



HAL
open science

Sensibilité, sévérité et spécificités des explosions de mélanges hybrides gaz/vapeurs/poussières

Imad Khalili

► **To cite this version:**

Imad Khalili. Sensibilité, sévérité et spécificités des explosions de mélanges hybrides gaz/vapeurs/poussières. Autre. Université de Lorraine, 2012. Français. NNT : 2012LORR0088 . tel-01749282

HAL Id: tel-01749282

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749282v1>

Submitted on 29 Mar 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.



AVERTISSEMENT

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

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

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

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

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

Sensibilité, sévérité et spécificités des explosions de mélanges hybrides gaz/vapeurs/poussières

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 11 Avril 2012

pour l'obtention du

Doctorat de l'Université de Lorraine

Spécialité Génie des Procédés et des Produits

par

Imad KHALILI

Composition du jury

Rapporteurs : M. Alexis COPPALLE Professeur, INSA Rouen
M. Philippe GILLARD Professeur, Université d'Orléans

Examineurs : M. Fabrice PUTIER TECALIMAN Nantes
M. Olivier DUFAUD MCF HDR, Université de Lorraine (co-directeur de thèse)
M. André LAURENT Professeur émérite, Université de Lorraine
M. Laurent PERRIN Professeur, Université de Lorraine (directeur de thèse)

Mis en page avec la classe thloria.

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au sein du Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP) à l'ENSIC, Nancy.

Je tiens tout d'abord à remercier très chaleureusement mes directeurs de thèse : Olivier Dufaud et Laurent Perrin, pour leur disponibilité, leur confiance, leur chaleur humaine ainsi que pour les nombreux conseils prodigués tout au long de ces années de thèse.

J'exprime également ma profonde reconnaissance à monsieur André Laurent pour ses précieux conseils scientifiques.

Je remercie aussi les rapporteurs de ce mémoire pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en me faisant l'honneur d'y apporter leur jugement ainsi que les examinateurs qui ont accepté de participer au jury.

Je remercie également tous ceux qui ont participé de près ou de loin au déroulement de cette thèse : Manon Poupeau, Nicolás Cuervo Rodríguez, Mélina Christodoulou, Jean-François Rémy et tous ceux que j'ai oublié de mentionner...

Je remercie l'ensemble de mes collègues du Laboratoire Réactions et Génie des Procédés et tout particulièrement ceux de l'équipe SAFE pour leur aide, leur soutien et toutes les discussions que l'on a pu avoir au cours de ces années de thèse.

De manière plus amicale, je dis un grand Merci à tous ceux qui m'ont accompagné pendant cette période : Pierre-Colin, Nicolás, François, Florence, Quentin et les autres, à qui je souhaite bon courage pour leurs fins de thèses.

Merci à toutes et à tous...

*Je dédie cette thèse
à ma femme
et à toute ma famille
pour leur aide et leur soutien.*

Table des matières

Introduction	1
---------------------	----------

Chapitre 1 Phénoménologie et état de l'art

1.1	Phénoménologie des explosions de poussières	11
1.1.1	Définition d'une poussière	11
1.1.2	Principe des explosions de poussières	12
1.1.3	Les grandeurs caractéristiques d'une explosion de poussières	13
1.1.3.1	Sensibilité à l'inflammation	13
1.1.3.2	Sévérité à l'explosion	14
1.1.3.3	Indice d'explosion	14
1.2	Propagation de flamme	15
1.2.1	Mécanisme de propagation des flammes de prémélanges gazeux	16
1.2.1.1	Epaisseur de flamme laminaire	17
1.2.1.2	Vitesse de propagation de flamme laminaire	19
1.2.2	Mécanisme de propagation de flamme dans un nuage de poussières	20
1.2.3	Comparaison entre l'explosion de gaz et l'explosion de poussières	22
1.2.4	Modèle de la flamme mince	23
1.2.5	Modèle semi-empirique	26
1.3	Explosion des mélanges hybrides	29

Chapitre 2 Matériels et méthodes

2.1	Poudres, gaz et solvants utilisés	40
2.1.1	Les poudres utilisées	40
2.1.1.1	Allure extérieure, préparation :	41
2.1.1.2	Etude granulométrique des poudres	42
2.1.2	Propriétés physiques des gaz et solvants	45
2.2	Etude de l'explosivité d'une poudre	45

TABLE DES MATIÈRES

2.2.1	Etude de la sensibilité à l'inflammation	46
2.2.1.1	Mesure de l'énergie minimale d'inflammation	46
2.2.1.1.1	Description de l'appareil	46
2.2.1.1.2	Principe de mesure	47
2.2.1.2	Mesure de la température minimale d'inflammation	49
2.2.1.3	Mesure de la concentration minimale d'explosion	50
2.2.2	Etude de la sévérité d'une explosion	51
2.2.2.1	Description de la sphère de 20 litres	52
2.2.2.2	Mesure de la pression d'explosion et de la vitesse de montée en pression	53
2.3	Explosions de mélanges hybrides	56
2.3.1	Modifications de la sphère d'explosion de 20 litres	56
2.3.1.1	Préparation du mélange gazeux	57
2.3.1.2	Mesure de la violence d'explosion de gaz/vapeur de solvant	57
2.3.1.3	Limite inférieure d'explosivité	58
2.3.1.4	Mesure de la violence d'explosion des mélanges hybrides	59
2.3.2	Modifications du tube de Hartmann (Mike 3)	59
2.4	Propagation de flammes dans un mélange hybride	60
2.4.1	Dispositif expérimental	60
2.4.2	Méthodes de visualisation et de traitement des enregistrements	64
2.4.2.1	Enregistrement par caméra	64
2.4.2.2	Méthode de traitement des enregistrements vidéo	65
2.4.3	Calcul de la vitesse fondamentale de flamme à étirement nul	68
2.4.3.1	L'effet de l'expansion thermique et de la courbure	68
2.4.3.2	L'effet de l'étirement	70
2.4.4	La flamme turbulente de prémélange	73
2.4.4.1	Caractéristiques de la turbulence	74
2.4.4.2	Echelles de la turbulence	75
2.4.4.3	Classification des flammes turbulentes de prémélange	76
2.4.4.4	Vitesse de flamme turbulente	77

Chapitre 3

L'inflammabilité des mélanges hybrides

3.1	Inflammation des poudres, solvants et gaz	84
3.2	Energie minimale d'inflammation des mélanges hybrides	84
3.3	Limites inférieures d'explosivité des mélanges hybrides	94
3.4	Conclusion	101

Chapitre 4

L'explosivité des mélanges hybrides

4.1	Sévérité des explosions de poudres, solvants et gaz	107
4.2	Influence de la teneur en solvant ou gaz sur la sévérité d'explosion	109
4.3	Prédiction de l'explosivité des mélanges hybrides	119
4.4	Interactions turbulence-combustion dans les mélanges hybrides	120
4.4.1	Analyse des étapes de propagation de la flamme	121
4.4.2	Vitesse de flamme des composés purs	125
4.4.3	Vitesse de flamme des mélanges hybrides	129
4.4.4	Influence de la turbulence initiale du mélange	134
4.5	Impact du transfert de chaleur	139
4.6	Effets de cinétique de combustion	146
4.6.1	Etude de l'étape de pyrolyse	147
4.6.2	Analyse des gaz de pyrolyse	148
4.6.3	Sévérité d'explosion de l'amidon et de gaz de pyrolyse	149
4.6.4	Sévérité d'explosion de mélange hybride amidon/gaz de pyrolyse . .	151
4.7	Modélisation de la sévérité des explosions de poussières	154
4.7.1	Modèle de pyrolyse	154
4.7.2	Modèle à coeur rétrécissant	155
4.7.2.1	Le bilan de matière	157
4.7.2.2	Bilan de chaleur et calcul de pression	158
4.7.2.3	Résolution du système d'équations	160
4.7.2.3.1	Type de régime de combustion	160
4.7.2.3.2	Comparaison expérience/modélisation de l'ami- don seul	161
4.7.2.3.3	Comparaison expérience/modélisation de méthane seul	163
4.7.2.3.4	Comparaison expérience modélisation du mélange hybride méthane amidon	164

Conclusion	169
-------------------	------------

Bibliographie	181
----------------------	------------

Annexes	195
----------------	------------

Annexe A

Microscopie Electronique à Balayage

TABLE DES MATIÈRES

A.1 Amidon de blé	197
A.2 Tourteaux de tournesol	198
A.3 Stéarate de Magnésium	199

Annexe B

Distributions granulométriques

B.1 Tourteaux de colza	203
B.2 Tourteaux de tournesol	204
B.3 Tourteaux de palmiste	205
B.4 Amidon de blé	206
B.5 Stéarate de magnésium	207

Annexe C

Tube

C.1 Schéma du disperseur	211
C.2 Schéma du disperseur	212
C.3 Côté inférieur du tube	213
C.4 Côté supérieur du tube	214
C.5 Soupape de sécurité	215
C.6 Tube	216

Annexe D

Résultats des explosions

D.1 Méthane	221
D.2 Hexane	222
D.3 Tourteaux de palmiste	223
D.4 Tourteaux de tournesol	224
D.5 Tourteaux de colza	225
D.6 Amidon de blé	226
D.7 Amidon de blé - méthane	227
D.8 Tourteaux de palmiste - hexane	228
D.9 Tourteaux de tournesol - hexane	229
D.10 Tourteaux de colza - hexane	230

Annexe E

Code de calcul Matlab

E.1 Programme méthane	235
E.2 Programme amidon	240

Liste des figures

1.1	<i>Fréquence des explosions de poussières selon la nature des matériaux pulv- vérulents - France (1903 -2010) [6]</i>	10
1.2	<i>Hexagone d'explosion</i>	12
1.3	<i>Propagation d'un front de flamme</i>	16
1.4	<i>Structure d'un front de flamme de prémélange laminaire</i>	18
1.5	<i>Description du front de flamme [18]</i>	20
1.6	<i>Relation entre la distance parcourue depuis le point d'inflammation et la vitesse de propagation du front de flamme ; concentration de poussière de charbon : 127 g.m^{-3} [52]</i>	34
2.1	<i>Théorie de Fraunhofer et théorie de Mie</i>	42
2.2	<i>Particules d'amidon de blé</i>	44
2.3	<i>Particules des tourteaux de tournesol</i>	44
2.4	<i>Particules de stéarate de magnésium</i>	44
2.5	<i>Représentation schématique et photographie du Mike 3</i>	47
2.6	<i>Résultat d'un test de Mike 3 : $E1 = 10 \text{ mJ}$, $E2 = 30 \text{ mJ}$, $EMI = 12 \text{ mJ}$ [68]</i>	48
2.7	<i>Schéma et photographie du four Godbert-Greenwald</i>	50
2.8	<i>Représentation schématique et photographie de la sphère d'explosion de 20L</i>	51
2.9	<i>Allumeur pyrotechnique</i>	53
2.10	<i>Electrodes d'allumage</i>	53
2.11	<i>Enregistrement de la pression d'une explosion en fonction du temps</i>	53
2.12	<i>Détermination des indices d'explosion (P_{max} et $(dP/dt)_{max}$) (LRGP)</i>	54
2.13	<i>Sphère de 20 L modifiée (LRGP)</i>	56
2.14	<i>Vue du logiciel de contrôle des paramètres d'injection de solvant et de gaz dans la sphère de 20 L</i>	58
2.15	<i>Image du Mike 3 modifié</i>	60
2.16	<i>Système d'injection de solvants/gaz</i>	60
2.17	<i>Dispositif expérimental de visualisation de propagation de flammes</i>	62

2.18	<i>Schéma du dispositif expérimental de visualisation de propagation de flammes</i>	63
2.19	<i>Exemple de détermination du profil du front d'une flamme d'hexane à l'aide du logiciel de la caméra (logiciel Phantom)</i>	64
2.20	<i>Exemple de détermination du profil du front d'une flamme d'hexane</i>	65
2.21	<i>Géométrie d'une flamme laminaire</i>	66
2.22	<i>Exemple de reconstitution du volume du front de flamme</i>	66
2.23	<i>Exemple de reconstitution du volume du front de flamme (maillage)</i>	67
2.24	<i>Enregistrements photographiques de la propagation d'une flamme laminaire dans un prémélange gazeux d'hexane - air (2,5%vol. ; $t_v = 0$ ms)</i>	69
2.25	<i>Déplacement d'une flamme laminaire courbée entre t et $t+dt$ avec une vitesse S_u</i>	71
2.26	<i>Effet stabilisant et déstabilisant du nombre de Lewis [89]</i>	72
2.27	<i>Diagramme de classification des flammes turbulentes</i>	77
3.1	<i>Effet de l'ajout d'éther diéthylique à différents mélanges poussière-air [101]</i>	85
3.2	<i>Evolution de l'EMI des mélanges tourteaux de tournesol/hexane et amidon ($d_{50} = 70 \mu m$)/hexane en fonction de la concentration en vapeur</i>	86
3.3	<i>Influence de la distribution de taille de particules sur l'énergie minimale d'inflammation des échantillons d'amidon</i>	89
3.4	<i>Effet de la distribution de taille des particules d'amidon sur le diamètre critique des noyaux de flamme</i>	90
3.5	<i>Influence de la concentration en hexane sur le diamètre critique de flamme pour des mélanges tourteaux de tournesol/hexane</i>	91
3.6	<i>Comparaison du modèle semi-logarithmique et de l'équation (3.16) pour des mélanges tourteaux de tournesol/hexane</i>	93
3.7	<i>Comparaison du modèle semi-logarithmique proposé par Barknecht et de l'équation (3.16) pour les mélanges amidon/hexane</i>	93
3.8	<i>Représentation normalisée de la limite inférieure d'inflammabilité de mélanges hybrides composés de poussières combustibles et de gaz inflammables [3]</i>	94
3.9	<i>Représentation des limites d'inflammabilité de mélanges hybrides stéarate de magnésium/éthanol</i>	95
3.10	<i>Représentation des limites d'explosivité de mélanges amidon/méthane</i>	97
3.11	<i>Représentation des limites inférieures d'inflammabilité de différents mélanges hybrides</i>	98
3.12	<i>Représentation des limites d'explosivité de mélanges méthane/amidon - comparaison de divers modèles</i>	100

3.13	<i>Représentation des limites d'explosivité des mélanges tourteaux de tournesol/hexane</i>	101
4.1	<i>Vitesse maximale de montée en pression des poussières pures séchées en fonction de leur concentration [11]</i>	108
4.2	<i>Vitesse maximale de montée en pression des poussières pures séchées en fonction de leur concentration</i>	109
4.3	<i>Evolution de la vitesse maximale de montée en pression pour des mélanges stéarate de magnésium/éthanol</i>	110
4.4	<i>Projection 2D de l'évolution de la pression maximale d'explosion des mélanges niacine/éther diisopropylique [11]</i>	111
4.5	<i>Projection 2D de l'évolution de la vitesse maximale de montée en pression des mélanges niacine/éther diisopropylique [11]</i>	111
4.6	<i>Projection 2D de l'évolution de la pression maximale d'explosion des mélanges antibiotique/toluène [11]</i>	112
4.7	<i>Projection 2D de l'évolution de la vitesse maximale de montée en pression des mélanges antibiotique/toluène [11]</i>	112
4.8	<i>Exemples de vitesse maximale de montée en pression des mélanges hybrides amidon/méthane</i>	113
4.9	<i>Exemples de pression maximale d'explosion des mélanges hybrides amidon/méthane</i>	114
4.10	<i>Comparaison entre les résultats expérimentaux obtenus pour des mélanges niacine/éther diisopropylique et la loi de Le Chatelier appliquée à la détermination de courbes iso-(dP/dt) à 600 bar.s^{-1} [11]</i>	115
4.11	<i>Evolution de P_{max} pour les mélanges hexane/tourteaux de tournesol</i>	115
4.12	<i>Evolution de $(dP/dt)_{max}$ pour les mélanges hexane/tourteaux de tournesol</i>	116
4.13	<i>Evolution de C_{max} en fonction de la teneur du solvant [11]</i>	117
4.14	<i>Evolution de $(dP/dt)_m$ pour des mélanges méthane/amidon à une richesse unité</i>	117
4.15	<i>Représentation normalisée de la vitesse maximale de montée en pression des mélanges méthane/amidon</i>	118
4.16	<i>Evolution temporelle de la position du front de flamme pour un composé pur (amidon 340 g.m^{-3}) et un mélange hybride (amidon 340 g.m^{-3}/méthane 2% vol.)</i>	121
4.17	<i>La vitesse de combustion dans la propagation oscillatoire de la flamme d'un nuage de particules du polyméthacrylate de méthylede (PMMA) en microgravité [119]</i>	122

