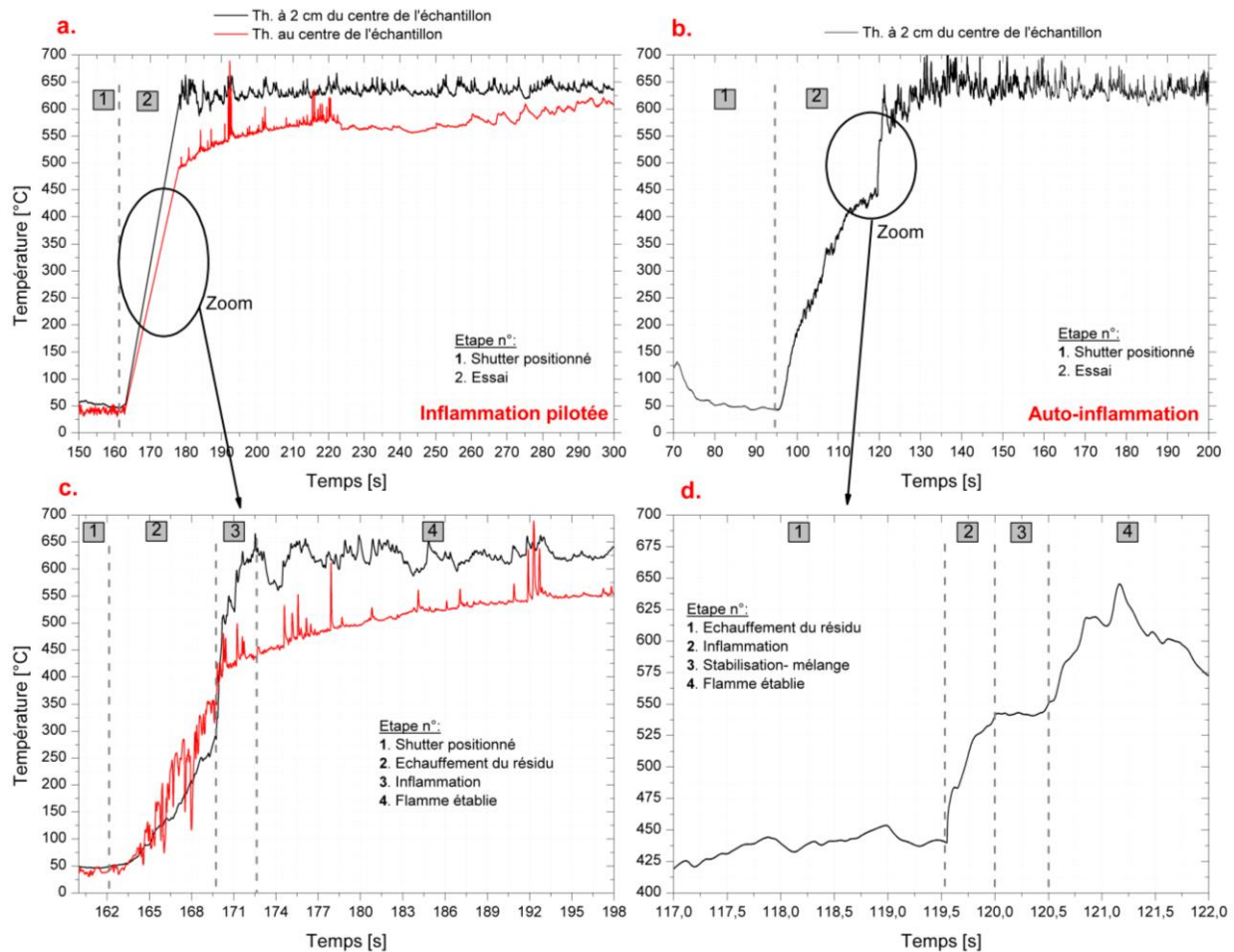


Figure 3-21 : Evolution de la température de surface en fonction du temps du résidu PBA2V à 50 kW.m^{-2} – a & c : Inflammation pilotée – b & d : Auto-inflammation

Les résultats montrent que :

- Dans les deux conditions, le résidu PBA2V s'enflamme et une flamme de diffusion s'établit. Les niveaux de température mesurés à 2 cm du centre du résidu une fois la flamme établie sont proches et de l'ordre de 650°C .
- Le niveau de température est plus important sur les bords de l'échantillon qu'au centre, du moins à partir de l'inflammation. Ce phénomène se traduit par le fait que :
 - Le thermocouple au centre du résidu (courbe rouge sur la Figure 3-21-a et c) se trouve au cœur de la flamme. Dans cette région, les réactions chimiques sont limitées et donc la libération d'énergie l'est également. Par ailleurs, la mesure connaît peu de fluctuations.
 - Le thermocouple décentré de 2 cm (courbe noire sur la Figure 3-21-b et d) se situe à proximité ou sur le front de flamme. De nombreuses réactions, dont l'oxydation des gaz (très exothermique), se produisent, émettant beaucoup d'énergie. Du fait que le front de flamme ne cesse de bouger, l'estimation de la température est très fluctuante, avec des sauts pouvant atteindre jusqu'à 50°C .
- Dès la perte d'intensité de la flamme (à partir de 260 s), l'écart entre les deux thermocouples se réduit puisque le front de flamme se rapproche du thermocouple au centre du résidu.
- Le mécanisme d'inflammation diverge entre une inflammation pilotée ou non comme les Figure 3-21-c et d, respectivement, l'illustrent. Dans les deux configurations, 4 étapes sont équivalentes, ce n'est qu'une auto-inflammation où une dernière étape s'ajoute :

- L'étape 1 concerne l'échauffement du résidu de manière quasi-linéaire. L'échauffement est plus rapide au centre que sur les bords, sachant que l'échantillon a gonflé très légèrement (*environ 5 mm*) localement sur les bords et non au centre.
- L'étape 2 est l'emballement énergétique. C'est le temps nécessaire pour que les gaz expulsés de l'échantillon se mélangent et réagissent chimiquement et engendrent une flamme. Cette période concède une augmentation brutale de température. C'est ce que nous pouvons voir avec une augmentation comprise entre *100 et 300°C* selon le thermocouple et la configuration.
- Pour la configuration en auto-inflammation (étape 3), la montée brutale de température est interrompue par une stagnation de température d'environ *0,5 s* (Figure 3-21-d). Etant donné que cela représente 500 enregistrements, nous pouvons considérer que ce phénomène est réel et non un biais de mesure. Il peut correspondre à la propagation de la flamme sur l'ensemble du résidu avant qu'elle ne connaisse sa croissance. Autrement dit, le temps nécessaire pour que les gaz se mélangent correctement ou chauffent pour atteindre une température suffisante.
- L'étape 4 équivaut à la croissance et à la stabilisation de la flamme au-dessus du résidu. La température croît encore légèrement puis se stabilise.
- L'étape 5, non représentée graphiquement, est l'extinction de la flamme suivie par l'oxydation du résidu. Cette transition ne se traduit pas obligatoirement par une diminution de température. Ceci signifie que l'oxydation est suffisamment intense pour maintenir une température de surface très élevée (supérieure à la température d'inflammation de la plupart des résidus de cette étude).
- Les températures d'inflammation obtenues sont en accord avec celles théoriques.
 - Inflammation pilotée : selon l'emplacement du capteur, la température expérimentale est comprise entre *300 et 350°C*. Théoriquement, la température moyenne d'inflammation est estimée à $(310 \pm 22)^\circ\text{C}$. Pour un flux précis de $50 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$, la température d'inflammation est calculée à 291°C .
 - Auto-inflammation : le premier emballement thermique s'opère autour de 440°C et le second palier autour de 540°C , tandis que la moyenne théorique est estimée à $(501 \pm 23)^\circ\text{C}$. Pour un flux précis de $50 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$, la température d'inflammation est calculée à 480°C .

Nous venons d'analyser les inflammations conduisant à une flamme de diffusion. La Figure 3-22 illustre l'évolution de la température en fonction du temps pour le charbon, où l'inflammation engendre des flammes bleues, c'est-à-dire suite à l'énergie libérée par l'oxydation de surface.

Contrairement aux résultats précédents, l'inflammation est difficilement observable. L'augmentation de température associée à la flamme est relativement faible, de 10 (au centre) à 30°C (aux bords). L'inflammation se réalise à 515°C , soit une valeur très inférieure à celle théorique de $(595 \pm 16)^\circ\text{C}$ en moyenne et 578°C à $60 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$.

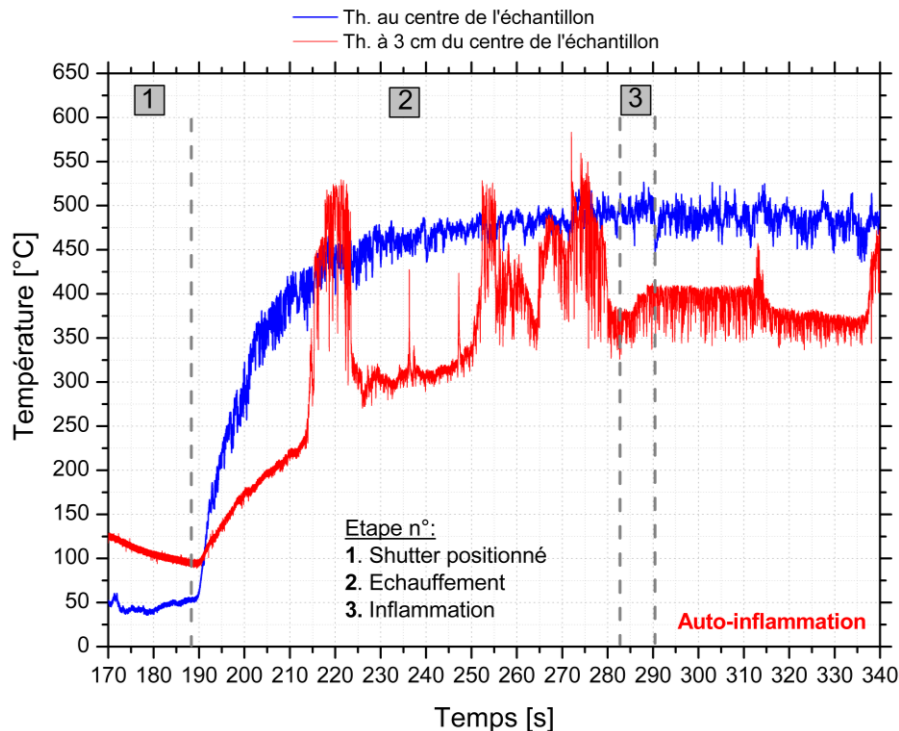


Figure 3-22 : Evolution de la température de surface en fonction du temps du charbon à 60 kW.m^{-2}

Tout comme les résidus PBA2V, le charbon s'échauffe d'abord rapidement du même ordre de grandeur que pour le résidu PBA2V en auto-inflammation (environ 20 s). Ensuite, l'échauffement est moins rapide, jusqu'à atteindre le moment de l'inflammation. Le niveau de température n'évolue pas par la suite.

Le thermocouple situé à 3 cm du centre (limite du réceptacle de l'échantillon), propose un comportement surprenant, avec des pics de température (de 100 à 250°C) sur plusieurs secondes au cours de l'échauffement du résidu et juste avant l'inflammation. Par ailleurs, le niveau de température atteint est très similaire au niveau maximum atteint au centre du résidu. Cela peut s'expliquer par des inflammations locales (non visibles à l'œil) dus au bord de l'échantillon qui joue le rôle d'accroche-flamme. En effet, au sein de cette zone (contact du porte échantillon avec l'échantillon), le mélange local est important en raison de contrainte de cisaillement forte due à la rencontre de l'air environnant qui a une vitesse d'entraînement beaucoup plus importante que la vitesse d'éjection des gaz de pyrolyse. Cette zone d'intensité de mélange importante favorise l'inflammation.

Finalement, ces essais permettent de conclure sur le fait que :

- Les températures d'inflammation expérimentales et théoriques sont en accord, malgré quelques écarts d'amplitude selon la configuration et le matériau considérés.
- Les différentes étapes du processus d'inflammation sont clairement identifiables, y compris celles d'une durée inférieure à 1 s.
- Selon le type d'inflammation, le saut de température est très différent, de 10 à 300°C .
- L'oxydation de surface avec flamme de diffusion ou flammes bleues permet de maintenir une température très élevée.
- Les fluctuations de températures à proximité de la flamme de diffusion sont mesurables.

Ces conclusions doivent cependant être vérifiées. En effet, la forte hétérogénéité des matériaux rend difficile la reproductibilité des essais. Par conséquent, les différences de comportement peuvent être également dû à des échantillons de structure différente.

3.3.4. Propriétés thermo-physiques apparentes

Le temps de réponse thermique (TRP) est également corrélé au délai d'inflammation dans le cas d'un comportement thermique épais, comme exprimée par l'équation 3-11 [185].

$$TRP = (T_{ig} - T_0) \sqrt{\frac{\pi}{4} \lambda \rho c_p} = \frac{1}{Pente} \quad \text{car} \quad t_{ig}^{-0,5} = \frac{1}{Pente} \dot{q}_e'' \quad \text{Équation 3-11}$$

Ce paramètre se détermine également à travers l'équation du temps d'ignition piloté pour un solide thermiquement épais [164]. L'équation 3-12 permet de calculer pour chacune des températures d'inflammation la réponse thermique du résidu et son inertie thermique, exprimée par l'équation 3-13 [185].

$$\sqrt{t_{ig}} \cdot (\dot{q}_e'' - \chi \cdot \dot{q}_{cr}'') = (T_{ig} - T_0) \sqrt{\frac{\pi}{4} \lambda \rho c_p} \quad \text{Équation 3-12}$$

$$P = \lambda \rho c_p = \frac{4}{\pi} \left(\frac{TRP}{T_{ig} - T_0} \right)^2 \quad \text{Équation 3-13}$$

Le Tableau 3-8 recense les résultats du TRP et de l'inertie thermique (P) moyenne pour les configurations en inflammation pilotée (PI) et auto-inflammation (AI). Pour l'inertie thermique, sont recensées les valeurs déterminées à température ambiante au cours des essais de conductivité thermique (cf. §2.3.2).

Comme l'indique l'équation 3-12, le TRP n'est déterminé que pour les matériaux thermiquement épais et pour une inflammation pilotée. En effet, l'équation 3-12 concerne les matériaux thermiquement épais en inflammation pilotée et nous n'avons pas assez de points expérimentaux en ce qui concerne l'auto-inflammation. Dès lors que le matériau est à la fois épais, intermédiaire ou fin, les résultats obtenus sont erronés. Les résultats montrent que le paramètre de réponse thermique évolue fortement entre les résidus, de 75,5 et 179,4 $kW \cdot s^{0,5} \cdot m^{-2}$. Pour un même échantillon, le TRP augmente avec le flux incident, ce qui est normal puisque la température croît également.

Réponse thermique - TRP [$kW \cdot s^{0,5} \cdot m^{-2}$]							
	PBA2V	PB4	PB11	PB12	PBA1-C1	PBA2H	Goudron
$\Delta \dot{q}_e''$ [$kW \cdot m^{-2}$]	30	10	15	15	20	–	25
PI	75,5 ± 9,4	108,1 ± 1,9	93,9 ± 6,0	81,8 ± 4,5	179,4 ± 9,1	ND ^a	136,2 ± 1,1
Inertie thermique – P [$10^{-2} \cdot kW^2 \cdot s \cdot m^{-4} \cdot K^{-2}$]							
PI	8,6 ± 2,8	16,2 ± 1,3	7,5 ± 1,4	5,5 ± 1,0	27,0 ± 3,8	ND ^a	57,1 ± 6,0
A T₀ (§2.3.2)	3,8	2,4	5,0	1,5	3,2	1,7	46,7

ND : Non déterminable car les résidus disposent d'un comportement thermique intermédiaire

Tableau 3-8 : Réponse thermique (TRP) et inertie thermique (P) calculées

En ce qui concerne l'inertie thermique, les résultats sont très hétérogènes :

- Les inerties thermiques calculées pour la configuration PI sont toujours plus élevées que celles à température ambiante. Ceci provient de l'augmentation de la conductivité notamment à cause du rayonnement au sein des pores à l'intérieur des particules et entre les grains [182], de l'augmentation de la capacité thermique et de la diminution de la masse volumique (gonflement et décomposition de la matrice solide).
- La variation de l'inertie thermique est importante en fonction de la température (flux incident) au regard des écarts types concédés pour une faible variation du flux incident.

3.3.5. Bilans des essais sur les paramètres d'inflammation

Cette première section a permis de déterminer la capacité des résidus à s'enflammer et le cas échéant de caractériser le processus d'inflammation et les paramètres impactant celle-ci. Les principales conclusions que nous pouvons dresser sont :

- Le processus d'inflammation diverge selon la nature des résidus et les conditions d'essais (flux incident, présence du pilote ou non...). Il est ainsi déterminé 5 processus d'inflammation qui se résument en trois groupes :
 - Une inflammation non maintenue qui se caractérise par des flashes lumineux.
 - Une inflammation éloignée de la surface de l'échantillon, se produisant dans la phase gaz, au niveau de la source radiative ou au niveau du pilote. La flamme se propage par la suite, soit d'abord à la surface de l'échantillon, soit d'abord dans la phase gaz, ou par une inflammation généralisée (surface et phase gaz simultanément). Cette inflammation se produit au maximum 80 s après le début de l'essai.
 - Une inflammation proche de la surface du solide, qui est la conséquence d'une inflammation incandescente. La flamme créée se propage sur toute la surface de l'échantillon ou reste locale à proximité de l'alimentation en gaz (fissures ou crevasses à la surface du résidu). Ce processus d'inflammation se produit toujours après 80 s d'essai.
- Ces résultats permettent de classer les échantillons en trois groupes :
 - Ceux qui ne s'enflamment jamais : cas du PGI3 et du PB8.
 - Tous les échantillons qui s'enflamment dans la phase gaz ou à proximité du solide, y compris le goudron.
 - Ceux qui ne s'enflamment qu'à la surface de l'échantillon : cas du charbon.

Dans un second temps, les propriétés thermo-physiques des résidus ont été déterminées, à savoir le flux critique d'inflammation, l'inertie et la réponse thermique ainsi que les délais et températures d'inflammation des résidus. Les résultats obtenus montrent que :

- Les délais d'inflammation sont très hétérogènes en auto-inflammation et homogènes en inflammation pilotée.
- La détermination du flux critique a mis en évidence que :
 - Les résidus se comportent thermiquement comme un matériau pleinement épais, soit comme un matériau d'abord épais à haut flux puis fin à faible flux.
 - En inflammation pilotée, la plupart des flux critiques sont inférieurs à $25 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$. Seuls les résidus PBA2H et PB7 disposent d'un flux critique supérieur à $30 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$. Ces niveaux de flux de chaleur et plus particulièrement les températures qui y sont associées correspondent à ceux observés dans les conduits de fumée au cours d'une combustion de bois.
 - En auto-inflammation, les résultats sont très hétérogènes :
 - Les résidus PBA2V, PBA2H et le goudron disposent d'un flux critique inférieur ou égal à $35 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$. Le niveau de température associé correspond à des accidents thermiques ou une mauvaise utilisation des appareils à combustible bois.
 - Les autres résidus ont un flux critique très élevé, supérieur à $45 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$. Les températures associées à ce flux correspondent à un niveau de température très supérieur à celui observé au sein des conduits de fumée.
- L'estimation de la température d'inflammation montre que dans des conditions :
 - D'inflammation pilotée, les températures sont du même ordre de grandeur que les températures moyennes observées dans un conduit de fumée, comprises entre $310 \text{ et } 533^\circ\text{C}$.
 - D'auto-inflammation, les températures correspondent aux températures maximales, voir supérieures, de celles rencontrées dans un conduit au cours des premières minutes de la combustion du bois ; à savoir entre $498 \text{ et } 622^\circ\text{C}$.

- Les propriétés thermiques apparentes ne sont déterminées que pour les essais en inflammation pilotée. L'inertie et la réponse thermique sont très hétérogènes entre résidus. Par ailleurs, l'inertie thermique est supérieure à celle estimée à température ambiante au sein du Chapitre 2 ce qui est normal du fait de l'augmentation de la conductivité thermique et de la capacité thermique avec la température et dans certains cas, de la forte diminution de la masse volumique (gonflement).

3.4. Paramètres de combustion des résidus

Cette section présente les résultats de la décomposition thermique des résidus agressés thermiquement en Cône Calorimètre. L'objectif principal est de déterminer les paramètres liés à leur combustion de manière à évaluer l'importance de l'incendie.

Dans un premier temps, sont présentés les résultats de la décomposition thermique des résidus à l'échelle du matériau. Ces informations renseignent sur le processus de propagation du feu des résidus par l'étude de :

- L'évolution de la vitesse de perte de masse en fonction du temps qui renseigne sur les différentes étapes de décomposition.
- Les différents régimes de combustion observés.
- Le temps de présence de flamme vive.

Dans un deuxième temps, l'étude de l'énergie dégagée par la combustion du résidu est réalisée. Ce paramètre est important car il influence le transfert de chaleur à l'intérieur du conduit d'essai vers l'extérieur ainsi que le processus de dégradation des résidus voisins.

En dernier lieu, nous traitons de l'évolution structurelle que connaît le résidu, pouvant agir sur l'inflammation de ces derniers et sur leur processus de décomposition.

3.4.1. Régimes de décomposition thermique

3.4.1.1. Vitesse de perte de masse

Le Cône Calorimètre permet la mesure de la perte de masse en fonction du temps. En dérivant celle-ci par rapport au temps, la vitesse de perte de masse (abréviée MLR) est obtenue. Son étude permet d'identifier :

- Les principaux pics de décomposition (pics de MLR).
- Expérimentalement, la chaleur de gazéification à travers l'évolution de la vitesse spécifique de perte de masse (SMLR) en fonction du flux incident [163].
- La chaleur de combustion (ΔH_c) à travers l'évolution du dégagement d'énergie (HRR) en fonction de la vitesse spécifique de perte de masse [163].
- La vitesse de perte de masse moyenne, sur l'ensemble de l'essai ou jusqu'à ce que 50% de la masse initiale soit consommée [179].

Comme l'illustre la Figure 3-23, il est constaté que la MLR est très bruitée. C'est une difficulté liée à l'utilisation d'un porte échantillon léger (proche de la plage basse de mesure de la balance), de grande envergure ($19 \times 19 \text{ cm}^2$) et de la faible quantité en masse d'échantillon par essai (entre 7 et 15 g). Ces fluctuations sont également générées par les vibrations environnantes à la balance (bras trop long, effet de l'extracteur, pas de dispositif anti-vibration). Ces inconvénients contraignent à réaliser un traitement précis des courbes afin d'obtenir les résultats de la Figure 3-23 :

- La correction de la montée en température du porte échantillon en fonction du temps. En effet, l'utilisation d'un porte échantillon très isolé permet de réduire les échanges thermiques de l'échantillon avec l'extérieur mais engendre une erreur sur la perte de masse dès lors que le flux est supérieur ou égal à $25 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Divers essais à blanc (porte échantillon

seulement) aux flux incidents considérés ont permis de définir une courbe linéaire de correction de la masse en fonction du temps.

- Le lissage de la perte de masse en gardant les phénomènes physiques tout en réduisant les fluctuations. Pour Staggs [186], la méthode Savitzky-Golay avec un polynôme d'ordre 5 et en tenant compte de 20 valeurs est la plus adaptée. Nous utilisons ce paramètre et le couplons à deux autres lissages du type Savitzky-Golay respectivement d'ordre 5 avec 40 et 60 valeurs. La pondération de ces 3 méthodes permet de perdre le minimum d'information pendant la présence de la flamme et de réduire considérablement le bruit lors de l'oxydation.
- Le lissage au-delà de 300 s supprime le potentiel pic physique. Toutefois, la dernière phase consiste en l'oxydation de la matrice carbonée, qui a une vitesse de perte de masse extrêmement faible [21]. Dans notre cas, cette partie devient inexploitable (équivalent bruit de fond de $0,015 \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$). C'est pourquoi :
 - Les résultats ne sont présentés que sur 600 s d'essai après le début.
 - La MLR moyenne est calculée sur l'ensemble de l'essai (MLR_{moy}) pour mettre en avant l'influence de l'étape d'oxydation et du début de l'essai jusqu'à ce que le résidu perde 50% de sa masse initiale (MLR_{50}). Selon *Shi et al.* [179], cette seconde méthode permet une meilleure précision de description de la décomposition du résidu en présence d'une flamme.

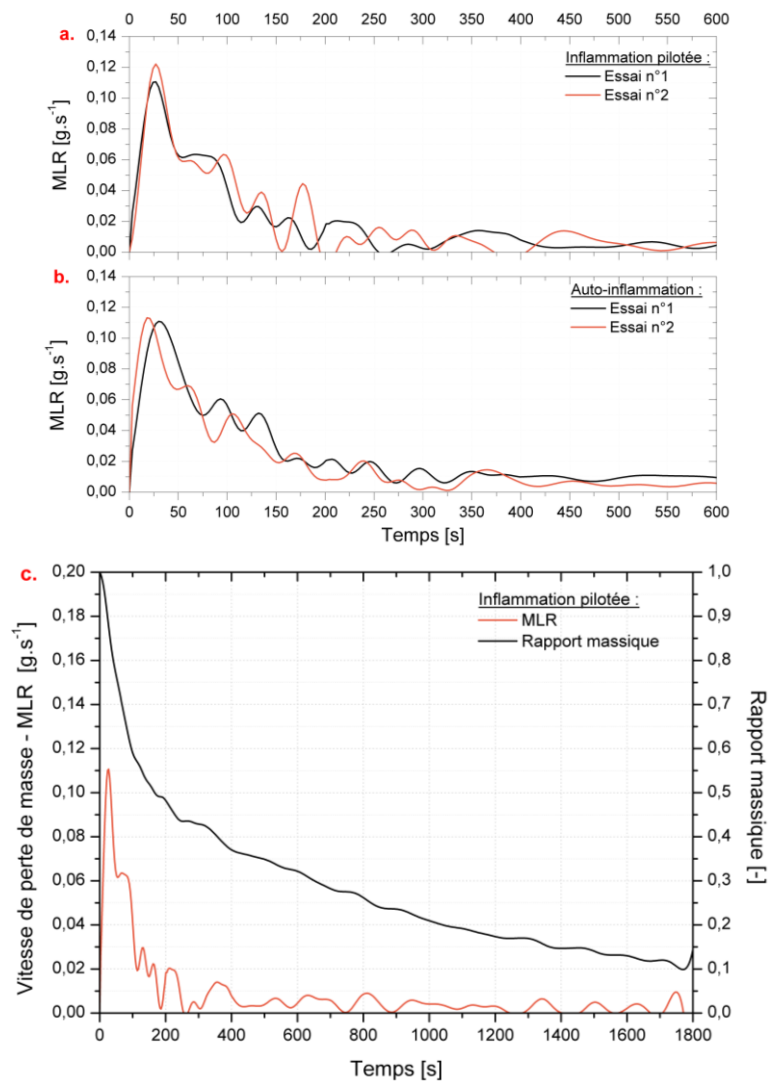


Figure 3-23 : Evolution de la MLR et du rapport massique en fonction du temps pour le résidu PBA2V sous 50 $\text{kW} \cdot \text{m}^{-2}$ – a : MLR en inflammation Pilotée (PI) – b : MLR en auto-inflammation – c : MLR et rapport massique en PI

Le comportement du résidu PBA2V est similaire à celui d'autres matériaux, par exemple l'Éthylène Propylène Diène Monomère [168], où il est observé plusieurs pics de MLR et un gonflement multipliant l'épaisseur initiale de l'échantillon par 5. En fait, la multiplicité des pics de MLR est étroitement liée au changement structural du résidu, tout particulièrement à travers la rétractation et le gonflement du résidu en surface qui crée un bouclier thermique compact et poreux (couche carbonneuse). Le flux incident imposé à la surface est en partie absorbé par le bouclier thermique avant d'atteindre le résidu en sous-face. Ceci engendre un ralentissement marqué de la vitesse de perte de masse (MLR). Les réactions de craquage thermique en profondeur continuent, ce qui génère des chemins préférentiels (fissures et crevasses) d'évacuation des gaz à la surface et donc, des augmentations ponctuelles de MLR. La décomposition thermique continue, impliquant de moins en moins de réactions et se traduit par une baisse continue de la MLR jusqu'à 200 – 250 s. Ce temps correspond à l'instant où 50% de la masse est perdue (Figure 3-23-c). Le processus de décomposition est donc très rapide. Par la suite, la masse diminue lentement et de manière quasi-linéaire à travers les réactions d'oxydation de la matrice carbonneuse. En fin d'essai, il reste majoritairement des résidus inorganiques.

Si l'inflammation ne se produit pas au cours des deux principaux pics de décomposition thermique, lors de sa survenue, elle ne génère pas de flamme de diffusion. Ceci signifie qu'au-delà de ce délai, le résidu devient thermiquement intermédiaire, voir thermiquement fin, et qu'il n'y a plus de matériau vierge en profondeur pour absorber l'énergie supplémentaire [21].

Ce processus est commun à tous les échantillons testés sauf pour le goudron. La différence entre certains résidus consiste en l'absence de gonflement sous l'effet de la chaleur. Il existe tout de même une rétractation des résidus engendrant un résidu compact. A terme, celui-ci va se fissurer et le processus présenté précédemment se réalise. Il n'y a que le charbon et le résidu PB7 qui ne connaissent ni gonflement, ni rétractation. Pour ces deux échantillons, il n'est observé qu'un seul pic de décomposition, les autres pics étant du même ordre de grandeur que le bruit de l'appareil.

La comparaison des MLR en fonction des différents flux incident et différentes concentrations en oxygène montre que ces deux paramètres n'impactent pas de manière significative la décomposition thermique des résidus (Figure 3-24-a à d) dans nos conditions d'essais. Notons que :

- Compte tenu des incertitudes, il semble que le flux incident n'impacte pas d'une manière significative la vitesse de dégradation du matériau sauf pour les faibles flux en auto-inflammation. En effet, pour les flux testés de l'ordre de $35 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$, nous sommes proches du flux critique d'inflammation. La flamme observée est relativement vive et donc semble dégager une quantité d'énergie non négligeable. La variation de flux incident envoyé par le Cône Calorimètre pourrait ne pas être suffisamment important comparé à la quantité totale d'énergie reçue par la surface du matériau pour obtenir une différence de perte de masse.
- La concentration en O_2 n'impacte ni la cinétique de décomposition thermique, ni la valeur du pic de MLR en configuration d'auto-inflammation. En effet, il n'y a pas d'inflammation avant 200 s et il n'a pas été observé de réaction d'oxydation de surface avant 270 s. Il n'est pas anormal que la concentration d' O_2 n'impacte pas la MLR.
- En allumage piloté, plus la concentration d' O_2 diminue, plus la valeur du pic de MLR diminue pour atteindre un niveau équivalent de celui obtenu en configuration d'auto-inflammation. La flamme de diffusion participe à la décomposition thermique du résidu. Or, en diminuant la concentration d' O_2 , la flamme dégage moins d'énergie et donc impacte moins le résidu. La cinétique de décomposition n'est pas impactée.