4.18	<i>Contributions de divers phénomènes à la propagation de la flamme. Exemple d'une flamme de méthane à 2%vol. et d'amidon à une concentration de 340 g.m^{-3}. Energie d'inflammation de 30 mJ</i>	123
4.19	<i>Propagation d'une flamme : a) tourteaux de tournesol pur : 250 g.m^{-3} ; b) hexane pur : 1,2%vol. ; c) mélange hexane/tourteaux de tournesol (concentration en tournesol : 250 g.m^{-3}, concentration en hexane : 1,2%vol. Vitesse d'acquisition de 2000 images.s⁻¹)</i>	124
4.20	<i>Influence de la concentration en méthane sur la vitesse de flamme non-étirée des mélanges méthane/air</i>	125
4.21	<i>Influence de la richesse des mélanges méthane/air sur la longueur de Markstein</i>	127
4.22	<i>Influence de la concentration en amidon sur le comportement de la flamme face à son étirement - $t_v = 120 \text{ ms}$ et énergie d'inflammation de 300 mJ. Phase I</i>	128
4.23	<i>Influence de la concentration en acide nicotinique sur le comportement de la flamme face à son étirement - $t_v = 130 \text{ ms}$ et énergie d'inflammation de 30 mJ. Phase I [118]</i>	129
4.24	<i>Evolution de la vitesse de flamme étirée de mélanges hybrides méthane/amidon en fonction du taux d'étirement</i>	130
4.25	<i>Evolution de la vitesse de flamme à étirement nul en fonction de la concentration en méthane pour des mélanges méthane/amidon</i>	131
4.26	<i>Evolution de la vitesse de flamme étirée de mélanges hybrides méthane/acide nicotinique en fonction du taux d'étirement. Phase I [118]</i>	132
4.27	<i>Evolution de la vitesse fondamentale de la flamme étirée en fonction de l'étirement pour des mélanges hybrides tourteaux de tournesol/hexane</i>	133
4.28	<i>Evolution de la vitesse de flamme à étirement nul et de la longueur de Markstein pour des mélanges méthane 6 %vol./amidon 200 g.m^{-3} en fonction du délai d'inflammation</i>	134
4.29	<i>Comparaison entre la vitesse RMS u' calculée à partir des expériences réalisées sur le tube pour des mélanges méthane/amidon et d'autres données expérimentales de la littérature. Pu et al. : niveau turbulence dans la sphère de 20 L ; Wang et al. : niveau de turbulence dans le tube de Hartmann</i>	135
4.30	<i>Influence du délai d'inflammation sur l'explosivité de mélanges hybrides stéarate de magnésium/éthanol</i>	137
4.31	<i>Influence du paramètre t_v sur la vitesse maximale de montée en pression de vapeurs d'éthanol</i>	137

4.32	<i>Influence du paramètre t_v sur la vitesse maximale de montée en pression de poussière de stéarate de magnésium</i>	138
4.33	<i>Vitesse de montée en pression pour stéarate de magnésium seul (250 g.m^{-3}) et pour le mélange hybride d'éthanol (0,7%vol.) et stéarate de magnésium (250 g.m^{-3}) en fonction du délai d'inflammation (t_v)</i>	139
4.34	<i>Images de la propagation de la flamme du tourteau de tournesol (1500 g.m^{-3})</i>	140
4.35	<i>Visualisation des fronts de flammes : a) amidon à 200 g.m^{-3}- $t_v = 120 \text{ ms}$, b) méthane 6% vol./amidon 200 g.m^{-3}- $t_v = 120 \text{ ms}$, c) méthane à 6%vol.- mélange initial au repos, d) méthane à 6%vol.- $t_v = 120 \text{ ms}$. Vitesse d'acquisition de $2000 \text{ image.s}^{-1}$</i>	141
4.36	<i>Propagation de flamme lors d'explosions d'aluminium dans un tube de Hartmann modifié. Concentration en poussières : 900 g.m^{-3} ; énergie d'inflammation : 1000 mJ</i>	142
4.37	<i>Zoom sur le front de flamme d'hexane</i>	142
4.38	<i>Températures des tourteaux de tournesol pour différentes concentrations</i> .	144
4.39	<i>Propagation d'une flamme : a) hexane pur : 2%vol. ; b) mélange hexane/billes de verre ($45 \mu\text{m} < \text{diamètre} < 90 \mu\text{m}$) (concentration en billes de verre : 60 g.m^{-3}, concentration en hexane : 2%vol. Vitesse d'acquisition de $2000 \text{ image.s}^{-1}$.)</i>	145
4.40	<i>Effet de l'ajout d'aérosil sur la vitesse maximale de montée en pression de particules d'amidon</i>	146
4.41	<i>Four Godbert-Greenwald modifié permettant l'analyse des gaz de pyrolyse flash des poudres combustibles à températures fixées</i>	147
4.42	<i>Modèle réactionnel de Broido-Shafizadeh modifié par Varhegy</i>	148
4.43	<i>Evolution de la pression maximale d'explosion pour l'amidon en poudre et les gaz de pyrolyse d'amidon - $t_v = 60 \text{ ms}$</i>	150
4.44	<i>Evolution de la vitesse de montée en pression lors des explosions d'amidon en poudre et de gaz de pyrolyse d'amidon - $t_v = 60 \text{ ms}$</i>	150
4.45	<i>Impact de l'ajout de gaz combustibles (méthane ou gaz de pyrolyse) sur l'explosivité des mélanges gaz/amidon</i>	151
4.46	<i>Comparaison de la vitesse maximale de montée en pression de l'amidon de blé, de son gaz de pyrolyse et de leurs mélanges hybrides (richesse en combustible fixé à 1) - $t_v = 60 \text{ ms}$ - $d_{50} = 23 \mu\text{m}$ - poudres séchées</i>	152
4.47	<i>Evolution de la vitesse de montée en pression des mélanges hybrides amidon/gaz de pyrolyse pour différents diamètres moyens et différents délais d'inflammation</i>	153

LISTE DES FIGURES

4.48	<i>Schéma du modèle de décomposition à coeur rétrécissant [146]</i>	155
4.49	<i>Courbe du modèle de conversion de l'amidon ($C = 300 \text{ g.m}^{-3}$)</i>	162
4.50	<i>Evolution de la pression relative (a) et de la vitesse de montée en pression (b) en fonction du temps d'une explosion d'amidon de blé ($d_{50} = 23 \mu\text{m}$; $C = 300 \text{ g.m}^{-3}$) dans une sphère d'explosion de 20 L</i>	162
4.51	<i>Evolution de la pression relative (a) et de la vitesse de montée en pression (b) en fonction du temps pour une explosion de méthane (7 %vol.) dans une sphère d'explosion de 20 L</i>	164
4.52	<i>Evolution de la pression relative d'explosion en fonction du temps d'une explosion de mélange hybride méthane/amidon (7 %vol. et $C = 300 \text{ g.m}^{-3}$) dans une sphère d'explosion de 20 L</i>	166
4.53	<i>Evolution de la vitesse de montée en pression en fonction du temps d'une explosion de mélange hybride méthane/amidon (7 %vol. et $C = 300 \text{ g.m}^{-3}$) dans une sphère d'explosion de 20 L</i>	166
1	<i>Pyro-gazéification à deux étages - Procédé PKA [154]</i>	172
2	<i>Procédé de séchage par atomisation en phase solvant en circuit fermé [158]</i>	174

Liste des tableaux

1.1	<i>Danger relatif des explosions de poussières.</i>	15
2.1	<i>Quelques propriétés de l'amidon de blé</i>	40
2.2	<i>Description des produits et références</i>	41
2.3	<i>Distributions granulométriques des poudres utilisées dans le cadre de cette étude</i>	43
2.4	<i>Quelques propriétés physico-chimiques des gaz et des solvants utilisés</i>	45
2.5	<i>Les différentes classes d'explosivité des poussières</i>	55
2.6	<i>Effet du nombre de Lewis sur les vitesses de flamme</i>	73
3.1	<i>Caractéristiques d'inflammabilité des combustibles purs (LRGP)</i>	84
3.2	<i>Energies minimales d'inflammation des échantillons tamisés d'amidon</i>	87
3.3	<i>Limites inférieures d'explosivité, températures adiabatiques de flamme et vitesses de combustion des composés purs</i>	97
4.1	<i>Caractéristiques d'explosivité des combustibles purs</i>	107
4.2	<i>Données nécessaires à l'évaluation de l'explosivité de mélanges hybrides composés de stéarate de magnésium à partir de l'équation 4.1</i>	119
4.3	<i>Composition des gaz de pyrolyse d'amidon/de cellulose</i>	148
4.4	<i>Modèles dits «à coeur rétrécissant» utilisés dans le cadre de l'étude. Note : les indices «C» font référence aux composés carbonés</i>	156
4.5	<i>Différents modèles pour la réaction non catalytique gaz/solides</i>	156
4.6	<i>Bilan molaire de la réaction</i>	157
4.7	<i>Constantes empiriques de la capacité calorifique molaire à volume constant (T en K compris entre 300 et 1500 K)</i>	159
4.8	<i>Régime limitant lors de la conversion d'un solide combustible</i>	161
4.9	<i>Calcul de la constante cinétique globale à un facteur pré-exponentiel fixe</i>	163
1	<i>Exemples de dimensionnements d'événements pour une enceinte de 100 m³ dans les cas de poussières et de mélanges hybrides</i>	176

LISTE DES TABLEAUX

Liste des symboles

Lettres minuscules

\dot{m}_c	Vitesse massique de combustion ($kg.s^{-1}$)
d, d_p	Diamètre des particules (m)
$d_{3,2}$	Diamètre en surface dit de sauter (m)
$d_{4,3}$	Diamètre en masse (m)
d_e	Diamètre externe de la sphère (m)
d_{in}	Diamètre du front de flamme (m)
d_x	Diamètre volumique pour lequel x % des particules sont plus petites (m)
g	Constante de gravité terrestre ($m.s^{-2}$)
h	Coefficient de convection ($W.m^{-2}.K^{-1}$)
h_f	Hauteur de la flamme (m)
k_D	Constante de diffusion ($m^2.s^{-1}$)
k_r	Constante cinétique ($mol^{n-1}.m^{3n-2}.s^{-1}$)
k_t, k_d, k_c	Constantes cinétiques (s^{-1})
m	Masse de matière (kg)
n	Ordres de réaction
n, a, c	Constantes dépendant de la nature du mélange des particules (—)
r	Rayon (m)
$r(pyro)$	Vitesse de réaction de pyrolyse ($mol.s^{-1}$)
r_0	Rayon initial de la particule (m)

Liste des symboles

r_f	Rayon de la flamme (m)
t	Temps (s)
t_1	Durée de la combustion (ms)
t_2	Différence de temps entre l'ignition et l'intersection de la tangente avec l'axe des abscisses (ms)
t_η	Echelle temporelle de Kolmogorov (s)
t_{comb}	Temps de combustion des gaz (s)
t_c	Temps de chauffage (ms)
t_e	Temps de transfert externe (s)
t_{inf}	Instant du maximum du taux de montée en pression (ms)
t_L	Echelle intégrale temporelle
t_n	Temps de transfert interne (s)
t_{pyro}	Temps caractéristique de l'étape limitante de dévolatilisation (s)
td	Délai d'ouverture de l'électrovanne (ms)
tv	Délai d'inflammation (ms)
u'	Ecart quadratique moyen des fluctuations de vitesse ou RMS ($m.s^{-1}$)
v'	Fluctuation de la vitesse V
x	Abscisse en coordonnées cartésiennes (m)
y	Ordonnées en coordonnées cartésiennes (m)
z	Coordonnée axiale (m)

Lettres majuscules

$(\frac{dP}{dt})_{max}$ Vitesse maximale de montée en pression obtenue sur l'ensemble des concentrations testées ($bar.s^{-1}$)

$(\frac{dP}{dt})_m$ Vitesse de montée en pression obtenue lors d'un essai d'explosivité ($bar.s^{-1}$)

\mathcal{L} Longueur de Markstein (m)

\bar{V} Vitesse moyenne ($m.s^{-1}$)

A	Facteur pré-exponentiel (s^{-1})
A_f	Surface du front de flamme (m^2)
A_s	Surface de section droite (m^2)
Bi	Nombre adimensionnel de Biot ($-$)
C	Concentration de poussières ou de gaz ($kg.m^{-3}$ ou % vol)
C_0	Concentration minimale de gaz conduisant à la plus faible EMI (% vol)
C_{lam}	Coefficient ($-$)
C_{max}	Concentration pour laquelle la vitesse maximale de montée en pression a été obtenue ($kg.m^{-3}$)
C_{O_2}	Concentration d'oxygène ($mol.m^{-3}$)
C_p	Capacité calorifique massique ou molaire (indiqué selon le contexte) à pression constante ($J.kg^{-1}.K^{-1}$) ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)
C_{st}	Concentration stoechiométrique ($-$)
C_v	Capacité calorifique massique à volume constant ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)
D	Diamètre (m)
D_c	Diamètre critique du noyau de flamme (m)
D_h	Diamètre hydraulique (m)
D_m	Coefficient de diffusivité moléculaire ($m^2.s^{-1}$)
D_{th}	Coefficient de diffusion thermique ($m^2.s^{-1}$)
Da	Nombre de Damkohler ($-$)
E_a	Energie d'activation ($J.mol^{-1}$)
H	Longueur de tube (m)
K	Taux d'étirement d'une flamme (s^{-1})
K_c	Etirement lié à la courbure (s^{-1})
K_{st}	Constante d'explosivité ($bar.m.s^{-1}$)
K_s	Etirement lié à la contrainte de cisaillement (s^{-1})
K_t	Paramètre dépendant de la longueur des structures turbulentes ($-$)
Ka	Nombre de Karlovitz ($-$)

Liste des symboles

Ka_k	Nombre de Karlovitz modifié (—)
L	Echelle intégrale spatiale (m)
Le	Nombre de Lewis (—)
M, M_f	Masse molaire ($kg.mol^{-1}$)
Ma	Nombre de Markstein (—)
Nu	Nombre de Nusselt (—)
P	Pression (bar)
P^{eau}	Pression partielle en eau (bar)
P^{sat}	Pression de vapeur saturante (Pa)
P_{final}	Pression après vaporisation du solvant (Pa)
P_{inf}	Pression à l'instant t_{inf} (bar)
$P_{initial}$	Pression initiale dans la sphère (Pa)
P_{max}	Pression maximale d'explosion (bar)
P_m	Pression d'explosion obtenue lors d'un essai d'explosivité (bar)
P_r	Nombre de Prandtl (—)
Pd	Dépression dans la sphère avant explosion (bar)
Q	Flux de chaleur (W)
R	Constante des gaz parfaits ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)
Re	Nombre de Reynolds (—)
Re_p	Nombre de Reynolds (m)
R_{sph}	Rayon de la sphère (m)
Re_{Dh}	Nombre de Reynolds associé au diamètre hydraulique (—)
Re_L	Nombre de Reynolds turbulent (—)
S	Surface (m^2)
S_u^0	Vitesse de combustion fondamentale à étirement nul ($m.s^{-1}$)
S_{in}	Surface interne de la sphère de 20 L (m^2)
S_s	Vitesse spatiale de la flamme ($m.s^{-1}$)

S_t	Vitesse de flamme turbulente ($m.s^{-1}$)
S_{u0inf}	Vitesse fondamentale de flamme à l'instant où le taux de montée en pression est maximal rapportée à T_0 et P_0 ($m.s^{-1}$)
S_{uinf}	Vitesse fondamentale de flamme à l'instant où le taux de montée en pression est maximal ($m.s^{-1}$)
S_{ul}	Vitesse laminaire de flamme ($m.s^{-1}$)
S_u	Vitesse de combustion ($m.s^{-1}$)
T	Température (K)
T_a	Température du noyau de flamme (K)
T_{inf}	Température à l'instant t_{inf} (K)
Th	Nombre de Thiele ($-$)
U	Echelle intégrale de la turbulence (m)
V	Vitesse ($m.s^{-1}$)
V_b, V_u	Volumes des mélanges brûlés et imbrûlés (L)
V_L	Volume de solvant injecté sous forme liquide (L)
V_{sat}	Volume de saturation (L)
V_{sph}	Volume de la sphère (L)
V_{vol}	Volume (L)
X	Taux de conversion ($-$)
Ze	Nombre de Zeldovitch ($-$)

Symboles grecs

α	Coefficient de sensibilité de S_u à la température ($-$)
β	Coefficient de sensibilité de S_u à la pression ($-$)
χ	Facteur d'expansion du mélange brûlé ($-$)
ΔH_c	Enthalpie de réaction ($J.kg^{-1}$)
δ_L	Epaisseur de flamme (m)

Liste des symboles

δ_P	Épaisseur de préchauffage (m)
δ_R	Épaisseur de la zone de réaction (m)
ϵ	Emissivité ($-$)
η	Echelle spatiale de Kolmogorov (m)
γ	Coefficient adiabatique ($-$)
ι	Microéchelle spatiale de Taylor (m)
κ	Energie cinétique massique turbulente
λ	Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)
λ_{eau}	Chaleur latente de l'eau ($J.mol^{-1}$)
μ	Viscosité dynamique du fluide ($Pa.s$)
ν	Viscosité cinématique du fluide ($m^2.s^{-1}$)
ϕ	Richesse du mélange ($-$)
ρ	Masse volumique ($kg.m^{-3}$)
ρ_f	Masse volumique du fluide ($kg.m^{-3}$)
ρ_p	Masse volumique de la particule solide ($kg.m^{-3}$)
σ	Constante de Stephan-Boltzmann ($W.m^{-2}.K^{-4}$)
τ	Temps caractéristique (s)
τ_b	Temps de combustion (s)
τ_k	Temps caractéristique des structures turbulentes les plus rapides (s)
τ_r	Temps chimique (s)
τ_t	Temps caractéristique de la turbulence (s)
v	Vitesse de sédimentation ($m.s^{-1}$)
\varkappa	Taux de dissipation de l'énergie cinétique turbulente
ϑ	Coefficient stoechiométrique du composé solide ($-$)

Abréviations

CME Concentration Minimale Explosive

<i>EI</i>	Energie d'Inflammation
<i>EMI</i>	Energie Minimale d'Inflammation
<i>HMIE</i>	Energie Minimale d'Inflammation d'un Mélange Hybride
<i>IEMS</i>	Interstice maximal de sécurité
<i>LIE</i>	Limite Inférieure d'Explosivité
<i>LMIE</i>	Plus Faible Energie Minimale d'Inflammation
<i>LSE</i>	Limite Supérieure d'Explosivité
<i>MEB</i>	Microscopie Electronique à Balayage
<i>PIV</i>	Vélocimétrie par Image de Particules
<i>TMI</i>	Température Minimale d'Inflammation

Indices et exposants

0	Initiale
<i>ad</i>	Adiabatique
<i>air</i>	Relatif à l'air ambiant
<i>b</i>	Mélange brûlé
<i>C</i>	Critique
<i>comb</i>	Combustion
<i>d</i>	Poussière
<i>ext</i>	Externe
<i>f</i>	flamme
<i>g</i>	Gaz
<i>i, ign</i>	Inflammation
<i>in</i>	Intérieur
<i>mas</i>	Massique
<i>p</i>	Particule
<i>pyro</i>	Pyrolyse

Liste des symboles

<i>s</i>	Particule solide
<i>sph</i>	Sphérique
<i>st</i>	Stoechiométrique
<i>u</i>	Mélange frais, non brûlé
<i>vol</i>	Volumique
<i>wall</i>	Paroi

Introduction

Depuis 1999, tous les secteurs industriels qui manipulent ou utilisent des produits combustibles et par conséquent des poudres inflammables sont soumis à une réglementation sévère qui impose, par la directive européenne n° 1999/92/CE du 16 décembre 1999, de prendre des mesures visant à améliorer la protection en matière de sécurité et de santé des travailleurs susceptibles d'être exposés aux risques d'atmosphères explosives (ATEX). Cette directive a été transposée en droit français par les décrets n°2002 - 1553 et n°2002 - 1554 du 24 décembre 2002 et les arrêtés des 8 et 28 juillet 2003. Cette réglementation a donc incité les industriels à étudier les différentes caractéristiques relatives à l'inflammation et à l'explosion de solides granulaires. Ainsi, d'énormes progrès ont été réalisés quant à la sécurisation des procédés industriels.

L'analyse de la nature, des causes et des conséquences des explosions de poussières met en évidence l'intérêt de la prévention de la formation d'ATEX, d'une part, et de l'occurrence des sources d'inflammation, d'autre part, ainsi que de la protection contre les effets des explosions.

La réglementation (ATEX, loi du 30 juillet 2003) ne prend pas spécifiquement en compte la présence simultanée du gaz/vapeur et des poussières combustibles, bien que celles-ci soient souvent dispersées dans les équipements industriels contenant des gaz ou solvants inflammables.

Selon la norme NF EN 1127-1, les mélanges hybrides peuvent être définis comme des mélanges avec de l'air de substances inflammables dans des états physiques différents, par exemple les mélanges de méthane et de poussières de charbon avec l'air.

Bien que plusieurs chercheurs se soient penchés sur le problème de l'explosion de poussière, assez peu de recherches ont abordé le cas des mélanges hybrides gaz/poudres et encore moins celui des mélanges vapeurs/poussières [1], dont les propriétés et comportements sont de fait très peu référencés. Or le risque que ce type d'explosions se produise est important, tant par sa probabilité d'occurrence que par sa gravité. Nous pouvons notamment citer les accidents de l'explosion de déchets de papier en présence de vapeurs de phénol en 1994 à Gross-Umsttat (Allemagne), l'explosion d'une poudre pharmaceu-

tique en présence de vapeurs d'anhydride acétique en 1990 à Aramon (France) et l'explosion d'Azinphos méthyl (AZM) en présence de produits chimiques agricoles en 1997 en Arkansas (USA). Plus généralement, les secteurs industriels concernés sont nombreux, par exemple les industries alimentaires (poussières de céréales et gaz de fermentation ; poussières de tourteaux et solvant...), les industries graphiques et les industries pharmaceutiques (excipients et solvants). Ils constituent un domaine insuffisamment exploré. Il est ainsi commun de constater, lors de l'évaluation des risques et en particulier lors de l'application des directives ATEX, l'absence de prise en compte de la teneur en gaz ou de vapeur, si ces derniers ont une concentration inférieure à la limite inférieure d'explosivité (*LIE*), et de la poussière si elle a une concentration inférieure à la Concentration Minimale d'Explosion (*CME*). Or nous allons démontrer dans cette thèse que ces assertions sont sources d'erreurs qui peuvent être grandement dommageables. Afin de mieux comprendre le positionnement et donc les apports de notre étude vis à vis des travaux existants, nous présenterons de manière synthétique quelques résultats concernant ce type de mélanges.

Objectifs de l'étude

Le travail de recherche présenté dans ce mémoire a pour objectif de mettre en exergue les spécificités des explosions de mélanges solides/vapeurs par rapport aux explosions de vapeurs ou de solides seuls. Des effets de synergie entre la poussière et le solvant ont été en effet observés, principalement au niveau de la cinétique d'oxydation. De plus, l'inflammabilité des mélanges hybrides semble répondre à un phénomène à seuil de type percolation, observé pour des concentrations très faibles en matériau le plus sensible. Ainsi, les inflammations de ces mélanges peuvent être plus faciles et leurs explosions plus violentes que celles des deux composés (vapeurs et poussières) pris séparément. Les causes de ces comportements spécifiques de ces mélanges ne doivent pas être cherchées dans la modification d'un seul et unique paramètre, mais sont plus probablement attribuables à des impacts combinés sur l'hydrodynamique des suspensions et des flammes, les transferts thermiques et les étapes limitantes de la combustion. En effet,

1. l'hydrodynamique des flammes ainsi que la turbulence initiale du nuage sont modifiées par la présence de poussières,
2. les modes de propagation des flammes et l'épaisseur de la zone de préchauffage sont affectés par la présence de phénomènes d'absorption et de diffusion dus à la poussière en suspension,
3. la vitesse de combustion de ce type de mélanges peut grandement varier de celles des composés purs.

Cette étude sera principalement focalisée sur la vérification ou l'infirmité de ces hypothèses. Ceci est réalisé au moyen d'une vaste étude expérimentale qui s'est développée dans les étapes suivantes :

1. Mesure de l'inflammabilité et la sévérité d'explosion,
2. Etude de la propagation de flamme.

Les attendus de cette étude dépassent le seul cadre de l'explosion des mélanges hybrides. Une meilleure connaissance des interactions turbulence/combustion permettra notamment de mieux définir les conditions d'étirement et d'extinction des flammes (coincement de la flamme par la turbulence ou par la présence d'obstacles). Elle devrait également permettre d'affiner ou de remettre en cause certains modèles usuels valables uniquement en présence de flamme mince (loi cubique, K_{st} ...) et de contribuer à modifier les dimensionnements des organes de protection des installations exposées à de tels risques (événements de protection, systèmes d'extinction...). Il est donc important de s'investir dans ce domaine de recherches afin d'avoir une meilleure connaissance et une meilleure compréhension de l'explosivité de ces mélanges.

Le premier chapitre abordera dans un premier temps l'accidentologie liée aux explosions de poussières, donnant un aperçu de leur fréquence et de leur gravité. Elle montrera que tous les secteurs de l'industrie où sont produits ou utilisés des produits pulvérulents combustibles sont concernés par le risque d'explosion de poussières. Dans un deuxième mouvement, elle proposera de définir la carte d'identité de ces explosions, leur essence et leurs caractéristiques ainsi que le mécanisme de propagation de la flamme.

Dans le deuxième chapitre, nous présenterons les différents matériaux utilisés (poudres, solvants et gaz) ainsi que la description des différents appareillages permettant la détermination de l'inflammabilité et de l'explosivité de ces matériaux. Les diagnostics de granulométrie laser et de microscopie électronique qui ont été employés pour la caractérisation des poudres initiales et des résidus de combustion sont décrits dans ce même chapitre. Nous aborderons également le montage que nous avons conçu et réalisé ainsi que les méthodes utilisées en vue de l'étude de la propagation des flammes dans les mélanges hétérogènes gaz/vapeurs-particules solides.

Ensuite, une part importante du travail de recherche sera traitée dans le troisième chapitre qui regroupera les principaux résultats concernant l'influence de la présence de solvant/gaz sur l'inflammabilité des poussières. D'autres résultats soulignant l'influence de la taille de particules sur les limitations diffusionnelles et réactionnelles seront détaillés dans ce même chapitre.

Les résultats de l'influence de solvants/gaz sur la sévérité d'explosion des nuages de poussières seront détaillés dans le quatrième chapitre, ainsi que la modélisation du phénomène d'explosion à partir de relations fondées sur les bilans de matière et de chaleur. L'inflammabilité et l'explosivité, les températures adiabatiques de flamme, les vitesses de combustion des composés purs ont également été déterminés. Elles seront présentées au fil du travail.

Chapitre 1

Phénoménologie et état de l'art

Sommaire

1.1	Phénoménologie des explosions de poussières	11
1.1.1	Définition d'une poussière	11
1.1.2	Principe des explosions de poussières	12
1.1.3	Les grandeurs caractéristiques d'une explosion de poussières .	13
1.2	Propagation de flamme	15
1.2.1	Mécanisme de propagation des flammes de prémélanges gazeux	16
1.2.2	Mécanisme de propagation de flamme dans un nuage de poussières	20
1.2.3	Comparaison entre l'explosion de gaz et l'explosion de poussières	22
1.2.4	Modèle de la flamme mince	23
1.2.5	Modèle semi-empirique	26
1.3	Explosion des mélanges hybrides	29

La survenue des explosions de poussières a été mise en évidence depuis plus de deux siècles. Le premier accident réellement documenté a eu lieu dans une boulangerie, à Turin, à la fin du XVIIIe siècle. Depuis cette date, de nombreux cas d'explosions de poussières ont été recensés dans des procédés industriels faisant appel à de fines particules combustibles comme l'amidon, l'aluminium, le cacao, le papier et les polymères. Contrairement aux explosions de gaz ou de vapeur dont les risques sont admis et relativement bien compris depuis des siècles, l'étude des explosions de poussières n'a connu son essor que durant la seconde partie du XXème siècle.

Les explosions de poussières sont l'un des types d'explosions de l'industrie des procédés. Elles peuvent se produire lorsque les poussières sont générées, stockées, transportées ou traitées dans une installation. La « National Fire Protection Association » (NFPA) a publié un rapport sur les explosions de poussières aux USA de 1900 à 1956 qui fournit des informations sur 1123 explosions enregistrées au cours de cette période [2]. A partir de ce document, il s'avère que les explosions les plus fréquentes et les plus graves en effectifs cumulés, tant en termes de dommages humains que de pertes financières, sont dues aux produits alimentaires qui représentent plus de la moitié des explosions recensées. L'examen des ratios "nombre de morts ou de blessés" par événement met également en lumière la gravité des explosions de matières plastiques et de métaux. Il est alors remarquable que la nature du matériau pulvérulent influe largement sur la probabilité d'apparition et sur les effets d'une explosion de poussières. Des statistiques américaines plus récentes montrent qu'entre 1980 et 2005, il s'est produit 281 incendies et explosions de poussières tuant 119 personnes, blessant 718 autres et causant des dommages très importants dans les équipements industriels. Plus récemment, par exemple, une forte explosion a eu lieu dans une raffinerie de sucre près de Savannah, en Georgie (USA) en février 2008. L'explosion a fait de 13 morts et 30 blessés. Bien que les moyens d'information et de collecte de données ne soient guère comparables sur les deux périodes étudiées (1900-1956 et 1980-2005), un net infléchissement de ce risque (combinaison de la probabilité d'occurrence et de la gravité) est perceptible.

De même, en Allemagne, les explosions de poussières ont été répertoriées et largement étudiées. En effet, le BIA (Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitssicherheit) a enregistré 357 explosions au cours de la période 1965-1980 [3] et 69 explosions au cours de la période 1981-1985.

En France, le Bureau d'Analyses des Risques et Pollutions Industrielles (BARPI) [4] a dénombré 190 explosions de poussières entre 1903 et 2010, faisant 175 décès, 417 blessés et des dégâts matériels se chiffrant en milliers d'euros. Les études statistiques ont montré que les industries du bois et de l'agroalimentaire comptabilisent à elles seules près des

trois quarts des explosions recensées (figure 1.1). Ces deux types d'industries sont donc à l'origine du plus grand nombre d'explosions. L'accident le plus meurtrier en France reste celui qui s'est produit le 10 mars 1906 dans les galeries de la mine de charbon, aux alentours de Courrières. Cet accident a fait officiellement 1099 morts sur près de 1800 mineurs descendus ce jour-là. Il s'agit bien d'une explosion de poussières initiée par un coup de grisou. L'INRS estime qu'en France se produit, en moyenne, une explosion de poussières par jour [5]. Le risque a été amplifié par l'industrialisation croissante, la mécanisation, l'augmentation des capacités de stockage, l'utilisation de plus en plus courante de produits présentés sous forme pulvérulente avec des granulométries de plus en plus faibles (diamètre médian de l'ordre de quelques micromètres) et enfin par l'emploi des mélanges hybrides solvants/poudres ou solides/solides...

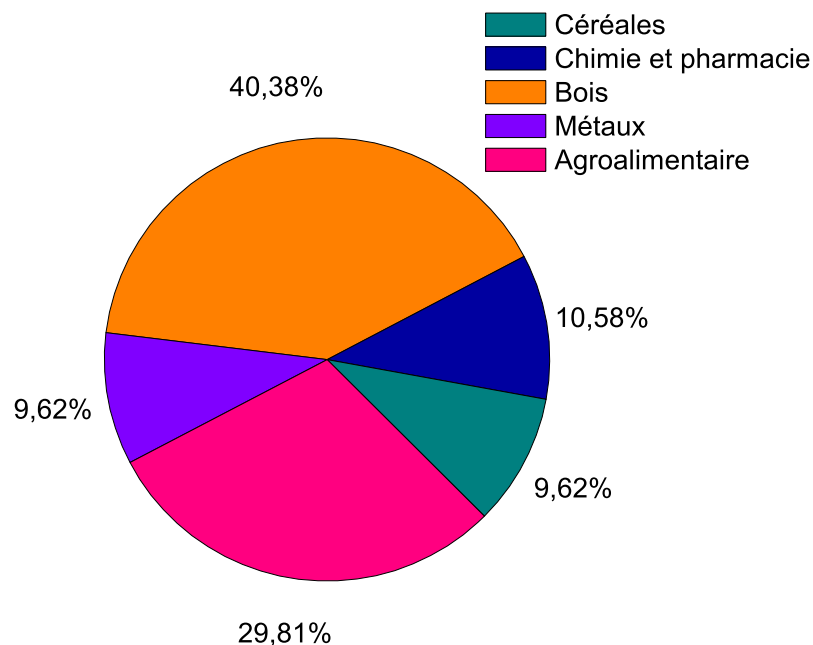


FIGURE 1.1 – Fréquence des explosions de poussières selon la nature des matériaux pulvérulents - France (1903 -2010) [6]

Les dommages extrêmes de ces accidents et l'envie croissante de plus de sécurité de la part des citoyens ont poussé les pouvoirs publics à demander aux industriels des mesures de protection et de prévention adéquates. Sous cette impulsion, plusieurs programmes de recherche scientifique et des moyens spécifiques ont vu le jour au cours des vingt dernières années, par exemple le BARPI, précédemment cité, chargé de rassembler et de diffuser des données sur le retour d'expérience en matière d'accidents technologiques dans le cadre

de la loi du 30 juillet 2003 [7]; il a été mis en place en France en 1992 et placé sous la tutelle du Ministère chargé de l'écologie et implanté à Lyon. Il assure la collecte, l'analyse, la mise en forme des données et enseignements tirés, ainsi que leur enregistrement dans la base de données ARIA (Analyse, Recherche et Information sur les Accidents). En outre, il a été chargé par la Commission économique pour l'Union Européenne de gérer et valoriser les informations sur les accidents qui lui sont notifiés par les pays membres.