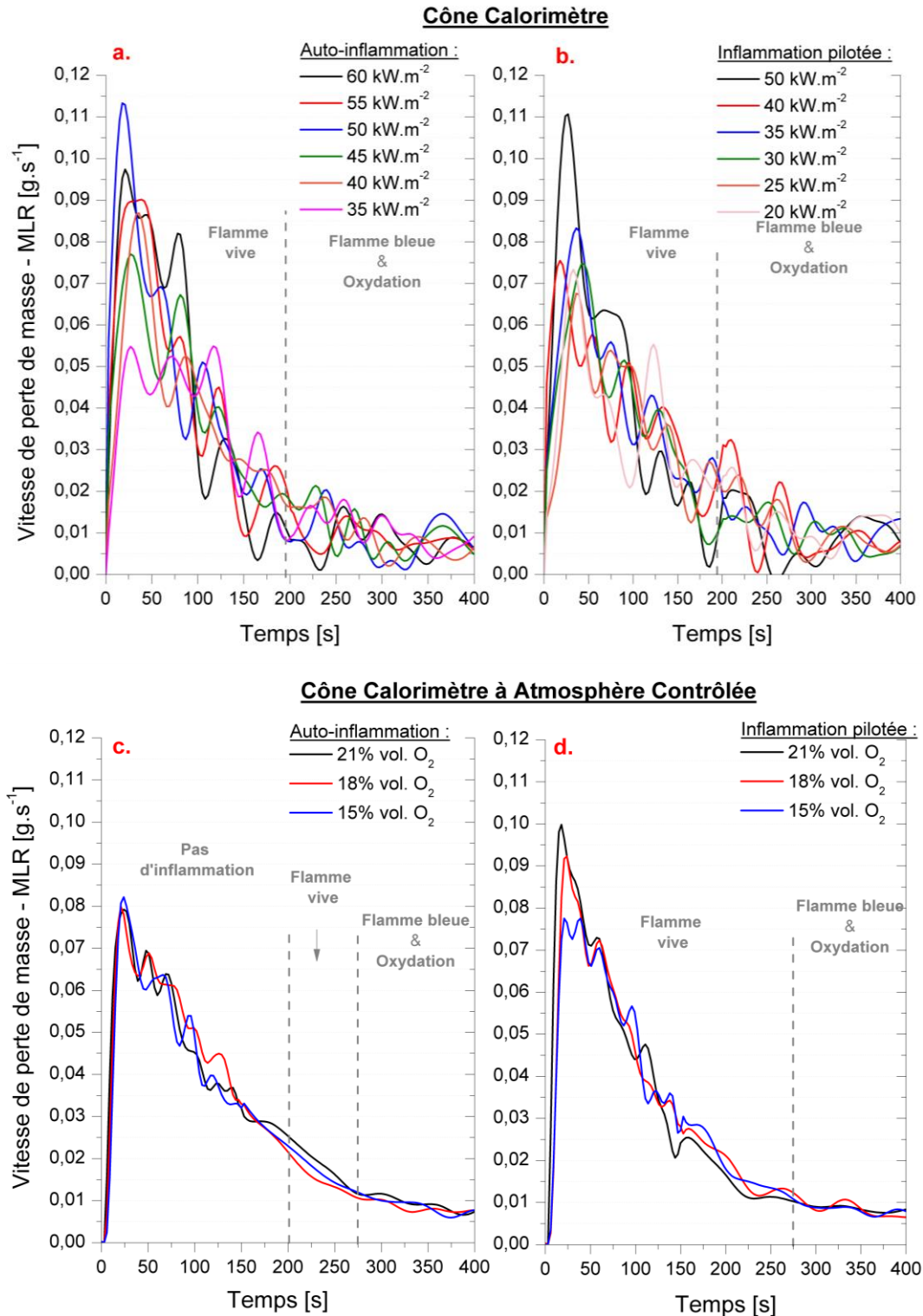


Figure 3-24 : Evolution de la MLR en fonction du temps pour le résidu PBA2V sous plusieurs flux incident – a : MLR en auto-inflammation (AI) – b : MLR en inflammation pilotée (PI) – c : MLR à 15, 18 et 21% d'O₂ vol. sous 50 kW.m⁻² (AI) – d : MLR à 15, 18 et 21% d'O₂ vol. sous 50 kW.m⁻² (PI)

Par conséquent, les conclusions sont les suivantes :

- La décomposition thermique est essentiellement pilotée par l'énergie apportée par la source de chaleur principale (gaz, particules...) et secondaire (flamme après inflammation) dans le conduit de fumée.

- La diminution d'O₂ jusqu'à 15% *vol.* n'impacte pas la décomposition thermique. Les réactions de craquage peuvent donc s'effectuer dans des conditions ambiantes, qu'il est possible de trouver dans les conduits de fumée.
- L'inflammation est pilotée par les conditions de mélange dans la phase gazeuse. Le flux critique de gaz de pyrolyse ne semble pas être le paramètre principal.
- La concentration en oxygène impacte le développement de la flamme et donc l'énergie libérée par la combustion.

3.4.1.2. Corrélations à partir de la SMLR

3.4.1.2.1. *Chaleur de combustion*

Classiquement, le ratio d'énergie chimique libérée (chaleur de combustion) est déterminé en réalisant le rapport entre l'énergie libérée (HRR) sur la vitesse de perte de masse spécifique (SMLR) [163, 164]. La chaleur de combustion effective (ΔH_c^E) est déterminée à chaque pas de temps de l'essai [171].

La chaleur de combustion peut être également calculé à partir de la consommation d'oxygène grâce à la relation de Hugget (1 kg d'oxygène consommée correspond à 13,1 MJ de chaleur dégagée) [171] (équation 3-14). Cette méthode est plus précise dans notre cas de figure. Les ΔH_c moyens, tous flux incidents confondus, sont recensés pour chaque résidu dans le Tableau 3-9. Deux points sont constatés :

- Les résultats sont très proches de ceux de la bombe calorifique (PCS). La quantité d'oxygène dans la région de combustion est donc suffisante.
- La chaleur de combustion diminue en fonction de la décroissance du flux incident, notamment en raison de l'absence de flamme. Cette évolution est par ailleurs linéaire.

$$\Delta H_c = \frac{m_{ox} \cdot \Delta H_{ox}}{m_{cons}} \quad \text{avec } \Delta H_{ox} \approx 13,1 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1} \quad \text{Équation 3-14}$$

Au sein du Chapitre 2 (cf. §2.3.4), nous avons déterminé la chaleur de combustion théorique (ΔH_c^T), autrement dit le PCS. Il peut être estimé graphiquement à travers l'équation 3-15 [171] :

$$HRR = MLR \cdot \Delta H_c^T = \frac{\Delta H_c^T}{L} \dot{q}_e'' + C_1 \quad \text{Équation 3-15}$$

Vu que tout le processus de décomposition thermique ne peut pas être considéré comme constant ou quasi-constant, nous raisonnons avec le pic maximal de HRR [164, 171, 185]. Les résultats obtenus sont recensés dans le Tableau 3-9. Pour éléments de comparaison, Quintiere [163] propose que :

- Pour les matériaux charbonneux la chaleur de combustion est comprise entre 5 et 15 kJ.g⁻¹ et la chaleur de gazéification entre 5 et 8 kJ.kg⁻¹.
- Pour les liquides (cas du goudron), la chaleur de combustion est de l'ordre de 20 à 40 kJ.g⁻¹ alors que la chaleur de gazéification obtenue est comprise entre 0,5 et 1 kJ.kg⁻¹.

Résidu	Goudron	PBA2V	PB11	PB4	PBA1C1	PB12	PBA2H	PB7	Charbon
PCS [kJ.g ⁻¹]	23,5 ± 2,8	25,3 ± 3,7	24,4 ± 3,3	24,3 ± 4,5	26,4 ± 3,5	23,9 ± 4,0	22,3 ± 3,5	20,3 ± 3,0	23,2 ± 3,7
ΔH_c [kJ.kg ⁻¹]	22,6	22,3	22,2	23,4	25,4	21,5	25,7	22,3	29,9
$\Delta H_c/L$ [-]	21,7	1,9	3,8	1,8	2,1	2,8	1,3	1,8	ND
L [kJ.kg ⁻¹]	1,0	13,5	6,4	13,8	12,3	8,5	17,4	11,6	ND

Tableau 3-9 : Valeurs des chaleurs de combustion et de gazéification des résidus

Les niveaux de chaleur de combustion obtenus par calcul sont en accord avec les essais de détermination du PCS, avec des valeurs comprises entre 18 et 27 kJ.g⁻¹. Logiquement, elles sont en-

dessus de la valeur de PCS puisque la combustion est incomplète au cours des essais au Cône Calorimètre. En revanche, il est estimé des valeurs supérieures au PCS pour les résidus PBA2H et PB7 ainsi que le charbon. Ce sont les échantillons dont l'inflammation se produit tardivement ou qui ne connaissent pas d'inflammation. Par conséquent, l'oxygène est essentiellement consommé par l'oxydation.

Concernant la chaleur de gazéification, les résultats trouvés sont :

- En accord avec la littérature pour le goudron.
- Compris entre $6,4$ et $17,4 \text{ kJ.kg}^{-1}$ pour les résidus. Ces résultats sont plus élevés que les valeurs de la littérature concernant les matériaux charbonneux. Etant donné que la chaleur de combustion est au moins deux fois supérieures, il est normal que la chaleur de gazéification le soit également.
- Pour les résidus PB11 et PB12, la chaleur de gazéification semble sous-estimée. Ceci se traduit par un rapport $\Delta H_c/L$ sensiblement supérieur à celui des autres résidus.

Au regard de la quantité de points expérimentaux disponibles, une meilleure précision serait atteinte en augmentant le nombre d'essais, notamment aux flux incidents non traités dans cette étude.

3.4.1.2.2. Chaleur de gazéification

La pente de la courbe de tendance de $SMLR_{max}$ en fonction du flux incident permet de calculer la chaleur de gazéification [164, 185].

Au regard de la qualité et de la précision de la vitesse de perte masse obtenue, nous ne pouvons pas utiliser cette méthode pour déterminer la chaleur de gazéification et confirmer les résultats précédents. Dans des travaux futurs, l'utilisation d'un porte échantillon contenant une quantité plus importante de résidu permettra de répondre à la problématique rencontrée.

3.4.1.2.3. Autres paramètres physiques

Les dernières corrélations qui peuvent présenter un intérêt dans de futurs travaux [179] sont :

- Celle de la $SMLR$ avec le flux de chaleur incident, la masse volumique apparente et l'épaisseur de résidu (ρ , \dot{q}_e et δ).
- Celle du temps (t_{50}), où 50% de la masse de résidu est consommée, sachant que le t_{50} est déterminé à partir de la $SMLR$.

La Figure 3-25 illustre les résultats obtenus que ce soit en inflammation pilotée ou en auto-inflammation. Si tous les résidus sont considérés, il n'existe pas de bonne corrélation. En revanche, si nous dissociions les résidus en trois groupes, les résultats sont plus convaincants. La composition des groupes est la suivante :

- Groupe n°1 : les résidus PBA2V et PB12.
- Groupe n°2 : les résidus PB11 et PB7.
- Groupe n°3 : les résidus PBA2H, PBA1C1 et PB4.

Contrairement aux délais d'inflammation, au flux critique et à la température d'inflammation où les résultats sont en adéquation avec le classement des résidus du Chapitre 2 (cf. §2.5), les groupes établis à partir de la corrélation de la $SMLR$ ne le sont pas. Ceci signifie qu'outre la nature chimique et les propriétés thermiques des résidus (pourtant marqués), un autre facteur ou groupe de facteurs impacte fortement la décomposition thermique des résidus à l'échelle du matériau.

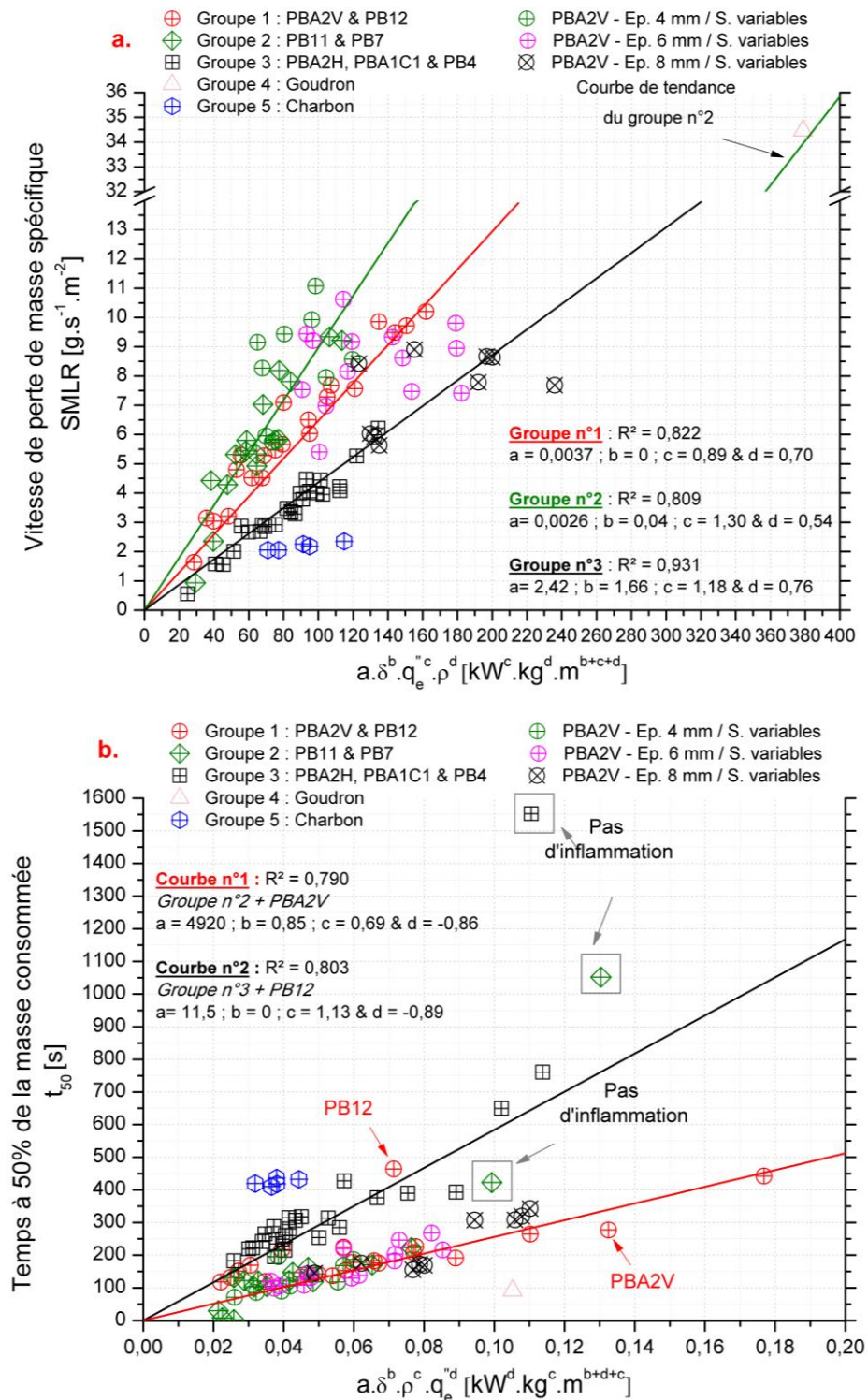


Figure 3-25 : Corrélations de la vitesse de perte de masse spécifique moyenne (a) et du t₅₀ (b) avec d'autres facteurs

Par ailleurs, nous constatons que l'évolution de la SMLR du résidu PBA2V selon l'épaisseur a un comportement différent (cf. Figure 3-25-a). En effet, lorsque que l'épaisseur est égale à :

- 4 mm, les résultats sont en bon accord avec ceux du groupe n°2.
- 8 mm, les résultats sont en accord avec ceux du groupe n°3.
- 6 mm, les résultats sont très hétérogènes et sont répartis sur les 3 groupes.

Par rapport aux matériaux de référence, le charbon connaît une évolution différente des résidus bien que celle-ci soit proche de celle du groupe n°3. Nous n'avons pas suffisamment de données sur le goudron pour conclure, mais le seul point est en alignement avec le groupe n°2.

En ce qui concerne le t_{50} (cf. Figure 3-25-b), l'épaisseur n'a plus d'influence. Tous les résidus PBA2V, PB11 et PB7 (groupes n°1 et n°2) suivent la même corrélation, sauf le résidu PB12 (groupe n°1) qui connaît une corrélation proche de celle du groupe n°3 (PBA2H, PB4 et PBA1C1). Par ailleurs, nous constatons qu'à proximité du flux critique, le t_{50} diverge totalement de la courbe de corrélation (points encadrés).

Finalement, ces corrélations mettent en avant que le paramètre influent le plus la décomposition des résidus est le flux incident (coefficient le plus élevé). Ensuite, vient la masse volumique puis l'épaisseur. Pour certains cas, l'épaisseur dispose d'un impact plus significatif que la masse volumique. Il serait alors intéressant d'améliorer ces corrélations pour prendre en compte la surface (de par l'importance du rapport S/E) et le flux critique (qui conditionne la décomposition du résidu).

3.4.1.3. Durée de flamme

Jusqu'à présent, seule l'inflammation a été étudiée, c'est-à-dire l'instant où une flamme apparaît, quelle que soit sa nature. Dans cette section, les différentes flammes observées selon les régimes de combustion sont étudiées. L'objectif est de les identifier, de définir leur temps de présence et par la suite de coupler ces données au dégagement de chaleur produit.

Tout d'abord, au moins trois régimes de flammes sont dissociés dans la littérature :

- La flamme de diffusion [21, 164, 166] où les vapeurs et l'air se combinent dans une zone de réaction sous l'effet de la diffusion de masse et du gradient spatial de fraction massique des espèces. La structure et le comportement de la flamme sont pilotés par le mélange gaz/air, à travers le transport des réactants et les phénomènes diffusifs.
- La flamme de prémélange [21, 164, 166] où, contrairement à la flamme de diffusion, les gaz et l'air se mélangent avant l'introduction dans la source d'allumage. Ainsi, le mélange est proche de la stœchiométrie et le taux de combustion est piloté par le taux de réaction chimique d'oxydation.
- La flamme froide [21] est liée à l'oxydation des molécules du combustible de type primaire ($-CH_3$) ou secondaire ($-CH_2$) par l'air. Cette flamme peut être obtenue avec la plupart des hydrocarbures dans un régime riche en combustible et pour des pressions inférieures au bar. Cette flamme est aussi observée lors de la combustion du CO dans l'air. La température minimum pour obtenir cette flamme bleue est inférieure de 50 à 100°C à la température d'auto-inflammation (AIT). Si les flammes froides sont observées, ceci implique la théorie des chaînes de ramification et non celle d'inflammation thermique. Par ailleurs, les flammes bleues consomment très peu de réactants, sinon il ne serait pas possible d'observer la multitude de flammes bleues sur la surface du solide.

Classiquement lors d'un incendie, ce sont les flammes de diffusion les plus présentes. La surface de flamme est alors définie comme tous les points de l'espace où le combustible et l'air se rencontrent dans des proportions stœchiométriques. De plus, le front de flamme est dépendant à la fois de la géométrie de l'environnement et du débit des différents flux gazeux dans la zone de réaction [164].

Ensuite, comme l'illustre la Figure 3-26, le régime de combustion évolue au cours du temps. Après l'inflammation, la flamme de diffusion s'établit. Au cours d'un certain temps, la flamme perd en intensité et en hauteur, jusqu'à n'observer qu'une petite flamme de surface. Celle-ci, d'abord de couleur orangée puis bleue, reste localisée au point le plus haut du résidu ou se déplace sur l'ensemble de l'échantillon selon un chemin privilégié (au-dessus ou à proximité des fissures et crevasses). A terme, plus aucune flamme n'est observable, il ne reste qu'un résidu rougeoyant à cause de l'oxydation intense du résidu. Selon la nature de l'échantillon, en fin d'essai le résidu est :

- Soit totalement inerte, c'est-à-dire que l'oxydation est terminée et qu'il est fort probable qu'il n'existe plus de réactions chimiques (goudron, PB12, PB7 et PBA2H).
- Soit partiellement rougeoyante, notamment en profondeur du résidu, signifiant que l'oxydation se produit encore (PBA2V, PBA1C1, PB4, PB11 et charbon).

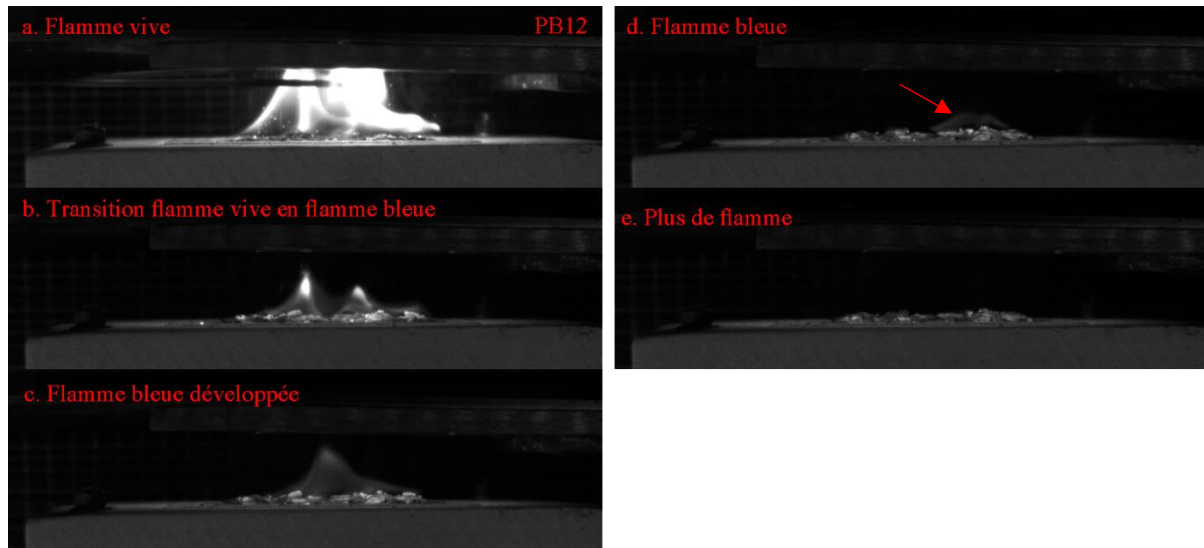


Figure 3-26 : Evolution du régime de combustion en fonction du temps – Résidu PB12 sous 55 kW.m^{-2} en auto-inflammation

Autant il est aisé de déterminer à quel moment la flamme apparaît, autant il est plus difficile de dissocier à quel instant le régime de combustion change et à quel instant la flamme s'éteint.

Visuellement, le changement de régime est considéré à travers plusieurs paramètres, listés ci-dessous [21, 164], (de par le caractère subjectif de la mesure, une forte incertitude est associée) :

- La hauteur de la flamme, notamment lorsqu'elle est inférieure à 25 mm .
- La couleur de la flamme, qui reflète le rayonnement des composés gazeux qui sont présents. Ainsi,
 - Si la flamme rayonne dans le jaune intense, il y a présence de particules de carbone et de suie à haute température.
 - Les lueurs rougeâtres signifient qu'il y a des particules incandescentes à plus basse température ($< 800^\circ\text{C}$).
 - Si la zone de réaction émet dans le bleu, il est possible que le combustible et l'air soient mélangés dans des proportions correctes et qu'il existe une quantité importante de radicaux CH.
 - La couleur bleue pâle de la flamme froide renseigne également sur un effet combiné des différents radicaux présents dans la flamme.

Physiquement, l'énergie libérée par la combustion et donc, la concentration en O_2 , sont des paramètres pertinents pour suivre l'évolution de la flamme.

Concernant l'extinction de la flamme, les paramètres physiques ne sont plus adaptés. En effet, la flamme résiduelle est de couleur bleue et se déplace continuellement à la surface de l'échantillon, la rendant très difficilement observable à l'œil, y compris dans une pièce sombre. Associée à sa faible hauteur (pouvant atteindre moins de 2 mm), il est évident que l'énergie dégagée est faible. Par ailleurs, sa durée de présence est fortement conditionnée par les réactions d'oxydation du résidu qui libère finalement plus d'énergie que la flamme elle-même.

Par conséquent, dans un premier temps nous proposons un bilan des durées de présence des différentes flammes (cf. Tableau 3-10) et dans un second temps, nous corrélons ces données avec le dégagement d'énergie (cf. §3.4.2).

Quels que soient le résidu et le moment de l'inflammation, la flamme vive s'éteint toujours au même moment et avant que 50% de la masse du résidu soit consommée. Ceci signifie, qu'avec la taille de nos échantillons, le débit de pyrolyse devient un paramètre limitant la durée d'existence de la flamme vive. Ceci, soit parce qu'il n'y a plus assez de matière à brûler, soit parce que le bouclier thermique emmagasine beaucoup d'énergie et limite la décomposition thermique du résidu, réduisant la quantité de gaz émis. Par conséquent, dans un conduit de fumée, la quantité de résidu inflammable déposé sur la paroi est un paramètre important.

Grandeurs	Masse de résidu [g]	Extinction de la flamme vive [s]	Durée de la flamme vive [s]	Durée de la flamme bleue [s]	Fin de l'oxydation [s]	t ₅₀ [s]
Goudron	40,9 ± 1,3	326 ± 38	281 ± 22	333 ± 421	1495 ± 522	–
PBA2V	17,3 ± 0,6	177 ± 12	151 ± 45	490 ± 370	> 1800	188 ± 48
PB4	14,4 ± 0,2	130 ± 15	103 ± 26	125 ± 287	> 1800	292 ± 79
PB11	12,3 ± 0,3	124 ± 15	110 ± 16	243 ± 361	> 1800	143 ± 44
PBA1-C1	12,5 ± 0,6	108 ± 5	85 ± 7	194 ± 130	> 1800	275 ± 51
PB12	8,8 ± 0,4	82 ± 20	63 ± 12	224 ± 239	1640 ± 180	161 ± 44
PBA2H	10,8 ± 0,6	65 ± 25	46 ± 18	389 ± 97	1791 ± 37	283 ± 73
PB7	8,2 ± 0,3	23 ± 15	17 ± 17	127 ± 92	1080 ± 108	121 ± 18
Charbon	11,6 ± 0,6	–	–	414 ± 350	> 1800	423 ± 11

Tableau 3-10 : Temps de présence des différentes flammes et de l'oxydation pour les résidus de l'étude

La durée de flamme est relativement courte et pour certains échantillons elle est quasi-inexistante. Dans l'hypothèse où la flamme apporte l'énergie principale au cours de l'incendie, certains résidus (par exemple le PB7) dont la durée de flamme est très courte, vont engendrer des sinistres moins importants (par l'énergie libérée ou le risque de propagation). Inversement, des résidus, comme le PBA2V par exemple, ont une durée de flamme plus importante, engendrant une énergie propice à la propagation du sinistre. Ceci reste à confirmer par la quantité d'énergie libérée.

La flamme bleue est le témoin de conditions locales (proche surface du résidu) de mélange qui sont favorables à l'apparition d'une flamme et qui sont la conséquence de :

- La décroissance de la flamme de diffusion. Dans ce cas, la température à la surface de l'échantillon est suffisamment élevée pour maintenir une oxydation intense de la matrice carbonneuse et donc une flamme.
- L'augmentation de l'énergie libérée par l'oxydation de surface qui engendre à terme l'inflammation. Toutefois, ce processus étant long, la flamme générée ne peut pas être plus importante, par raréfaction de combustible.

Finalement, ce n'est pas la flamme bleue qui génère de l'énergie mais l'oxydation. Le Tableau 3-10 met en avant que pour la majorité des essais, l'oxydation se produit jusqu'au terme de l'essai, sauf pour trois résidus : PB12, PBA2H et PB7. Pour ceux-ci, la flamme vive est la plus courte. Ces trois résidus ont à la fois les masses initiales les plus faibles (inférieure à 11 g) et une masse volumique apparente identique au cours des essais. La Figure 3-27 confirme que la présence et le maintien de la flamme sont étroitement liés à la masse initiale de résidu mais aussi au rapport surface sur épaisseur.

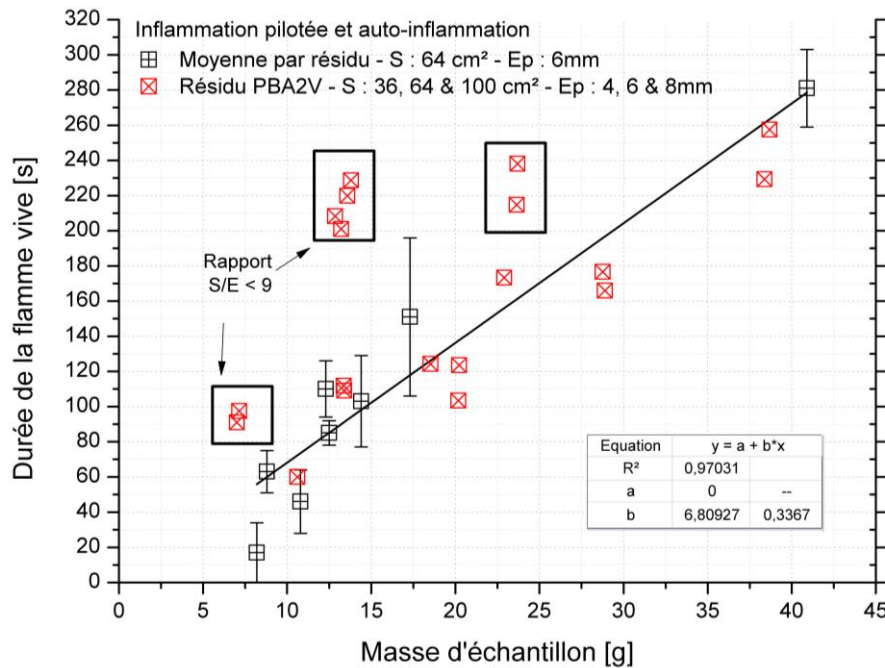


Figure 3-27 : Durée de flamme vive en fonction de la masse initiale d'échantillon

La droite représente tous les essais où le rapport S/E est supérieur à 9 et les points écartés (entourés par le cadre noir) sont les points ayant un rapport S/E inférieur ou égal à 9. Finalement, ce sont ces derniers échantillons qui connaissent des difficultés à s'enflammer et qui disposent de durées de flamme vive les plus élevées ; que nous observons pour les échantillons de 40 g (extrémité droite de la Figure 3-27). Dans ces conditions, il doit y avoir un équilibre de sorte que la propagation de la chaleur en profondeur permet de continuer à alimenter suffisamment la flamme.

3.4.2. Dégagement d'énergie

3.4.2.1. Production d'énergie

Le dégagement d'énergie (HRR) est un paramètre important. Il décrit la puissance du feu et le potentiel de propagation. Pour la suite du présent document, le HRR traduit le dégagement d'énergie par unité de surface ; il est donc exprimé en $kW \cdot m^{-2}$.