1.1 Phénoménologie des explosions de poussières

1.1.1 Définition d'une poussière

La poussière désigne les petites particules solides qui se déposent sous l'effet de leur poids, mais qui peuvent rester en suspension dans l'air pendant un certain temps [8]. Le temps de suspension des particules est fonction de leur taille : plus la taille des particules est faible, plus leur vitesse de sédimentation diminue [9] et donc plus celles-ci resteront en suspension. Les vitesses de sédimentation ont été calculées essentiellement selon la loi de Stokes :

$$v = \frac{2 (\rho_p - \rho_f) g r^2}{9 \mu} \quad (1.1)$$

où v est la vitesse de sédimentation ($m.s^{-1}$), ρ_p et ρ_f sont respectivement les masses volumiques de la particule et du fluide, g est la constante de gravité terrestre ($m.s^{-2}$), r est le rayon de la particule (m) et μ est la viscosité dynamique du fluide ($Pa.s$). Il faut noter que d'autres lois existent, Newton, Van Allen, en fonction des diamètres des particules et du nombre de Reynolds.

Selon la NFPA [10], tout solide divisé d'un diamètre inférieur ou égal à $420 \mu m$ est considéré comme poussière. Le code du travail français, quant à lui, définit la poussière dans l'article R4222-3 comme étant « toute particule solide dont le diamètre aérodynamique est au plus égal à $100 \mu m$ ou dont la vitesse limite de chute, dans les conditions normales de température, est au plus égale à 0,25 mètre par seconde ». Une autre définition de la poussière est donnée par la BSI (British Standard Institution) qui la considère comme tout matériau finement divisé d'un diamètre inférieur ou égal à $76 \mu m$. En se fondant sur des résultats expérimentaux [11], on peut considérer que la définition donnée par la NFPA est moins réductrice et probablement plus appropriée à cette thématique, puisque des explosions ont été obtenues pour des matériaux divisés d'un diamètre allant jusqu'à $500 \mu m$.

1.1.2 Principe des explosions de poussières

Une explosion de poussières peut être définie comme la combustion rapide de matières inflammables organiques ou métalliques à l'état divisé, en suspension dans un milieu gazeux comburant - le plus souvent l'air. Tout matériau solide pouvant s'enflammer, dans une atmosphère propice, le fera avec d'autant plus de violence et de rapidité que le degré de subdivision du matériau augmentera à l'exclusion des nanoparticules. Si le degré de subdivision est suffisant pour que ces particules puissent être mises en suspension dans une gamme de concentrations explosives au sein d'une atmosphère comburante, la vitesse d'oxydation du matériau sera telle que la combustion sera qualifiée d'explosion de poussières. Lorsque l'inflammation de la poussière se produit dans un espace confiné, elle s'accompagne d'effets thermiques importants mais également d'effets mécaniques qui dépendent de la surpression induite par l'explosion et de la vitesse d'augmentation de la pression. Le carburant, ou la poussière combustible, peut être n'importe quel matériau solide finement divisé (généralement en-dessous de $500 \mu m$ de diamètre) capable de réagir rapidement et de façon exothermique avec l'oxydant.

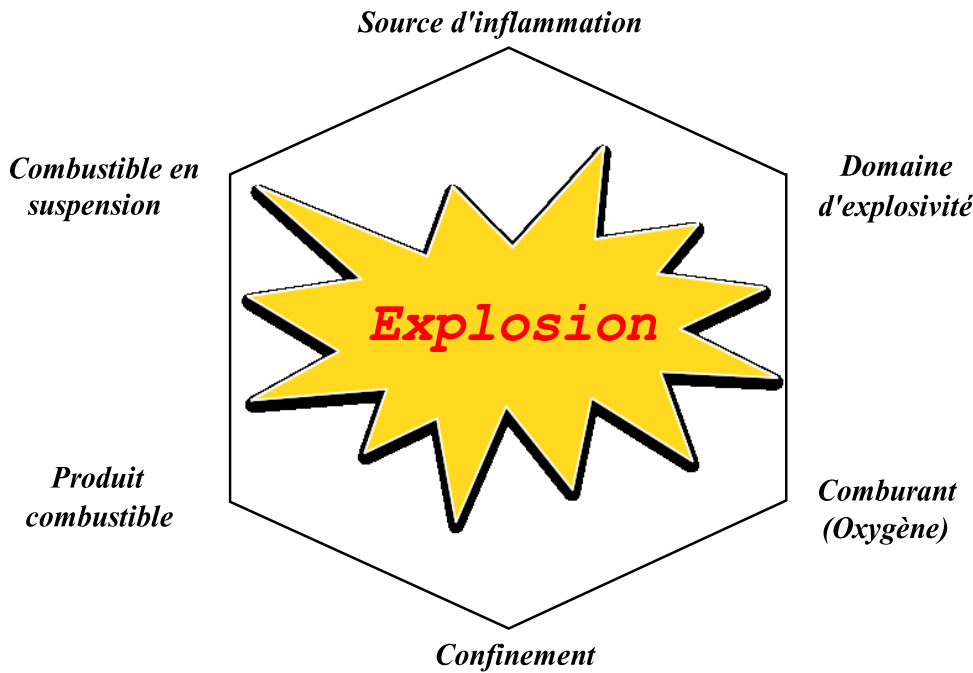


FIGURE 1.2 – Hexagone d'explosion

Pour que l'incendie se déclare, trois éléments doivent être réunis. Ces éléments de base du feu sont représentés par le "triangle du feu" et comprennent la source d'ignition, le combustible et le comburant (généralement l'oxygène de l'air). Le triangle du feu est nécessaire, mais non suffisant pour conduire à une explosion de poussière. Trois conditions

supplémentaires sont, de plus, indispensables à l'obtention d'une explosion. Nous pouvons représenter ces six conditions par un hexagone (figure 1.2). Il faut ainsi que soient mis en présence un combustible (gaz, vapeurs ou poussière) et un comburant (oxygène de l'air par exemple), qu'ils soient intimement mélangés (formation d'un nuage) dans des proportions appropriées (domaine d'explosivité) et que ce mélange, dès lors explosif, soit en contact avec une source d'inflammation suffisante dont les caractéristiques permettent l'amorçage de la flamme. La sixième condition fait référence à l'environnement de la propagation de la flamme (confinement). Toutefois, cette dernière condition n'est pas toujours nécessaire pour obtenir une explosion de poussières, des explosions de poussières en milieu non confiné ayant été observées. Il est donc désormais admis de parler de pentagone et non plus d'hexagone d'explosion. Le confinement accroît néanmoins la probabilité d'occurrence et la sévérité de l'explosion.

1.1.3 Les grandeurs caractéristiques d'une explosion de poussières

L'évaluation des risques d'explosion de poussières dans les procédés industriels manipulant des particules solides fait intervenir les caractéristiques de la sensibilité à l'inflammation et de la sévérité à l'explosion de ces produits; en d'autres termes, cela permet de séparer la probabilité d'occurrence d'un événement non souhaité (P) et la gravité (G). En général, le risque est défini par la combinaison de ces deux facteurs indépendants : $P * G = Risque$.

1.1.3.1 Sensibilité à l'inflammation

La sensibilité d'une explosion de poussières correspond au paramètre traduisant l'aptitude de la poussière à s'enflammer et se compose usuellement des trois paramètres suivants :

- la concentration minimale explosible (CME)
- l'énergie minimale d'inflammation (EMI)
- la température minimale d'inflammation en nuage (TMI)

Un indice fut proposé par le Bureau des Mines (US) dans les années 50 pour rendre compte de cette sensibilité, en se basant sur le charbon de Pittsburgh comme référence [12] :

$$I_{Sens} = \frac{(EMI \times TMI \times CME)_{Charbon\ de\ Pittsburgh}}{(EMI \times TMI \times CME)_{Echantillon}} \quad (1.2)$$

Cette classification pédagogique proposée a été en pratique contestée depuis quelques années, car les conditions de détermination des paramètres n'étaient pas toujours bien définies et uniformisées.

1.1.3.2 Sévérité à l'explosion

La violence des explosions de poussières, quant à elle, est caractérisée par la surpression maximale d'explosion P_{max} et par la vitesse de montée en pression $(dP/dt)_{max}$ [13]. A l'instar des explosions de gaz, il est possible de distinguer deux régimes qui diffèrent par leur violence :

- la déflagration : l'onde de pression se déplace en avant du front de flamme à des vitesses de l'ordre de quelques mètres par seconde, responsable d'une surpression de 3 à 8 bars,
- la détonation : l'onde de choc se déplace avec le front de flamme à des vitesses très élevées ($> 1000 m.s^{-1}$), dont la surpression induite peut atteindre des valeurs de 20 à 30 bars.

Le régime le plus fréquent correspond à celui de la déflagration, mais dans le cas de canalisations longues ou de récipients dont le rapport longueur/diamètre est supérieur à 5, il y a un phénomène d'accélération pouvant aboutir à un régime de détonation [14].

A l'instar de la sensibilité, la sévérité des explosions de poussières peut elle aussi être définie en référence au charbon de Pittsburgh par combinaison de la pression maximale d'explosion P_{max} et de la vitesse maximale de montée en pression $(dP/dt)_{max}$:

$$I_{Sev} = \frac{(P_{max} \times dP/dt_{max})_{Echantillon}}{(P_{max} \times dP/dt_{max})_{Charbon\ de\ Pittsburgh}} \quad (1.3)$$

Cet indice, lui aussi, a été abandonné au profit de l'indice K_{st} que nous allons voir dans le prochain chapitre.

1.1.3.3 Indice d'explosion

L'indice d'explosion se définit comme le produit de l'indice de sensibilité et celui de sévérité [12]. Il sert à donner une évaluation qualitative du risque que représente la manipulation de certaines poudres :

$$I_{Explosion} = \frac{(EMI \times TMI \times CME)_{Charbon\ de\ Pittsburgh}}{(EMI \times TMI \times CME)_{Echantillon}} \times \frac{(P_{max} \times dP/dt_{max})_{Echantillon}}{(P_{max} \times dP/dt_{max})_{Charbon\ de\ Pittsburgh}} \quad (1.4)$$

TABLEAU 1.1 – Danger relatif des explosions de poussières.

Danger relatif	Indice de sensibilité	Indice de sévérité	Indice d'explosion
faible	$< 0,2$	$< 0,5$	$< 0,1$
modéré	0,2 à 1	0,5 à 1	0,1 à 1
élevé	1 à 5	1 à 2	1 à 10
sévère	> 5	> 2	> 10

Cet indice permet de classer les poussières en fonction du risque représenté lors de leur manipulation (tableau 1.1). Toutefois, comme évoqué précédemment, il est très contesté depuis un certains temps car le charbon de Pittsburgh n'est pas une référence valide et absolue.

1.2 Propagation de flamme

La vitesse de combustion est un paramètre fondamental dans la phénoménologie de l'explosion. Elle dépend, d'une part, de la facilité avec laquelle la réaction s'effectue, c'est-à-dire des propriétés intrinsèques du mélange et d'autre part de l'agitation interne du mélange c'est-à-dire du niveau de turbulence. Pour cette raison, ce paramètre est souvent utilisé pour caractériser la sévérité d'explosion d'un mélange gaz/air, mais aussi poussière/air. Dans ce contexte, l'étude des caractéristiques des flammes laminaires est un sujet tout à fait essentiel afin de comprendre les explosions.

Les premières recherches systématiques sur la combustion de suspensions de particules solides combustibles sont déjà anciennes et remontent aux travaux effectués au Bureau des Mines américain (USBM) à partir de 1908. Toutefois, trop peu d'informations fondamentales sont disponibles sur les propriétés de ces ondes de combustion et sur leurs mécanismes de propagation, ce qui rend le niveau actuel de compréhension des phénomènes de combustion de la poussière à l'état rudimentaire par rapport à la compréhension des processus de combustion des gaz. Ceci s'explique en partie par la complexité associée à la combustion multiphasique, par les difficultés rencontrées pour générer une suspension homogène de particules solides dans un milieu gazeux, par les difficultés expérimentales rencontrées et par la diversité des propriétés physico-chimiques des solides combustibles. Quoiqu'il en soit, cette complexité a amené les différents chercheurs à s'intéresser à l'analogie des explosions de poussières avec d'autres milieux tels que les prémélanges gazeux. L'analogie des flammes de poussières avec les mécanismes bien établis de propagation de flamme de prémélanges gazeux est très utile dans le sens où elle permet d'orienter

la recherche vers une meilleure connaissance des mécanismes d'explosions de poussières. Cependant, les mécanismes de propagation de flamme à travers un nuage de particules solides combustibles restent bien différents de ceux se déroulant lors de la propagation de la flamme de prémélange gazeux et sont d'une complexité propre à chaque matériau. On pense par exemple à l'importance du rôle des particules dans les transferts de chaleur. Il est admis que les particules chaudes, lors de leur combustion, peuvent transmettre de la chaleur par radiation thermique au devant de la zone de combustion et ainsi chauffer les réactifs. L'état actuel des recherches sur les explosions de poussières permet de classer les mécanismes en deux grandes catégories. Pour la plupart des poussières principalement organiques, le mécanisme de propagation de flamme résulte de la combustion de gaz inflammables générée par la vaporisation ou la pyrolyse du solide (formation d'un film gazeux autour de la particule). La deuxième catégorie concerne les mécanismes résultant d'une oxydation du solide en surface. Dans un premier temps, nous allons nous focaliser sur les mécanismes de propagation des flammes de prémélanges gazeux.

1.2.1 Mécanisme de propagation des flammes de prémélanges gazeux

Dans la configuration des flammes de prémélanges gazeux, les réactifs sont mélangés dans la zone de réaction et la combustion s'amorce, lorsque ces réactifs atteignent une température suffisante, la température d'auto-inflammation. Ces flammes ont la capacité de se propager dans l'espace. En effet, la couche en cours de combustion fournit de la chaleur à la couche de mélange de gaz frais voisine permettant ainsi son inflammation et sert à son tour de source de chaleur capable d'initier une réaction chimique dans la couche suivante. De cette façon, une onde de combustion, "la flamme", se propage d'elle-même à travers le mélange gazeux (figure 1.3).

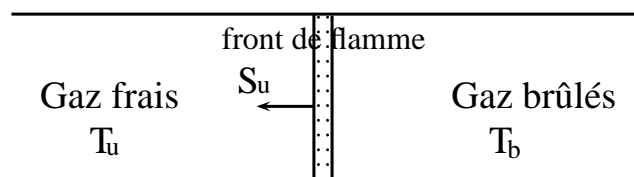


FIGURE 1.3 – Propagation d'un front de flamme

Mallard et Le Chatelier [15] ont introduit une première description de la structure de flamme, en postulant que la flamme est contrôlée uniquement par des phénomènes thermiques. Ils ont considéré que la flamme se compose de deux zones séparées par le point où se produit l'inflammation à la température T_i qui est inconnue (figure 1.4)[16]. Ces deux parties sont la zone de préchauffage des gaz combustibles et la zone de réaction.

Le transfert de chaleur entre ces deux zones se fait par conduction. Cette théorie a ensuite été améliorée par Zeldovich et Frank-Kamenetskii qui ont inclus la diffusion des espèces dans le mécanisme de propagation de la flamme prémélangée. Le nombre de Zeldovich (Ze), nécessaire à la résolution du système d'équations, permet d'estimer l'influence de la variation de température sur la réaction chimique. Inversement, il représente également l'épaisseur adimensionnelle de la zone de réaction. Plus Ze est grand, plus la zone de réaction est fine ($Ze > 40$) et, plus il est petit, plus la flamme est plissée, il est défini par :

$$Ze = \frac{E_a}{R T_b^2} (T_b - T_u) \quad (1.5)$$

Tanford et Pease [17] ont suggéré que le processus de propagation de la flamme dans un mélange de gaz est régi essentiellement par la diffusion des radicaux libres et non par gradient de température, comme cela est proposé dans les théories de diffusion thermique.