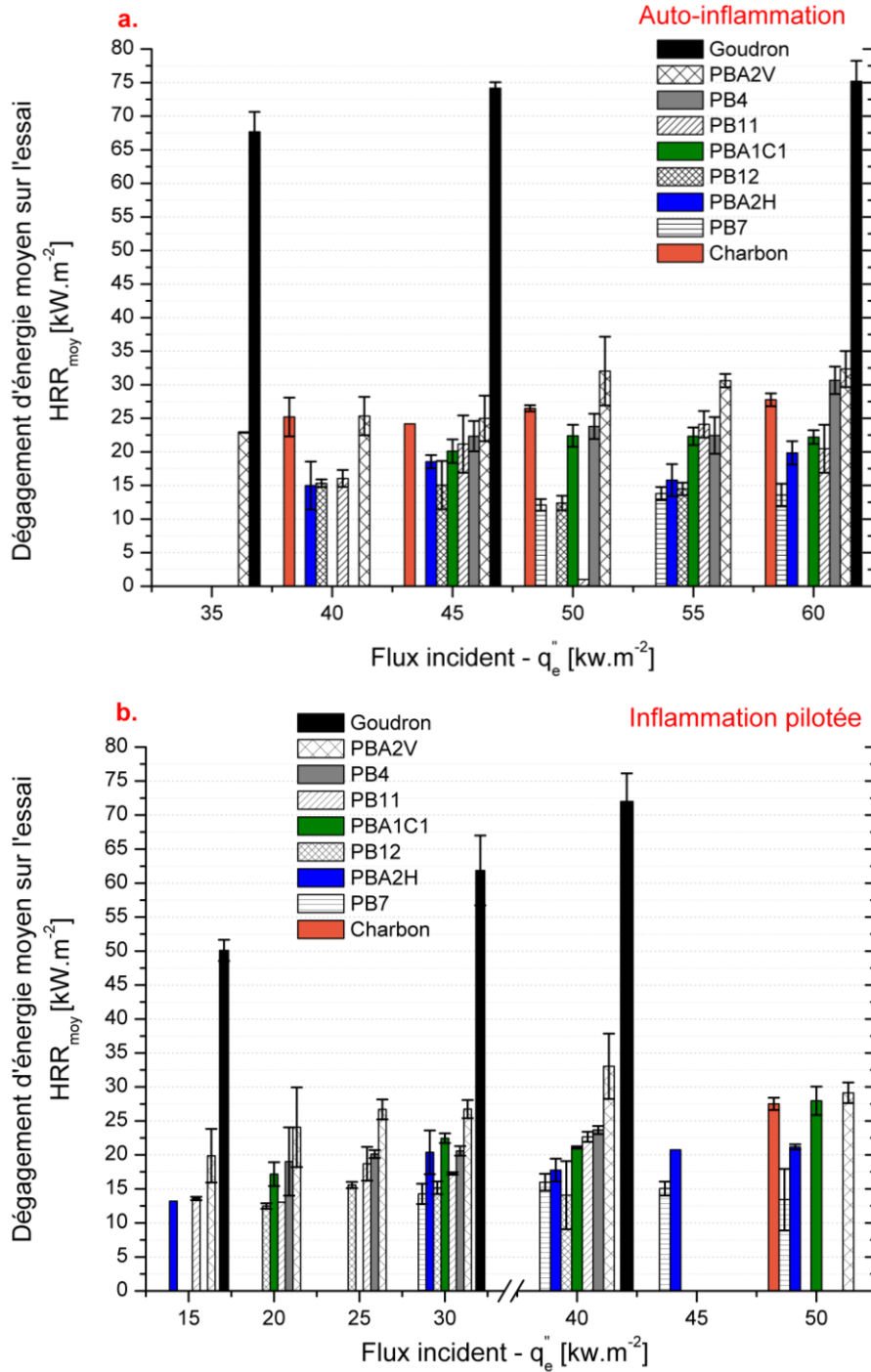
Pour les deux configurations expérimentales de Cône Calorimètre, le HRR est essentiellement déterminé en tenant compte de la mesure d' O_2 , de CO et de CO_2 [187].

Notre attention se porte d'abord sur le HRR moyen et maximum estimé à différents flux incidents pour l'ensemble des résidus, comme l'illustre la Figure 3-28. Plusieurs points sont à noter :

- La différence de HRR_{moy} entre une configuration en auto-inflammation (Figure 3-28-a) et en inflammation pilotée (Figure 3-28-b) est très faible pour deux flux incidents similaires.
- En revanche, ceci n'est plus valide en termes de HRR_{max} , les niveaux atteints pour de même flux sont supérieurs en inflammation pilotée.
- Le goudron libère l'énergie la plus importante, très différente de celle libérée par les résidus.
- De manière générale, les HRR_{max} sont très hétérogènes entre les résidus. Nous distinguons :
 - Les résidus aux niveaux d'énergies similaires à celle du charbon, à savoir le résidu PB7 et PBA2H.
 - Les résidus à fort dégagement d'énergie, représentés par PBA2V, PB4 et PB11.
 - Les résidus intermédiaires qui se comportent comme le charbon en auto-inflammation et comme le résidu PBA2V en inflammation pilotée. Ce sont les résidus PBA1-C1 et PB12.

- Le HRR décroît peu avec la diminution du flux de chaleur incident, du moins jusqu'à ce que le flux critique soit atteint.

Ces remarques confirment qu'un grand dégagement de chaleur se réalise sur une durée très courte et que finalement, le HRR_{moyen} correspond principalement aux réactions d'oxydation qui se produisent sur la majeure partie de l'essai (fin de flamme vive jusqu'à la fin de l'essai). Par ailleurs, le regroupement proposé est similaire à celui du Chapitre 2 (cf. §2.5).



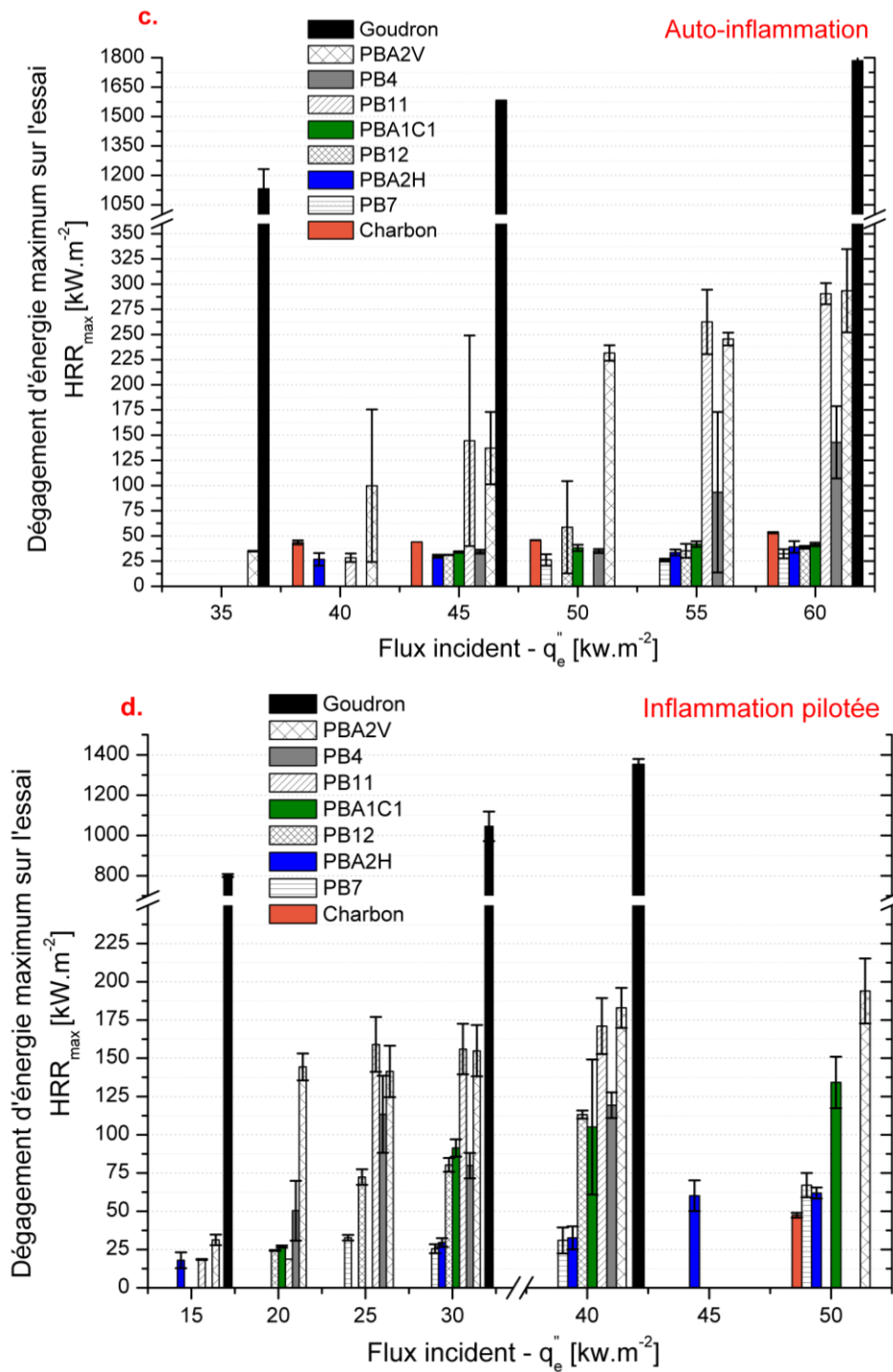


Figure 3-28 : Représentation du HRR moyen en auto-inflammation (a) et en inflammation pilotée (b) ainsi que le HRR maximal en auto-inflammation (c) et inflammation pilotée (d) pour l'ensemble des résidus testés

Désormais, nous devons déterminer à quel moment se produit le pic de HRR (HRR_{max}), notamment pour répondre aux interrogations en rapport avec :

- La quantité d'énergie libérée. Autant l'énergie libérée par la flamme semble suffisante pour propager l'incendie à l'intérieur et à travers le conduit d'essai, autant la question se pose lorsqu'il n'est observé qu'une oxydation.
- L'évolution du HRR en fonction de la concentration d'oxygène. En effet, la détermination du HRR est basée sur la consommation d'O₂. Par conséquent, il est nécessaire d'étudier le HRR à

des concentrations d'O₂ plus faibles et cohérentes avec celles présentes dans le conduit de fumée.

Pour répondre au premier point, la moyenne des HRR sur la période de flamme vive, celle durant la période de la flamme bleue et enfin sur l'ensemble de l'essai sont comparées (Figure 3-29).

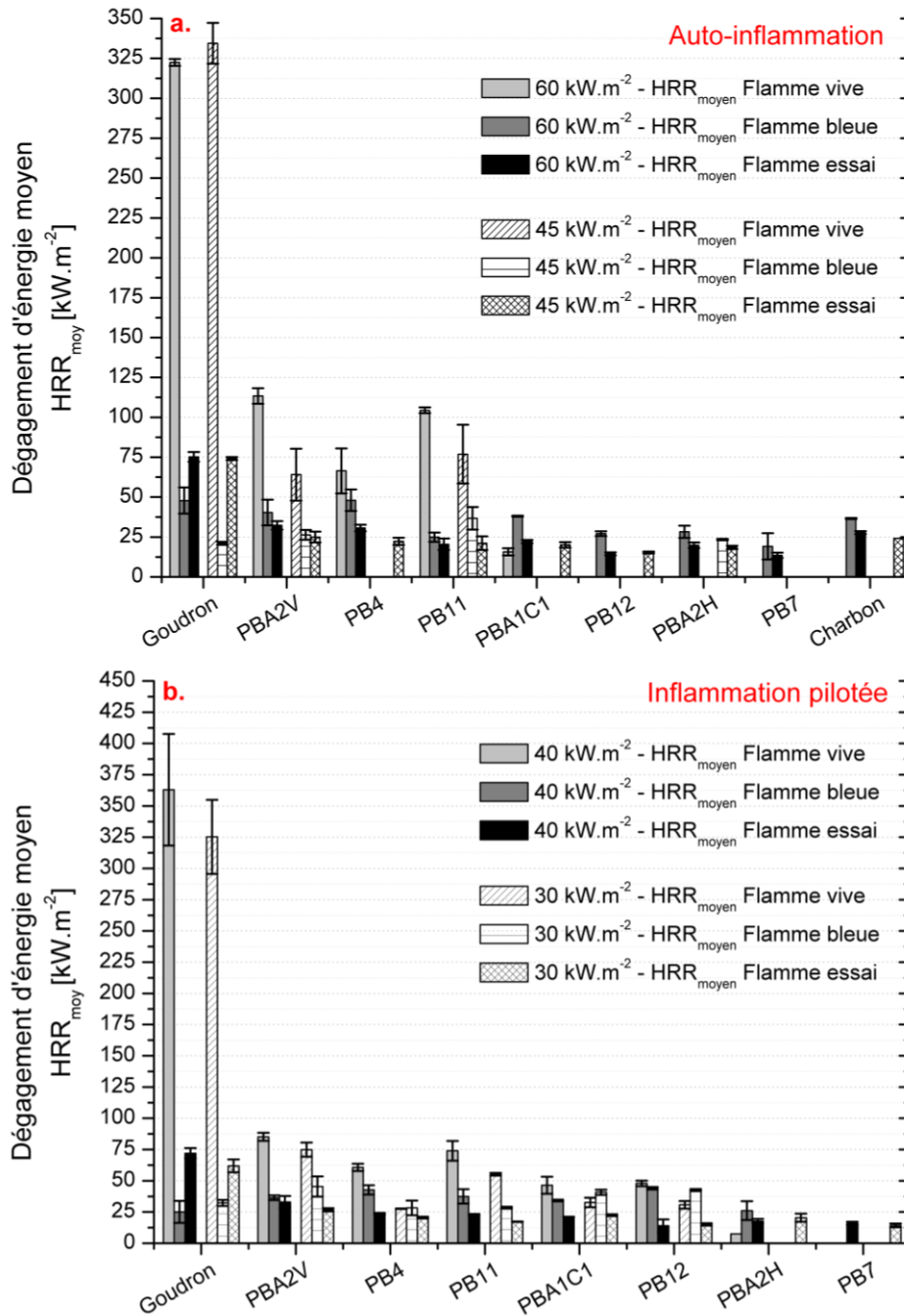


Figure 3-29 : HRR moyen des résidus testés pendant la flamme vive, la flamme bleue et en moyenne sur l'essai – a : Auto-inflammation – b : Inflammation pilotée

Les Figure 3-29-a et b mettent en avant que :

- Pour beaucoup d'échantillons (PB12, PBA2H et PB7), il n'y a pas d'inflammation engendrant une flamme de diffusion. Par conséquent, le HRR_{moy} sur la période de la flamme bleue est très légèrement supérieur (écart de 5 kW.m⁻²) à celui de l'essai complet. C'est pourquoi ces échantillons se comportent comme le charbon.

- L'énergie libérée par la flamme de diffusion est au moins deux fois plus importante que celle de la flamme bleue ou de l'oxydation alors que la durée est très courte (PBA2V, PB4 et PB11).
- Pour certains échantillons, mais surtout pour des flux proches du flux de chaleur critique, l'énergie libérée par la flamme de diffusion est inférieure ou égale au HRR de l'oxydation. C'est notamment le cas pour le résidu PBA1C, PB12 et PBA2H.

Une conclusion importante concerne les niveaux atteints de HRR, qui sont de l'ordre de 25 à 30 $kW.m^{-2}$ pour l'étape d'oxydation (y compris avec la flamme bleue). Ces valeurs correspondent à celles du « *smoldering* », comprises entre 10 et 30 $kW.m^{-2}$ [164]. A ces niveaux d'énergies, la plupart des résidus ne peuvent pas s'enflammer sans pilote. Avec pilote, nous sommes proches du flux critique. Par conséquent, la décomposition thermique du résidu engendre des gaz de pyrolyse et va provoquer une maturation du résidu. Cependant, si l'ensemble du conduit est recouvert du même type de résidu, le risque d'inflammation et de propagation est modéré. En revanche, lorsqu'un échantillon s'enflamme avec l'établissement d'une flamme de diffusion, le risque est élevé, d'autant plus que ces résidus s'enflament à des flux critiques faibles.

Concernant l'impact de l' O_2 , la Figure 3-30 illustre l'évolution du HRR en fonction du temps, pour trois concentrations d' O_2 (15, 18 et 21% vol.) à 50 $kW.m^{-2}$.

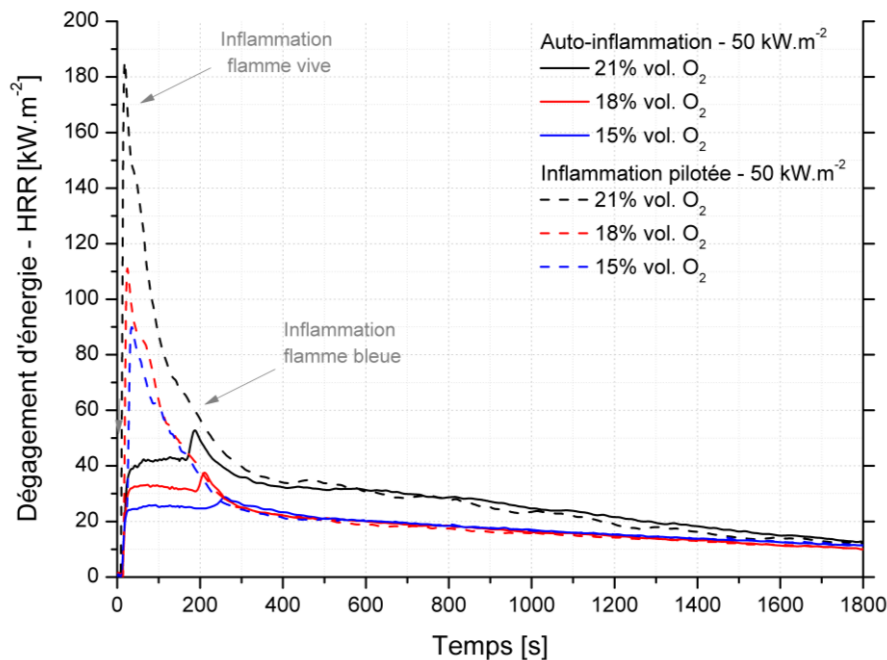


Figure 3-30 : Evolution du HRR en fonction de la concentration d' O_2 (15, 18 et 21% vol.) du résidu PBA2V à 50 $kW.m^{-2}$

Ce graphique apporte trois informations intéressantes :

- La diminution de l' O_2 engendre à la fois une réduction de la durée et de l'ampleur du pic de HRR de moitié lorsqu'une flamme de diffusion est présente (entre 18 et 21% vol.). L'impact de l'atmosphère de 15 et 18% vol. est quant à lui négligeable. Cette influence est plus conséquente en auto-inflammation puisque l'inflammation se produit par libération d'énergie due aux réactions d'oxydation.
- Une baisse de 3 et 6% vol. d' O_2 engendre une baisse de 10 $kW.m^{-2}$ du HRR sur la période d'oxydation. En revanche, ces concentrations d' O_2 sont suffisantes pour maintenir le processus d'oxydation de la matrice carbonneuse.
- L'évolution du HRR en fonction du temps est très différente selon que l'inflammation est rapide (flamme de diffusion) ou lente (flamme bleue). Nous percevons une montée rapide de l'énergie (flux reçu des spirales) puis une croissance très lente jusqu'à atteindre un nouveau

pic lié à la propagation d'une faible flamme de diffusion ou flamme bleue sur la totalité de la surface de l'échantillon. La température d'inflammation est atteinte à la surface du résidu. La concentration réduite en O_2 ralentit la montée en température du résidu jusqu'à cette température seuil (pic d'énergie décalé dans le temps en auto-inflammation). En revanche, au bout de 5 min, l'énergie libérée est identique qu'il y ait eu le développement d'une flamme ou non.

La Figure 3-30 montre également que la flamme de diffusion n'est présente que si le HRR est supérieur à $30 - 50 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ [21].

3.4.2.2. Corrélation avec la production de gaz

L'analyse de l'évolution du HRR en corrélation avec les principaux gaz émis, que sont le CO et CO_2 , est intéressante. Comme l'illustre la Figure 3-31, la cinétique d'évolution du HRR diverge selon que l'inflammation se produise dans la phase gaz proche (inflammation lente) ou éloignée (inflammation rapide) de la surface du résidu.

- Dans le cas de l'inflammation rapide (inférieure à 100 s), le pic de HRR est corrélé au pic de CO_2 et la décroissance du CO. Le rapport CO/ CO_2 massique, qui permet alors de comparer l'intensité de la flamme entre les différents résidus, est proche de 0. Ceci correspond au temps de présence d'une flamme établie et donc d'une oxydation importante des gaz.
- Dans le cas d'une inflammation lente (supérieure à 100 s), il ne se distingue pas de pic marqué de HRR, mais une évolution croissante et lente du HRR jusqu'à un optimum avant de décroître. Cette évolution est corrélée à l'émission du CO. Le rapport CO/ CO_2 est donc stable. Si une inflammation se produit, la flamme n'est pas assez énergétique pour créer une bonne oxydation des gaz de combustion. C'est pourquoi nous notons une chute brutale mais de faible amplitude du rapport CO/ CO_2 (cas du flux à $35 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ sur la Figure 3-31).
- Sans inflammation, le rapport CO/ CO_2 ne connaît pas de changement brutal. La température de surface ainsi que l'ampleur du gonflement de l'échantillon pilotent l'efficacité de l'oxydation du résidu et des gaz (cas du flux à $15 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ sur la Figure 3-31). De plus, les minéraux et les impuretés métalliques facilitent l'attaque de l' O_2 et catalysent le processus d'oxydation [164].

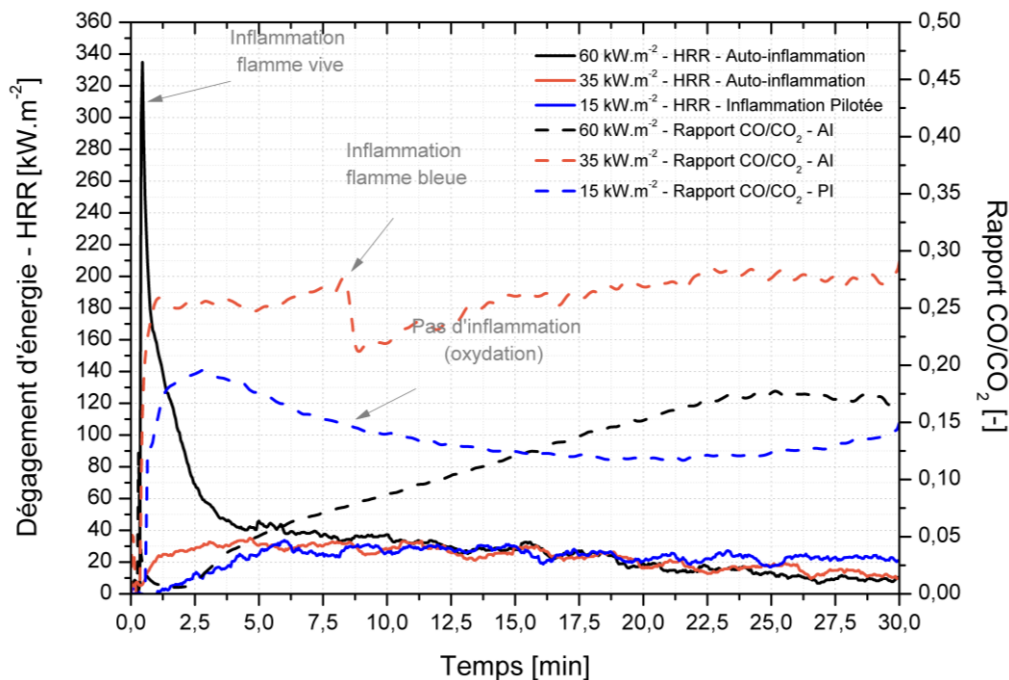


Figure 3-31 : Evolution du HRR, du rapport CO sur CO_2 en fonction du temps pour différentes conditions expérimentales

La superposition des trois évolutions montre qu’une fois la flamme éteinte, le niveau d’énergie est similaire et ce, quel que soit le flux incident (Figure 3-30). De ce fait, l’oxydation joue un rôle important dans le dégagement d’énergie du résidu. Par ailleurs ce point permet de conclure que la flamme issue de l’inflammation incandescente (flamme bleue de très faible hauteur et largeur) émet une très faible quantité d’énergie. Par conséquent, cette flamme ne participe pas à l’accélération de la dégradation du résidu (rayonnement sur la surface de l’échantillon) et n’est visible qu’à travers des conditions locales favorables de mélange et de température.

Nous ne réaliserons pas d’analyse plus détaillée des gaz produits au cours de la décomposition thermique des résidus au Cône Calorimètre car :

- Les mêmes espèces gazeuses sont émises pour tous les échantillons, à savoir par ordre décroissant d’émissions le CO_2 , CO , CH_4 , NH_3 , NO , HCN , les hydrocarbures non méthaniques (C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 et C_3H_8) et le SO_2
- L’apport pour l’étude est mineur.

Notons simplement que pour l’ensemble des résidus, les rapports (CO/CO_2 , $\text{C}_x\text{H}_y/\text{CO}_2$, $(\text{NH}_3+\text{HCN})/\text{NO}$) croissent avec la diminution du flux incident. La durée de flamme étant de plus en plus courte, voire inexistante, les produits intermédiaires de combustion ne sont pas oxydés, réduisant la formation de CO_2 . Il n’y a que le résidu PB7 qui propose une évolution contraire, avec des rapports qui croissent avec l’augmentation du flux incident. Ceci signifie que la flamme générée participe à la dégradation du résidu mais n’est pas suffisamment développée pour effectuer une oxydation efficace des produits de combustion. Ainsi, plus de produits intermédiaires sont créés au détriment de la formation de CO_2 .

3.4.2.3. Influence du rapport S/E

Nous avons montré l’importance du rapport S/E sur l’inflammation et la durée de présence de la flamme. Il est donc logique d’évaluer le comportement du HRR selon ce rapport. La Figure 3-32 met en avant que :

- Le HRR ne croît pas quand le ratio S/E augmente avec une épaisseur fixée (Figure 3-32-a). La surface d’exposition n’est donc pas un facteur limitant. L’évolution du HRR en fonction du temps est identique.
- L’évolution du HRR évolue lorsque l’épaisseur est modifiée (Figure 3-32-b). La tendance n’est pas clairement définie, mais il semble que plus l’épaisseur est grande, plus la durée de dégagement d’énergie est longue. Une fois la flamme éteinte, le HRR est identique quelle que soit l’épaisseur.

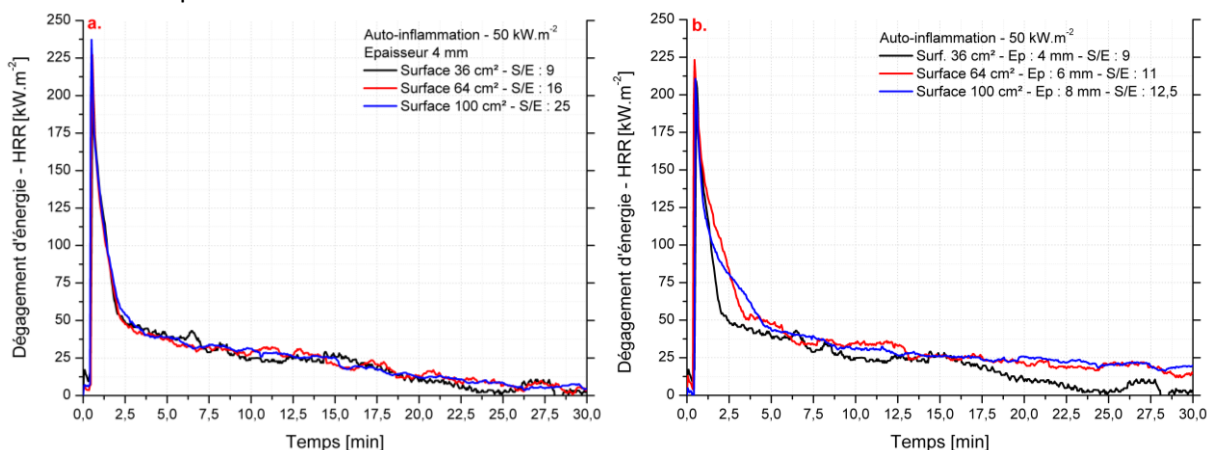


Figure 3-32 : Evolution du HRR en fonction du rapport Surface/Épaisseur du résidu PBA2V à 50 kW.m^{-2} en auto-inflammation
– a : Épaisseur constante à 4 mm – b : Épaisseur variable

Enfin, plusieurs échantillons (PBA2H, PBA1-C1, PB11, PB4 et PB12), qui connaissent principalement une inflammation incandescente, ont tendance à éjecter des particules en dehors du porte échantillon

pendant 2 min environ après le début de l'essai. Ces particules, qui ont commencé à s'échauffer, peuvent devenir des points chauds et potentiellement participer à l'inflammation locale d'autres résidus déposés en amont (conduit vertical) ou dans une section horizontale (tampon en bas de cheminée où la plus forte quantité de résidu est observée).

3.4.3. Comportement structurel

L'étude du comportement structurel a deux enjeux visant à déterminer l'influence :

- Du gonflement des résidus sur leur inflammation à faibles flux.
- Des phénomènes de rétractation des résidus sur le transfert thermique dans le solide.

Pour commencer, tous les résidus ne gonflent pas, comme le recense le Tableau 3-11. Ce tableau montre également que :

- Le phénomène de rétractation et de gonflement sont liés.
- Le gonflement est lié à la forme du résidu.
- La nature chimique des échantillons est en rapport étroit avec le gonflement.
- Le gonflement nécessite un apport d'énergie minimum pour faire réagir l'agent gonflant.