La zone constituant la flamme se propage sous la forme d'un front mince et lisse qui consomme les réactifs et laisse en aval les produits de combustion. Ce front de flamme peut être considéré comme une surface de discontinuité séparant une zone dite de gaz frais (mélange combustible/comburant) d'une zone dite de gaz brûlés (produits de combustion chauds)(figure 1.3). Pour un mélange réactif immobile dans un tube, le front de flamme se propage des gaz brûlés vers les gaz frais avec une vitesse S_u .

La propagation est le résultat d'un fort couplage entre des réactions chimiques et des phénomènes diffusifs. Ce front de flamme de prémélange est essentiellement caractérisé par l'épaisseur et par sa vitesse de propagation.

1.2.1.1 Epaisseur de flamme laminaire

Le front de flamme correspond à la région présentant un gradient de température, cette région d'épaisseur δ_L est divisée en deux zones distinctes :

- zone de préchauffage : elle est d'épaisseur δ_P , c'est la zone où la réaction est à peu près négligeable et où les gaz frais s'échauffent par conduction thermique et par diffusion de la chaleur à partir de la zone de réaction située en aval.
- zone de réaction : elle est d'épaisseur δ_R , c'est la zone où le dégagement de chaleur se fait par les réactions chimiques exothermiques.

L'épaisseur totale de la flamme est $\delta_P + \delta_R = \delta_L$. Cette épaisseur, introduite en premier lieu par Zeldovich, est une grandeur caractéristique des flammes de prémélange laminares. Le nombre de Zeldovich lie δ_P et δ_R selon la relation :

$$\delta_R = \frac{\delta_P}{Ze} \quad (1.6)$$

Dans le cas des grandes énergies d'activations E_a , δ_R devient négligeable devant δ_P . En

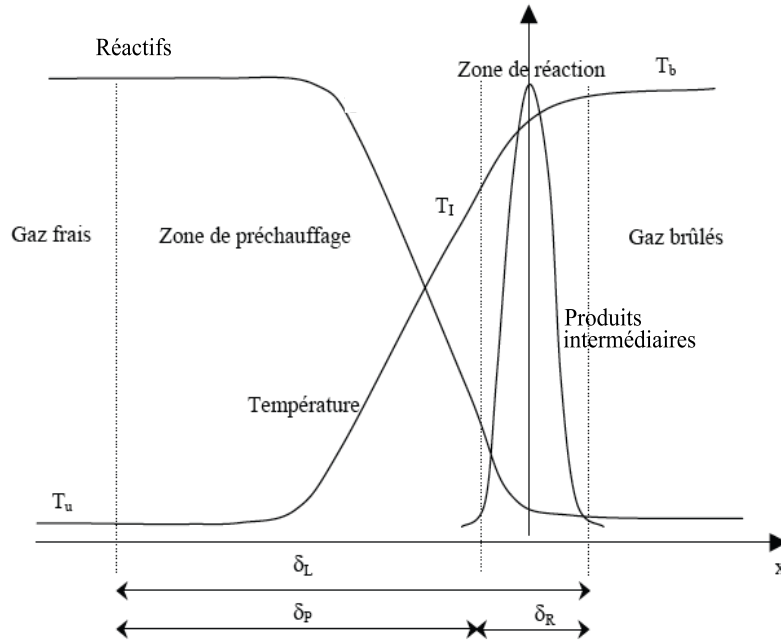


FIGURE 1.4 – Structure d'un front de flamme de prémélange laminaire

faisant le bilan thermique au niveau de la flamme, on peut écrire :

$$\lambda S \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial T}{\partial t} \rho_u C_p V_{vol} \quad (1.7)$$

d'où

$$\frac{\lambda}{\rho_u C_p} \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial T}{\partial t} \delta_L \quad (1.8)$$

En discrétisant l'équation 1.8, on trouve :

$$\frac{\lambda}{\rho_u C_p} \frac{dt}{dx} = \delta_L \quad (1.9)$$

Or,

$$\frac{dx}{dt} = S_u \quad (1.10)$$

Finalement δ_L peut être exprimé comme suit :

$$\delta_L = \frac{\lambda}{\rho_u C_p S_u} \quad (1.11)$$

où λ est la conductivité thermique du mélange réactif, C_p est la chaleur spécifique du mélange réactif à pression constante, ρ_u est la masse volumique du prémélange de gaz frais et S_u est la vitesse de flamme laminaire. Cette distance correspond à l'épaisseur de la zone de préchauffage à l'intérieur de laquelle les gaz frais sont amenés de la température initiale T_u à leur température d'inflammation (T_i).

1.2.1.2 Vitesse de propagation de flamme laminaire

Nous avons vu que la flamme de prémélange gazeux a la capacité de se propager dans un écoulement de gaz laminaire avec une certaine vitesse. La vitesse de propagation de flamme est donc une caractéristique essentielle pour définir une flamme de prémélange laminaire. De nombreux physiciens et chimistes ont développé des méthodes et théories afin de déterminer cette vitesse. La première théorie, évoquée précédemment, a été développée par Mallard et Le Chatelier en 1883 [15]. Ils démontrent, en considérant comme équivalents le taux de chaleur transféré par conduction dans la flamme et la quantité de chaleur évacuée par les gaz brûlés, que la vitesse peut s'écrire sous la forme suivante :

$$S_u = \frac{\lambda (T_b - T_i)}{\rho C_p \delta_R (T_i - T_u)} \quad (1.12)$$

où T_i est la température d'inflammation, T_u est la température des réactifs, considérée comme égale à la température ambiante et T_b est la température des gaz brûlés. L'un des problèmes de cette théorie est que la valeur appropriée de T_i est toutefois subjective, car non clairement identifiable. La limitation fondamentale de la théorie, qu'elle ne permet pas de lier directement S_u à la vitesse de dégagement de chaleur. Néanmoins, ce résultat peut être considéré comme représentatif d'une flamme laminaire dont l'épaisseur est très faible, de l'ordre de 1 mm. Ces études ont été reprises par Zeldovich qui a proposé une expression de la vitesse de flamme laminaire en se fondant sur le bilan d'énergie dans la zone de préchauffage entre, d'une part, le flux de conduction issu de la zone de réaction et, d'autre part, la chaleur quittant la zone de préchauffage par le flux diffusif. Ce dernier est produit par le mouvement du front de flamme des gaz brûlés vers les gaz frais.

$$S_u = \frac{\rho_b}{\rho_u} \sqrt{Le^n \frac{D_{th}}{Z e^{n+1} \tau_r}} \quad (1.13)$$

où D_{th} est le coefficient de diffusion concernant le flux de conduction thermique, pris en compte dans les gaz brûlés, τ_r est le temps chimique, ρ_b est la masse volumique des gaz brûlés et Le , le nombre de Lewis, qui est égal au rapport du coefficient de diffusivité thermique D_{th} sur le coefficient de diffusivité moléculaire D_m :

$$Le = \frac{D_{th}}{D_m} \quad (1.14)$$

Cette expression de la vitesse de flamme laminaire est fondée sur les propriétés thermo-diffusives du mélange.

De manière générale, ces théories développées par différents auteurs mettent en avant une relation de proportionnalité entre la vitesse laminaire de flamme et la racine carrée du produit de la diffusivité thermique et du taux de réaction chimique.

1.2.2 Mécanisme de propagation de flamme dans un nuage de poussières

Pour une meilleure compréhension du sujet, il est nécessaire de décrire les mécanismes possibles de la propagation des flammes dans un nuage de poussières. La flamme traversant un nuage de poussières peut être divisée en plusieurs zones (figure 1.5) [18] :

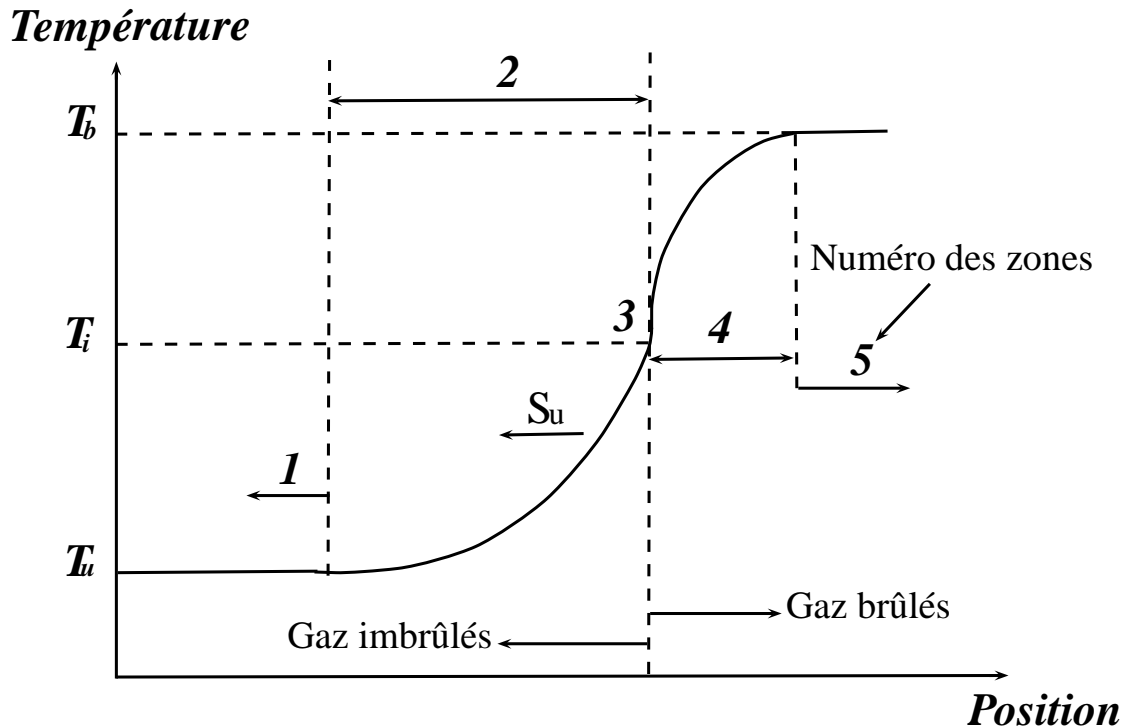


FIGURE 1.5 – Description du front de flamme [18]

Zone 1 : Mélange air/nuage de particules ; le mélange air/nuage de poussières est encore à l'état initial devant la flamme (la masse volumique, la température et la composition chimique sont à l'état initial).

Zone 2 : Zone de préchauffage ; dans cette partie de la flamme, le mélange air-particules est préchauffé soit par rayonnement, convection soit par conduction de la chaleur dégagée par la réaction chimique de combustion, ce qui entraîne la vaporisation et/ou la pyrolyse des particules solides.

Zone 3 : Zone d'inflammation (épaisseur de la zone négligeable) ; la température des particules de solides combustibles en suspension atteint la valeur nécessaire pour enflammer le mélange.

Zone 4 : Zone de réaction ; une fois que le mélange est amorcé, la combustion peut se dérouler soit en phase gazeuse homogène, soit en phase hétérogène (cf. paragraphe 1.2.2). Cette réaction chimique exothermique fournit de la chaleur et des produits de combustion,

ce qui génère l'expansion du mélange réactionnel. La réaction chimique peut être poursuivie jusqu'à ce que l'un des réactifs, la poussière ou l'oxygène, soit totalement consommé.

Zone 5 : Zone des produits de combustion ; cette partie de la flamme correspond à une zone de refroidissement. Les produits de combustion, initialement à la température de flamme adiabatique, perdent peu à peu leur chaleur. Dans le cas d'un dispositif expérimental fermé (le cas de la sphère 20 L), il est possible que la température de la flamme dans cette zone continue de monter (quelques instants) en raison de la compression adiabatique du mélange causé par la pression croissante à l'intérieur du dispositif.

Description de la zone de réaction

La combustion des particules solides peut se dérouler en phase gazeuse, si les particules ont la capacité de subir une réaction de pyrolyse dans la flamme ou, éventuellement, via une réaction d'oxydation hétérogène à la surface des particules. De ce point de vue, Van der Wel a distingué trois types de réactions chimiques dans la propagation d'une flamme de poussières [18] :

Réaction à la surface d'un solide : la réaction peut être limitée soit par le transfert externe, soit par la diffusion d'oxygène à la surface des particules solides où la réaction chimique hétérogène a lieu, soit par la réaction chimique en elle-même. Cette réaction peut produire, soit des espèces gazeuses, qui doivent migrer loin de la surface, soit des matières solides (cendres, par exemple), soit des liquides qui se déposent sur la surface. La formation de cette couche à la surface du solide peut limiter la vitesse de réaction chimique. La vitesse de ce type de réaction est directement proportionnelle à la superficie totale disponible qui dépend à son tour de la concentration des particules, de la taille des particules et de la structure des éventuels pores.

Le carbone pur est un exemple de poussière qui réagit selon ce type de réaction, produisant ainsi des produits gazeux. Sinon, la plupart des métaux sont des poudres qui forment des produits solides certes qui sont surtout régis par des réactions de surface (par exemple le zirconium, le silicium, l'aluminium, etc.).

Réaction en phase gazeuse : la poussière est partiellement évaporée dans les zones précédentes de la flamme, ces composants gazeux réagissent avec l'oxygène après l'allumage. Dans ce cas, c'est l'oxydation en phase gazeuse homogène qui est limitée. L'état physique des produits de ce type de réaction n'influence pas significativement la vitesse de réaction. La cinétique chimique relativement simple peut être appliquée pour calculer le taux de combustion dans cette zone. Le soufre et le polyéthylène développent des flammes selon ce type de mécanisme.

Mécanisme de réactions combinées : la plupart des poudres brûlent en combinant ces deux mécanismes. En pratique, cela signifie que la poudre se volatilise d'abord dans la zone de préchauffage où les volatiles ou les gaz de pyrolyse sont chassés devant la flamme. Quand ces gaz se mélangent avec de l'air, ils commencent à brûler et le dégagement de la chaleur permet d'enflammer la phase solide restante. Les poussières de charbon et la plupart des poudres de nature organique suivent ce type de réaction.

1.2.3 Comparaison entre l'explosion de gaz et l'explosion de poussières

Quand les explosions de poussières sont comparées avec les explosions de gaz, les différences et les similitudes apparaissent à la fois. La différence la plus importante est le caractère hétérogène des explosions de poussières. Cela contraste avec la nature homogène des explosions de gaz, dans lesquelles les réactifs sont mélangés au niveau moléculaire.

Un mélange de poussières/air est toujours constitué de particules solides entourées par de l'oxygène gazeux. Comme vu précédemment, la combustion de la poussière peut être limitée par le transfert de chaleur ou de masse ou par la vitesse de réaction chimique à la surface du solide. Un autre aspect caractéristique d'un nuage de poussières est la nécessité d'un flux d'air pour empêcher les particules dispersées de se déposer. Cela s'oppose avec les mélanges de gaz au repos qui restent indéfiniment stables. Une autre différence importante est que la zone de réaction dans le nuage de poussières, indépendamment du type de poussières, est considérablement plus épaisse que dans le gaz [19]. Lors de l'étude du comportement d'une flamme de poussière, Cassel [20] a distingué deux types de flammes : une flamme de type "Nusselt" et une flamme de type "volatile". La première est contrôlée par la diffusion de l'oxygène à la surface des particules solides, où la réaction chimique hétérogène a lieu, alors que la deuxième, est contrôlée par la vitesse de réaction de pyrolyse. Ainsi, la réaction chimique se déroule principalement dans la phase gazeuse homogène. Dans le cas d'une flamme de type "Nusselt", l'épaisseur de la zone de combustion est plus grande que celle de la flamme de prémélange gazeux, ceci est dû à la lenteur de la diffusion moléculaire à la surface de la particule, comparée à la diffusion dans le mélange gazeux homogène. Dans le second type, dit "flamme volatile", l'épaisseur de flamme est grande en raison de la zone de préchauffage, où les volatiles ou les gaz de pyrolyse sont chassés des particules en amont de la flamme. Une fois mélangés avec l'air, ces gaz et vapeurs brûlent presque comme un gaz prémélangé. Des chercheurs [21, 22] ont montré que le fait d'ajouter des particules solides inertes (sable par exemple),

à un mélange de gaz (méthane/air) influence la vitesse de combustion de ce dernier. En effet, la vitesse croît en augmentant la taille des particules solides inertes : elle passe de $0,33 \text{ m.s}^{-1}$ pour $5,1 \text{ \%vol.}$ méthane/air sans sable à $0,4 \text{ m.s}^{-1}$ avec des particules de sable de taille $40 \text{ }\mu\text{m}$, $0,65 \text{ m.s}^{-1}$ pour $180 \text{ }\mu\text{m}$ et $0,75 \text{ m.s}^{-1}$ pour $360 \text{ }\mu\text{m}$. Cet effet a été principalement attribué à la modification de la turbulence en raison de la présence des particules dans le mélange. En effet, l'augmentation de la turbulence provoque une déformation de la surface de la flamme qui augmente par la suite la surface d'échange de la flamme, elle accroît également le transfert de matière et le transfert de chaleur, ce qui améliore la combustion du mélange.

Un autre point de nuance concerne les échanges thermiques à travers la flamme. Pour un prémélange gazeux parfaitement au repos, les produits de combustion transmettent la chaleur aux réactifs par conduction thermique [23]. La part d'énergie thermique transmise par rayonnement reste minime, de l'ordre de quelques pourcents [5]. En revanche pour les nuages gaz/poudres, les particules chaudes dans les produits de combustion peuvent transmettre une fraction significative de leur chaleur par rayonnement vers les particules du milieu réactif [24, 25, 26].

Nous n'oublions pas qu'une explosion, qu'elle soit de gaz ou de poussières, peut produire des jets d'air destructifs et amorcer des feux par leurs produits de combustion chauds, c'est pourquoi des méthodes pratiques de prévention et de protection ont également été développées pour les explosions de poussières malgré le manque de compréhension théorique.

A partir de cette comparaison entre l'explosion de gaz et l'explosion de poussières, nous pouvons dire que la transposition du mécanisme de propagation de flamme dans les prémélanges gazeux au mélange de poussières combustibles-comburant gazeux constitue un sujet très discuté et controversé dans la littérature.

D'après Laurent [27], les partisans de l'analogie considèrent que le mécanisme de combustion des particules solides débute par une étape de production de matières volatiles gazeuses, qui diffusent dans la zone de préchauffage de la flamme (réaction en phase gazeuse). Cependant, ce schéma est difficilement acceptable lors de l'explosion de nuages de poussières métalliques dans l'air, où le processus cinétique est ici une réaction d'oxydation de la surface des particules solides.

1.2.4 Modèle de la flamme mince

Dans les cas d'une explosion isochore de poussières dans une enceinte sphérique, Dahoe [2] a montré pour les mélanges de poussières qu'il est possible de déterminer la vitesse fondamentale de flamme S_u sans avoir besoin de connaître la valeur de la célérité de la flamme (vitesse spatiale du front de flamme dans un repère fixe). Cette méthode néces-

site de connaître l'évolution de la pression au sein de la chambre et de faire quelques hypothèses :

- les réactifs imbrûlés et les produits brûlés se comportent comme des gaz parfaits ;
- les capacités calorifiques massiques des réactifs et des produits sont identiques et constantes lors de la durée d'explosion ;
- la transition entre la zone de produits et celle des réactifs résulte d'une simple réaction chimique irréversible décrite par une cinétique globale ;
- la température des mélanges frais imbrûlés augmente de façon continue en raison de la compression isentropique ;
- la vitesse de combustion est constante durant la durée de l'explosion ;
- l'inflammation ponctuelle est produite au centre de l'enceinte avec une énergie négligeable.

Lewis et von Elbe [23] ont considéré que la fraction massique des gaz brûlés est une fonction linéaire de la pression normée :

$$\frac{m_u}{m_{u0}} = \frac{P_{ad} - P}{P_{ad} - P_0} \quad (1.15)$$

où m_u est la masse des réactifs imbrûlés au temps t , m_{u0} est la masse initiale de mélange réactif, P est la pression instantanée dans la sphère, P_0 est la pression initiale du mélange réactif, P_{ad} est la pression maximale théorique de combustion adiabatique à volume constant.

La dérivée de l'équation 1.15 par rapport au temps t donne :

$$\frac{dP}{dt} = - \frac{(P_{ad} - P_0)}{m_{u0}} \frac{dm_u}{dt} \quad (1.16)$$

La vitesse massique de consommation du mélange non brûlé peut être exprimée comme suit :

$$\frac{dm_u}{dt} = -4 \pi r_f^2 \rho_u S_u \quad (1.17)$$

où r_f est le rayon de la flamme sphérique, ρ_u est la masse volumique des gaz frais. Il est donc possible d'établir une relation entre la vitesse fondamentale de flamme et la vitesse d'augmentation de la pression en combinant les équations 1.16 et 1.17 :

$$\frac{dP}{dt} = 4 \pi \frac{(P_{ad} - P_0)}{m_{u0}} r_f^2 \rho_u S_u \quad (1.18)$$

L'hypothèse des gaz parfaits et de compression isentropique permet d'écrire :

$$\frac{\rho_{u0}}{\rho_u} = \left(\frac{P_0}{P} \right)^{1/\gamma} \quad (1.19)$$

où ρ_u et ρ_{u0} sont les masses volumiques respectives des gaz frais à l'instant t et à l'instant initial, γ est le rapport des capacités calorifiques massiques des gaz frais (C_p/C_v).

Le bilan volumique sur l'enceinte sphérique de volume V_{sph} s'écrit :

$$V_b = V_{sph} - V_u \quad (1.20)$$

où V_b et V_u sont les volumes respectifs des mélanges brûlé et imbrûlé au temps t . Nous pouvons également écrire :

$$\frac{4}{3} \pi r_f^3 = V_{sph} - \frac{m_u}{\rho_u} = V_{sph} - \frac{m_u R T}{P M_u} \quad (1.21)$$

où M_u est la masse molaire du mélange imbrûlé, R est la constante des gaz parfaits.

A l'aide de l'équation 1.15, le volume du mélange imbrûlé peut s'écrire :

$$\frac{m_u R T}{P M_u} = V_{sph} \rho_{u0} \frac{P_{ad} - P}{P_{ad} - P_0} \frac{1}{\rho_u} = V_{sph} \left(\frac{P_0}{P} \right)^{1/\gamma} \frac{P_{ad} - P}{P_{ad} - P_0} \quad (1.22)$$

Le rayon r_f du front de flamme mince s'obtient par combinaison des équations 1.21 et 1.22 :

$$r_f = R_{sph} \left[1 - \left(\frac{P_0}{P} \right)^{1/\gamma} \frac{P_{ad} - P}{P_{ad} - P_0} \right]^{1/3} \quad (1.23)$$

où R_{sph} est le rayon de la sphère.

En insérant les équations 1.23 et 1.19 dans l'équation 1.18 et en notant que $m_{u0} = \rho_{u0} V_{sph}$, il est possible d'obtenir l'équation différentielle suivante :

$$S_u = \frac{R_{sph}}{3(P_{ad} - P_0)} \left(\frac{P}{P_0} \right)^{-1/\gamma} \left[1 - \left(\frac{P_0}{P} \right)^{1/\gamma} \frac{P_{ad} - P}{P_{ad} - P_0} \right]^{-2/3} \frac{dP}{dt} \quad (1.24)$$

En pratique, dans le cas d'une combustion isochore, il est recommandé d'utiliser les caractéristiques expérimentales obtenues (pression et température) à la place des caractéristiques de combustion adiabatique isochore. La pression théorique maximale de combustion adiabatique sera donc remplacée par la valeur maximale de la pression d'explosion mesurée P_{max} , d'où :

$$S_u = \frac{R_{sph}}{3(P_{max} - P_0)} \left(\frac{P}{P_0} \right)^{-1/\gamma} \left[1 - \left(\frac{P_0}{P} \right)^{1/\gamma} \frac{P_{max} - P}{P_{max} - P_0} \right]^{-2/3} \frac{dP}{dt} \quad (1.25)$$

Par ailleurs afin de pouvoir comparer la valeur de la vitesse de combustion d'une expérience à une autre, il faut choisir un instant précis pour effectuer le calcul. Souvent, il est proposé

de choisir l'instant t_{inf} où la pente de la courbe de pression est maximale. A cet instant, nous calculons S_{uinf} à l'aide de la relation suivante :

$$S_{uinf} = \frac{R_{sph}}{3(P_{max} - P_0)} \left(\frac{P_{inf}}{P_0} \right)^{-1/\gamma} \left[1 - \left(\frac{P_0}{P_{inf}} \right)^{1/\gamma} \frac{P_{max} - P_{inf}}{P_{max} - P_0} \right]^{-2/3} \left(\frac{dP}{dt} \right)_{max} \quad (1.26)$$

De même, les conditions initiales de pression et de température ne sont pas toujours les mêmes entre différentes expériences, il est recommandé de rapporter la valeur de la vitesse de combustion à des conditions initiales de référence $T_0 = 298 \text{ K}$ et $P_0 = 1,013.10^5 \text{ Pa}$. On détermine ainsi S_{u0inf} avec la relation proposée par Iijima et Takeno [28] :

$$S_{u0inf} = \frac{S_{uinf}}{\left(1 + \beta \log \frac{P_{inf}}{P_0} \right) \left(\frac{T_{inf}}{T_0} \right)^\alpha} \quad (1.27)$$

où α et β sont des coefficients respectifs de sensibilité à la pression et à la température. T_{inf} , température à l'instant où la vitesse de montée en pression est maximale, elle est estimée par application de la loi de compression isentropique [29] :

$$\frac{T_{inf}}{T_0} = \left(\frac{P_{inf}}{P_0} \right)^{\gamma-1/\gamma} \quad (1.28)$$

1.2.5 Modèle semi-empirique

La vitesse laminaire de combustion, S_u , dépend de la réactivité du mélange inflammable, mais aussi des conditions de pression-température comme le traduit la relation suivante qui est généralement admise tant pour les gaz que les poussières [30]. Elle fut initialement proposée par Andrews et Bradley [31] pour les gaz :

$$S_{u1} = S_{u0} \left(\frac{P_1}{P_0} \right)^a \left(\frac{T_1}{T_0} \right)^c \quad (1.29)$$

où S_{u1} et S_{u0} sont les vitesses de combustion respectives dans les conditions de pression et température (P_1, T_1) et (P_0, T_0) ; et a et c sont des constantes qui dépendent de la nature du mélange des particules.

En supposant que lors de la propagation de la flamme dans la sphère de 20 L , les gaz frais sont comprimés de façon adiabatique, la température T_1 des gaz frais peut être reliée à la pression régnant dans la zone des gaz frais, P_1 par la relation :

$$\frac{T_1}{T_0} = \left(\frac{P_1}{P_0} \right)^{1-1/\gamma} \quad (1.30)$$

où T_0 et P_0 sont respectivement la température et la pression initiales avant l'explosion. En insérant l'équation 1.30 dans 1.29, la vitesse de combustion S_{u1} s'écrit comme suit :

$$S_{u1} = S_{u0} \left(\frac{P_1}{P_0} \right)^n \quad (1.31)$$

Cette valeur n , qui dépend du coefficient de compression γ et des coefficients a et c (caractéristiques du mélange combustible), n'est pas toujours connue. Dans le cas de poussières, Silvestrini et al. [30] proposent une valeur de n de 0,14, qui est proche de celle trouvée par Van der Wel [18], soit 0,12.

Bien que les travaux relatifs à l'examen des interactions combustion-turbulence dans les mélanges particules solides-comburant gazeux soient moins nombreux, les résultats expérimentaux de plusieurs chercheurs montrent une évolution linéaire du rapport S_t/S_u en fonction de l'intensité de la turbulence u' de la forme [18, 30] :

$$S_t = S_u + K_t u' \quad (1.32)$$

où K_t est un paramètre qui dépend de la longueur des structures turbulentes.

A partir de ces résultats, il est possible d'établir des corrélations entre la vitesse laminaire de flamme S_{u0} à pression ambiante P_0 et la vitesse turbulente S_t à T et P . Dans le cas d'une explosion en milieu confiné (sphère d'explosion de 20 L), Silvestrini et al. proposent une relation empirique du type :

$$S_t = S_{u0} \left(\frac{P}{P_0} \right)^n + K_t u' \quad (1.33)$$

Silvestrini et al. [30] considèrent le front de flamme comme une zone de réaction mince [2], bien que son épaisseur puisse atteindre plusieurs millimètres pour les mélanges poussière-air.

La vitesse spatiale moyenne S_s du front de flamme peut s'écrire :

$$S_s = \frac{R_{sph}}{t} \quad (1.34)$$

où R_{sph} est rayon de l'enceinte sphérique et t est le temps nécessaire pour atteindre les parois de l'enceinte.

La distance R_{sph} parcourue par le front de flamme est proportionnelle à la racine cubique du volume V_{sph} de la sphère, soit

$$R_{sph} \propto V_{sph}^{1/3} \quad (1.35)$$

Le temps de parcours du front de flamme est proportionnel au rapport de la pression maximale P_{max} atteinte à la vitesse maximale de montée en pression $(dP/dt)_{max}$, soit

$$t \propto \frac{P_{max}}{(dP/dt)_{max}} \quad (1.36)$$

En insérant les équations 1.36 et 1.35 dans l'équation 1.34, la vitesse moyenne du front de flamme devient :

$$S_s \propto V_{sph}^{1/3} \frac{(dP/dt)_{max}}{P_{max}} \quad (1.37)$$

Sachant que la loi cubique s'écrit de la manière suivante :

$$\left(\frac{dP}{dt}\right)_{max} V_{sph}^{1/3} = K_{st} \quad (1.38)$$

il est possible de déduire qu'il existe une relation de proportionnalité entre S_s , K_{st} et P_{max} pour un mélange donné poussière-air :

$$S_s \propto \frac{K_{st}}{P_{max}} \quad (1.39)$$

Un bilan massique de part et d'autre d'un front de flamme mince conduit à la conservation des flux de matière en entrée et en sortie du front de flamme de surface A_f : le mélange air-particules brûlées, de masse volumique ρ_b , sort du front de flamme à la vitesse S_s tandis qu'un flux équivalent, de mélange frais (masse volumique ρ_u), pénètre le front de flamme à la vitesse S_t :

$$\rho_b S_s A_f = \rho_u S_t A_f \quad (1.40)$$

Finalement

$$S_s = \frac{\rho_u}{\rho_b} S_t = \chi S_t \quad (1.41)$$

où χ est le facteur d'expansion du mélange brûlé.

En insérant l'équation 1.33 dans la dernière expression de la vitesse de flamme, nous obtenons :

$$S_s = \left(S_{u0} \left(\frac{P}{P_0} \right)^n + K_t u' \right) \chi \propto \frac{K_{st}}{P_{max}} \quad (1.42)$$

La forme de cette équation montre que deux termes distincts contribuent à la vitesse de flamme S_s . Le premier dépend du comportement laminaire de la flamme S_{u0} et le second dépend de sa réactivité à la turbulence K_t . En introduisant un coefficient C_{Lam} , nous pouvons alors écrire :

$$\left(S_{u0} \left(\frac{P}{P_0} \right)^n \right) \chi \propto C_{Lam} \frac{K_{st}}{P_{max}} \quad (1.43)$$

L'expression de l'équation 1.41 est vraie, quelle que soit la pression régnant au sein de la sphère. Par conséquent, elle est aussi vraie, lorsque la pression dans la sphère est maximale. A la fin de l'explosion, en considérant que l'explosion est adiabatique, on peut donc écrire :

$$\chi_{min} = \left(\frac{P_{max}}{P_0} \right)^{1/\gamma} \quad (1.44)$$

où γ est le coefficient de compression adiabatique d'un gaz parfait et vaut 1,4.

En insérant l'équation 1.44 dans l'équation 1.43, nous obtenons la relation finale liant la vitesse laminaire de flamme S_{u0} à la pression P_0 et température T_0 :

$$S_{u0} = C_{Lam} \frac{K_{st}}{P_{max} \left(\frac{P_{max}}{P_0} \right)^n \chi_{min}} \quad (1.45)$$

Silvestrini et al. proposent la relation suivante, en se fondant sur l'exploitation des résultats expérimentaux concernant vingt-quatre types de poudres de nature et de taille différente, avec $n = 0, 14$ et $C_{Lam} = 0, 11$:

$$S_{u0} = 0, 11 \frac{K_{st}}{P_{max} \left(\frac{P_{max}}{P_0} \right)^{n+1/\gamma}} \quad (1.46)$$

1.3 Explosion des mélanges hybrides

Les premiers travaux portant sur les explosions de mélanges hybrides ont commencé en 1885 par les expérimentations de Engler [32] qui a étudié l'effet de l'addition de méthane sur l'explosion de poussières de charbon. Il a fait l'intéressante observation que l'ajout de 2,5 % de méthane dans l'air rend explosif un nuage de poussière de charbon qui ne le sera pas en présence d'air seul, tandis que le gaz seul explose à partir d'un pourcentage volumique dans l'atmosphère de 5,5 à 6 %.

Depuis cette époque, quelques études ont été réalisées afin d'indiquer l'origine de ces comportements et également de quantifier la propension d'allumage de tels mélanges hybrides. Ces études ont essentiellement porté sur deux aspects des caractéristiques du combustible : son inflammabilité et son explosivité, mais également sur la vitesse de propagation de flamme. Ces trois aspects seront passés en revue dans les paragraphes suivants en se fondant sur les études qui ont été menées dans la littérature.