Résidu	Forme	Augmentation de l'épaisseur maximale observée [mm]						
		60	55	45	40	30	25	20
		[kW.m ⁻²]						
Goudron	Liquide	35 ± 1,5	–	35 ± 1,5	32,5 ± 3,1	32,5 ± 3,1	–	–
PBA2V	Grain	10,8 ± 2,7	8,8 ± 2,4	8,8 ± 2,4	6,6 ± 1,8	9,4 ± 2,6	6,7 ± 2,8	7,5 ± 2,9
PB4	Grain	7,5 ± 3,1	8,8 ± 2,4	7,5 ± 3,2	7,5 ± 3,2	5,0 ± 3,5	3,8 ± 2,4	3,3 ± 1,9
PB11	Grain	12,5 ± 1,5	13,8 ± 2,3	12,5 ± 1,5	9,4 ± 2,6	7,5 ± 2,7	8,8 ± 2,6	0
PBA1-C1	Bloc	0	0	0	0	0	–	0
PB12	Bloc	5,0 ± 1,5	6,3 ± 2,1	5,0 ± 1,5	3,8 ± 2,4	3,8 ± 2,4	2,5 ± 2,5	0
PBA2H	Poudre	0	0	0	0	0	–	–
PB7	Poudre	3,8 ± 2,1	0	0	0	0	–	–
Charbon	Poudre	0	0	0	0	–	–	–

Rétractation du résidu par bords du porte échantillon [mm]								
Goudron	Liquide	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PBA2V	Grain	5,8 ± 2,7	1,8 ± 1,5	5,0 ± 1,4	4,0 ± 1,7	4,0 ± 1,4	2,3 ± 2,1	3,5 ± 3,4
PB4	Grain	1,3 ± 1,5	2,5 ± 1,4	2,5 ± 1,4	1,5 ± 1,7	1,5 ± 1,4	1,7 ± 1,7	1,5 ± 1,5
PB11	Grain	12,5 ± 5,8	10,0 ± 1,4	9,2 ± 1,9	12,0 ± 1,4	5,0 ± 1,4	3,3 ± 1,6	1,5 ± 1,7
PBA1-C1	Bloc	0	0	0	0	0	–	0
PB12	Bloc	5,0 ± 1,4	3,1 ± 2,0	0	2,3 ± 1,6	2,3 ± 1,6	1,7 ± 1,7	1,5 ± 1,4
PBA2H	Poudre	0	0	0	0	0	–	–
PB7	Poudre	2,5 ± 1,4	3,8 ± 1,6	2,0 ± 1,4	2,5 ± 1,4	2,0 ± 1,4	–	–
Charbon	Poudre	0	0	0	0	–	–	–

ND : Non déterminable car la déformation du goudron, causé par le gonflement, est trop importante. Elle est toutefois très supérieure à celle des résidus.

Tableau 3-11 : Gonflement et rétractation des résidus au cours des essais

Le gonflement des résidus s'observe en présence de la flamme comme l'illustre la Figure 3-33-PB11, ou en son absence, Figure 3-33-PBA2V, qui influence l'apport d'énergie à l'échantillon.

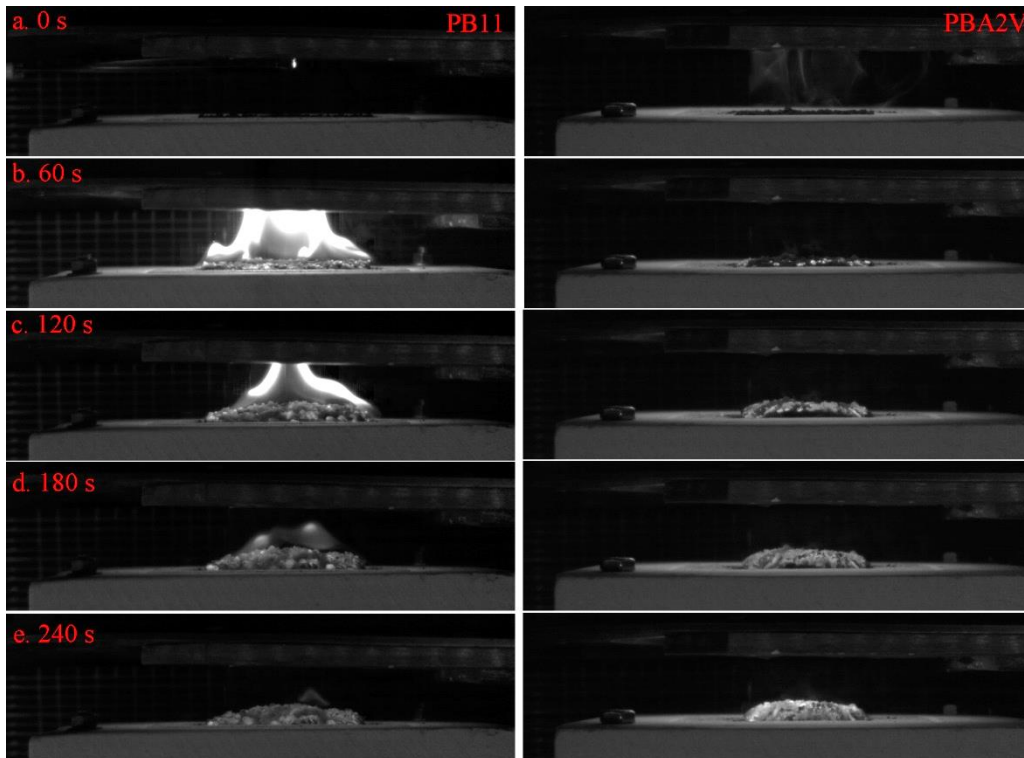


Figure 3-33 : Gonflement du résidu PBA2V – PB11 : Avec flamme – PBA2V : Sans flamme

Le gonflement est issu de la décomposition thermique du résidu, tout particulièrement lors de la libération des gaz de pyrolyse. Il est requis que [182] :

- L'agent gonflant doit promouvoir des réactions de cross-linking pour durcir la structure.
 - Au regard de l'expansion du goudron, nous pensons que le gonflement des résidus est lié à la présence de goudron ou du moins d'un agent gonflant.
 - L'agent gonflant est de type polyalcool car la proportion de carbone est importante et qu'il dispose de beaucoup de sites hydroxyles. La présence de minéraux, tel que le phosphate, joue le rôle de catalyseur [188].
 - Les phénomènes de rétractation observés au cours du gonflement correspondent aux réactions de cross-linking. Par ailleurs, tant que le résidu est chaud (supérieure à 300°C), la matrice est très résistante. Une fois refroidie, elle est en revanche très friable.
- L'agent gonflant soit en quantité suffisante, sans quoi le gonflement ne se produit pas ou s'arrête. Les expansions sont très différentes entre deux essais similaires. La quantité de goudron variable au sein d'un même échantillon en est l'une des causes.
- La matrice solide doit être suffisamment élastique, souple, pour obtenir une structure bien poreuse ayant l'aspect d'une mousse. De par la structure carbonneuse d'origine, cette notion est difficilement observable. Pourtant, pour un résidu où il n'est jamais observé de gonflement, une petite surface a connu une expansion importante avec une élasticité marquée. La Figure 3-34 illustre ce phénomène. Deux conclusions en découlent :
 - L'origine de ce gonflement doit être un matériau sous forme visqueuse ou solide, comme des gouttes.
 - Ceci sous-entend qu'il existe une surface suffisamment large et solide pour accueillir la goutte. C'est pourquoi, les résidus ne disposant que de particules sous forme de poudre, qui ne gonflent jamais au contraire des résidus sous forme de grains, blocs grossiers ou plaques.

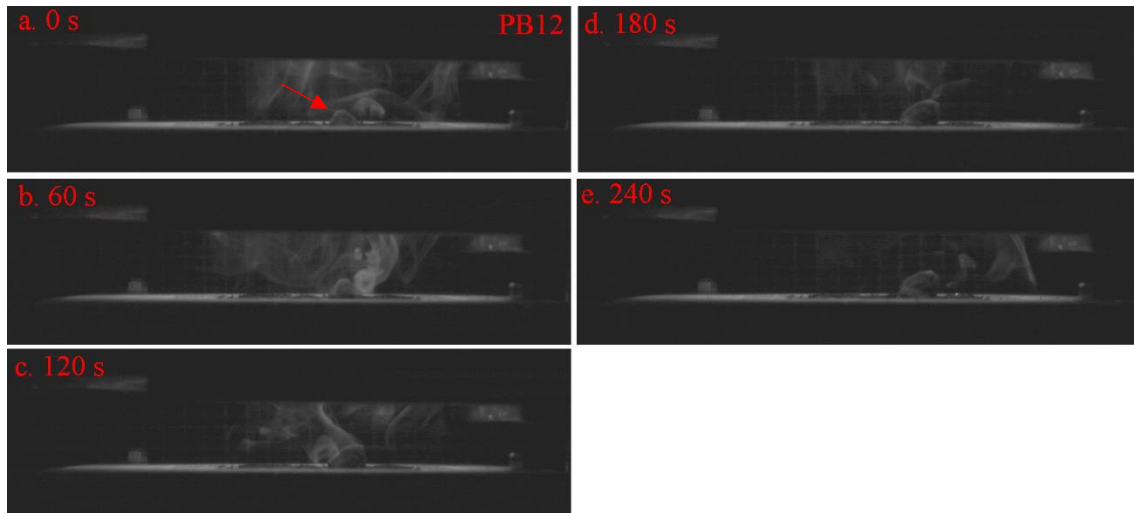


Figure 3-34 : Evolution du gonflement local du résidu PB12 en auto-inflammation

L'étude de la décomposition thermique du goudron confirme ces conclusions. En effet, pour celui-ci, le gonflement apparaît très tardivement (après 240 s d'essai) comparé aux résidus (moins de 20 s). L'évolution du HRR en fonction temps (Figure 3-35) pour une inflammation pilotée ou non met en avant deux pics. Le premier correspond à la forte consommation de gaz légers avec des liaisons moléculaires très faibles, du type acide, alcool primaire ou hydrocarbure aliphatique (liaisons -OH et -CH). Ceci déclenche l'inflammation et les gaz volatils sont très rapidement consommés. L'alimentation de la flamme est par la suite effectuée par l'oxydation d'autres espèces plus lourdes, comme les alcools secondaires à tertiaires, les phénols ou des aromatiques. C'est à ce moment que la puissance dégagée croît fortement et que le gonflement débute. En même temps que l'épaisseur continue à croître, l'énergie augmente avant de diminuer brutalement une fois l'expansion maximale atteinte. Ensuite, la matrice carbonneuse créée s'oxyde.

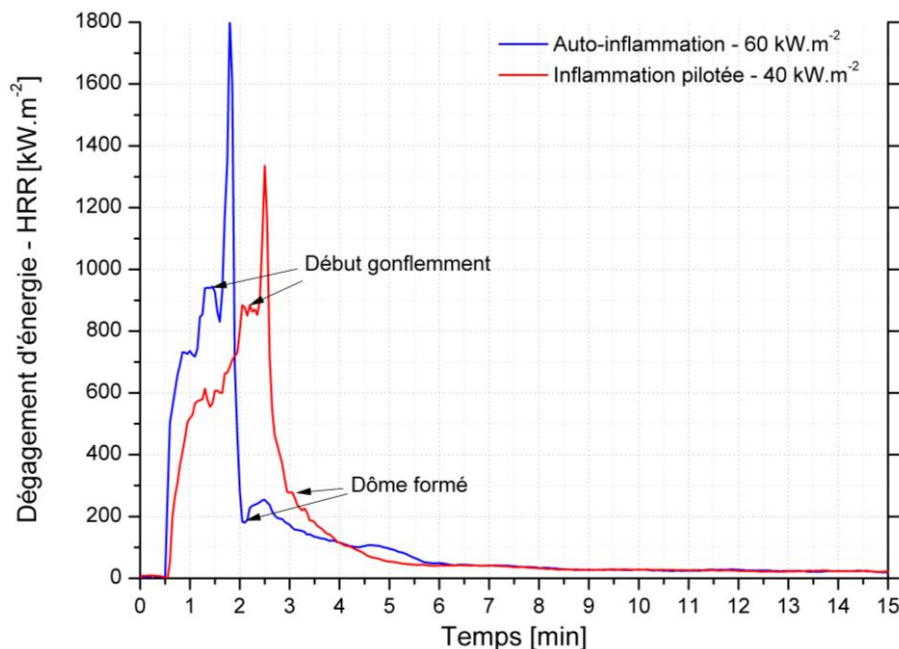


Figure 3-35 : Evolution du HRR en fonction du temps pour du goudron

Enfin, selon Staggs [182], l'expansion du volume est de l'ordre de 10 à 20 fois celui du matériau inerte. Pour notre cas, l'augmentation de l'épaisseur n'est pas aussi importante pour les résidus et les goudrons, avec respectivement un rapport de 0 à 2 et de 5,5 à 6. Finalement, la nouvelle matrice est

un mélange d'air emprisonné (au sein des pores) et une région solide résultant d'une très forte porosité [182].

Il est alors nécessaire de s'intéresser à l'impact de l'expansion du résidu (gonflement) sur l'inflammation. En effet, dans ce cas, la surface du résidu se rapproche de plus en plus de la source rayonnante. Pour cela, une étude de la relation entre le facteur de vue perçu par l'échantillon en fonction de sa distance aux spirales est réalisée afin d'évaluer le gain en énergie dû à cette expansion. Le Tableau 3-12 recense l'évolution des facteurs de vues et le gain d'énergie équivalent au centre de l'échantillon.

Distance des spirales [mm]	Facteur de vue [-]	Facteur de vue de [189] [-]	Flux incident [$kW.m^{-2}$]	Gain [$kW.m^{-2}$]	Gain [174] [$kW.m^{-2}$]	Gain [189] [$kW.m^{-2}$]
15	0,769	0,766	54,7	4,7	6,7	3,5
25	0,748	0,746	53,2	3,2	3,4	2,1
35	0,703	0,701	50,0	–	–	–

Tableau 3-12 - Comparaison des facteurs de vue et du gain d'énergie à différentes distances des spirales

Les résultats obtenus sont en accord avec d'autres études expérimentales [174, 189] en termes de facteurs de vue [189] mais connaissent quelques divergences en termes de gains d'énergies.

Finalement, une augmentation de 12 mm de l'épaisseur permet de gagner une énergie importante. Toutefois, l'expansion nécessite un certain temps et la décomposition thermique est plus rapide que le processus d'expansion. Ainsi, le gain d'énergie permet essentiellement d'augmenter la température de la surface jusqu'à l'obtention d'une flamme de surface bleue.

3.4.4. Bilan des essais sur les paramètres de combustion

L'analyse de la décomposition thermique des résidus montre que :

- Les résidus se décomposent selon le même processus lorsqu'ils sont agressés au Cône Calorimètre. La décomposition entraîne un pic principal et maximal de MLR lié aux réactions de craquage du résidu. Par la suite et selon l'ampleur du gonflement, il est observé d'autres pics de MLR de plus faible ampleur, qui sont pilotés par la formation de chemins préférentiels au sein de l'échantillon pour évacuer les gaz de pyrolyse.
- Quels que soient le flux de chaleur (entre 15 et 60 $kW.m^{-2}$) et la concentration d'O₂ (15 à 21 %vol.), la cinétique de décomposition est identique :
 - Observation du pic principal de MLR dans un délai inférieur à 50 s après le début de l'essai. Pour tous les résidus, le MLR_{max} est compris entre 0,0,5 et 0,15 $g.s^{-1}$.
 - Faible influence du flux incident et de la concentration d'O₂ sur la valeur du pic de MLR.
 - Fin de l'étape de décomposition après 200 – 250 s d'essai, suivi d'une étape d'oxydation avec une MLR du même ordre de grandeur que le bruit de fond du banc expérimental.
- A partir de ces résultats, il est estimé :
 - La chaleur de gazéification, comprise entre 6,4 et 17,4 $kJ.kg^{-1}$ pour les résidus et 1 $kJ.kg^{-1}$ pour le goudron.
 - La chaleur de combustion, toujours inférieure au PCS (combustion complète) sauf pour deux échantillons (PBA2H et PB7). Ce sont les matériaux qui s'enflamment le plus difficilement.
 - Une forte corrélation entre la MLR et plusieurs facteurs que sont le flux de chaleur incident, la masse volumique et l'épaisseur des résidus. Cette corrélation conduit à l'élaboration de deux groupes, l'un composé des résidus PBA2H, PBA1-C1 et PB4, l'autre avec les résidus PBA2V, PB12, PB11 et PB7.

Concernant l'analyse des régimes de combustion :

- Après l'inflammation, il est relevé trois régimes de combustion :
 - Celui d'une flamme de diffusion où l'énergie libérée est la plus importante mais se déroule sur une courte période, au maximum de 200 s (cas du résidu PBA2V). Pour le résidu PB7, elle n'est que de 17 s en moyenne. Il est observé que la durée de présence de la flamme est fortement corrélée à la quantité initiale de résidu. Le HRR est en moyenne supérieur à $50 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$.
 - Celui d'une flamme bleue qui apparaît soit après la décroissance de la flamme vive, soit suite à l'inflammation incandescente. Son temps de présence dépend très fortement des zones d'évacuation des gaz de pyrolyse. L'énergie associée est au moins deux fois plus faible que celle de la flamme de diffusion. Par ailleurs, elle est du même ordre de grandeur que le HRR moyen obtenu sur toute la durée de l'essai, à savoir environ $5 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ au-dessus du dernier régime de combustion.
 - Celui d'une flamme « rouge », équivalent en fait à l'oxydation intense de la matrice carbonneuse du résidu. C'est cette étape qui définit le niveau moyen de HRR sur l'essai. Il est au maximum de $30 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ mais plus généralement autour de $20 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$.
- La concentration en oxygène impacte fortement :
 - Le pic de HRR, du moins entre 21 et 18% vol. d'O₂. Entre 15 et 18% vol. l'influence est moins marquée. Cette remarque est valable en inflammation pilotée ou non.
 - La cinétique d'évolution du HRR en fonction du temps. La diminution de l'O₂ réduit la période de libération de l'énergie par la flamme en inflammation pilotée. En auto-inflammation, le pic de HRR est décalé dans le temps.
- Le rapport S/E des résidus n'impacte pas l'énergie maximale dégagée lorsque l'épaisseur est constante et que la surface varie. En revanche, lorsque les deux paramètres varient, la cinétique du HRR évolue. Plus l'épaisseur est grande, plus la période de libération d'énergie, supérieure à celle de l'oxydation de fin d'essai, est longue.
- Le rapport CO/CO₂ est un bon facteur pour suivre le régime de combustion des résidus. Il est proche de zéro lorsque la flamme de diffusion est établie. Sinon il dépend du flux incident (augmentation de la température de surface du résidu) et de l'efficacité d'oxydation du résidu. L'évolution de ce rapport en fonction du temps permet de repérer la formation d'une flamme de diffusion mais également celle d'une flamme bleue.

Enfin, l'évolution structurelle du résidu renseigne :

- Sur la présence en quantité non négligeable d'espèces polyalcool qui sont à l'origine du processus de gonflement. Plus la quantité est importante, et plus l'expansion est importante. C'est pourquoi :
 - Le goudron connaît une augmentation de son épaisseur d'environ 35 mm, alors que pour les résidus PBA2V ou PB11 elle n'est que de 12 à 15 mm.
 - Tous les échantillons ne connaissent pas de gonflement : cas du charbon ou de résidu PB7 par exemple.
- Le gonflement se traduit par une matrice carbonneuse très poreuse où est piégé de l'air. Ainsi formé, ce « dôme » protège à la fois du rayonnement des spirales et de la flamme de diffusion.
- La granulométrie des résidus impacte fortement le facteur d'expansion du résidu. Plus les résidus sont fins et donc « flexibles », plus le rapport de grossissement est conséquent. En revanche, plus les dimensions des particules sont grandes, plus la déformation structurelle est difficile, générant un faible rapport d'expansion.
- Lorsque l'inflammation ne s'est pas produite et que le résidu s'est expansé fortement, l'énergie reçue à la surface du résidu est fortement augmentée. Par exemple, un gain de

12 à 15 *mm* permet d'augmenter le flux reçu à la surface d'environ 10%. Au cours de notre étude ce gain d'énergie provoque une flamme bleue mais en aucun cas une flamme de diffusion.

3.5. Conclusion du chapitre

Ce chapitre a traité de l'inflammabilité et de la combustibilité des résidus et des matériaux de référence.

Pour ce faire, le dispositif expérimental du Cône Calorimètre est utilisé, décliné sous deux versions (selon NF EN ISO 5660 et en atmosphère contrôlée). Ce dernier est couplé à de la métrologie d'imagerie, de mesure de gaz et de champ de température.

A partir de l'analyse de l'ensemble des paramètres et grandeurs physiques, le mode privilégié d'inflammation des résidus dans le conduit est identifié, ainsi que les paramètres influent sur celle-ci :

- La nature chimique des résidus est le premier paramètre pilotant son inflammation. L'étude montre que les résidus provenant :
 - D'une combustion maîtrisée (par exemple le cas des poêles à granulés) ne s'enflamment pas ou très difficilement, nécessitant des flux de chaleur conséquents même dans le cas d'une configuration en inflammation pilotée. Ce sont les résidus PGI1 à 5 essentiellement.
 - D'une combustion non maîtrisée, ou du moins dans des conditions défavorables, s'enflamment. Plus les résidus se rapprochent du goudron, plus l'inflammation est rapide (PBA2V dans notre cas). Par ailleurs, la quantité de goudron impacte directement l'évolution structurelle des résidus par un processus d'intumescence. Au contraire, plus les résidus s'éloignent du goudron pour ressembler au charbon (cas des résidus PB7 et PB8 tout particulièrement), plus ils connaissent des difficultés à s'enflammer et nécessitent des forts flux incidents. La différence n'est pas notable en inflammation pilotée, mais elle l'est clairement discernable en configuration d'auto-inflammation.
- Le rapport de la surface exposée sur l'épaisseur impacte aussi le délai d'inflammation. Si ce rapport est inférieur à 9, le délai d'inflammation croît fortement. Notons, que dans un conduit de fumée métallique, la surface est généralement très supérieure à l'épaisseur. En effet, l'épaisseur maximale estimée au cours de cette étude est de 12 mm. Il faut donc une surface de 108 mm² pour que le délai d'inflammation soit optimal. Ces résultats ne sont valables que pour l'échantillon PBA2V.
- L'étude de la vitesse de perte de masse (MLR) a montré que l'inflammation n'est pas corrélée au pic de MLR. Par conséquent, le débit critique de pyrolyse n'est pas le paramètre limitant. Les conditions de mélange des gaz de pyrolyse avec l'air ambiant (d'un point de vue aérodynamique et thermique) pilotent l'inflammation. Ceci sous-entend que les conditions aérodynamiques dans le conduit sont très importantes.
- Le bilan d'énergie à la surface du matériau est l'un des paramètres limitant l'inflammation, tout particulièrement dans le cas de l'auto-inflammation. Pour mémoire, un porte échantillon fortement isolé en face-arrière est utilisé de manière à représenter l'isolation du conduit de fumée sur lequel les résidus sont déposés. Deux cas très distincts sont identifiés :
 - En inflammation pilotée : la température d'inflammation de tous les résidus est du même ordre de grandeur que les températures des gaz provenant de la combustion du bois dans le conduit de fumée. Les conditions semblent donc favorables à l'inflammation. Toutefois, reste à déterminer un point crucial, l'origine de la source d'énergie (pilote) présente dans les conduits de fumée. Autrement, il faut estimer si l'énergie apportée par une particule est suffisante pour que localement l'inflammation se produise.
 - En auto-inflammation : seul le résidu PBA2V et le goudron disposent de températures d'inflammation cohérentes avec les niveaux de température présents dans le conduit

de fumée. Pour les autres résidus, les températures requises sont supérieures à celles présentes dans les conduits de plus de 100°C . Les conditions d'inflammation sont donc défavorables. En revanche si l'écoulement est perturbé (changement de section, coude...), l'augmentation du temps de mélange des gaz peut rendre les conditions plus propices à l'inflammation. Une nouvelle fois, la nature du résidu est très importante.

- Plusieurs processus d'inflammation sont mis en jeu :
 - Des flashes, montrant que soit la quantité de gaz est insuffisante, soit que les conditions de mélange, soit que l'apport énergétique ne sont pas favorables. Au regard des résultats précédents, les deux dernières hypothèses sont privilégiées.
 - Une inflammation dans la phase gaz, éloignée de la surface de l'échantillon. La flamme va chercher à se propager, soit de manière globale, soit selon un chemin préférentiel. Cette inflammation n'est observée que lors des 80^{ème} s d'essai.
 - Une inflammation proche de la surface de l'échantillon, pilotée par l'augmentation de la température à la surface du résidu à travers les réactions d'oxydation. La propagation s'effectue par la suite ou au contraire, la flamme ne s'établit que localement. Cette inflammation est toujours observée après 80 s d'essai.
- La typologie des inflammations met en évidence plusieurs régimes de combustion, avec :
 - Une flamme de diffusion qui libère le maximum d'énergie ($> 50 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$) sur un délai très court ($< 200 \text{ s}$). La durée de flamme est fortement corrélée à la quantité initiale de résidu et au rapport S/E. Cette flamme dégage une énergie suffisante pour échauffer les résidus avoisinants et propager l'incendie. Ces paramètres sont donc limitant dans la propagation du feu de cheminée.
 - Une flamme dite « bleue », qui est observée suite à la décroissance de la flamme de diffusion ou suite à l'oxydation intense du résidu. Le niveau d'énergie libérée est très inférieur au flux critique d'auto-inflammation mais du même ordre de grandeur de celui de l'inflammation pilotée, soit, de l'ordre de $20 \text{ à } 35 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$.
 - Une flamme dite « rouge », correspondant à l'oxydation de surface. Elle est toujours observée, avec ou sans flamme de diffusion. Le paramètre limitant est alors le flux de chaleur imposé à la surface. L'énergie libérée est faible, de l'ordre de $20 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$. Ce régime de combustion a peu de probabilité d'engendrer un feu de cheminée. Il va essentiellement provoquer une maturation du résidu, initialement oxygéné, et il va devenir de plus en plus aromatique. En revanche, étant donné qu'il est souvent observé des crépitements et des expulsions de particules de la surface du résidu, celles-ci peuvent participer à l'échauffement local et donc à la propagation de l'incendie. Pour autant, ces braises ou particules doivent atteindre une température d'environ 650°C pour pouvoir causer une inflammation [164]. Si la température est inférieure à 550°C , les braises conduisent à un « *smoldering* » [164].
- Le dernier point concerne l'influence de la concentration en O_2 . De 15 à 21%vol. :
 - La décomposition thermique du résidu n'est nullement impactée. La cinétique et le pic de MLR (autant en quantité qu'en temps) sont identiques, que ce soit en inflammation pilotée ou non.
 - Le délai d'inflammation est légèrement influencé, que ce soit en auto-inflammation ou en inflammation pilotée, mais les ordres de grandeurs sont similaires. Ces conditions ambiantes sont observées :
 - En début et en fin de combustion dans le conduit de fumée lorsque les températures de gaz chauds sont les plus faibles.
 - En sortie du conduit d'essai tout au long de l'essai. C'est pourquoi il est observé des départs de feux de cheminée en partie haute du conduit.

- Le dégagement d'énergie est en revanche fortement impacté puisque la quantité d'O₂ influence fortement l'oxydation.

Finalement, les paramètres influençant l'inflammation sont :

- La nature chimique du résidu.
- Le rapport surface sur épaisseur de résidu.
- Les conditions de mélange comprenant la vitesse de l'écoulement des gaz chauds, la localisation dans la cheminée (concentration en O₂) et les perturbateurs d'écoulement.
- La source d'énergie soit à travers la température des gaz, soit par des particules incandescentes.

Pour la propagation de l'incendie, les principaux paramètres sont :

- La quantité de résidu déposée sur les parois du conduit.
- La durée de la flamme de diffusion.
- La concentration en O₂.
- La nature chimique du résidu qui pilote le niveau maximal de HRR atteint.

Pour certaines combinaisons de ces paramètres, le résidu va s'enflammer et potentiellement propager l'incendie à travers le conduit d'essai.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Depuis plusieurs siècles, les conduits de fumée, sous diverses formes, sont responsables d'incendie dans les maisons individuelles. Jusqu'à présent, la lutte contre ces sinistres reposait sur des règles simples que sont le ramonage (action préventive) et la mise en place d'une distance de sécurité lors de l'installation du système de fumisterie. Ces règles sont efficaces dès lors qu'elles sont respectées par les utilisateurs. Néanmoins, le contrôle de l'application de ces prescriptions n'est pas possible et la lutte face à ces risques doit se réaliser. Deux scénarii d'incendie sont alors rencontrés :

- Le scénario 1 concerne un feu dans l'appareil de chauffage ou le conduit lui-même et il convient alors que le sinistre ne se propage pas à l'extérieur du conduit.
- Le scénario 2 concerne un feu dans une pièce et il convient que le conduit ne soit pas élément de la transmission du feu aux pièces voisines qu'il traverse.

La lutte contre les incendies dans de telles applications doit se faire :

- A la source, par réduction de la production des résidus inflammables qui se déposent dans les conduits de fumée.
- Par l'application de règles notamment concernant les distances de sécurité et le classement de résistance au feu EI (Etanchéité – Isolation) des conduits. Celles-ci sont basées sur :
 - Des études scientifiques, plutôt anciennes, ne tenant pas compte des nouvelles technologies des appareils de combustion et des nouvelles contraintes dans les bâtiments. De plus, ces études sont parfois contradictoires, sinon très hétérogènes (scénario n°1).
 - Des normes déjà existantes mais qui concernent des produits de la construction de nature ou de fonctionnement très différentes de ceux des conduits de fumée (scénario n°2).

Pour l'ensemble de ces raisons, une mise à jour s'impose sur les processus de formation des résidus et les mécanismes mis en jeu lors de leur inflammation et de leur combustion. Une fois les résidus enflammés, la connaissance des principaux modes de transfert thermique à travers le conduit de fumée et les mécanismes de propagation de l'incendie doivent être caractérisés pour estimer le risque. C'est là tout l'enjeu de la présente étude.

Le Chapitre 1 a permis de présenter le scénario n°2 de résistance au feu à travers l'analyse critique du projet de norme décrivant la méthodologie d'essai pour déclarer la performance du conduit de fumée. Certaines incertitudes ont été relevées et ont été étudiées de manière :

- Expérimentale, à l'aide d'un banc de résistance au feu « réduit » qui a été créé au sein du laboratoire CERIC. De plus, la réalisation d'essais sur des configurations variées (nature de conduit, « Té ouvert » et « Té fermé ») a permis de définir les conditions initiales et aux limites nécessaires à la définition puis à la validation d'un modèle numérique.
- Numérique, à partir d'un modèle décrivant les transferts thermiques (conduction, convection et rayonnement) et l'aérodynamique (turbulence) développé sous Fluent. Ce modèle permet à Poujoulat de prédire à coût réduit la température de contact de la paroi extérieure du conduit de fumée, laquelle est nécessaire à la validation de la performance du conduit.

Le modèle développé a fourni des résultats pertinents et convenables pour trois configurations différentes. Par ailleurs, les modes de transferts principaux sont la conduction et le rayonnement de la paroi en acier intérieure sur la laine de roche (isolant du conduit de fumée), couplés aux transferts convectifs des gaz chauds transitant à l'intérieur du conduit de fumée. Il a été également montré que

la connaissance des paramètres thermiques des matériaux isolants utilisés dans les conduits de fumée est très importante pour proposer une simulation cohérente.

Pour Poujoulat, ces résultats montrent que les conduits de fumée métalliques disposent d'une résistance au feu équivalente à celle d'autres matériaux ou produits existants, démontrant que leur utilisation n'augmente pas le risque de propagation d'incendie dans des bâtiments d'habitation. Toutefois, cette étude montre également que le choix des matériaux utilisés et la qualité de la fabrication des conduits de fumée impactent très fortement le résultat de l'essai de résistance au feu.

Pour autant, de nombreux points restent encore à traiter.

- D'un point de vue normatif, il n'a pas pu être étudié l'influence :
 - Du diamètre nominal du conduit de fumée sur le classement EI, sachant que l'objectif visé est la définition d'une méthode d'extrapolation du classement EI en fonction du diamètre du conduit à partir d'un essai de référence.
 - De la hauteur du conduit de fumée au-dessus du four sur la température de contact extérieure tandis que des premiers essais ont mis en avant un impact non négligeable à travers des phénomènes de convection se produisant à la fois dans le conduit de fumée et à l'extérieur du conduit sur la paroi extérieure.
- D'un point de vue applicatif :
 - L'action prioritaire consiste au développement d'une version simplifiée du modèle pour rendre l'outil plus accessible et utilisable quotidiennement par Poujoulat.
 - En parallèle, la simulation peut être améliorée tout particulièrement dans le cas de conduits de fumée utilisant des matériaux qui se décomposent thermiquement (résine de la laine de roche). Ceci implique alors l'utilisation d'un modèle de décomposition à une étape (nombre maximal d'étape pris en compte par Fluent). Cette action doit permettre de réduire l'écart de température des gaz observé à l'intérieur du conduit entre les résultats expérimentaux et numériques.
 - Enfin, d'autres configurations plus complexes (conduit triple paroi avec lame d'air dynamique) sont à simuler. De par la présence de la lame d'air, des mouvements convectifs existent et ne sont pas négligeables. La question est de savoir si le modèle est suffisamment performant pour prédire correctement ces mouvements et ainsi estimer des températures de contact de la paroi extérieure pertinentes. Le cas échéant, cet outil numérique permet de couvrir l'ensemble de la gamme de Poujoulat.

Le premier cas de propagation au feu étant explicité, le Chapitre 2 traite du scénario n°1, un feu au sein du conduit.

- L'approche bibliographique permet une vision globale des différents polluants produits suite à la décomposition thermique du bois selon les conditions opératoires. Il apparaît que les résidus sont composés d'un mélange complexe de goudrons à différentes maturités, de composés organiques volatils, de suies et de particules de charbon, de cendres et de bois partiellement dégradés. Cette étape permet de proposer des conseils d'utilisation des appareils à combustion bois pour limiter la production d'espèces chimiques inflammables et donc diminuer le risque de feu de cheminée.
- La première partie de l'approche expérimentale complète les données issues de la littérature et approfondit leur caractérisation pour identifier si les résidus correspondent à un matériau de référence, comme le charbon ou le goudron. Sont estimés la composition chimique, la conductivité thermique, le Pouvoir Calorifique Supérieur, la capacité thermique massique, la densité apparente et vraie, la porosité, la granulométrie et l'aspect visuel des résidus. Ces données servent également d'entrées pour l'utilisation du modèle numérique. Pour chacun des paramètres, il apparaît que les résidus sont soit similaires à du charbon, soit à du goudron.

Le point commun avec le charbon est lié au fait que le résidu dispose d'une matrice carbonée et poreuse tandis que pour le goudron, d'autres espèces en plus du goudron sont absorbés ou se condensent à la surface des résidus. C'est pourquoi les mêmes familles chimiques sont relevées pour les deux types de matériau (résidus et goudron).

- La seconde partie de l'approche expérimentale permet de déterminer les mécanismes de décomposition des résidus et des matériaux de référence (charbon et goudron) en fonction de la température. Les essais en ATG-DSC ont permis une nouvelle fois de distinguer des résidus se décomposant de manière similaire au charbon et d'autres plutôt comme du goudron. Ceci confirme que selon les conditions de combustion, les mécanismes de dépôt mis en jeu et la maturation des dépôts, les résidus disposent d'une structure principalement ordonnée (typique du charbon) ou d'une structure ordonnée avec beaucoup de groupes fonctionnels oxygénés (typique du goudron et du goudron réfractaire).

A partir des différentes mesures de leurs propriétés chimiques, physiologiques et thermo-physiques, un classement des résidus a pu être proposé. Il permet de mettre en avant que tous les résidus ne sont pas équivalents, de les distinguer par groupes et de pouvoir les classer en fonction de la qualité de la combustion couplée avec les conditions dans le conduit de fumée. Ainsi :

- Les résidus ressemblant le plus à du goudron sont issus d'une mauvaise combustion (régime réduit à savoir quantité d'air réduite, du bois humide ou de grosse dimension) et des conditions de température très faibles dans le conduit de fumée (inférieure à 200°C) provoquant la condensation des goudrons et des COV à la surface de résidus.
- Les résidus similaires à du charbon sont issus d'une combustion considérée comme « normale », c'est-à-dire à des températures modérées où les gaz émis ont le temps de réagir avec le charbon ou entre eux. Ces résidus sont principalement composés d'hydrocarbures aliphatiques, d'alkyles et d'hydrocarbures aromatiques oxygénés ou non. Il est également recensé une faible proportion de COV.
- Les résidus proches des cendres sont issus d'une combustion maîtrisée (optimum) comme celle au sein des poêles à granulés. La formation de polluants est réduite et les conditions dans le conduit sont suffisamment élevées pour éviter les phénomènes de condensation (supérieure à 200°C).

Notons toutefois, que d'une combustion à l'autre, les conditions de fonctionnement et les conditions à l'intérieur du conduit de fumée varient. Ainsi, les résidus connaissent une maturation modifiant leur structure interne pour la rendre plus ordonnée et moins oxygénée en fonction de la croissance de la température dans le conduit d'essai. Par ailleurs cette étude a également démontré que la nature des résidus peut évoluer en fonction de la hauteur du conduit. Plus les résidus sont proches de la chambre de combustion et plus ils sont sous forme solide et carbonée. En revanche, plus ils sont éloignés, c'est-à-dire soumis à de faibles températures, plus les résidus sont de formes visqueuses et très oxygénées. Si la température est froide (inférieure à 200°C) sur toute la hauteur de la cheminée, il n'y a pas de distinctions entre les résidus en bas et en haut, ils sont tous sous formes visqueuses.

Ce classement sert également à définir un résidu de référence pour chacun des groupes afin d'être étudié en Cône Calorimètre. Le Chapitre 3 de ce mémoire est consacré à la synthèse et l'exploitation des résultats en Cône Calorimètre où plusieurs facteurs sont modifiés pour en définir l'influence sur l'inflammation : proportion d'O₂ (de 15 à 21% *vol.*), flux incident (de 15 à 60 kW.m⁻²), mode d'inflammation (pilotee ou non) et paramètres intrinsèques aux résidus (nature chimique, épaisseur, surface d'exposition et masse volumique). Il est mis en avant différents processus d'inflammation qui sont soit liés à un emballement thermique en phase gazeuse, soit à un excédent d'énergie à l'intérieur du matériau suite à l'oxydation rapide de la matrice carbonneuse. Dans le premier cas, l'inflammation se produit très rapidement (inférieur à 80 s) et est éloignée de la surface du résidu. Dans le second

cas, elle se produit après une longue période d'échauffement, de 80 s et jusqu'à 1100 s, et à proximité de la surface du résidu (inférieur à 2 mm).

Les paramètres importants de l'inflammation des résidus sont la nature chimique du résidu, le rapport surface sur épaisseur du résidu, les conditions de mélange et la source d'énergie.

Concernant la combustion des résidus, les paramètres les plus influents sont la quantité de résidu présent et la concentration en O_2 qui pilotent la durée de présence de la flamme de diffusion. La nature chimique du résidu et la concentration en O_2 quant à eux pilotent le niveau maximal de HRR atteint et l'énergie moyenne libérée sur la durée de la combustion. A noter que seule la flamme de diffusion libère une énergie supérieure à $50 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$. La flamme bleue se caractérise par une oxydation qui ne libère qu'une énergie inférieure à $30 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$, suffisante pour échauffer le résidu mais insuffisante pour concéder une auto-inflammation.

Finalement, ces résultats permettent de faire quelques hypothèses quant aux lieux favorables à l'inflammation des résidus.

- Le premier se situe en sortie de conduit de fumée où, à la fois la concentration en oxygène est la plus importante et la nature des résidus la plus oxygénée. Toutefois, à cette localisation, les températures de fumée sont les plus faibles. Il faut donc un apport d'énergie qui peut correspondre à des particules incandescentes emportées par l'écoulement ou à des accidents thermiques lors de la recharge en combustible (boule de feu par exemple). Ainsi, la propagation de l'incendie se développe à contre-courant de l'écoulement des gaz de combustion.
- Le second lieu se situe au point le plus proche de la chambre de combustion, tout particulièrement lorsqu'il existe des perturbateurs d'écoulement (coudes, Té à 90°, régulateur de tirage) ou des points froids (conduit de raccordement non isolé, régulateur de tirage, passage d'une ambiance chaude à froide). Ces éléments engendrent de la turbulence augmentant ainsi le temps de résidence des gaz dans une zone où le niveau de température est le plus élevée. Si le niveau de température est suffisamment haut et que les résidus n'ont pas connu de dégradation ou de maturation préalablement, les conditions sont favorables à une inflammation. Il reste à savoir si l'inflammation est pilotée ou non. Dans ce cas, la propagation du feu se réalise à co-courant des gaz chauds.

Pour la plupart des résultats du Chapitre 3 associés à la perte de masse, une forte incertitude est présente de par la faible quantité de résidu utilisé par essai et le faible poids du porte échantillon. Il est alors intéressant dans de futurs travaux de réaliser des essais avec une quantité plus importante de résidu, soit en augmentant la surface d'exposition, soit en augmentant l'épaisseur des résidus pour valider les résultats obtenus lors de ce doctorat.

Une campagne expérimentale aux flux non considérés lors du présent travail, tout particulièrement pour les hauts flux (supérieurs à $40 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$) en inflammation pilotée, est nécessaire. Ce complément d'essai permettrait d'augmenter le nombre de données expérimentales et donc, d'améliorer la précision de la détermination des flux critiques, de la température d'inflammation et des paramètres thermiques apparents.

Les présents travaux ont permis de caractériser les résidus et de comprendre les mécanismes et les conditions associées pilotant et entretenant l'inflammation et la combustion des résidus. L'étape suivante consiste à étudier la propagation de l'incendie. Pour ce faire, plusieurs moyens expérimentaux sont envisagés :

- Avec le dispositif IMO-LIFT, pour déterminer la vitesse de propagation latérale. Néanmoins, de par la configuration de ce banc d'essai, seuls des essais en atmosphère ouverte sont possibles, ce qui n'est pas forcément représentatif des conditions réelles rencontrées.

- D'inflammation pilotée de résidus déposés dans un conduit de fumée vertical de longueur défini (1 à 2 m maximum). Ce banc expérimental, qui est à développer, permettrait de tester les résidus sous leur forme initiale (au lieu d'être sous forme de poudre), en position verticale (et non horizontale comme dans le cas du Cône Calorimètre) et avec un bilan d'énergie au cours de l'inflammation qui tient compte de l'isolation thermique du conduit de fumée (conditions réelles). L'objectif de ce banc serait d'étudier l'inflammation puis la propagation à l'intérieur du conduit d'essai. Une instrumentation spécifique sera nécessaire : mesures de vitesse, d'émissions gazeuses, d'émissions de particules, de champs de températures et d'imagerie (suivi de la propagation). Une question reste toutefois en suspens et concerne la manière d'initier l'inflammation : à travers un flux d'air chauds, de gaz combustibles (selon les résultats du Chapitre 3) ou de particules incandescentes (pièces métalliques préchauffées, braises...).

A terme, l'ensemble de ces travaux doit permettre de créer un modèle de prédiction de l'inflammation, de la combustion et de la propagation des feux de cheminée. Ainsi, il sera envisageable d'étudier une multitude de scénarii en impliquant notamment la nature des résidus, les conditions ambiantes dans le conduit de fumée et le mode d'inflammation.

D'un point de vue plus général, lors de ces travaux ont été explorées de nouvelles méthodes, ou du moins des extensions de méthodes existantes, pour évaluer des paramètres thermiques en fonction de la température (capacité thermique massique, enthalpie totale et de gazéification) à travers des essais simples et couramment utilisés lors de l'étude des mécanismes de décomposition thermique (ATG-DSC tout particulièrement). Couplé avec une méthode numérique d'optimisation et les schémas de décomposition thermique, il devient possible de déterminer une évolution en fonction de la température de ces facteurs pour des matériaux charbonneux mais également d'associer pour chacune des étapes de décomposition thermique, une enthalpie de réaction et une capacité thermique. Les premiers résultats sont encourageants, mais nécessitent de poursuivre les travaux en utilisant des matériaux plus simples et de référence tels que le polyméthacrylate de méthyle ou le bois. En ce qui concerne la conductivité thermique et la masse volumique, ces paramètres dépendent fortement du caractère intumescent et de l'évolution de la porosité des résidus. Des modèles prennent déjà en compte la porosité et le diamètre des pores pour estimer la conductivité thermique en fonction de la température, mais ces méthodes restent grossières. La principale difficulté est de définir la variation de la masse volumique en fonction de la température.

Une étude de faisabilité a également été réalisée concernant l'évolution de la température de surface, ou du moins proche surface (2 mm maximum) en fonction du temps en utilisant des thermocouples fins (12,7 μm). Outre l'avantage d'avoir une fréquence de mesure rapide et donc d'avoir des mesures du même ordre de grandeur que les phénomènes d'inflammation, nous pouvons également estimer les fluctuations dues à des phénomènes de turbulence susceptibles de se produire avant ou pendant l'inflammation. Ces thermocouples ont également pour objectif de suivre la température à l'intérieur de la flamme et sur le front de flamme. Néanmoins, une réflexion est à porter sur la nécessité d'utiliser des thermocouples aussi fins. Des thermocouples de 100 μm proposent une résistance mécanique supérieure et permettent une précision de mesure inférieure à la seconde.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] DGSCGC, «Statistiques - Sécurité civile,» Ministère de l'intérieur, 2011. [En ligne]. Available: <https://www.interieur.gouv.fr/Publications/Statistiques/Securite-civile>. [Accès le 29 10 2017].
- [2] Swedish Civil Contingencies Agency - MSB, «Building Fires,» Electronic Communications Act, 1 07 2011. [En ligne]. Available: <http://www.nordstat.net/>. [Accès le 29 10 2017].
- [3] N. Brushlinsky, J. Hall, S. Sokolov et P. Wagner, «World Fire Statistics,» Center of Fire Statistic, 2008.
- [4] Department for Communities and Local Government, «, « Fire Statistics – United Kingdom 2008 », Communities and Local Government Publications, London, Novembre 2010, 76 p.,,» Communities and Local Government Publications, London, 2010.
- [5] National Fire Data Center, «Residential Building Fires (2013-2015),» *Topical Fire Report Series*, vol. 18, n° %11, p. 17, 2017.
- [6] AFNOR, NF DTU 24.1 - Travaux de fumisterie — Systèmes d'évacuation des produits de combustion desservant un ou des appareils, Saint-Denis: AFNOR, 2006.
- [7] AFNOR, NF EN 13216-1 - Conduits de fumée - Méthodes d'essai des conduits systèmes de fumée - Partie 1 : méthodes d'essai générales, Saint-Denis: Association Francaise de NORmalisation, 2017, p. 59.
- [8] J. Brewer, S. Chairman et J. Isenhour, «Chimneys Fires: causes, effects & evaluation,» Chimney Safety Institute of America, 2007.
- [9] J. Shelton, «Creosote Accumulation As a Function of MoisturE}"Contenf, Wood Specie, and Fire Intensity In an airtight Stove,and Chimney fire Experiments,» Shelton Energy Research, Santa Fe, 1981.
- [10] R. Peacock, «Intensity and duration of chimney fires in several chimneys,» National Bureau of Standards, Washington DC, 1983.
- [11] T. Burch, D. Dyer, G. Maples et T. Maxwell, «An investigation of creosoting and fireplaces inserts,» National Bureau of Standards, Washington DC, 1981.
- [12] Comité Européen de Normalisation, prEN 1366-13 (13 Mars 2017) - Essais de résistance au feu des installations techniques - Partie 13 : Conduits de fumée, Bruxelles: Comité Européen de normalisation, 2017, p. 28.
- [13] ISO, ISO 5660-1, Saint-Denis: AFOR, 2002, p. 45.
- [14] J. Buzek et E. Györi, «Règlement (UE) No 305/2011 du Parlement Européen et du Conseil du 9 mars 2011 établissant des conditions harmonisées de commercialisation pour les produits de construction et abrogeant la directive 89/106/CEE du Conseil,» *Journal Officiel de l'Union Européenne*, p. 39, 2011.

- [15] A. Maugard, Arrêté du 31 janvier 1986 relatif à la protection contre l'incendie des bâtiments d'habitation, Paris: les éditions des Journaux Officiels, 2017, p. 163.
- [16] Bauminister, «Konferenz der für Städtebau, bau und wohnungswesen zuständigen minister, «Musterbauordnung »,» 2002. [En ligne]. Available: <http://www.baufachinformation.de/literatur/Musterbauordnung-MBO-Fassung-November-2002/2005089003122>. [Accès le 01 09 2017].
- [17] AFNOR, NF EN 1363-1 Mars 2013 - Essais de résistance au feu - Partie 1 - Exigences générales, Saint-Denis: Association Francaise de NORmalisation, 2003, p. 39.
- [18] AFNOR, NF EN 1366-1 Novembre 2014 - Essais de résistance au feu des installations techniques - Partie 1 : conduits de ventilation - Essais de résistance au feu des installations techniques - Partie 1 : conduits de ventilation, Saint-Denis: Association Francaise de NORmalisation, 2014, p. 45.
- [19] Deutsches Institut für Normung, DIN 18160-60 Février 2014 - Conduits de fumée - Partie 60: Démonstration de résistance au feu de conduits de fumée et composants de conduits de fumée - Définitions, exigences et méthodes d'essai, Berlin: Deutsches Institut für Normung, 2014.
- [20] AFNOR, NF EN 1366-5 Décembre 2013 - Essais de résistance au feu des installations de service - Partie 5 : gaines pour installation technique, Saint-Denis: Association Francaise de NORmalisation, 2013, p. 24.
- [21] V. Babrauskas, Ignition Handbook, Issaquah: Fire Science Publishers, 2003, p. 1116.
- [22] Poujoulat, «Elément de conduit pour les fumées de combustion provenant d'un appareil de chauffage.». France Brevet FR 15 60368, 29 10 2015.
- [23] P. Cremona, «Evaluation du risque de propagation d'un incendie dans un local desservi par un conduit de fumée,» Conservatoire National des Arts et Métiers, Poitiers, 2013.
- [24] K. Mcgrattan, S. Hostikka, J. Floyd et R. Mcdermott, Fire Dynamics Simulator - User's Guide (Version 6.0), 2012.
- [25] C. Greenshields, OpenFOAM - User Guide (version 5.0), OpenFOAM Foundation, 2017.
- [26] ANSYS, ANSYS Fluent Theory Guide, Canonsburg: ANSYS, 2013, p. 814.
- [27] Ferry P., «Modèles aux tensions de Reynolds avec prise en compte de l'intermittence de frontière,» HAL, Poitiers, 2005.
- [28] ANSYS, ANSYS Fluent User's Guide, Canonsburg: ANSYS, 2013, p. 2692.
- [29] J. Quintiere, Principles of Fire Behavior, New York: Delmar, 1998.
- [30] N. I. o. S. a. Technology, «Recherche des données de particules par l'intermédiaire de la formule chimique,» NIST, 2017. [En ligne]. Available: <http://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser/>. [Accès le 22 08 2017].
- [31] E. A. Parr, Industrial Control Handbook, 3ièm éd., New York: Industrial Press Inc., 1998.

- [32] K. Sridharan, T. Allen, M. Anderson, G. Cao et G. Kulcinski, «Emissivity of Candidate Materials for VHTR Applications: Role of Oxidation and Surface Modification Treatments,» University of Wisconsin, Madison, 2011.
- [33] Filmetrics, «Refractive Index of Stainless Steel,» Filmetrics, 2017. [En ligne]. Available: <http://www.filmetrics.com/refractive-index-database/Stainless+Steel>. [Accès le 22 08 2017].
- [34] J.-M. Franssen et P. Vila Real, *Fire Design of Steel Structures: Eurocode 1: Actions on structures Part 1-2 - General actions - Actions on structures exposed to fire Eurocode 3: Design of steel structures Part 1-2 - General rules - Structural fire design*, 2nd éd., Wiley, 2015, p. 450.
- [35] M. Nowakowska, «Conversion thermique des goudrons provenant de la gazéification de la biomasse,» Nancy, 15 mai 2014.
- [36] C. Li et K. Suzuki, «Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, n° 113, pp. 594-604, 2009.
- [37] P. Husher, P. Morf et T. Nussbaumer, «Mechanisms and kinetics of homogeneous secondary reactions of tar from continuous pyrolysis of wood chips,» *Fuel*, n° 181, pp. 843-853, 2002.
- [38] C. Palma, «Modelling of tar formation and evolution for biomass gasification – A review,» *Applied Energy*, n° 111, pp. 129-141, 2013.
- [39] A. Dufour, P. Girods, F. Masson, S. Normand, Y. Rogeaume et A. Zoulalian, «Comparison of two methods of measuring wood pyrolysis tar,» *Journal of Chromatography A*, n° 11164, pp. 240-247, 2007.
- [40] M.-L. Rabot-Querci, «Etude du dispositif de traitement des imbrûlés des appareils de chauffage indépendants au bois,» Nancy, 09 juin 2006.
- [41] B. Brandelet, «Caractérisation physico-chimique des particules issues du chauffage domestique au bois,» Nancy, 13 décembre 2016.
- [42] Committee on evaluation of industrial hazards, «Matrix of Combustion-Relevant properties and classifications of gases, vapors, and selected solids,» National Academy of Sciences, Washington, 1979.
- [43] Y. Chen, H. Chen, Y. Huang, W. Li, S. Tao, G. Shen, H. Shen, B. Wang, R. Wang, S. Wei et Y. Zhang, «Emission and size distribution of particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons from residential wood combustion in rural China,» *Biomass and bioenergy*, n° 155, pp. 141-147, 2013.
- [44] R. Zevenhoven et P. Kilpinen, *Control of pollutants in flue gases and fuel gases*, Espoo: Helsinki University of Technology, 2002.
- [45] K. Bartle, J. Jones, S. Junyapoon, A. Ross et A. Williams, «A study of different soots using pyrolysis–GC–MS and comparison with solvent extractable material,» *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 74, pp. 494-501, 2005.

- [46] M. Alam, J. Fukai, K. Nakaso, M. Shimizu et A. Wijaganta, «Optimized combustion of biomass volatils by varying O₂ and CO₂ levels – A numerical simulation using a highly detailed soot formation reaction mechanism,» *Bioresource Technology*, n° 1110, pp. 645-651, 2012.
- [47] G. Boissonnet, J.-M. Commandre, C. Dupont, P. Gauthier, S. Salvador et D. Schweich, «Biomass pyrolysis experiments in an analytical entrained flow reactor between 1073 K and 1273 K,» *Fuel*, n° 187, pp. 1155-1164, 2008.
- [48] J. Blin et F.-X. Collard, «A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, n° 138, pp. 594-608, 2014.
- [49] C. Di Blasi, «Modeling chemical and physical processes of wood and,» *Progress in Energy and Combustion Science*, n° 134, pp. 47-90, 2008.
- [50] A. Anca-Couce et N. Zobel, «Slow pyrolysis of wood particles: Characterization of volatiles by Laser-Induced Fluorescence,» *Proceedings of the Combustion Institute*, n° 134, pp. 2355-2362, 2013.
- [51] F. Defoort, G. Gauthier, M. Grateau, T. Melkior, S. Thiery et S. Valin, «Influence of atmosphere (N₂/CO₂/H₂O) on wood centimetre-scale particle devolatilisation at 800°C,» *Fuel*, n° 1139, pp. 584-593, 2015.
- [52] G. Cass, Z. Chowdhury, J. Schauer, R. Sheesley et B. Simoneit, «Characterization of organic aerosols emitted from the combustion of biomass indigenous to South Asia,» *Journal of geophysical research*, vol. 108, n° 1D9, pp. 4285-4293, 2003.
- [53] A. Khelfa, «Etude des étapes primaires de la dégradation thermique de la biomasse ligno-,» Metz, 06 juillet 2009.
- [54] H. Aburas et A. Demirbas, «Evaluation of beech for production of bio-char, bio-oil and gaseous materials,» *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 94, pp. 29-36, 2015.
- [55] A. Adrados, B. Caballero, A. Lopez-Urionabarrenechea, I. De Marco et J. Solar, «Avoiding tar formation in biocoke production from waste biomass,» *Biomasse and Bioenergy*, vol. 74, pp. 172-179, 2015.
- [56] X. HU, C.-Z. Li, C. Lievens, D. Mourant, Y. Song, Wang, J. Xiang et L. Zhang, «Evolution of aromatic structures during the reforming of bio-oil: Importance of the interactions among bio-oil components,» *Fuel*, vol. 111, pp. 805-812, 2013.
- [57] C. Couhert, «Pyrolyse flash à haute température de la biomasse ligno-cellulosique et de ses composés : production de gaz de synthèse,» Paris, 30 novembre 2007.
- [58] C. Di Blasi, «Combustion and gasification rates of lignocellulosic chars,» *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 35, pp. 121-140, 2009.
- [59] H. Goyal, R. Saxena et D. Seal, «Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 12, pp. 504-517, 2008.

- [60] X. Hu, C.-Z. Li, C. Lievens, D. Mourant, Y. Wang et S. Zhang, «Formation of coke during the pyrolysis of bio-oil,» *Fuel*, vol. 108, pp. 439-444, 2013.
- [61] M. Huff, S. Kumar et J. Lee, «Comparative analysis of pinewood, peanut shell, and bamboo biomass derived biochars produced via hydrothermal conversion and pyrolysis,» *Journal of Environmental Management*, vol. 146, pp. 303-308, 2014.
- [62] W. Chan, M. Hajaligol et T. McGrath, «Low temperature mechanism for the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons from the pyrolysis of cellulose,» *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 66, pp. 51-70, 2003.
- [63] A. Bridgwater, «Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading,» *Biomasse and Bioenergy*, vol. 38, pp. 68-94, 2012.
- [64] E. Iliopoulou, S. Stefanidis, K. Kalogiannis, A. Lappas, C. Michailof et P. Pilavachi, «A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin”,,,» *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, n° %1105, pp. 143-150, 2014.
- [65] S. Bourbigot, V. Mamleev et J. Yvon, «Kinetic analysis of the thermal decomposition of cellulose: The main step of mass loss,» *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 80, pp. 151-165, 2007.
- [66] S. Gu et D. Shen, «The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products,» *Bioresource Technology*, vol. 100, pp. 6496-6504, 2009.
- [67] X. Shi et J. Wang, «A comparative investigation into the formation behaviors of char, liquids and gases during pyrolysis of pinewood and lignocellulosic components,» *Bioresource Technology*, n° %1170, pp. 262-269, 2014.
- [68] V. Baliga, W. Chan, M. Hajaligol, X. Lin, R. Sharma et J. Wooten, «Characterization of chars from pyrolysis of lignin,» *Fuel*, vol. 83, pp. 1469-1482, 2004.
- [69] H. Lamberg, «Small-scale pellet boiler emissions-characterization and comparaison to other combustion units,» Kuopio, 2014.
- [70] M. Bertero, G. De La Puente et U. Sedran, «Fuels from bio-oils: Bio-oil production from different residual sources, characterization and thermal conditioning,» *Fuel*, vol. 95, pp. 263-271, 2012.
- [71] G. Andrews, J. Bates, E. Fitzpatrick, J. Jones, H. Phylaktou, M. Pourkashanian, A. Ross et A. Williams, «Emission of oxygenated species from the combustion of pine wood and its relation to soot,» *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 85, n° %1B5, pp. 430-440, 2007.
- [72] C. Alves, C. Goncalves et C. Pio, «Inventory of fine particulate organic compound emissions from residential wood combustion in Portugal,» *Atmospheric Environment*, vol. 50, pp. 297-306, 2012.
- [73] J. Chang, J. Gou, J. Meng, A. Moore, S. Park et X. Ren, «Thermogravimetric investigation on the degradation properties and combustion performance of bio-oils,» *Bioresource Technology*, vol. 152, pp. 267-274, 2014.

- [74] F. Broust, Y. Chhti, J.-M. Commandré et S. Salvador, «Thermal decomposition of bio-oil: Focus on the products yields under different pyrolysis conditions,» *Fuel*, vol. 102, pp. 274-281, 2012.
- [75] S. No, «Application of bio-oils from lignocellulosic biomass to transportation, heat and power generation — A review,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 40, pp. 1108-1125, 2014.
- [76] S. Adhikari, O. Fasina, S. Fernando, R. Gupta, H. Ravindran, S. Thangalazhy-Gopakumar et M. Tu, «Physiochemical properties of bio-oil produced at various temperatures from pine wood using an auger reactor,» *Bioresource Technology*, vol. 101, pp. 8389-8395, 2010.
- [77] L. Albright et M. Graff, «Coke deposition from acetylene, butadiene and benzene decompositions at 500-900°C on solid surfaces,» *Carbon*, vol. 20, n° 14, pp. 319-330, 1982.
- [78] M. Bertero, G. De La Puente et U. Sedran, «Products and coke from the conversion of bio-oil acids, esters, aldehydes and ketones over equilibrium FCC catalysts,» *Renewable Energy*, vol. 60, pp. 349-354, 2013.
- [79] P. Horne et P. Williams, «Analysis of aromatic hydrocarbons in pyrolytic oil derived from biomass,» *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 31, pp. 15-37, 1995.
- [80] Y. Shen, «Chars as carbonaceous adsorbents/catalysts for tar elimination during biomass pyrolysis or gasification,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 43, pp. 281-295, 2015.
- [81] K. Okazaki, T. Pattanotai et H. Watanabe, «Experimental investigation of intraparticle secondary reactions of tar during wood pyrolysis,» *Fuel*, vol. 104, pp. 468-475, 2013.
- [82] B. Vreugdenhil et R. Zwart, «Tar formation in pyrolysis and gasification,» 2009.
- [83] J. Ahrenfeldt, J. Fjellerup, B. Gobel et U. Henriksen, Formation, decomposition and cracking of biomass tars in gasification, 2005, p. 60.
- [84] T. Evans, K. Fisher, P. Nelson, M. Patterson, V. Strezov et V. Zymła, «Fundamental aspects of biomass carbonization,» *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 79, pp. 91-100, 2007.
- [85] M. Hajaligol, D. Kellogg et B. Waymack, «Low temperature formation of aromatic hydrocarbon from pyrolysis of cellulosic materials,» *Fuel*, vol. 80, pp. 1979-1807, 2001.
- [86] M. Hajaligol et R. Sharma, «Effect of pyrolysis conditions on the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from polyphenolic compounds,» *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 66, pp. 123-144, 2003.
- [87] G. Cass, P. Fine et B. Simoneit, «Chemical Characterization of Fine Particle Emissions from Fireplace Combustion of Woods Grown in the Northeastern United States,» *Environ. Sci. Technol.*, vol. 35, pp. 2665-2675, 2001.
- [88] S. Yaman, «Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks,» *Energy Conversion and Management*, vol. 45, pp. 651-671, 2004.
- [89] J. Tissari, «Fine Particle Emissions from Residential Wood Combustion,» Kuopio, Octobre 2008.