Inflammabilité

Cashdollar [33] s'est intéressé plus particulièrement au mélange hybride charbon-méthane. Il ressort de son étude que la Concentration Minimale Explosible (*CME*) suit une loi de type Le Chatelier [15] entre la concentration minimale explosible du charbon bitumineux de forte volatilité et la limite inférieure d'explosivité du méthane. Toutefois, il a noté une certaine déviation de cette loi, quand le méthane est mélangé avec du charbon bitumineux de faible teneur des composés volatiles.

Bartknecht [3] a également montré que, si le méthane est mélangé avec la poussière de

PVC dans l'air, la limite inférieure d'inflammabilité du mélange poussière/gaz/air diminue avec l'augmentation de la concentration de gaz en suivant une équation du second ordre connue comme la courbe de la limite d'inflammabilité de mélanges hybrides.

En 1987, Hertzberg & Cashdollar [34] ont montré que la loi de Le Chatelier ne peut pas être applicable aux mélanges où les deux composantes ont des températures de flamme adiabatique très différentes, comme la poussière d'amidon de maïs et le gaz d'hydrogène. En effet, une déviation significative de la loi Le Chatelier a été constatée, indiquant ainsi qu'une plus grande quantité de poussière est nécessaire pour rendre le système inflammable par rapport à celle prévue sur la base de cette loi.

L'influence de gaz combustible dans l'air sur l'énergie minimale d'inflammation a également été étudiée par plusieurs chercheurs. Franke [35] a constaté que l'énergie minimale d'inflammation de poussière de charbon baissait d'un facteur de 100, lorsque la teneur en méthane était augmentée de 0 à 3 %. Ces résultats ont été confirmés par les travaux de Pellmont [36] qui a trouvé que la concentration minimale explosible de poussières différentes a baissé presque linéairement avec la proportion de propane dans l'air. Par exemple, pour une poussière de PVC pure de $20 \mu m$, la concentration la plus sensible à l'inflammation était de $500 g.m^{-3}$, alors qu'avec 2 %vol. de propane dans l'air, elle chutait à $250 g.m^{-3}$.

En accord avec les résultats précédents, les travaux de Chatrathi [37] viennent se focaliser sur l'explosivité de mélanges hybrides d'amidon de maïs et de propane dans une chambre sphérique de $1m^3$. Il a mesuré la limite inférieure d'inflammabilité (*LIE*) du mélange hybride et a observé que la présence du propane dans l'atmosphère diminue la concentration minimale explosible (*CME*) de l'amidon de maïs. De même, la présence d'amidon de maïs diminue la limite inférieure d'inflammabilité du propane. De plus, il a effectué des essais à concentration plus élevée des deux carburants et a observé que l'explosion de mélange hybride est plus sévère que celle de carburant seul dans la condition turbulente.

Explosivité

D'après Eckhoff [38], l'une des premières enquêtes systématiques de l'influence des gaz combustibles dans l'air sur la violence d'explosion des nuages de poussières a été menée par Nagy et Portman [39]. Ils ont travaillé sur l'impact de 2 %vol. de méthane dans l'air, sur la pression maximale d'explosion et sur la vitesse de montée en pression de poussière de charbon à différents niveaux de turbulence initiale. Ils ont constaté que la vitesse de montée en pression du charbon pur a chuté à moins de $100 bar.s^{-1}$ à un niveau de turbulence intense, ceci est probablement dû à l'étouffement de la flamme par l'intensité de la turbulence, alors qu'avec 2 %vol. de méthane, cet effet n'est pas apparu, vraisemblable-

ment en raison de la cinétique rapide de combustion et dans ce cas, la vitesse a augmenté jusqu'à 500 bar.s^{-1} . Ils ont déduit de cette étude comparative les caractéristiques importantes de la cinétique de combustion des nuages turbulents de poussières organiques en présence du méthane. En 1989, Torrent et Fuchs [40] ont trouvé qu'à la fois la pression maximale d'explosion et la vitesse maximale de montée en pression d'une poussière sèche de charbon contenant 38 % de volatils et 10 % de cendres dans une sphère de 20 L, augmentent de 30 %, quand 3 % de méthane sont ajoutés à l'air. De plus, il y a eu une baisse significative de la concentration de poussières engendrant les explosions les plus violentes avec la quantité de méthane qui augmente.

De même, Bartknecht [3] a étudié l'explosibilité de cellulose avec l'ajout de méthane, de butane et de propane. Il a observé que le fait d'injecter du gaz dans l'atmosphère n'influence pas énormément la pression maximale d'explosion du mélange, alors qu'un effet plus spectaculaire a été observé sur l'indice de déflagration du mélange hybride qui est supérieur de 15 % à celui du gaz pur.

D'autres études plus récentes corroborent ces résultats, en 2006 Pilao et al [41] ont étudié l'effet de l'addition de méthane dans un mélange inflammable liège/air dans une sphère de 20 L utilisant des allumeurs pyrotechniques délivrant 2500 J. Ils ont testé la sévérité d'explosion du mélange hybride à des concentrations de méthane inférieure à la limite inférieure d'inflammabilité. Ils sont arrivés à la conclusion que le risque d'explosion augmente avec le pourcentage volumique de méthane, entraînant par la même occasion la diminution de la concentration minimale d'explosivité apparente en poussières de liège. Ils ont aussi observé que la vitesse maximale de montée en pression n'est pas très sensible à la proportion de méthane, sauf pour le pourcentage volumique dans l'air de 3,5 % où la valeur est supérieure à celle obtenue dans le cas de la poussière seule.

En 2005, Denkevits [42] a étudié l'effet de l'ajout de poussière de graphite à un mélange inflammable de l'hydrogène-air dans une sphère de 20 L utilisant des allumeurs pyrotechniques délivrant 10000 J et des étincelles électriques. A chaque concentration d'hydrogène (de 4 à 18 %) des quantités différentes de graphite (de 25 à 300 g.m^{-3}) ont été ajoutées au mélange, la vitesse maximale de montée en pression et l'indice de déflagration ont été comparés à ceux du mélange pur hydrogène/air. Quand le mélange hydrogène/graphite est allumé par les allumeurs pyrotechniques, les surpressions atteintes par l'explosion de ce mélange sont plus élevées que celles de l'hydrogène pur. Lorsque les concentrations de poussières sont considérées comme faibles, deux phases distinctes du processus d'explosion du mélange peuvent être distinguées : une phase initiale de l'explosion de l'allumeur/hydrogène suivie d'une phase plus lente d'explosion de poussières. Mais lorsque les concentrations de poussières sont supérieures, une seule phase rapide est

observée, dans laquelle l'hydrogène et la poussière explosent comme un monocarburant. Les vitesses de montée en pression dans ce cas sont plus élevées que celles mesurées lors de l'explosion de l'hydrogène seul. En effet, les allumeurs pyrotechniques sont des sources d'inflammation fortes qui (**overdrive**) intensifient l'explosion et la phase relative aux allumeurs se confond avec celle de l'hydrogène. Pour cette raison, l'auteur a utilisé également l'allumage par étincelle électrique, afin d'observer le comportement d'explosion lors de différentes concentrations d'hydrogène.

Quand la concentration de l'hydrogène est faible, la poussière de graphite n'est pas impliquée directement dans l'explosion et elle se comporte comme un dissipateur thermique : diminuer à la fois la surpression maximale et la vitesse maximale de montée en pression. Alors que si la concentration d'hydrogène augmente, la surpression maximale d'explosion et la vitesse maximale de montée en pression du mélange hybride sont plus élevées que celles de l'hydrogène pur.

Denkevits a constaté que l'utilisation des étincelles de basse énergie a permis l'identification des différentes étapes de l'évolution d'explosion à différentes concentrations en hydrogène, qui ne peut être déduite par la simple combinaison du comportement des deux composants.

Garcia-Agreda et al. [43] ont étudié le comportement explosif d'un mélange acide nicotinique (niacine)/méthane en changeant à la fois les concentrations de poussière et celles du gaz dans toute la gamme d'inflammabilité. Ils ont également testé la stoechiométrie du mélange pur air/gaz et celle du mélange pur air/poussière dans les mêmes conditions d'essai, en utilisant comme source d'allumage une étincelle électrique (Kühner [44]). Pour le mélange hybride, la valeur maximale de l'indice d'explosion est d'environ 650 bar.m.s^{-1} pour une concentration de poussière de 125 g.m^{-3} (équivalent de la CME) et de 7,3 % de méthane. Ils ont constaté que, dans les mêmes conditions expérimentales, l'indice d'explosion du mélange stoechiométrique air/acide nicotinique est égal à 200 bar.m.s^{-1} et que celui du mélange stoechiométrique méthane/air est environ égal à 700 bar.m.s^{-1} . De ces résultats, il s'avère que les indices d'explosion des mélanges acide nicotinique/méthane sont toujours inférieurs à ceux des mélanges stoechiométriques méthane/air, quelle que soit la quantité relative d'acide nicotinique et méthane. En outre, les régimes d'explosion des mélanges hybrides peuvent être définis et catégorisés en fonction des ratios : concentration en poussières/CME et concentration en combustible gazeux/LIE [43].

Amyotte et al. [45] ont étudié les caractéristiques de l'explosion de polyéthylène mélangé avec du propane, de l'éthylène ou de l'hexane. Ils ont réalisé ces expériences en ajoutant de basses concentrations de gaz de 1 à 5 %. Ils ont ainsi observé une augmentation significative de la sévérité d'explosion du mélange par rapport à la poudre seule, en ajoutant

de l'éthylène à une concentration plus élevée que sa limite d'inflammabilité.

Parmi les rares travaux portant sur les mélanges hybrides poussières-vapeurs de solvants, se trouvent également ceux qui ont été faits par Dahn et al. [46]. Ils ont étudié l'influence de petites fractions de xylène, de toluène et d'hexane dans l'air, sur la vitesse de montée en pression d'une poussière de déchets combustibles dans une sphère de 20 L. Ils ont montré que les risques d'explosion des poussières augmentent avec la présence de petits pourcentages de vapeurs inflammables même inférieures à leur limite inférieure explosible. En 2006, des chercheurs japonais et français [1] ont également étudié ce type de mélange hybride en travaillant sur le polyuréthane en présence de vapeurs de cyclopentane. Il ressort de cette étude que plus la proportion de cyclopentane est importante dans l'atmosphère, plus le polyuréthane devient inflammable et explosif jusqu'à atteindre un palier pour une concentration de 5300 ppm de cyclopentane.

Plus récemment, des études ont été faites au sein du LRGP [47, 48], notamment dans le cadre de la thèse de M. Traoré [11], sur l'influence du mélange des poussières pharmaceutiques (stearate de magnésium, niacine et antibiotique) et de solvants, sur la pression maximale et la vitesse maximale de montée en pression atteintes au cours de leur explosion. Au début de son travail, il a étudié les explosions d'un même antibiotique en présence de différents solvants (acétone, éther diisopropylique, éthanol, toluène). Ensuite il a effectué des essais d'explosions sur d'autres mélanges hybrides : la niacine (vitamine B3) en présence d'éther diisopropylique et le stéarate de magnésium (lubrifiant utilisé dans l'industrie pharmaceutique) en présence d'éthanol. Il a ainsi observé qu'aux faibles concentrations en poussières (juste au-dessus de la concentration minimale explosible) la présence de solvant rend la poussière plus explosive. Il en résulte un déplacement de la concentration minimale explosible et également de la concentration la plus explosive de la poussière vers de plus faibles concentrations. Néanmoins, pour de fortes concentrations en poussières, l'ajout de solvant au-delà de la teneur stoechiométrique du solvant seul, mitige fortement l'explosion. Il ressort également de cette étude que la surpression maximale d'explosion du mélange hybride est généralement assez proche de celle du composé possédant la surpression maximale d'explosion la plus importante. Cependant le mélange stéarate de magnésium-éthanol a montré que la surpression maximale d'explosion du mélange peut être bien supérieure.

En ce qui concerne la vitesse maximale de montée en pression, les travaux de Traoré ont montré qu'il pouvait exister un effet de synergie entre la poussière et le solvant qui conduirait à une vitesse maximale d'accroissement de la pression plus importante. Pour une même poudre, ce phénomène a été surtout observé pour les solvants les moins volatils,

l'éthanol et le toluène.

Propagation de flamme

Peu de recherches ont abordé la propagation de flamme dans des mélanges hybrides. En 1992, Veyssièrre et al. [49] ont travaillé sur les explosions de mélanges hybrides aluminium-gaz (hydrogène, éthylène et acétylène) dans un tube vertical de 6 m de long et de 7 cm de diamètre. Le résultat le plus remarquable est la progression d'un double front de détonation dans certains cas. Le premier front est soutenu par la combustion du gaz, pendant que les réactions hétérogènes entre les particules et les produits gazeux libèrent la chaleur nécessaire pour entretenir le deuxième front. Ce double front de détonation a été modélisé par Veyssièrre et Khasainov [50].

Bradley et al. [51] ont étudié les vitesses laminaires de combustion des mélanges méthane-air-graphite en comparaison avec les poussières fines de charbon, en utilisant un brûleur. Ils ont démontré que dans le processus d'explosion de poussières, l'étape de pyrolyse ou dévolatilisation est très rapide et la combustion se fait essentiellement dans la phase gazeuse, vu la taille des particules, environ 4 μm .

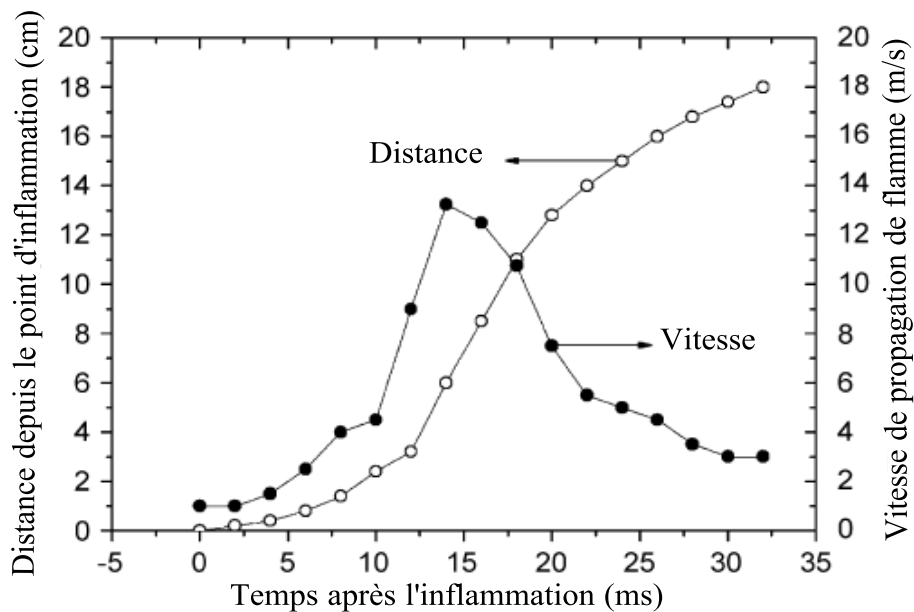


FIGURE 1.6 – Relation entre la distance parcourue depuis le point d'inflammation et la vitesse de propagation du front de flamme ; concentration de poussière de charbon : 127 g.m^{-3} [52]

Plus récemment, de nouvelles études ont été menées par Liu et al. [52] et Chen et al.

[53] sur la propagation de la flamme d'un mélange hybride de méthane et de poussières de charbon dans une sphère de combustion. Leurs résultats montrent que la co-présence de poussière de charbon et de méthane améliore la vitesse de propagation de la flamme et notamment la température maximale de flamme, qui deviennent beaucoup plus élevées que celles de la flamme de la poussière de charbon pur. La figure 1.6 montre que la flamme se propage d'abord à vitesse constante dans les premières millisecondes, puis elle s'accélère, atteint un maximum, avant de diminuer [52]. A son maximum, la vitesse de propagation de la flamme atteint la valeur d'environ 14 m.s^{-1} , qui est beaucoup plus élevée que celle de la flamme de poussière de charbon pur ($2 - 3 \text{ m.s}^{-1}$). Ceci peut être expliqué par la chaleur dégagée par la combustion du méthane qui étend les produits combustibles.

Ces travaux de recherches ont mis en lumière la spécificité des mélanges hybrides gaz vapeur/solides, tant du point de vue de leur mode d'inflammation que de leur cinétique de combustion. Ils ont montré que les caractéristiques de sensibilité à l'ignition et de sévérité à l'explosion dépendent de nombreux paramètres dont, entre autres, la composition chimique du matériau, la granulométrie, la richesse et la turbulence du mélange combustible - comburant [38]. Ce dernier point, étudié de manière extensive pour les gaz et notamment développé par les travaux de Veyssière/Proust [54], Rzal-Rebiere [55] et Dahoe [2] pour les poussières, n'a quasiment pas été abordé pour les mélanges hybrides.