- [90] S. Bram, M. Obaidullah, J. De Ruyck et V. Verma, «A Review on Particle Emissions from Small Scale Biomass Combustion”,», *International Journal of Renewable Energy Research*, vol. 2, n° 11, pp. 147-159, 2012.
- [91] M. Hajaligol, T. McGrath et R. Shrama, «An experimental investigation into the formation of polycyclic-aromatic hydrocarbons (PAH) from pyrolysis of biomass materials», *Fuel*, vol. 80, pp. 1787-1797, 2001.
- [92] M. Guisnet et P. Magnoux, «Organic chemistry of coke formation», *Applied Catalysis A: General*, vol. 212, pp. 83-96, 2001.
- [93] M. Ashizawa, S. Kajitani, Y. Oki et Y. Zhang, «Tar destruction and coke formation during rapid pyrolysis and gasification of biomass in a drop-tube furnace», *Fuel*, vol. 89, pp. 302-309, 2010.
- [94] J. Hernandez, R. Ballesteros et G. Aranda, «Characterization of tars from biomass gasification – Effect of the operating conditions», *Energy*, vol. 50, pp. 333-342, 2013.
- [95] J. Ahrenfeldt, H. Egsgard, W. Stelte, T. Thomsen et U. Birk Henriksen, «The influence of partial oxidation mechanisms on tar destruction in two stages biomass gasification», *Fuel*, vol. 112, pp. 662-680, 2013.
- [96] N. Acclas, D. Lopez et F. Mondragon, «Average structural analysis of tar obtained from pyrolysis of wood», *Bioresource Technology*, vol. 101, pp. 2458-2465, 2010.
- [97] Y. Chen, Y. Luo, Y. Su, W. Wu et Y. Zhang, «Experimental and numerical investigation of tar destruction under partial oxidation environment», *Fuel Processing Technology*, vol. 92, pp. 1513-1524, 2011.
- [98] S. Mun et C. Sub Ku, «Characterization of pyrolysis tar derived from lignocellulosic biomass», *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 12, n° 16, pp. 853-861, 2006.
- [99] H. Hiblot, «Etude cinétique du reformage thermique des produits issus de la gazéification de la biomasse», Nancy, 23 juin 2010.
- [100] C. Brage, K. Sjöström et Q. Yu, «Characteristics of evolution of tar from wood pyrolysis in a fixed-bed reactor», *Fuel*, vol. 75, pp. 1051-1059, 1995.
- [101] C. Alves, A. Calvo, M. Duarte, D. Evtuguin, M. Evtugina, T. Nunes, S. Prozil, C. Pio et L. Tarelho, «VOC emissions from residential combustion of Southern and mid-European woods», *Atmospheric Environment*, vol. 83, pp. 90-98, 2014.
- [102] A. Frey, R. Hillamo, M. Hirvonen, K. Hytönen, J. Jokiniemi, J. Lyyränen, A. Pennanen, K. Saarnio, R. Salonen, O. Sippula, U. Tapper et J. Tissari, «Fine particle and gaseous emissions from normal and smouldering wood combustion in a conventional masonry heater», *Atmospheric Environment*, vol. 42, pp. 7862-7873, 2008.
- [103] L. Robert, «Caractérisation des émissions issues de la combustion du bois dans deux appareils indépendants», *Pollution atmosphérique*, vol. 189, pp. 65-77, 2006.

- [104] Y. Dong, M. Hays, P. Kariher, J. Kinsey et N. Smith, «Polycyclic aromatic hydrocarbon size distributions in aerosols from appliances of residential wood combustion as determined by direct thermal desorption—GC/MS,» *Aerosol Science*, vol. 34, pp. 1061-1084, 2003.
- [105] M. Frenklach, «Reaction mechanism of soot formation in flames,» *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 4, pp. 2028-2037, 2002.
- [106] A. Krestinin, «Polyne model of soot formation process,» *Symposium on Combustion*, vol. 27, pp. 1557-1563, 1998.
- [107] F. Ferrario, «Experimental and modeling study of soot formation in laminar premixed flames,» Milano, 2014.
- [108] A. D'Anna, «A model of particle nucleation in premixed ethylene flames,» *Combustion and Flame*, vol. 157, pp. 2106-2115, 2010.
- [109] D. Boufflers, «Etudes expérimentale et modélisation de la formation des suies et de leurs précurseurs en flamme de pré mélange à différentes richesse : cas du n-butane,» Lille, 16 décembre 2014.
- [110] B. Atakan, K. Kohse-Höinghaus, C. McEnally et L. Pfefferle, «Studies of aromatic hydrocarbon formation mechanisms in flames: Progress towards closing the fuel gap,» *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 32, pp. 247-294, 2006.
- [111] J. Howard et H. Richter, «Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot—a review of chemical reaction pathways,» *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 26, pp. 565-608, 2000.
- [112] Y. Chhti, M. Peyrot et S. Salvador, «Soot formation and oxidation during bio-oil gasification: experiments and modeling,» *Journal of Energy Chemistry*, vol. 22, pp. 701-709, 2013.
- [113] P. Brooks, M. Fernandes, B. Johnson, J. Skjemstad et J. Wells, «Characterization of carbonaceous combustion residues. I. Morphological, elemental and spectroscopic features,» *Chemosphere*, vol. 51, pp. 785-795, 2003.
- [114] P. Desgroux, «Les diagnostics laser pour sonder la naissance des particules de suie dans les flammes,» chez *13ième Congrès Francophone de Technique Laser*, Rouen, 2012.
- [115] A. D'Alessio, A. De Filippo, G. Lanzaolo et L. Sgro, «Characterization of nanoparticles of organic carbon (NOC) produced in rich premixed flames by differential mobility analysis,» *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 31, pp. 631-638, 2007.
- [116] J. Koziriski et R. Saade, «Effect of biomass burning on the formation of soot particles and heavy hydrocarbons. An experimental study,» *Fuel*, vol. 71, n° 14, pp. 225-231, 1998.
- [117] B. Chen et W. Huang, «Effects of compositional heterogeneity and nanoporosity of raw and treated biomass-generated soot on adsorption and absorption of organic contaminants,» *Environmental Pollution*, vol. 159, pp. 550-556, 2011.

- [118] J. Yon, «Caractérisation des agrégats de suie,» chez *Journée des thèses 2010*, Arles, 21 septembre 2010.
- [119] Y. Chen et J. Zhang , «Effects of gas temperature fluctuation on the soot formation reactions,» *Chinese journal of Chemical Engineering*, vol. 21, n° 11, pp. 25-30, 2013.
- [120] K. Bartle, E. Eitzpertrick, J. Jones, M. Kubacki, K. Kubica, M. Pourkashniam, A. Ross et A. Williams, «The mechanism of the formation of soot and other pollutants during the co-firing of cook and pine wood in a fixed bed combustion,» *Fuel*, vol. 88, pp. 2409-2417, 2009.
- [121] T. Nussbaumer, Overview on Technologies for Biomass Combustion and Emission Levels of Particulate Matter”, „Swiss Federal Office for the Environment, 2010, p. 78.
- [122] S. Septien Stringel, «High temperature gasification of millimetric wood particles between 800°C and 1400°C,» Toulouse, 21 novembre 2011.
- [123] A. Tomasek et R. Vander Wall, «Soot nanostructure: dependence upon synthesis conditions,» *Combustion and Flame*, vol. 136, pp. 129-140, 2004.
- [124] P. Brooks et M. Fernandes, «Characterization of carbonaceous combustion residues: II. Nonpolar organic compounds,» *Chemosphere*, vol. 53, pp. 447-458, 2003.
- [125] CERCHAR, «Post-traitement thermique du gaz brut,» 1988.
- [126] D. Trimm, «Catalysts for the control of coking during steam reforming,» *Catalysis Today*, vol. 49, pp. 3-10, 1999.
- [127] B. Jambor et E. Hajekova, «Formation of coke deposits and coke inhibition methods during steam cracking,» *Petroleum & Coal*, vol. 57, n° 12, pp. 143-153, 2015.
- [128] S. Abghari, «Investgation of coke formation in steam cracking of atmospheric gasoil,» *Journal of Petroleum Science Research*, vol. 2, n° 12, pp. 82-91, 2013.
- [129] D. Colliver, S. Hollan, E. Holmes et L. Piercy, «Wood Burning and creosote buildup,» *Agricultural Engineering Energy Series*, vol. 36, p. 2, 1984.
- [130] ECN, «Tar compound names and structures,» 2009, [En ligne]. Available: <http://www.thersites.nl/structures.aspx>. [Accès le 03 09 2017].
- [131] K. Hytönen, J. Jokiniemi, J. Lyyräinen et J. Tissari, «A novel field measurement method for determining fine particle and gas emissions from residential wood combustion,» *Atmospheric Environment*, vol. 41, pp. 8330-8344, 2007.
- [132] Y. Chen, B. Li, G. Shen, S. Tao, S. Wei, H. Wu, M. Xue et Q. Zhao, «Influence of fuel moisture, charge size, feeding rate and air ventilation conditions on the emissions of PM, OC, EC, parent PAHs, and their derivatives from residential wood combustion,» *Journal of Environment Sciences*, vol. 25, n° 19, pp. 1808-1816, 2013.
- [133] R. Bühler, A. Doberer, N. Klippel, T. Nussbaumer et W. Vock, «Influence of ignition and operation type on particle emissions from residential wood combustion,» chez *16th European Biomass Conference and Exhibition*, Valencia, 2-6 juin 2008.

- [134] Y. Dong, P. Kariher et J. Kinsey, «Evaluation of methods for the physical characterization of the fine particle emissions from two residential wood combustion appliances,» *Atmospheric Environment*, vol. 2009, pp. 4959-4967, 2009.
- [135] H. Bauer, R. Ellinger, H. Giebl, M. Kistler, J. Lohninger, H. Padouvas, H. Puxbaum et C. Schmidl, «Odor, gaseous and PM10 emissions from small scale combustion of wood types indigenous to Central Europe,» *Atmospheric Environment*, vol. 51, pp. 86-93, 2012.
- [136] ISO, «Combustible minéraux solides - Détermination des cendres,» ISO, Genova, 2010.
- [137] D. Rutherford, R. Wershaw, C. Rostad et C. Kelly, «Effect of formation conditions on biochars: Compositional and structural properties of cellulose, lignin, and pine biochars,» *Biomass and Bioenergy*, vol. 46, pp. 693-701, 2012.
- [138] K. Kim, J.-Y. Kim, T.-S. Cho et J. Choi, «Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pitch pine,» *Bioresource Technology*, vol. 118, pp. 158-162, 2012.
- [139] J. Pastor-Villegas, J. Meneses Rodríguez, J. Pastor-Valle et J. Rouquerol, «Adsorption–desorption of water vapour on chars prepared from commercial wood charcoals, in relation to their chemical composition, surface chemistry and pore structure,» *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 88, pp. 124-133, 2010.
- [140] C. Dupont, M. Peyrot, S. Salvador, S. Sephen et S. Valin, «Characterization of char and soot from millimetric wood particles pyrolysis in a drop tube reactor 800 and 1400°C,», *Fuel*, vol. 121, pp. 216-224, 2014.
- [141] Y. Chen, E. Hu, X. Hu, T. Liu, Y. Liu et R. Song, «Investigation of morphology, structure and composition of biomass-oil soot particles,» *Applied Surface Science*, vol. 270, pp. 596-603, 2013.
- [142] E. Hedberg, C. Johansson, P.-A. Johansson, A. Kristensson, M. Ohlsson, E. Swietlicki, V. Vesley, U. Wideqvist et R. Westerholm, «Chemical and physical characterization of emissions from birch wood combustion in a wood stove,» *Atmospheric Environment*, vol. 36, pp. 4823-4837, 2002.
- [143] Computational Modeling of Polymers, Dreker: CRC Press, 1992, p. 648.
- [144] L. Bellamy, The infrared spectra of complex molecules - Volume 2 - Advances in Infrared Group frequencies, vol. 2, Chapman and Hall, 1980, p. 308.
- [145] A. Belliot, «Huile de cade, goudron de huile, ichthyol : utilisations dermatologiques et cosmétiques,» Nantes, 2007.
- [146] M. Bari, G. Baumbach, B. Kuch et G. Scheffknecht, «Wood smoke as a source of particle-phase organic compounds in residential areas,» *Atmospheric Environment*, vol. 43, pp. 4722-4732, 2009.
- [147] AFNOR, NF ISO 565 : Tamis de contrôle - Tissus métalliques, tôles métalliques perforées et feuilles électroformées - Dimensions nominales des ouvertures., Saint-Denis: AFNOR, 1990.

- [148] C. Henry, J.-P. Minier et G. Lefèvre, «Towards a description of particulate fouling: From single particle deposition,» *Advances in Colloid and Interface Science*, Vols. %1 sur %2185 - 186, pp. 34-76, 2012.
- [149] Aliapur, «Densité réelle,» 2013. [En ligne]. Available: https://www.aliapur.fr/pdf/densitr_rrelle.pdf. [Accès le 05 09 2017].
- [150] K. Rockne, J. Taghon et D. Kosson, «Pore structure of soot deposits from several combustion sources,» *Chemosphere*, vol. 41, pp. 1125-1135, 2000.
- [151] S. Sensöz, «Slow pyrolysis of wood barks from *Pinus brutia* Ten. and product compositions,» *Bioresource Technology*, vol. 89, pp. 307-311, 2003.
- [152] M. Laurent et P.-L. Vuillermoz, «Conductivité thermique des solides,» *Techniques de l'Ingénieur*, n° %1K 420, p. 29, 1993.
- [153] J. Carson, S. Lovatt, D. Tanner et A. Cleland, «Predicting the effective thermal conductivity of unfrozen, porous foods,» *Journal of Food Engineering*, vol. 75, pp. 297-307, 2006.
- [154] Y. Bicer, S. Yilmaz, A. Devecioglu et G. Ozdamar, «A theoretical model for determining thermal conductivity of porous solid materials,» chez *9th International Conference on Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics*, Malta, 16-18 juin 2012.
- [155] L. Gong, Y. Wang, X. Cheng, R. Zhang et H. Zhang, «A novel effective medium theory for modelling the thermal conductivity of porous materials,» *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 68, pp. 295-298, 2014.
- [156] X. Déglisse, «Les conversions thermochimiques du bois,» *Revue Forestière Française*, vol. 34, n° %14, pp. 249-270, 1982.
- [157] M. Antal et M. Gronli, «The Art, Science, and Technology of Charcoal Production,» *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 42, n° %18, pp. 1619-1640, 2003.
- [158] H. Thunman, F. Niklasson, F. Johnsson et B. Leckner, «Composition of Volatile Gases and Thermochemical Properties of Wood for Modeling of Fixed or Fluidized Beds,» *Energy Fuels*, vol. 15, n° %16, pp. 1488-1497, 2001.
- [159] J. Hwang, S. Park, D. Seo et T.-U. Yu, «Study of the pyrolysis of biomass using thermo-gravimetric analysis (TGA) and concentration measurements of the evolved species,» *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 89, pp. 66-73, 2010.
- [160] N. Rabasso, *Chimie Organique : Hétéroéléments, stratégies de synthèse et chimie organométallique*, 2 éd., Bruxelles: De Boeck Université, 2009.
- [161] B. Batiot, «Etude expérimentale et numérique de la décomposition thermique du bois résineux,» Ecole Doctorale, Poitiers, 2015.
- [162] Y. Nakamura et T. Takeno, «Appropriate Criterion of Spontaneous Ignition of an Externally Heated Solid Fuel in Numerical Study,» *JSME International Journal*, vol. 44, n° %12, pp. 288-298, 2001.

- [163] J. Quintiere, «A theoretical basis for flammability properties,» *Fire and Materials*, vol. 30, pp. 175-214, 2006.
- [164] M. Hurley, *SFPE Handbook of Fire Protection*, New York: Springer, 2016, p. 3512.
- [165] N. Boonmee et J. Quintiere, «Glowing and flaming autoignition of wood,» *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 26, pp. 289-296, 2002.
- [166] D. Drysdale, *An Introduction to Fire Dynamics*, Chennai: Wiley, 2011, p. 564.
- [167] N. Boonmee et J. Quintiere, «Glowing ignition of wood: the onset of surface combustion,» *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 30, pp. 2303-2310, 2005.
- [168] F. Hermouet, HAL, Poitiers, 2015.
- [169] D. Marquis, E. Guillaume et A. Camillo, «Effects of oxygen availability on the combustion behaviour of materials in a controlled atmosphere cone calorimeter,» *Proceedings of the Eleventh International Symposium on Fire Safety Science*, vol. 11, pp. 138-151, 2014.
- [170] ISO, ISO 12828-1 : Méthode de validation des analyses de gaz d'incendie -- Partie 1: Limites de détection et de quantification, ISO, 2011, p. 21.
- [171] R. Chen, S. Lu, C. Li, Y. Ding, B. Zhang et S. Lo, «Correlation analysis of heat flux and cone calorimeter test data of commercial flame-retardant ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) rubber,» *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 123, pp. 545-556, 2016.
- [172] M. Janssens, «Piloted Ignition of Wood: A Review,» *Fire and Materials*, vol. 15, pp. 151-167, 1991.
- [173] M. Delichatsios, «Piloted ignition times, critical heat fluxes and mass loss rates at reduced oxygen atmospheres,» *Fire Safety Journal*, vol. 40, pp. 197-212, 2005.
- [174] W. An, L. Jiang, J. Sun et K. Liew, «Correlation analysis of sample thickness, heat flux, and cone calorimetry test data of polystyrene foam,» *J. Therm Anal Calorim*, vol. 119, pp. 229-238, 2015.
- [175] J. Luche, E. Mathis, T. Rogaume, F. Richard et E. Guillaume, «High-density polyethylene thermal degradation and gaseous compound evolution in a cone calorimeter,» *Fire Safety Journal*, vol. 54, pp. 24-35, 2012.
- [176] J. Luche, T. Rogaume, F. Richard et E. Guillaume, «Characterization of thermal properties and analysis of combustion behavior of PMMA in a cone calorimeter,» *Fire Safety Journal*, vol. 46, pp. 451-461, 2011.
- [177] M. Janssens, J. Kimble et D. Murphy, «Computer tools to determine material properties for fire growth modeling from cone calorimeter data,» chez *8th Proceedings of fire and materials*, San Francisco, 2003.
- [178] M. Spearpoint et J. Quintiere, «Predicting the piloted ignition of wood in the cone calorimeter using an integral model - effect of species, grain orientation and heat flux,» *Fire Safety Journal*, vol. 36, pp. 391-415, 2001.

- [179] L. Shi et M. Chew, «Experimental study of woods under external heat flux by autoignition,» *Therm Anal Calorim*, vol. 111, pp. 1399-1407, 2013.
- [180] M. Delichatsios, «Ignition Times for Thermally Thick and Intermediate Conditions in Flat and Cylindrical Geometries,» chez *Fire Safety Science - 6th International Symposium*.
- [181] P. Mindykowski, A. Fuentes, J.-L. Consalvi et B. Porterie, «Détermination des Propriétés d'inflammabilité de combustibles végétaux à partir d'expériences en allumage piloté,» chez *Congrès français de thermique - Energies et transports durables*, Le Touquet, 2010.
- [182] J. Staggs, «Thermal conductivity estimates of intumescent chars by direct numerical simulation,» *Fire Safety Journal*, vol. 45, pp. 228-237, 2010.
- [183] J. Staggs, «Convection heat transfer in the cone calorimeter,» *Fire Safety Journal*, vol. 44, pp. 469-474, 2009.
- [184] B. Batiot, J. Luche et T. Rogaume, «Thermal and chemical analysis of flammability and combustibility of fir wood in cone calorimeter coupled to FTIR apparatus,» *Fire and Materials*, vol. 38, pp. 418-431, 2014.
- [185] D. Quang Do, J. Luche, F. Richard, T. Rogaume, C. Bourhy-Weber et S. Ruban, «Determination of characteristic parameters for the thermal decomposition of epoxy resin/carbon fibre composites in cone calorimeter,» *International Journal Of Hydrogen Energy*, vol. 38, pp. 8167-8178, 2013.
- [186] J. Staggs, «Savitzky–Golay smoothing and numerical differentiation of cone calorimeter mass data,» *Fire Safety Journal*, vol. 40, pp. 493-505, 2005.
- [187] M. Janssens, «Measuring Rate of Heat Release by oxygen consumption,» *Fire Technology*, vol. Août 1991, pp. 234-249, 1991.
- [188] Y. Schmidt-Le Tallec, «Valorisation de différents polyols dans des systèmes retardants de flamme,» HAL, Lille, 1992.
- [189] S. Kang, S. Choi et J. Choi, «View factor in cone calorimeter testing,» *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 93, pp. 217-227, 2016.

Annexe A

L'Annexe A recense les propriétés thermo-physiques et radiatives des différents solides (vermiculite, acier inoxydable, laine de roche, silicate de calcium et brique réfractaire) utilisées dans le cadre de la simulation numérique du four de résistance au feu. Les températures sont exprimées en degré Kelvin.

Grandeurs	Brique réfractaire [31]
ρ [$kg.m^{-3}$]	560
c_p [$J.kg^{-1}.K^{-1}$]	$-1096,18 + 10,6332.T - 1,511.10^{-2}.T^2 + 9,6225.10^{-6}.T^3 - 2,2628.10^{-9}.T^4$
λ [$W.m^{-1}.K^{-1}$]	$1,63.10^{-2} + 2,66.10^{-4}.T - 6,44.10^{-8}.T^2$
ε [-]	Gamme de 0,30 ($2\mu m$) à 0,90 (< $0,5\mu m$ & > $10\mu m$) / Choix : 0,6
n [-]	1,119

Tableau A-1 : Données thermo-physiques de la brique réfractaire

Grandeurs	Silicate de calcium
ρ [$kg.m^{-3}$]	245
c_p [$J.kg^{-1}.K^{-1}$]	$-626,25 + 7,6269.T - 1,095.10^{-2}.T^2 + 7,0305.10^{-6}.T^3 - 1,6458.10^{-9}.T^4$
λ [$W.m^{-1}.K^{-1}$]	$0,0327 + 1,00.10^{-4}.T + 5,10.10^{-22}.T^2$
ε [-]	Gamme de 0,85 0 à 0,95 / Choix : 0,9
n [-]	1,050

Tableau A-2 : Données thermo-physiques du silicate de calcium

Grandeurs	Vermiculite
ρ [$kg.m^{-3}$]	700
c_p [$J.kg^{-1}.K^{-1}$]	$-644,32 + 8,1584.T - 1,145.10^{-2}.T^2 + 7,2303.10^{-6}.T^3 - 1,6650.10^{-9}.T^4$
λ [$W.m^{-1}.K^{-1}$]	$0,1664 + 5,00.10^{-5}.T$
ε [-]	Gamme de 0,85 0 à 0,95 / Choix : 0,9
n [-]	1,144

Tableau A-3 : Données thermo-physiques de la vermiculite

Grandeurs	Laine de roche en vrac et en coquille
ρ [$kg.m^{-3}$]	100
c_p [$J.kg^{-1}.K^{-1}$]	$-589,34 + 7,2993.T - 1,004.10^{-2}.T^2 + 6,2001.10^{-6}.T^3 - 1,4155.10^{-9}.T^4$
λ [$W.m^{-1}.K^{-1}$]	$0,1737 - 1,08.10^{-3}.T + 2,89.10^{-6}.T^2 - 2,88.10^{-9}.T^3 + 1,23.10^{-12}.T^4$
ε [-]	Aucune donnée trouvée / Choix arbitraire : 0,5
n [-]	1,023

Tableau A-4 : Données thermo-physiques de la laine de roche en vrac et en coquille

Grandeurs	Acier Inoxydable [32] [33] [34]
ρ [$kg.m^{-3}$]	7820
c_p [$J.kg^{-1}.K^{-1}$]	$349,15 + 0,4688.T - 4,0675.10^{-4}.T^2 + 1,34.10^{-7}.T^3$
λ [$W.m^{-1}.K^{-1}$]	16,5 à 425°K
ε [-]	Gamme de 0,4 à 0,6 pour acier 304 et 316 à 700°C Choix : 0,5 pour configuration « Té Fermé » Choix : 0,8 pour configuration « Té Ouvert »
n [-]	2,757

Tableau A-5 : Données thermo-physiques de l'acier inoxydable

La Figure A-1 illustre le banc de résistance au feu instrumenté au cours d'une expérimentation.



Figure A-1 : Photographie du banc de résistance au feu instrumenté

ANNEXE B

L'Annexe B a pour objectif d'apporter les informations complémentaires à celles proposées dans le manuscrit. Il est abordé avec plus de précision les caractéristiques techniques des bancs expérimentaux utilisés et expliqué plus finement les protocoles d'essais avec les particularités associées.

B-1 Composition chimique des résidus

a. Teneur en cendre

L'agression thermique des résidus dans le four à moufles s'opère en deux temps :

- Un premier échauffement de 500°C pendant 90 *min*.
- Puis une agression à 815°C pendant au moins 60 *min*. Dans notre cas, nous choisissons 240 *min* de manière à être certains que l'échantillon soit bien inerte en fin d'essai

Un point d'attention est nécessaire concernant les coupelles, où sont déposés les échantillons de créosote. Elles sont en quartz pouvant être utilisées jusqu'à 1000°C et ne connaissent ni de dégradation ni de dilatation ce qui ne biaise pas la pesée. Le poids de l'échantillon est déterminé en fonction de la surface utile de la coupelle de manière à éviter une couche de résidus trop importante. Il est préconisé de ne pas dépasser 0,15 $g \cdot cm^{-2}$ [136] soit au maximum 24 *g* de matière (coupelle de diamètre de 7,4 *cm*). Celle-ci pourrait jouer un rôle d'isolant thermique et agresser le résidu de façon hétérogène. La masse validée est de (3,5 ± 0,2) *g* de manière à respecter la contrainte précédente et de garder suffisamment d'échantillon pour les autres expérimentations.

b. Teneur en humidité

Les caractéristiques techniques de l'analyseur MA-35 utilisé sont récapitulées dans le Tableau B-1. Cet appareil est équipé d'une balance et d'une résistance chauffante. L'échantillon est soumis à une température de 105°C. Dès que la variation de poids entre deux pesées successives (espacées de 30 s) est inférieure à 0,1%, la mesure est arrêtée.

Données sur l'analyseur	
Résolution	1 <i>mg</i>
Reproductibilité	± 0,05%
Plage de pesée	Jusqu'à 35 <i>g</i>
Résolution température	1°C
Plage de température	Jusqu'à 160°C

Tableau B-1 : Caractéristiques de l'analyseur d'humidité

La perte de poids engendrée permet de calculer la teneur en humidité de l'échantillon par l'équation B-1 :

$$H_b = \frac{(m_{initiale} - m_{final})}{(m_{initiale})} \cdot 100 \quad \text{Équation B-1}$$

Pour chaque essai, la masse de l'échantillon testée est de (2,5 ± 0,1) *g*.

B-2 Analyse spectroscopique

Les caractéristiques de l'analyseur Spectrum GX 2000 utilisé sont présentées dans le Tableau B-2.

Données sur le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier	
Modèle	Spectrum GX 2000
Résolution	4 cm^{-1}
Nombre de scans	32
Etendue de mesure	450 – 4000 cm^{-1}

Tableau B-2 : Caractéristiques techniques de l'IRTF Spectrum GX 2000

Deux modes de préparation sont utilisés du fait que les résidus se déclinent sous forme de solides (poudre ou de blocs très friables) et de liquides. Les échantillons solides sont dilués dans environ 20% de KBr puis mis sous forme de pastilles. Pour le liquide, il est placé entre 2 fenêtres de KBr. Ces pastilles sont maintenues dans le compartiment de mesure qui est balayé par l'azote pour limiter la présence parasite de CO₂ et d'H₂O.

Cette méthode ne permet pas de faire des analyses quantitatives car l'épaisseur des pastilles varie entre échantillons et tout comme la dilution des échantillons dans le KBr. Ainsi, le niveau initial de transmission diverge entre échantillon, cette méthode est donc essentiellement qualitative.

De manière à identifier les liaisons chimiques parasites liées au contenant et de les soustraire lors du traitement, une mesure avec un blanc est réalisée en amont des essais. De plus, la résolution et la vérification de l'échelle des nombres d'onde sont réalisées en enregistrant le spectre d'un film de polystyrène (une fois par jour).

B-3 Analyse structurale des résidus

a. Analyse granulométrique

L'analyse granulométrique se réalise à travers 9 tamisoirs en toile métallique avec des tailles de mailles différentes (selon NF ISO 565 [147]). Les diamètres des tamisoirs sont recensés dans le Tableau B-3.

Etage	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Diamètre [mm]	≥ 4	≥ 3,15	≥ 2,5	≥ 2	≥ 1,6	≥ 1,25	≥ 1	≥ 0,4	≥ 0,045

Tableau B-3 : Diamètre des 9 tamisoirs utilisés

Il n'est pas réalisé un tamisage de tous les étages de manière automatique principalement à cause de la difficulté de désembotement des étages et de dégradation structurale des résidus. En effet, l'étape de démontage cause une perte d'échantillons trop importante. C'est pourquoi une méthode manuelle est utilisée, surement moins homogène dans la manière et l'intensité des secousses, mais plus précise quant à la détermination de la proportion massique des particules/grains récupérées à chaque étage et une non dégradation des particules/grains. Ainsi, le tamisage s'effectue donc de manière manuelle par un mouvement régulier pendant 30 s pour chacun des 9 étages. Après chaque tamisage, il est noté la masse de particules/grains recueillis.

A partir de cette méthode, le traitement des résultats se réalise en présentant la proportion massique de résidu en fonction de la taille des particules/grains de l'échantillon, par deux méthodologies :

- Une reposant sur l'addition des proportions massiques des différentes tailles en partant de 0,045 jusqu'à 4 mm (cf. Figure B-1-a). Ceci permet de définir une tendance de l'évolution de la granulométrie et donc de proposer un premier classement.
- L'autre recensant la proportion massique propre à chaque taille de particules/grains (cf. Figure B-1-b). Elle permet une analyse plus précise et donc, d'affiner le classement issu de la première méthode.

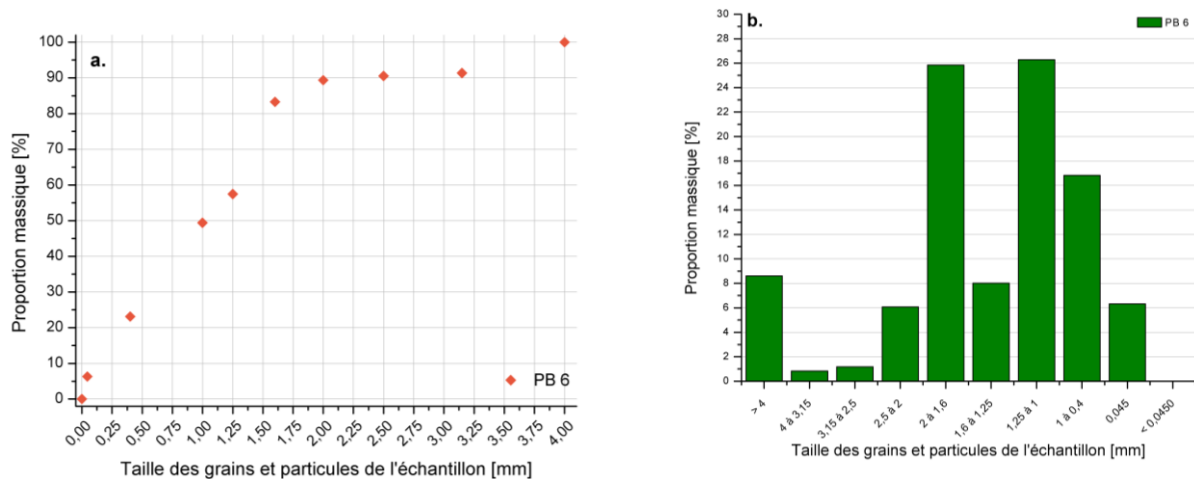


Figure B-1 : Exemple de traitement pour l'échantillon PB 6

b. Analyse macroscopique

L'analyse macroscopique consiste à la prise de multiples clichés dans les mêmes conditions des différents résidus.

- La première étape correspond à une vue globale de l'échantillon où il est distinctivement séparé (cf. Figure B-2-a) :
 - Le résidu en tant que tel dans le récipient de stockage.
 - Les particules sous formes de grosses particules (épaisseur supérieure à 2 mm).
 - Les particules sous formes de plaques (épaisseur inférieure à 2 mm).
- La seconde étape concentre l'étude sur les particularités des aspects de chacune des structures des particules observées. Pour ce faire, des clichés zoomés sont réalisés comme l'illustre la Figure B-2-b et c.



Figure B-2 : Cliché global (a) et resserrés (b & c) du résidu "réel" PB2

c. Analyse microscopique

Pour affiner l'analyse macroscopique, l'utilisation d'un microscope permet d'atteindre des échelles de mesure de l'ordre du μm voir du nm . Dans le cas de l'étude portant sur des résidus de diamètre minimal observé de $4 \mu\text{m}$ (analyse granulométrique), un microscope à balayage électronique (SEM) est à privilégier. Toutefois, au regard du caractère polluant (poussière) des résidus, nous n'avons pas pu utiliser cette technologie. Par conséquent, les caractéristiques techniques du microscope optique de type Axio Imager Vario Z2 (fabricant Zeiss) sont recensées dans le Tableau B-4.

Modèle	Axio Imager Vario Z2
Type	Microscope à optique
Imagerie	2D et 3D
Grossissement	x2,5 à x100
Nombre de palier	6
Résolution	10 nm
Taille échantillon max	100 x 100 mm
Méthode de contraste	Lumière réfléchie : champ clair, champ sombre et polarisation simple

Tableau B-4 : Caractéristiques techniques du microscope Axio Imager Vario Z2

Pour les matériaux sous forme de blocs, les grossissements communs sont x2,5 (vue d'ensemble), x20 (vue intermédiaire) et x50 (vue détaillée). Si possible, des mesures à x100 pour mettre en avant un aspect particulier sont également réalisées. Pour les matériaux sous forme de poudre, les grossissements communs sont x2,5 (vue d'ensemble) et x5 (vue intermédiaire), si possible également à x10 ou x20.

Pour les échantillons en poudre, les grossissements supérieurs à x20 ne sont pas utilisables à cause de la forte profondeur de champs et des espaces libres entre grains, rendant les clichés non interprétables.

La plupart des échantillons dispose de reliefs plus ou moins marqués. Pour obtenir une image nette sur tous les champs (éviter des flous dus au réglage de la netteté), le mode « Z-Stack » est utilisé. Il permet de prendre une multitude de photo à différentes profondeurs (différents réglages de netteté) pour ensuite compiler l'ensemble et obtenir un seul cliché net.

Trois méthodes de contraste sont utilisées :

Type de lumière	Intérêt & rôle
Lumière réfléchie en champ sombre	<ul style="list-style-type: none"> Permet d'améliorer le contraste de l'échantillon à priori transparent ou difficile à observer au microscope classique Produit une image à fond noir où apparaissent les structures en clair. Mise en évidence des particules cristallisées, rayures...
Lumière réfléchie en champ clair	<ul style="list-style-type: none"> C'est la microscopie classique avec peu de contraste sur un fond clair Permet d'observer les structures colorées
Lumière réfléchie à contraste de polarisation	<ul style="list-style-type: none"> Permet d'éviter les reflets et d'augmenter le contraste Porte un intérêt pour identifier la présence de matériaux inorganiques

Tableau B-5 : Caractéristiques des trois sources de lumière utilisées

B-4 Analyse thermo-physique des résidus

a. Masse volumique apparente et réelle

Les méthodes pour déterminer la densité apparente et la densité réelle divergent.

L'estimation de la masse volumique apparente (ρ_{app}) est calculée en remplissant un volume connu (V_r) par une masse connue de résidu ($m_{résidu}$). Le rapport de ces deux grandeurs nous permet de déterminer la densité apparente comme le souligne l'équation B-2 Les essais sont répétés au minima 5 fois.

$$\rho_{app} = \frac{m_{résidu}}{V_r} \quad [kg \cdot m^{-3}] \quad \text{Équation B-2}$$

La masse volumique réelle est généralement estimée à partir d'un pycnomètre à hélium. Cet appareil permet d'obtenir l'ensemble des informations quant à la porosité et à la densité (apparente et réelle) des résidus. Cependant, nous n'avons pas pu utiliser ce type d'appareil car les résidus sont trop poussiéreux et sales selon les prestataires. Par conséquent, une méthode moins précise est utilisée mais qui apporte de bon résultat pour les poudres [149]. Cette méthode consiste à remplir dans un premier temps un volume connue d'eau ($V_{eau\ max}$) dont la température et la masse est connue. Dans un second temps, une masse connue de résidu ($m_{résidu}$) est immergée dans le même récipient avec de l'eau ($V_{eau\ fin}$). La différence de volume d'eau estimée au cours de ces deux essais permet de connaître

le volume réel de résidu en supprimant l'air entre les particules et en partie l'air présent dans les pores (remplacer par l'eau). L'équation B-3 est la suivante :

$$\rho_{réelle} = \frac{m_{résidu}}{V_{eau\ max} - V_{eau\ fin}} \quad [kg \cdot m^{-3}] \quad \text{Équation B-3}$$

Notons toutefois que cette méthode ne permet pas de calculer la porosité des résidus puisque la distinction entre la partie d'air autour de la particule de celle à l'intérieur de la particule est impossible.

b. Conductivité thermique

Mesure de la conductivité et de l'effusivité thermique

Les caractéristiques de l'analyseur TCi du fabricant C-Therm sont présentées dans le Tableau B-6.

Données sur l'analyseur	
Gamme de mesure de conductivité thermique	0 à 500 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
Gamme de mesure de l'effusivité thermique	0 à 38 000 $W \cdot \sqrt{s} \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$
Gamme de température	-50 à + 200°C
Précision	> 1% de SD de 0 à 50°C
Exactitude	> 5% de 0 à 50°C
Voltage maximum	6,5 V
Durée de l'essai	0,8 à 3 s
Taille minimale de l'échantillon	17 mm
Épaisseur minimale de l'échantillon	1 mm

Tableau B-6 : Caractéristiques de l'analyseur de conductivité et d'effusivité thermique

Aucun échantillon n'a été séché (pas de passage en étuve), par conséquent ils disposent de leur humidité naturelle. De même, les échantillons de résidu (noté PBX et PGIX) sont testés dans leur forme initiale (non broyés) contrairement aux échantillons de granulé de bois, de bûche de bois et de charbon qui sont broyés. Les cendres et le goudron sont également testés dans leur forme originelle.

Par ailleurs, une étude préliminaire est réalisée pour s'assurer que les résultats ne divergent pas en fonction du point de prélèvement dans le récipient de stockage de chacun des résidus. Ce contrôle est effectué sur les échantillons PB4, PBA2 et PG13.

Les essais sont réalisés à température ambiante comprise entre 17 et 22,7°C.

La dérive et la conformité du capteur sont contrôlées en amont et en aval des séries d'essai avec une mousse haute densité de référence (nommée LAF 6720) dont la conductivité thermique est proche de celles des résidus étudiés ($0,061 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$). Nous déterminons également la conductivité de l'air ambiant. Il convient de noter que le capteur est nettoyé entre chaque échantillon testé.

Les échantillons sont positionnés à l'interface du capteur à travers le creuset en laiton de 19,9 mm de diamètre et 9,2 mm de haut. Les échantillons sont par la suite tassés de manière à avoir le meilleur contact entre le capteur et l'échantillon. Au total, 14 configurations de cumul de poids sont choisies de manière à avoir plusieurs taux de tassement nécessaire à la détermination de la loi reliant le taux de tassement à la conductivité thermique pour les échantillons dont les résultats sont les plus hétérogènes. Le Tableau B-7 résume le cumul des poids choisi pour chacun des niveaux de tassement étudié. Le diamètre du premier poids en contact avec l'échantillon est toujours de 17,0 mm.

Configuration	Cumul [g]	Force [Bar]	Nb poids	Configuration	Cumul [g]	Force [Bar]	Nb poids
1	0	0	0	8	1532,21	0,675	2
2	32,08	0,014	1	9	2032,14	0,895	2
3	65,38	0,029	1	10	2532,14	1,115	2
4	532,15	0,234	2	11	3032,20	1,336	3
5	565,45	0,249	2	12	3532,27	1,556	4
6	912,75	0,402	3	13	4032,43	1,776	3
7	1032,14	0,455	2	14	4532,42	1,997	4

Tableau B-7 : Configuration d'assemblage de poids pour réaliser des tassements de 0 à 2 Bar

Le taux de tassement est déterminé pour chacun des essais à travers la mesure de l'évolution de l'épaisseur du résidu et de la masse d'échantillon dans le creuset ; autrement dit, sa densité.

Le protocole expérimental est le suivant. Pour chaque essai, le creuset est rempli de résidu dans sa totalité de manière à ce que le résidu soit au même plan que le sommet du creuset. Ensuite nous venons déposer le premier poids correspondant à la configuration 1 (Figure B-3-a). Une fois les 5 conductivités mesurées, il est estimé la perte d'épaisseur. Nous positionnons le second poids sur le premier (Figure B-3-b). Nous sommes désormais dans la configuration 4. Nous répétons les mêmes étapes que précédemment et continuons avec les autres poids de manière à augmenter le tassement. Une fois l'ensemble des tassements réalisés, nous estimons sa masse. Nous notons également si la compression de l'échantillon est suffisante pour le rendre compact, comme une pastille ou s'il reste friable.



Figure B-3 : Cliché de tassement des résidus – a. Configuration 1 : 0 Bar – b. Configuration 4 : 0,23 Bar

Influence de la compression

L'influence de la compression consiste à déterminer la quantité d'air théorique extraite selon l'équation B-4 :

$$\text{Air extrait} = \frac{\lambda_{\text{résidu non compressé}} - \lambda_{\text{résidu compressé}}}{\lambda_a - \lambda_{\text{résidu compressé}}} \quad [\%] \quad \text{Équation B-4}$$

Plusieurs manières sont envisageables pour présenter l'évolution de la conductivité thermique en fonction de l'influence du tassement. Il est choisi de présenter le taux de compression des résidus en fonction de la conductivité thermique. Il est néanmoins nécessaire de corriger la valeur de la conductivité thermique en fonction de la densité. En effet, pour un même échantillon la densité apparente peut varier entre deux séries de mesure. Etant donné que nous résonnons sur un taux de compression volumique, l'absence de correction entraîne potentiellement des erreurs. Deux échantillons représentatifs des résidus sous forme de poudre (PB10 et PB7) et de bloc (PBA1-C5 et PB11) mais aussi un résidu PGI (PGI3), la cendre de bûche et le charbon sont sélectionnés.

De manière générale, la loi de corrélation est soit linéaire, soit logarithmique comme l'illustre respectivement la figure 4-a et 4-b. Notons que la nature du modèle semble dépendre de la forme du résidu, tout particulièrement de sa granulométrie. En effet, lorsque le résidu est majoritairement constitué de particules fines (inférieures à 1 mm), la loi correspond à une loi logarithmique. Au contraire si l'échantillon se présente sous forme de bloc avec une forte proportion (supérieure à 30% w. t.) de particules supérieures à 3 mm, la loi est linéaire. Pour certains échantillons sous forme de poudre, si plus de 10% w. t. des particules sont supérieures à 3 mm, la loi de régression peut également être linéaire.

En détails, la Figure B-4-a et Figure B-4-b représente respectivement l'évolution de la compression du résidu PB10 et PB7 en fonction de la conductivité thermique. Dans les deux cas, le coefficient de régression est supérieur à 0,85 (0,88 et 0,93) ce qui laisse suggérer que l'équation de régression est adaptée à la distribution des points.

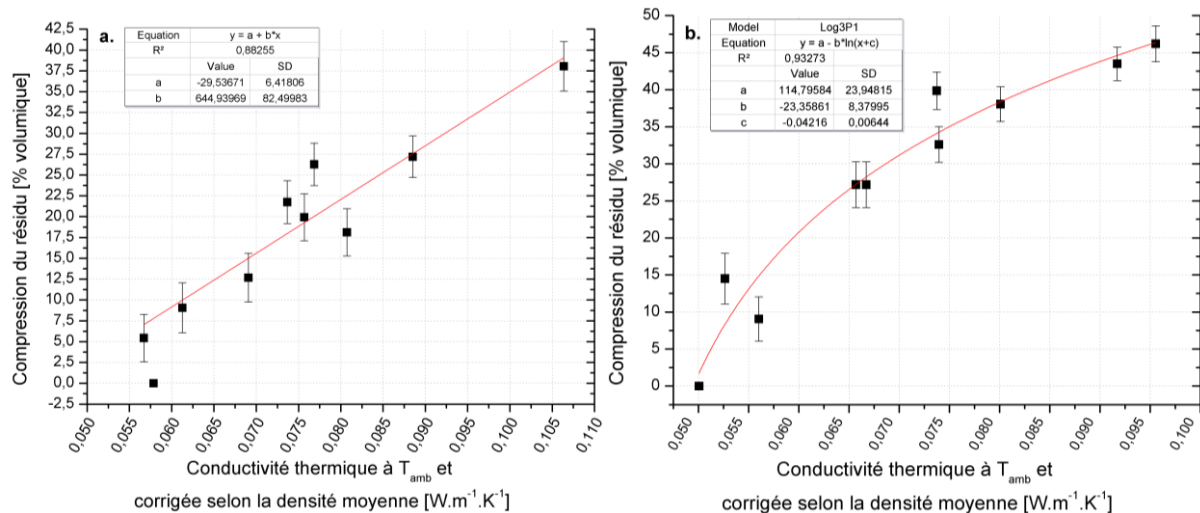


Figure B-4 : Evolution du taux de compression des résidus PB10 (a) et PB7 (b) en fonction de la conductivité thermique. La courbe rouge correspond à une régression linéaire (a) ou logarithmique (b)

Des résultats équivalents sont obtenus pour les autres types de résidus (PB sous forme de bloc, cendre, charbon et PGI).

c. Porosité

Plusieurs articles proposent des modèles numériques (théorie du milieu efficace, Maxwell–Eucken en série ou parallèle...) pour déterminer la conductivité thermique effective des poudres alimentaires de différentes structures [153, 154, 155]. Ces modèles tiennent compte généralement de la porosité et des conductivités thermiques de l'air et du matériau sans pore.

D'une part, il existe les modèles dits « rigides », à savoir que la conductivité thermique efficace ne tient compte que de la conductivité thermique et de la fraction volumique de chacun des matériaux (solide ou gaz) composant le milieu. D'autre part, les modèles dits « flexibles » prennent en compte les mêmes paramètres que les modèles « rigides ». La différence réside dans l'ajout d'un ou plusieurs paramètres de pondération (nommé j), par exemple la géométrie ou l'interaction des pores. Dans notre cas, il transcrit la qualité du transfert de chaleur avec le matériel. C'est-à-dire que s'il existe une résistance de contact significative au transfert de chaleur entre des particules voisines dans des matériaux granulaires, la valeur de j est faible.

Dans cette étude, le modèle « flexible » est retenu, basé sur la modification des modèles Maxwell en y ajoutant un paramètre de pondération empirique (j). Ce paramètre transcrit la qualité de la résistance de contact au transfert de chaleur entre des particules voisines dans des matériaux granulaires. Cette résistance de contact est causée par une faible surface de contact entre les grains mais aussi en raison de l'obstruction au flux de chaleur provoquée par des composants gazeux. Par exemple, les matériaux disposant de vide isolé (poche d'air) ont une valeur j supérieure par rapport à un réseau de pore interconnecté dans une matrice continue. La porosité (φ) se détermine par l'équation B-5, où nous trouvons la conductivité thermique apparente (λ_{app}) et la conductivité de l'air ambiant (λ_a), toutes les deux mesurées, ainsi que la conductivité thermique réelle (λ_c) après avoir extrait tout l'air (déterminée par analyse graphique).

$$\varphi = \frac{\lambda_{app} \left(\frac{j^2}{1-j^2} \right) \lambda_c + \lambda_a \lambda_{app} - \lambda_c^2 \left(\frac{j^2}{1-j^2} \right) - \lambda_c \lambda_a}{-\lambda_{app} \lambda_c + \lambda_{app} \lambda_a - \lambda_c^2 \left(\frac{j^2}{1-j^2} \right) + \lambda_c \lambda_a \left(\frac{j^2}{1-j^2} \right)} \quad \text{Équation B-5}$$

Cette équation permet de déterminer les mêmes porosités internes ou externes du matériau que le modèle Maxwell-Eucken si nous considérons respectivement les valeurs de j suivantes :

$$j_{interne} = \sqrt{2/3} \quad \text{et} \quad j_{externe} = \sqrt{\frac{2\lambda_a/\lambda_c}{1+2\lambda_a/\lambda_c}} \quad \text{Équation B-6}$$

De plus, il faut déterminer de manière empirique les bornes valables du domaine à partir de l'équation de l'EMT. Pour les poudres alimentaires isotropes et pour une estimation raisonnable, il est conseillé de choisir une valeur de j de milieu de gamme. L'incertitude associée correspond alors à la différence des porosités calculées en milieu de gamme et aux bornes.

$$u(\varepsilon\varphi) = \text{Max}[\varphi_{\text{milieu de gamme}} - \varphi_{\text{borne haute ou basse}}] \quad \text{Équation B-7}$$

Les hypothèses suivantes sont considérées pour l'utilisation du modèle de détermination de la porosité à partir de la conductivité thermique du résidu et de l'air.

- L'impact de la porosité interne est négligé dans l'estimation de la conductivité thermique. En effet, lors des essais de compression, l'air extrait des pores du résidu ne sont pas estimables. A moins que la compression cause une destruction de la structure du résidu ;
- Le milieu est isotrope.
- Les pores ou vides sont essentiellement comblés par de l'air non saturé en eau ;
- La conductivité thermique du matériau sans pore (λ_c) est déterminée à partir de l'équation de la courbe de tendance linéaire ou logarithmique de l'évolution de la compression en fonction de la conductivité thermique. Le λ_c ainsi calculé correspond à une compression de 88%, c'est-à-dire quand l'épaisseur de résidu est équivalente à l'épaisseur de pénétration du flux de chaleur (environ 1,1 cm).
- La conductivité thermique de l'air est considérée à $0,02705 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (moyenne sur les différents jours d'essai).

Les tableaux suivants résument les différentes conductivités thermiques mesurées, ou calculées, nécessaires au calcul de la porosité externe des différents résidus. Le Tableau B-8 concerne les matériaux avec une loi de régression linéaire de type $\tau = a + b \cdot \lambda$.

Echantillon	λ_{eff} [W . m ⁻¹ . K ⁻¹]	Loi de tendance – Taux de compression en fonction de λ [% volumique]	Loi de tendance – Erreur sur les paramètres (a / b)	R ² [-]	λ_c [W . m ⁻¹ . K ⁻¹]
PB3	0,0578 ± 0,0065	-19,18 + 401,14 . λ	5,88 / 67,02	0,832	0,2672
PB10	0,0580 ± 0,0021	-29,53 + 644,94 . λ	6,42 / 82,50	0,882	0,1822
PBA2 H	0,0594 ± 0,0021	-68,86 + 1350,03 . λ	5,67 / 81,32	0,981	0,1162
PB1	0,0655 ± 0,0031	-55,35 + 832,86 . λ	14,36 / 182,11	0,768	0,1721
PB2	0,0614 ± 0,0021	-16,72 + 462,34 . λ	7,39 / 86,57	0,846	0,2265
PB4	0,0581 ± 0,0045	-13,56 + 423,56 . λ	6,51 / 88,17	0,734	0,2398
PB12	0,0497 ± 0,0021	-42,16 + 841,74 . λ	4,46 / 57,85	0,988	0,1546
PBA1-C1	0,0663 ± 0,0023	-31,41 + 499,96 . λ	24,74 / 306,87	0,292	0,2388
PBA1-C2	0,0584 ± 0,0021	-34,66 + 568,24 . λ	4,71 / 62,86	0,953	0,2159
PBA1-C3	0,0601 ± 0,0028	-32,26 + 649,62 . λ	8,09 / 110,98	0,869	0,1851
PBA1-C4	0,0684 ± 0,0022	-35,45 + 502,00 . λ	4,19 / 45,47	0,976	0,2459
PBA1-C5	0,0625 ± 0,0021	-32,54 + 488,46 . λ	2,62 / 28,23	0,987	0,2468
PBA2 V	0,0719 ± 0,0036	-25,89 + 477,75 . λ	5,79 / 70,68	0,882	0,2384
Charbon	0,0535 ± 0,0029	-40,97 + 665,41 . λ	5,35 / 70,85	0,967	0,1938

Tableau B-8 : Loi de comportement linéaire de la conductivité thermique en fonction du taux de compression

Le Tableau B-9 recense les matériaux avec une loi logarithmique du type $\tau = a - b \cdot \ln(\lambda - c)$.

Echantillon	λ_{eff} [W.m ⁻¹ .K ⁻¹]	Loi de tendance – Taux de compression en fonction de λ [% volumique]	Loi de tendance – Erreur sur les paramètres (a / b / c)	R ² [-]	λ_c [W.m ⁻¹ .K ⁻¹]
PB5	0,0505 ± 0,0021	95,09 + 17,04 . ln(λ – 0,047)	7,63 / 2,40 / 0,001	0,979	0,2597
PB6	0,0535 ± 0,0021	91,38 + 17,23 . ln(λ – 0,049)	18,85 / 5,66 / 0,004	0,921	0,2681
PB7	0,0515 ± 0,0021	114,79 + 23,36 . ln(λ – 0,042)	23,94 / 8,38 / 0,006	0,933	0,2721
PB8	0,0475 ± 0,0021	114,62 + 24,58 . ln(λ – 0,039)	15,76 / 5,85 / 0,005	0,973	0,2760
PB9	0,0621 ± 0,0021	97,75 + 23,14 . ln(λ – 0,047)	38,69 / 15,10 / 0,018	0,832	0,2965
PB11	0,0660 ± 0,0027	36,86 + 5,84 . ln(λ – 0,066)	9,4 / 2,32 / 0,002	0,819	0,2603
PGI1	0,0613 ± 0,0021	73,30 + 11,57 . ln(λ – 0,06)	3,38 / 1,23 / 8,69E ⁻⁴	0,984	0,2547
PGI2	0,0647 ± 0,0021	69,62 + 11,06 . ln(λ – 0,064)	8,56 / 3,11 / 0,002	0,865	0,2591
PGI3	0,0552 ± 0,0021	89,56 + 17,01 . ln(λ – 0,050)	12,11 / 4,91 / 0,005	0,847	0,2708
PGI4	0,0746 ± 0,0021	59,91 + 10,68 . ln(λ – 0,072)	5,05 / 1,90 / 0,003	0,945	0,2833
PGI5	0,0716 ± 0,0022	60,80 + 10,47 . ln(λ – 0,069)	9,98 / 3,80 / 0,005	0,884	0,2757
Cendre B	0,0478 ± 0,0022	86,43 + 15,66 . ln(λ – 0,031)	31,31 / 13,15 / 0,012	0,531	0,2454
Cendre G	0,0519 ± 0,0021	87,40 + 14,57 . ln(λ – 0,046)	19,97 / 7,82 / 0,009	0,647	0,2477

Tableau B-9 : Loi de comportement logarithmique de la conductivité thermique en fonction du taux de compression

d. Pouvoir Calorifique

Les caractéristiques de la bombe calorimètre, modèle C200 du fabricant Hilton, sont présentées dans le Tableau B-10.

Données sur la bombe calorimètre	
Modèle	C 200
Valeur maximale admissible	29 300 kJ.kg ⁻¹
Résolution de la température	0,01°C
Volume de la chambre	300 mL
Quantité d'eau de la chemise	(2 000 ± 20) mL

Tableau B-10 : Caractéristiques techniques de la bombe calorimétrique C200

La mesure de la variation et du gradient de température du bain permet de résoudre l'équation B-8 :

$$m_{\text{éch}} \cdot PCS_{s,\text{éch}} = (m_{\text{eau}} \cdot c_p \text{ eau} + K_{\text{bombe}}) \cdot \Delta T \quad \text{Équation B-8}$$

Le pouvoir calorifique supérieur sec peut alors être déterminé. Il est plus courant d'utiliser le PCI ($PCI_{\text{éch}}$) notamment pour tenir compte de l'humidité (H_b) et de la fraction massique en hydrogène (H_H) de l'échantillon. L'équation B-9 est la suivante :

$$PCI_{\text{éch}} = \frac{(100-H_b) \cdot (PCS_{s,\text{éch}} - 9 \cdot Lv_{\text{eau}} \cdot H_H)}{100} - \frac{H_b \cdot Lv_{\text{eau}}}{100} \quad \text{Équation B-9}$$

Avant et après chaque campagne d'essai, un étalonnage de l'appareil est effectué à partir d'acide benzoïque dont son pouvoir calorifique supérieure est de 26 453 J.g⁻¹ (donnée constructeur). Ceci nous permet de connaître la constante de l'appareil et de déterminer une possible dérive au cours du temps. Les essais sont réalisés à une température ambiante comprise entre 16,4 et 18,1°C.

Les incertitudes de mesure sur le PCS sont déterminées à partir des données du contrôleur de température (zéro et résolution) et de la balance (résolution, reproductibilité et linéarité), à travers la répétabilité des essais sur les résidus et la prise en compte des incertitudes du coefficient de la bombe calorimètre. Nous considérons que les PCS du nichrome, fil de coton et de l'acide benzoïque sont bien connus, c'est pourquoi nous attachons une erreur à hauteur de 2,5% de la valeur nominale.

Les incertitudes de mesure sur le PCI prennent en compte des incertitudes sur PCS ainsi que les incertitudes respectives à l'humidité et à la teneur en hydrogène des résidus.

Classiquement, les échantillons sont comprimés à l'aide d'une presse engendrant une pastille (cf. Figure B-5-a). Cette forme compacte permet d'éviter que des particules s'envoient lors de l'injection de l'oxygène à 24 bars dans la bombe. Néanmoins, selon la physiologie des résidus et malgré la presse, il n'est parfois pas possible de former une pastille ou du moins qu'en partie (cf. Figure B-5-b). Par conséquent, certains essais sont réalisés avec des échantillons sous forme de poudre essentiellement ou sous un mélange de pastille et de poudre (cf. Figure B-5-b).

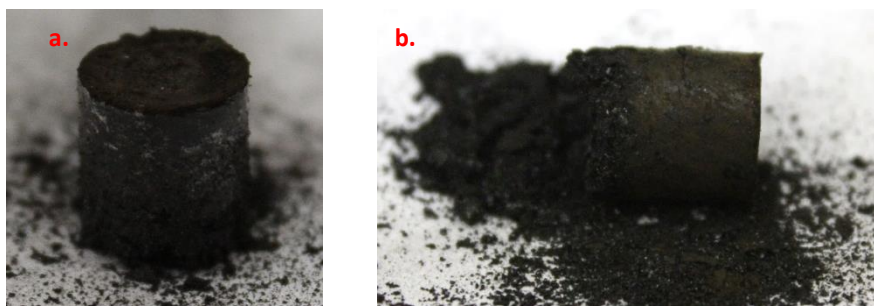


Figure B-5 : a : échantillon de sous forme de pastille - b : échantillon sous forme de poudre et de pastille.

Une étude préliminaire sur l'influence de la forme (pastille, poudre...) de l'échantillon a mis en avant qu'elle n'impacte pas le résultat de manière significative (inférieure à l'incertitude de l'appareil).

e. Analyse thermogravimétrique (ATG-DSC)

Le Tableau B-11 récapitule les caractéristiques techniques de l'analyseur thermogravimétrique (ATG) Mettler-Toledo type TGA/DSC 1 avec un four LF 1100 et une balance MX1. La plage de température évolue de l'ambient à 1100°C

Données sur le contrôle de la température	
Précision de la mesure	$\pm 0,3^{\circ}C$
Reproductibilité de la mesure	$\pm 0,2^{\circ}C$
Résolution de la température du four	0,001°C
Vitesse de chauffage	Jusqu'à 150°C. min ⁻¹
Volume maximum du creuset	900 µl
Données sur la balance	
Résolution	1 µg
Reproductibilité du blanc	$\pm 10 \mu g$

Tableau B-11 : Caractéristiques de l'analyseur thermogravimétrique

Le débit de balayage est défini à $(46,5 \pm 0,2) \text{ ml. min}^{-1}$ réparti à $(4,5 \pm 0,1) \text{ ml. min}^{-1}$ pour le gaz vecteur et $(40,9 \pm 0,1) \text{ ml. min}^{-1}$ de gaz de protection de la balance.

Le capteur de calorimètre à balayage différentiel consiste à 6 thermocouples positionnés en-dessous support en céramique qui mesure la température de référence et celle de l'échantillon. La différence de température entre les deux creusets va être convertit en fréquence puis en flux de chaleur.

Données sur le DSC	
Nombre de thermocouples	6
Sensibilité	0,1 mW
Résolution	0,0001 mW
Résolution de la température du four	0,00003 °C
Reproductibilité d'enthalpie	< 5%

Tableau B-12 : Caractéristiques du calorimètre à balayage différentiel

L'ensemble du dispositif ATG-DSC est positionné sur une table anti-vibration de manière à limiter les perturbations sur la mesure de masse. Enfin, le creuset utilisé d'une contenance de $70 \mu\text{l}$ est en alumine sans couvercle.

Les incertitudes de mesure à chaque pas de temps pour la perte de masse et la MLR prennent en compte les performances de l'appareil, l'étalonnage, la dérive de la balance lors d'une mesure statique et dynamique (changement de température) et la répétabilité des essais. Du fait que les gaz ne servent que pour analyse comparative, nous n'estimons pas d'incertitude. En ce qui concerne l'énergie, nous tenons compte des performances de l'appareil, la répétabilité des essais et l'étalonnage à partir de matériaux de référence.

En préambule, tous les échantillons se présentent sous forme de poudre. C'est-à-dire que les matériaux initialement en blocs sont réduits en poudre à l'aide d'un pilon jusqu'à ne plus observer de morceaux de plus de $0,5 \text{ mm}$.

Avant tout essai utilisant des bouteilles de gaz vecteur, le dispositif expérimental tourne à vide sur une période d'essai de manière à ce que l'atmosphère dans la chambre d'essai soit bien homogène, à la bonne concentration d' O_2 ou de N_2 et que l'appareil soit à température. Par ailleurs, pour la concentration 100% N_2 , il est utilisé des bouteilles Alphagaz 2 Azote de chez Air-liquide avec moins de 100 *ppb* de CO , O_2 , H_2 , CO_2 et C_nH_m et moins de 500 *ppb* pour l' H_2O .

Une fois le dispositif opérationnel et stable, la balance est tarée avec le porte échantillon. Une quantité d'échantillon de $(10 \pm 1) \text{ mg}$ est ensuite introduit dans le creuset d'essai. Le creuset est secoué de manière à remplir tout l'espace et être homogène (réduire les poches d'air). Le creuset est alors positionné au centre de la balance et le four est fermé. Une fois que la masse de l'échantillon s'est stabilisée, l'essai peut commencer.

ANNEXE C

L'Annexe C recense les résultats de l'analyse élémentaire détaillée pour chacun des résidus « réels » et « artificiels », ainsi que des matériaux de référence utilisés dans cette étude.

Etant donné que les résultats sont présentés individuellement, une analyse complémentaire est proposée de celle du manuscrit. Celle-ci reste toutefois succincte.

C-1. Résidus de poêles à granulés

Le Tableau C-1 recense les résultats de l'analyse élémentaire pour les résidus provenant de poêle à granulés.

Désignation	Forme	H ₂ O	Cendres	N	C	H	S	O
		% w. t.		% w. t. sur sec & cendres incluses				
PGI 1		3,5 ± 0,5	46,7 ± 0,9	0,64 ± 0,07	29,7 ± 1,1	1,40 ± 0,14	3,2 ± 0,2	65,0 ± 0,9
PGI 5		4,0 ± 1,2	61,9 ± 0,6	< 0,50 ± 0,05	14,2 ± 1,4	0,65 ± 0,07	3,1 ± 0,9	81,5 ± 2,6
PGI 2	Poudre	2,0 ± 0,3	70,6 ± 1,8	0,25 ± 0,12	9,4 ± 1,9	0,56 ± 0,16	2,4 ± 0,3	87,4 ± 1,5
PGI 3		1,1 ± 0,1	75,4 ± 11,4	< 0,50 ± 0,05	5,0 ± 0,5	0,60 ± 0,06	4,7 ± 1,4	89,3 ± 2,0
PGI 4		1,9 ± 0,1	76,8 ± 10,9	0,20 ± 0,02	7,3 ± 0,7	0,40 ± 0,04	0,7 ± 0,2	91,4 ± 1,0
Ecart type relatif		–	–	39,8%	67,4%	48,3%	46,2%	11,5%

Tableau C-1 : Composition élémentaire des résidus "réels" issus de poêles à granulés

Plusieurs compléments d'informations sont proposés :

- L'écart type relatif est conséquent pour la majorité des éléments CHNOS. Tout particulièrement à cause du résidu PGI1.
- Ces différences proviennent de l'origine des résidus et donc de la qualité de la combustion.
- Brandelet [41] a montré que les poêles à granulés produisent une combustion de qualité diminuant l'émission de polluants et de particules par rapport à un appareil à bûches.
- Ceci se traduit par une teneur en C relativement faible par rapport à la teneur en O.
- Plus la teneur en cendre est faible, plus la teneur en C est haute et celle en O faible. L'évolution s'inverse lorsque la teneur en cendre croît.
- L'influence des carbonates dans la mesure et donc la proportion importante de matière inorganique composant ces résidus.
- Le résidu PGI1, à la composition élémentaire très différente, provient d'une combustion dégradée par la performance de l'appareil, par la qualité des granulés ou encore le conduit de fumée.

C-2. Résidus de poêles à bûches

En ce qui concerne les résidus « réels » provenant d'appareils à bûches, les échantillons sont classés en fonction de la teneur en cendre. Deux tableaux sont proposés ; le Tableau C-3 les résidus « réels » et le Tableau C-3 pour les résidus « artificiels ».

Plusieurs compléments d'informations sont proposés :

- De la même manière que pour les résidus PGI, il existe un fort écart type relatif pour tous les éléments exceptés le C. C'est une preuve d'une certaine hétérogénéité des dépôts étudiés.
- Les résidus disposent d'une structure carbonée plus ou moins organique, dont les espèces chimiques absorbées divergent

- Il n'existe pas de corrélation entre la teneur en cendre et les composés C et O, mise à part pour l'échantillon PB10 qui propose la teneur en O et en cendre la plus élevée et celle en C la plus faible. Cet échantillon doit donc provenir d'une bonne combustion.
- La distinction entre les résidus sous forme de poudre et de bloc n'est pas flagrante outre le fait que la teneur en cendre semble être plus forte pour les résidus en poudre.
 - La proportion en minéraux peut être plus importante, signe qu'une combustion plus performante concède des résidus sous forme de poudre.
 - Au contraire, une mauvaise combustion va engendrer une quantité plus importante de polluant, augmentant les chances de condensation et d'agglomération des particules entre elles et l'émission de petits blocs de charbon, ce qui à terme engendre des blocs plus ou moins conséquents une fois déposés sur la paroi du conduit.

Désignation	Forme	H ₂ O		Cendres	N	C			O
		% w. t.				% w. t. sur sec & cendres incluses			
PB 1	Blocs	2,5 ± 0,1	0,8 ± 1,2	5,1 ± 0,3	63,6 ± 0,8	4,4 ± 0,6	1,3 ± 0,2	25,5 ± 1,4	
PB 11	Blocs	7,2 ± 0,4	1,9 ± 1,5	3,3 ± 0,1	63,1 ± 1,8	3,5 ± 0,4	0,8 ± 0,1	29,2 ± 1,1	
PB 5	Poudre	8,5 ± 0,1	3,3 ± 0,6	4,5 ± 0,2	59,7 ± 0,3	2,3 ± 0,1	1,5 ± 0,1	32,0 ± 2,1	
PB 4	Poudre	4,4 ± 0,2	6,4 ± 0,7	4,0 ± 0,4	64,4 ± 6,5	3,7 ± 0,3	1,0 ± 0,2	26,9 ± 7,2	
PB 9	Poudre	7,6 ± 0,2	6,4 ± 0,9	4,5 ± 0,2	62,4 ± 2,7	3,6 ± 0,2	1,6 ± 0,2	27,9 ± 0,2	
PB 6	Blocs	13,7 ± 0,1	6,9 ± 0,4	6,2 ± 0,5	63,8 ± 0,3	1,5 ± 0,1	2,1 ± 0,2	26,4 ± 0,9	
PB 3	Blocs	8,7 ± 1,3	7,7 ± 0,6	8,4 ± 0,6	66,2 ± 3,5	1,7 ± 0,4	0,7 ± 0,1	23,0 ± 2,5	
PB 2	Blocs	3,1 ± 0,7	7,9 ± 3,0	3,9 ± 0,4	57,7 ± 4,3	3,8 ± 0,6	1,1 ± 0,1	33,5 ± 0,8	
PB 12	Blocs	5,1 ± 0,3	8,9 ± 1,3	4,3 ± 0,4	61,9 ± 6,1	3,4 ± 0,3	0,6 ± 0,1	29,8 ± 7,2	
PB 7	Poudre	13,7 ± 0,3	9,7 ± 0,7	5,7 ± 0,6	59,3 ± 2,8	1,9 ± 0,2	2,4 ± 1,0	30,6 ± 0,6	
PB 8	Poudre	6,5 ± 0,1	11,5 ± 0,6	5,9 ± 1,8	60,8 ± 9,9	2,5 ± 0,5	2,5 ± 1,3	28,3 ± 1,1	
PB 10	Poudre	7,9 ± 0,3	16,8 ± 1,3	3,6 ± 0,1	50,3 ± 10,6	2,2 ± 1,0	1,8 ± 0,8	42,0 ± 2,6	
Ecart type relatif		—	—	27,8%	6,5%	32,2%	43,5%	15,7%	

Tableau C-2 : Composition élémentaire des résidus "réels" issus des appareils à bûches

Pour les résidus « artificiels », les commentaires sont :

- L'homogénéité des résidus est meilleure au regard des écarts types relatifs. Ceci est normal puisque ces résidus sont issus de la même procédure.
- L'écart entre la teneur en C et en O respective des échantillons PBA2H et PBA2V diverge d'environ 8% w. t..
- Il existe une tendance entre la proportion de C et O. Si la teneur de C augmente, celle de O diminue.
- Les écarts entre les proportions de N, S et H sont faibles et ne connaissent pas de tendance.

Désignation	H ₂ O		Cendres	N	C			O
	% w. t.				% w. t. sur sec & cendres incluses			
PB A2 H	6,2 ± 1,1	4,3 ± 0,5	5,6 ± 0,6	67,3 ± 6,7	2,3 ± 0,2	0,08 ± 0,02	24,7 ± 7,5	
PB A1-C1	4,8 ± 0,3	2,8 ± 1,5	4,1 ± 0,4	68,2 ± 6,8	3,9 ± 0,4	0,47 ± 0,1	23,3 ± 7,9	
PB A1-C2	4,3 ± 0,1	2,5 ± 1,5	4,0 ± 0,4	67,2 ± 6,7	4,3 ± 0,4	0,42 ± 0,1	24,0 ± 7,8	
PB A1-C3	4,1 ± 0,1	2,3 ± 1,6	3,8 ± 0,4	66,0 ± 6,6	4,5 ± 0,4	0,40 ± 0,1	25,3 ± 7,7	
PB A2 V 13/02	4,4 ± 0,1	—	4,4 ± 0,4	64,1 ± 6,4	5,0 ± 0,5	0,43 ± 0,1	26,1 ± 7,5	
PB A1-C4	3,5 ± 0,1	3,7 ± 1,5	3,5 ± 0,4	64,3 ± 6,4	4,7 ± 0,5	0,41 ± 0,1	27,0 ± 7,5	
PB A1-C5	3,7 ± 0,2	4,4 ± 1,6	3,3 ± 0,4	63,8 ± 6,4	4,9 ± 0,5	0,46 ± 0,1	27,5 ± 7,5	
PB A2 V 06/03	3,3 ± 0,1	5,8 ± 0,6	4,8 ± 0,6	62,0 ± 6,2	4,9 ± 0,5	0,38 ± 0,1	27,8 ± 7,3	

PB A2 V 10/05	1,8 ± 0,1	3,4 ± 0,3	4,8 ± 0,6	61,5 ± 6,2	5,0 ± 0,5	0,42 ± 0,1	28,2 ± 7,3
PB A2 V 20/02	2,1 ± 0,1	2,9 ± 0,3	4,6 ± 0,5	61,1 ± 6,1	5,0 ± 0,5	0,29 ± 0,02	28,9 ± 7,2
PB A2 V 27/03	2,4 ± 0,1	–	4,6 ± 0,5	59,8 ± 6,0	4,8 ± 0,5	0,38 ± 0,1	30,4 ± 7,0
PB A2 VR	5,5 ± 0,1	5,8 ± 0,8	4,6 ± 0,5	58,2 ± 5,9	4,7 ± 0,5	1,77 ± 0,2	30,7 ± 7,3
PB A2 V 12/06	2,8 ± 0,1	5,4 ± 0,6	4,6 ± 0,5	58,8 ± 5,9	4,9 ± 0,5	0,82 ± 0,1	30,8 ± 7,1
PB A2 V 12/04	2,2 ± 0,1	–	4,4 ± 0,5	58,7 ± 5,9	4,8 ± 0,5	0,39 ± 0,1	31,7 ± 6,9
PB A2 V	3,6 ± 0,2	6,0 ± 0,8	3,4 ± 0,3	59,7 ± 6,0	4,7 ± 0,5	0,00	32,0 ± 6,8
Ecart type	–	–	13,8%	5,2%	14,7%	81,8%	9,8%
Tendance	-	-	Stable	↘	Stable	Stable	↗

Tableau C-3 : Composition élémentaire des résidus "artificiels" issus de foyers fermés

ANNEXE D

L'Annexe D recense les résultats de la conductivité et de l'effusivité détaillée pour chacun des résidus « réels » et « artificiels », ainsi que des matériaux de référence utilisés dans cette étude.

Etant donné que les résultats sont présentés individuellement, une analyse complémentaire est proposée de celle du manuscrit. Celle-ci reste toutefois succincte.

Le Tableau D-1 recense :

- La conductivité thermique (λ) de l'échantillon.
- Le coefficient directeur (R^2) de la courbe permettant la détermination de la conductivité et de l'effusivité thermique. Plus ce coefficient se rapproche de 1, plus la mesure est convenable. Pour nos matériaux, la mesure s'effectue sur 2 s.
- L'épaisseur de pénétration (δ_p) du flux dans l'échantillon est également calculée.

Echantillon	λ [W.m ⁻¹ .K ⁻¹]	δ_p [mm]	R^2 [-]	Echantillon	λ [W.m ⁻¹ .K ⁻¹]	δ_p [mm]	R^2 [-]
Cendre PBA2V	0,0408 ± 0,0021	1,38	0,99973	PGI1	0,0613 ± 0,0021	1,05	0,99988
PB8	0,0475 ± 0,0021	1,17	0,99981	PB2	0,0614 ± 0,0045	1,05	0,99986
Cendre bûches	0,0478 ± 0,0022	1,17	0,99979	PB9	0,0621 ± 0,0021	1,05	0,99987
PB12	0,0497 ± 0,0021	1,14	0,99983	PBA1-C5	0,0625 ± 0,0021	1,05	0,99988
PB5	0,0505 ± 0,0021	1,13	0,99984	PGI2	0,0647 ± 0,0021	1,04	0,99986
PB7	0,0515 ± 0,0021	1,11	0,99985	PB1	0,0655 ± 0,0021	1,05	0,99988
Cendre granulés	0,0519 ± 0,0021	1,11	0,99984	PB11	0,0660 ± 0,0021	1,04	0,99988
PB6	0,0535 ± 0,0021	1,12	0,99986	PBA1-C1	0,0663 ± 0,0023	1,04	0,99984
Charbon	0,0546 ± 0,0029	1,1	0,99984	PBA1-C4	0,0684 ± 0,0022	1,04	0,99989
PGI3	0,0552 ± 0,0021	1,08	0,99982	PGI5	0,0716 ± 0,0022	1,04	0,99988
PB3	0,0578 ± 0,0065	0,98	0,99985	PBA2 V	0,0719 ± 0,0036	1,04	0,99988
PB10	0,0580 ± 0,0021	1,06	0,99983	PGI4	0,0746 ± 0,0021	1,04	0,99988
PB4	0,0581 ± 0,0027	1,07	0,99986	Goudron	0,2139 ± 0,0021	0,89	0,99971
PBA1-C2	0,0584 ± 0,0021	1,06	0,99987	Bûches de bois	0,0533 ± 0,0021	1,1	0,99982
PBA2 H	0,0594 ± 0,0031	1,28	0,99984	Granulés de bois	0,0635 ± 0,0021	1,04	0,9999
PBA1-C3	0,0601 ± 0,0028	1,06	0,99985				

Tableau D-1 : Conductivité thermique à température ambiante et densité apparente de résidus "réels", "artificiels" et matériaux de référence

Le Tableau D-2 récapitule les paramètres thermiques mesurés (effusivité) et calculés à partir des essais de conductivité thermique sans tassement et à température ambiante à savoir la diffusivité et l'inertie thermique. Les échantillons sont présentés par ordre croissant de conductivité thermique effective mesurée.

Plusieurs commentaires sont associés à ces résultats :

- Les valeurs des paramètres thermiques sont très hétérogènes en fonction des résidus et il ne semble pas y avoir de corrélation en fonction de la provenance des résidus (poêle à granulés, à bûches...).
- Les échantillons de référence (goudron, cendre et charbon) bornent le domaine de valeurs des résidus « réels » et « artificiels » pour l'ensemble des paramètres thermiques.

- Les valeurs de diffusivité et d'inertie thermique sont relativement faibles pour tous les matériaux. Les niveaux atteints sont du même ordre de grandeur que le matériau initial à savoir le granulé ou la bûche de bois.
- Ces remarques confirment une nouvelle fois que les résidus correspondent à une association complexe de goudron, de cendre et matière carbonée et poreuse.

Echantillon	λ_{app} [W.m ⁻¹ .K ⁻¹]	e_{app} [W.K ⁻¹ .m ⁻² .s ^{0,5}]	α_{app} [10 ⁻⁷ m ² .s ⁻¹]	P_{app} [kW ² .m ⁻⁴ .K ⁻² .s]
Cendre PBA2V	0,0408 ± 0,0021	83,5 ± 4,3	2,39 ± 1,14	0,007 ± 0,003
PB8	0,0475 ± 0,0021	114,4 ± 5,1	1,72 ± 0,45	0,013 ± 0,003
Cendre bûches	0,0478 ± 0,0022	115,8 ± 5,3	1,70 ± 0,57	0,013 ± 0,004
PB11	0,0497 ± 0,0021	123,3 ± 5,2	1,62 ± 0,58	0,032 ± 0,005
PB5	0,0505 ± 0,0021	126,7 ± 5,3	1,59 ± 0,46	0,016 ± 0,005
PB7	0,0515 ± 0,0021	130,8 ± 5,3	1,55 ± 0,43	0,017 ± 0,005
Cendre granulés	0,0519 ± 0,0021	132,0 ± 5,3	1,55 ± 0,36	0,017 ± 0,004
Charbon	0,0535 ± 0,0029	135,2 ± 7,3	1,57 ± 0,46	0,019 ± 0,005
PB6	0,0535 ± 0,0021	138,1 ± 5,4	1,50 ± 1,01	0,018 ± 0,012
PGI3	0,0552 ± 0,0021	144,4 ± 5,5	1,46 ± 0,39	0,021 ± 0,06
PB3	0,0578 ± 0,0065	166,0 ± 18,7	1,21 ± 0,61	0,028 ± 0,014
PB10	0,0580 ± 0,0021	154,2 ± 5,6	1,41 ± 0,41	0,024 ± 0,007
PB2	0,0581 ± 0,0045	154,1 ± 11,9	1,42 ± 0,54	0,027 ± 0,009
PBA1-C2	0,0584 ± 0,0021	155,5 ± 5,6	1,41 ± 0,39	0,024 ± 0,007
PB12	0,0594 ± 0,0021	130,9 ± 4,6	2,06 ± 0,67	0,015 ± 0,006
PBA1-C3	0,0601 ± 0,0028	161,0 ± 7,5	1,39 ± 0,43	0,026 ± 0,008
PGI1	0,0613 ± 0,0021	165,0 ± 5,6	1,38 ± 0,34	0,027 ± 0,007
PB1	0,0614 ± 0,0021	165,3 ± 5,6	1,38 ± 0,54	0,031 ± 0,011
PB9	0,0621 ± 0,0021	167,6 ± 5,7	1,37 ± 0,35	0,028 ± 0,007
PBA1-C5	0,0625 ± 0,0021	169,0 ± 5,7	1,37 ± 0,37	0,029 ± 0,008
PGI2	0,0647 ± 0,0021	175,6 ± 5,7	1,36 ± 0,35	0,031 ± 0,008
PBA2 H	0,0655 ± 0,0031	176,9 ± 8,4	1,37 ± 0,38	0,017 ± 0,009
PB4	0,0660 ± 0,0027	179,4 ± 7,4	1,35 ± 0,34	0,024 ± 0,008
PBA1-C1	0,0663 ± 0,0023	180,1 ± 6,2	1,36 ± 0,32	0,032 ± 0,008
PBA1-C4	0,0684 ± 0,0022	186,3 ± 6,0	1,35 ± 0,32	0,035 ± 0,008
PGI5	0,0716 ± 0,0022	194,9 ± 6,0	1,35 ± 0,32	0,038 ± 0,009
PBA2 V	0,0719 ± 0,0036	194,7 ± 9,7	1,36 ± 0,41	0,038 ± 0,011
PGI4	0,0746 ± 0,0021	202,4 ± 5,7	1,36 ± 0,32	0,041 ± 0,010
Goudron	0,2139 ± 0,0021	683,3 ± 6,7	0,98 ± 0,15	0,467 ± 0,073
Bûches de bois	0,0533 ± 0,0021	137,4 ± 5,4	1,50 ± 0,48	0,019 ± 0,006
Granulés de bois	0,0635 ± 0,0021	172,1 ± 5,7	1,36 ± 0,27	0,030 ± 0,006

Tableau D-2 : Conductivité effective, effusivité, diffusivité et inertie thermique des résidus « réels », « artificiels » et de références

ANNEXE E

L'Annexe E recense les résultats précis de la détermination de la porosité pour chacun des résidus et matériaux de référence de cette étude.

Le Tableau E-1 présente les limites inférieures et supérieures du paramètre de pondération j du modèle utilisé. Le paramètre j retenu consiste à la moyenne des deux limites. Dans ce tableau, sont également présenté la porosité externe et l'incertitude associée.

Echantillon	Limite supérieure de j [-]	Limite inférieure de j [-]	j retenu [-]	Porosité externe [%]	Incertitude [%]
PB3	0,82	0,41	0,56	72,03	10,63
PB5	0,82	0,42	0,56	77,34	8,88
PB6	0,82	0,41	0,55	75,40	9,64
PB7	0,82	0,41	0,55	77,21	9,12
PB8	0,82	0,40	0,55	80,66	7,99
PB9	0,82	0,39	0,55	70,80	11,54
PB10	0,82	0,48	0,59	64,06	14,75
PBA2 H	0,82	0,56	0,63	48,62	16,06
PB1	0,82	0,49	0,59	55,79	16,20
PB2	0,82	0,44	0,57	66,07	12,80
PB4	0,82	0,43	0,56	69,83	11,36
PB11	0,82	0,41	0,56	65,60	12,17
PB12	0,82	0,51	0,60	68,82	14,27
PBA1-C1	0,82	0,43	0,56	63,53	12,81
PBA1-C2	0,82	0,45	0,57	67,49	12,90
PBA1-C3	0,82	0,48	0,59	62,53	14,96
PBA1-C4	0,82	0,42	0,56	62,69	12,67
PBA1-C5	0,82	0,42	0,56	67,02	11,72
PBA2 V	0,82	0,43	0,57	59,55	13,58
PGI1	0,82	0,42	0,56	68,53	11,32
PGI2	0,82	0,42	0,56	66,42	11,94
PGI3	0,82	0,41	0,55	74,23	10,04
PGI4	0,82	0,40	0,55	61,85	13,56
PGI5	0,82	0,41	0,55	63,11	13,10
Charbon	0,82	0,47	0,58	69,65	13,16
Cendre B	0,82	0,42	0,56	78,86	8,61
Cendre G	0,82	0,42	0,56	75,46	9,54
Cendre PBA2 V	0,82	0,65	0,67	61,36	12,30

Tableau E-1 : Porosité « externe » des résidus « réels », « artificiels » et des matériaux de référence

ANNEXE F

L'Annexe F recense les résultats précis du Pouvoir Calorifique Supérieur et Inférieur pour chacun des résidus et matériaux de référence de cette étude, comme recensé dans le Tableau F-1.

Echantillon	Forme initiale	Nb. d'essai	PCS [MJ.kg ⁻¹]	Ecart relatif [%]	PCI [MJ.kg ⁻¹]	Ecart relatif [%]
Bûches	Poudre	2	18,0 ± 2,2	12,0	16,5 ± 2,2	13,6
Granulés	Poudre	2	19,5 ± 2,4	12,1	18,0 ± 2,4	13,5
PB5	Poudre	2	20,7 ± 3,4	16,3	20,0 ± 3,1	15,7
PB6	Poudre	2	20,9 ± 2,8	13,4	20,3 ± 2,4	12,1
PB7	Poudre	2	20,3 ± 3,0	15,0	19,6 ± 2,7	13,8
PB10	Poudre	3	20,8 ± 3,3	16,1	22,6 ± 3,4	14,8
PB8	Poudre	3	22,4 ± 2,9	13,0	21,7 ± 2,8	13,0
PB3	Poudre	2	22,8 ± 3,0	13,1	22,2 ± 3,1	14,0
PB1	Bloc/grain	2	23,0 ± 3,0	12,9	24,4 ± 3,8	15,6
PGI1	Poudre	3	23,0 ± 5,9	25,5	22,6 ± 5,8	25,6
Charbon	Poudre	2	23,2 ± 3,7	15,9	22,5 ± 3,8	17,0
PBA2 H	Poudre/grain	5	23,4 ± 3,5	15,0	22,3 ± 3,5	15,9
PB9	Poudre	2	23,5 ± 3,5	15,0	22,6 ± 3,4	14,8
Goudron	Visqueux	2	23,5 ± 2,8	11,9	22,0 ± 3,0	13,7
PB4	Bloc/grain	2	24,3 ± 4,5	18,4	23,4 ± 4,4	18,8
PB11	Bloc/grain	3	24,4 ± 3,3	13,5	23,5 ± 3,2	13,7
PB12	Bloc/grain	3	24,7 ± 4,0	16,3	23,9 ± 3,9	16,5
PBA1-C5	Bloc/grain	2	25,0 ± 2,9	11,5	23,8 ± 2,9	12,3
PBA1-C4	Bloc/grain	2	25,1 ± 3,0	12,0	23,9 ± 3,0	12,7
PBA2 V	Bloc/grain	3	25,3 ± 3,7	14,8	24,3 ± 3,7	15,1
PB2	Bloc/grain	2	25,5 ± 3,7	14,7	22,1 ± 3,2	14,3
PBA1-C3	Bloc/grain	2	25,8 ± 3,1	11,9	24,7 ± 3,1	12,4
PBA1-C2	Bloc/grain	2	26,0 ± 3,4	13,1	25,0 ± 3,4	13,5
PBA1-C1	Bloc/grain	2	26,4 ± 3,5	13,3	25,4 ± 3,5	13,8
PGI2	Poudre	4	28,6 ± 10,9	38,1	26,2 ± 7,6	29,0

Tableau F-1 : PCS et PCI des résidus « artificiels » et « réels »

Résumé

L'évolution structurelle des bâtiments résidentiels du fait des réglementations thermiques, environnementales ainsi que du déploiement du Règlement des Produits de la Construction génère des enjeux majeurs pour les fabricants de conduit de fumée, notamment en ce qui concerne la sécurité des habitants en cas d'incendie. Deux scénarii de résistance au feu sont considérés par la réglementation européenne : celui associé au développement du feu dans la pièce où se situe le conduit et celui-ci relatif au développement du feu dans le conduit lui-même, par l'inflammation de dépôts. Dans les deux cas, le conduit ne doit pas être vecteur de propagation du feu aux pièces et aux matériaux combustibles adjacents. Dans ce contexte, la présente étude vise à caractériser les principaux transferts thermiques mis en jeu au cours des deux scénarii et de mieux comprendre la cinétique de formation, de décomposition, d'inflammation et de combustion des dépôts au sein des conduits. Pour ce faire, une démarche expérimentale et numérique a été adoptée. La partie expérimentale permet de déterminer les caractéristiques chimiques (analyses élémentaire et chimique) et thermo-physiques (densité, conductivité, effusivité et capacité thermique, porosité, pouvoir calorifique) de 24 résidus provenant d'installations réelles ou créés en laboratoire dans des conditions de combustion maîtrisées. Ces résidus sont par la suite étudiés en analyseur thermogravimétrique et au Cône Calorimètre afin de déterminer les étapes de décomposition thermique, ainsi que les propriétés d'inflammabilité et de combustibilité, en inflammation pilotée et en auto-inflammation. Une base de données conséquente de l'ensemble des propriétés est alors générée. Un four de résistance au feu (selon la norme EN 1366-13) a permis l'étude de la participation du conduit à la propagation du feu d'une pièce à une autre, à travers la mesure de champs de température, notamment au-dessus du plafond. Les essais dans ce dispositif permettent l'acquisition de données essentielles à la définition des conditions initiales et aux limites nécessaires au développement et à la validation d'un modèle numérique développé sous Fluent. Ce modèle décrit les transferts thermiques par conduction, convection et rayonnement. Il permet d'estimer le niveau de température sur la paroi extérieure du conduit de fumée au-dessus du four, requis lors des essais de déclaration de performance EI selon la norme EN 1366-13 et ce, quelle que soit la configuration du conduit (diamètre, nature...). Les résultats obtenus répondent au besoin de Poujoulat, dont l'enjeu est de disposer d'un outil expérimental et numérique de développement de conduits résistant au feu et d'une base de données relative aux dépôts afin de préconiser des conseils d'utilisation aux habitants.

Mots-clés : Incendies--Prévention, Conduits de fumée, Combustion, Combustion spontanée, Simulation par ordinateur, Essais de comportement au feu, Thermocinétique, Bois—Déchets (combustible), Chaleur--Convection, Chaleur--Rayonnement et absorption

Abstract

The structural evolution of residential buildings due to thermal, environmental regulations and roll out of the Construction Products Regulation generate major challenge for chimney manufacturers, in particular with regard to the safety of residents during a fire. Two fire resistance scenarios are eloquent in European Regulations: the one associated with the development of fire in the room where the chimney is located and the last reported on the development of fire in the chimney itself, by ignition of the deposits. In both cases, the chimney must not be a vector for propagating fire to adjacent rooms and combustible materials. In this context, the present study aims to characterize the main thermal transfers involved in the two scenarios and to better understand the kinetics of formation, decomposition, ignition and combustion of the deposits within the chimney. To do this, an experimental and numerical approach was adopted. The experimental part allows to determine the chemical characteristics (elemental and chemical analyzes) and thermo-physical characteristics (density, conductivity, effusivity and thermal capacity, porosity, calorific value) of 24 residues from real installations or created in laboratory under representative conditions of combustion. These residues are then studied in thermogravimetric analyzers (TGA) and Cone Calorimeters in order to determine the thermal decomposition steps as well as the flammability and combustibility properties, in cases of piloted and auto-ignition. A consequent database of the set of properties has then been generated. A fire-resistant furnace (according to EN 1366-13) allowed the study of the chimney participation in the propagation of fire from one room to another, through the measurement of temperature fields, above the ceiling. The tests allow the acquisition of data essential to the definition of the initial conditions and the limits necessary for the development and the validation of a numerical model developed under Fluent. This model describes heat transfer by conduction, convection and radiation. It makes possible to estimate the temperature level on the outer wall of the chimney above the furnace, which is required in the EI performance declaration tests according to EN 1366-13, regardless of the configuration of the chimney (diameter, materials...). The results obtained correspond to the need for Poujoulat, whose challenge is to have an experimental and numerical tool for the development of fire-resistant chimney and a database relating to deposits in order to advise the habitants.

Key word : Fire prevention, Flues, Combustion, Combustion, Spontaneous, Computer simulation, Fire testing, Heat--Transmission , Wood waste as fuel, Heat--Convection, Heat--Radiation and absorption