Par rapport aux flammes de prémélanges gazeux, la présence de particules apporte une modification notable du champ de turbulence. Les paramètres de la turbulence dans les écoulements biphasiques gaz/solides sont donc différents de ceux existant dans les écoulements gazeux. De même, les grandeurs fondamentales de la combustion laminaire (vitesse fondamentale, épaisseur de flamme) sont foncièrement différentes pour des poussières, des gaz ou des mélanges hybrides. Enfin, les processus limitants de l'explosion de poussières (pyrolyse, transferts diffusionnels aux interfaces gaz-solide combustion en phase homogène ou oxydation en phase hétérogène, transferts thermiques conductifs et radiatifs dans la flamme) sont modifiés en présence de gaz ou de vapeurs combustibles et impactés par la turbulence du nuage initial. Ces différents paramètres feront l'objet d'une étude plus poussée aux chapitres 3 et 4.

Chapitre 2

Matériels et méthodes

Sommaire

2.1	Poudres, gaz et solvants utilisés	40
2.1.1	Les poudres utilisées	40
2.1.2	Propriétés physiques des gaz et solvants	45
2.2	Etude de l'explosivité d'une poudre	45
2.2.1	Etude de la sensibilité à l'inflammation	46
2.2.2	Etude de la sévérité d'une explosion	51
2.3	Explosions de mélanges hybrides	56
2.3.1	Modifications de la sphère d'explosion de 20 litres	56
2.3.2	Modifications du tube de Hartmann (Mike 3)	59
2.4	Propagation de flammes dans un mélange hybride	60
2.4.1	Dispositif expérimental	60
2.4.2	Méthodes de visualisation et de traitement des enregistrements	64
2.4.3	Calcul de la vitesse fondamentale de flamme à étirement nul .	68
2.4.4	La flamme turbulente de prémélange	73

L'évaluation du risque d'explosion des nuages de poussières combustibles nécessite la connaissance préalable de leurs caractéristiques de sensibilité à l'ignition et de sévérité. Le premier appareil de mesure de ces caractéristiques a été répertorié entre 1933 et 1935, en Allemagne. La simplicité des appareillages de la première heure et la subjectivité des critères d'études ont conduit à la création d'un parc fourni d'appareillages dédiés à la caractérisation de ces combustions. Les contributions plus récentes du Bureau of Mines des Etats-Unis (bombe de Hartmann) et de Siwek (sphère d'explosivité de 20 L) [56] méritent ainsi d'être soulignées.

Afin d'étudier correctement l'inflammabilité et l'explosivité des produits utilisés (gaz, solvants et poussières), il est d'abord nécessaire de caractériser les propriétés physico-chimiques de ces produits. L'étude préliminaire d'une poudre oxydable ne se résume alors pas essentiellement à la caractérisation de sa distribution granulométrique, bien que cette connaissance soit indispensable. Des paramètres tels que la pureté (présence d'additifs, d'impuretés...), le degré d'oxydation (présence d'une couche de passivation...), la forme ou l'état de surface (observé au microscope électronique à balayage) doivent aussi être collectés. Les principes des techniques utilisées pour obtenir ces caractéristiques, par exemple la microscopie électronique à balayage (MEB) et la granulométrie par diffraction laser, seront explicités dans ce chapitre.

Suite aux définitions des explosions de poussières vues précédemment trois principaux critères ont été définis [3] : la concentration minimale explosible (*CME*), la température minimale d'inflammation en nuage (*TMI*) et l'énergie minimale d'inflammation (*EMI*). Si les essais précédents montrent que la poudre considérée est susceptible de s'enflammer, alors l'étude de l'explosivité d'un nuage de poussières peut être réalisée dans un appareil standard tel que la sphère de 20 L. La sévérité d'explosion d'une poudre peut notamment être caractérisée par deux paramètres, respectivement la surpression maximale d'explosion P_{max} , qui est susceptible d'être atteinte dans l'enceinte lors de l'explosion et la vitesse maximale de montée en pression $(dP/dt)_{max}$ qui rend compte de la vitesse à laquelle l'explosion se développe dans l'enceinte. Ces divers paramètres seront explicités dans les paragraphes suivants.

L'intensité des effets de l'explosion dépend fortement de la vitesse à laquelle se déroule la combustion et de la facilité avec laquelle la flamme se constitue et se développe dans le mélange combustible. L'étude de la propagation de la flamme est donc primordiale dans le problème de l'explosion de poussières. La vitesse de combustion de la poudre pourra être étudiée à l'aide de la méthode du tube ouvert. Cette méthode est d'un grand intérêt, tant pour la compréhension des phénomènes fondamentaux qui gouvernent la propagation de la flamme, que pour les applications pratiques concernant la sécurité des installations

industrielles.

2.1 Poudres, gaz et solvants utilisés

Plusieurs poudres, gaz et solvants ont été utilisés lors de notre étude. Au début, nous nous sommes focalisé sur des mélanges hybrides, plus théoriques, amidon/méthane afin de mieux comprendre la nature des explosions de ces mélanges hybrides. Ensuite nous nous sommes intéressé à des solvants usuels qui sont susceptibles de former un mélange hybride au cours de différents procédés industriels faisant intervenir des matériaux pulvérulents.

2.1.1 Les poudres utilisées

Les expériences ont été effectuées avec des particules de tourteaux de colza, palmiste, tournesol, amidon de blé et de stéarate de magnésium. Le choix de ces poudres a été, d'une part, guidé par le fait de leurs propriétés physiques et chimiques (température adiabatique de flamme, distribution de taille des particules, réactivité chimique, etc.), d'autre part, par leurs applications pratiques dans de grandes variétés de situations rencontrées en milieu industriel (biocarburants, agroalimentaire...). Les tourteaux ont été fournis par la société *Cooperl*, tandis que l'amidon de blé et le stéarate de magnésium ont été achetés chez *Sigma Aldrich*. L'essentiel des travaux a concerné la poudre d'amidon de blé, puisqu'il s'agit d'un produit relativement bien connu, notamment ses caractéristiques de dispersion, de combustion et son comportement à la chaleur. Le tableau 2.1 présente quelques paramètres et données pour la poussière d'amidon. Les paramètres d'explosivité sont fournis par la base de données de BGIA [57], alors que les propriétés physico-chimique sont obtenues à partir d'une fiche de données de sécurité donnée par Sigma-Aldrich [58].

TABLEAU 2.1 – Quelques propriétés de l'amidon de blé

Formule chimique	$(C_6H_{10}O_5)_n$
Température de fusion ($^{\circ}C$)[58]	200
Masse volumique ($kg.m^{-3}$)[58]	1500
Masse molaire ($g.mol^{-1}$)[58]	162,14
$EMI(mJ)$ [57]	10/100
Température d'inflammation BAM ($^{\circ}C$)[57]	380
Classe d'explosivité[57]	<i>St1</i>
CME ($g.m^{-3}$)[57]	30

TABLEAU 2.2 – Description des produits et références

Désignation	Nature - référence	Description
Tourteaux de colza	Résidus de colza obtenus lors du traitement en vue de l'extraction d'huile	Echantillon hétérogène. Présence de granulés, de grains noirs. Brun moyen
Tourteaux de tournesol	Résidus de tournesol obtenus lors du traitement en vue de l'extraction d'huile	Echantillon hétérogène. Aspect de café torréfié moulu. Présence de particules plus claires
Tourteaux de palmiste	Résidus de palmiste obtenus lors du traitement en vue de l'extraction d'huile	Aspect plus proche de celui des tourteaux de tournesol. Teinte plus claire
Amidon de blé	85649 <i>Fluka</i> - <i>Sigma Aldrich</i>	Echantillon homogène. Poudre blanche
Stéarate de magnésium	<i>Sigma Aldrich</i>	Echantillon homogène. Poudre blanche

2.1.1.1 Allure extérieure, préparation :

Les échantillons de tourteaux fournis sont visiblement très hétérogènes en terme de granulométrie et en termes de composition, alors que les échantillons d'amidon de blé et de stéarate de magnésium sont homogènes. Une rapide description de leur aspect est donnée dans le tableau 2.2.

Pour obtenir les valeurs de surpression et de vitesse de montée en pression maximales les plus représentatives et reproductibles possibles, l'échantillon doit être préparé de façon à être homogène.

Les produits comportant des granulés ou grains manifestement grossiers, dans le cas des tourteaux par exemple, ont été tamisés pour éliminer les particules millimétriques (voire $> 600 - 700 \mu m$). De manière systématique, tous nos produits ont été séchés à l'étuve pendant deux heures sous vide dynamique, à $50^\circ C$, avant leur manipulation, afin d'obtenir une activité en eau inférieure à 9 % lors de leur manipulation.

Cette préparation préliminaire de la poudre est nécessaire, car une incertitude de quelques pourcents sur des paramètres tels que l'humidité relative, le diamètre moyen en volume ou

la teneur en composés volatils peut faire varier grandement nos résultats. Ainsi l'absence de ces informations rend ces mêmes données inexploitable [11, 27].

2.1.1.2 Etude granulométrique des poudres

La caractérisation granulométrique constitue une étape importante de notre démarche. Elle permet de déterminer la taille des particules élémentaires qui constituent les poudres utilisées. Elle est effectuée à l'aide d'un granulomètre laser Mastersizer 2000 *S*, de la compagnie Malvern. Selon le fournisseur, cet appareil est adapté pour des particules de 20 *nm* à 2 *mm* de diamètre. Son principe de fonctionnement est fondé sur l'analyse des franges de diffraction de la lumière, en assimilant les particules à des sphères. Cet appareil présente deux difficultés majeures :

La première est liée à l'exploitation des résultats qui est tributaire du rapport signal sur bruit et qui dépend également de la taille des particules à mesurer. L'exploitation des résultats du Malvern se fait à partir de la théorie de Fraunhofer ou bien de la théorie de Mie (figure 2.1)[9]. Cette dernière est une théorie de la diffraction de la lumière par des particules sphériques, applicable pour toutes les particules, contrairement à celle de Fraunhofer qui ne peut être employée selon la norme ISO 13320 que pour des particules sphériques de taille inférieure à 40 μm [26]. Le principal avantage de la théorie de Fraunhofer, en dehors de sa simplicité, est qu'elle ne nécessite pas la connaissance des propriétés optiques (indices de réfraction) des particules analysées, contrairement à la théorie de Mie.

La seconde difficulté d'utilisation de cet appareil est de trouver un liquide dispersant compatible avec l'appareillage qui disperse la poudre sans la dissoudre. C'est le cas de l'éthanol absolu qui a été utilisé pour disperser les échantillons et qui a également la particularité d'éviter au maximum d'éventuels effets de gonflement en présence de composés hydrophiles.

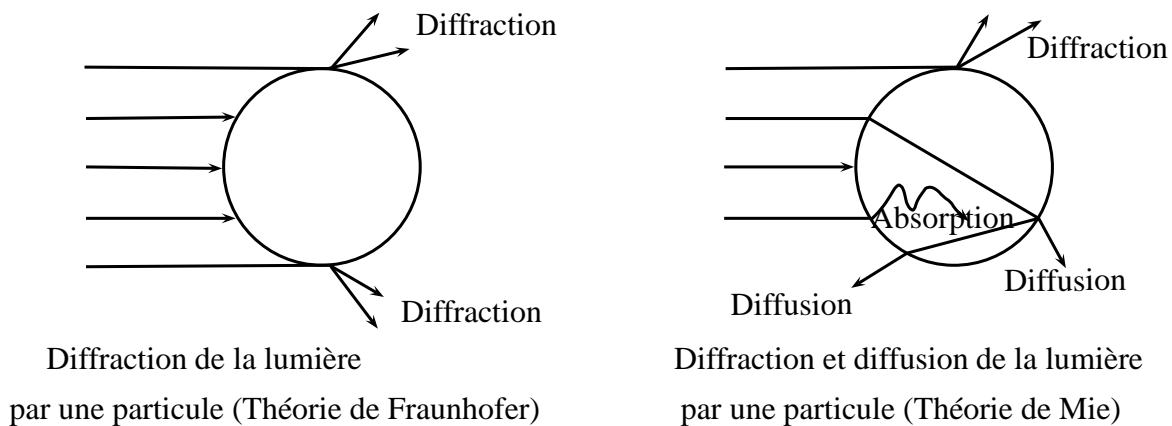


FIGURE 2.1 – *Théorie de Fraunhofer et théorie de Mie*

Le but de ce système d'analyse est de fournir la teneur volumique de la poudre pour chaque intervalle granulométrique de mesure de l'appareil. Ces données permettent de décrire finement la poudre, mais plus généralement celle-ci peut être caractérisée par quelques valeurs clés :

- d_{50} : diamètre moyen tel que 50 % en volume de la poudre se trouvent en-dessous de cette valeur et inversement.
- d_{10} : diamètre tel que 10 % en volume de la poudre se trouvent en dessous de cette valeur.
- d_{90} : diamètre tel que 90 % en volume de la poudre se trouvent en dessous de cette valeur.
- $d_{3,2}$: diamètre moyen en surface ou diamètre de Sauter ; il indique le diamètre moyen d'une poudre qui aurait la même surface spécifique que la poudre caractérisée.
- $d_{4,3}$: diamètre moyen en masse ; il indique le diamètre moyen d'une poudre qui aurait le même volume spécifique que celle analysée.

Ces deux diamètres moyens peuvent être calculés comme suit : $d_{3,2} = \frac{\zeta_3}{\zeta_2}$ et $d_{4,3} = \frac{\zeta_4}{\zeta_3}$ où ζ_q est le moment d'ordre q pour une distribution continue, il peut être exprimé comme suivant :

$$\zeta_q = \int_0^{\infty} d^q f(d) dd \quad (2.1)$$

où d est le diamètre de particule et $f(d)$ est la distribution différentielle.

TABLEAU 2.3 – *Distributions granulométriques des poudres utilisées dans le cadre de cette étude*

Poudres	d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)	$d_{3,2}$ (μm)
Tourteaux de colza	22	64	180	23
Tourteaux de tournesol	23	132	431	31
Tourteaux de palmiste	34	267	623	48
Amidon de blé	9	23	41	12
Stéarate de magnésium	3	9	26	6

L'étude de l'influence de la granulométrie d'une poudre nécessite de diviser celle-ci en plusieurs lots granulométriques. Cette séparation est effectuée à l'aide d'une tamiseuse à vibration de type Alpine. Les tamis utilisés présentent une monture et une toile en acier inoxydable. Ils sont fabriqués par la société Saulas. Une fois les lots constitués, la distribution granulométrique de chacun est déterminée à l'aide du Mastersizer.

Durant cette étude, nous avons choisi de présenter les caractéristiques granulométriques de nos différents échantillons de poudres par le quadruplet $(d_{10}; d_{50}; d_{90}; d_{3,2})$ (tableau 2.3).

En complément de la granulométrie laser, nous avons visualisé nos échantillons au microscope électronique à balayage MEB (T330A de Synergie 4). Cette technique permet d'estimer la taille des particules, mais surtout de voir leur forme ainsi que leur état de surface.

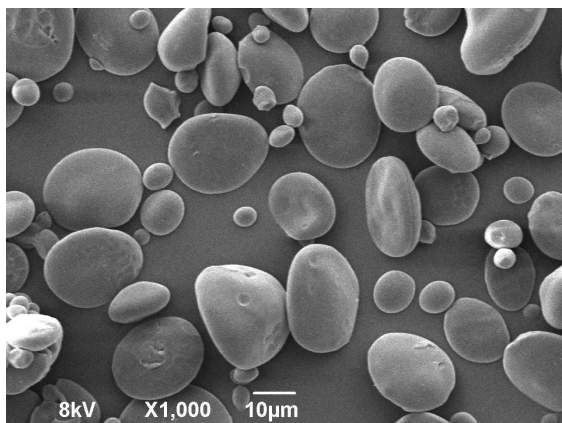


FIGURE 2.2 – *Particules d'amidon de blé*

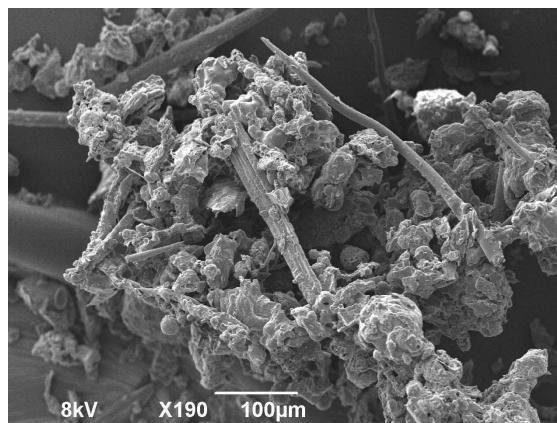


FIGURE 2.3 – *Particules des tourteaux de tournesol*

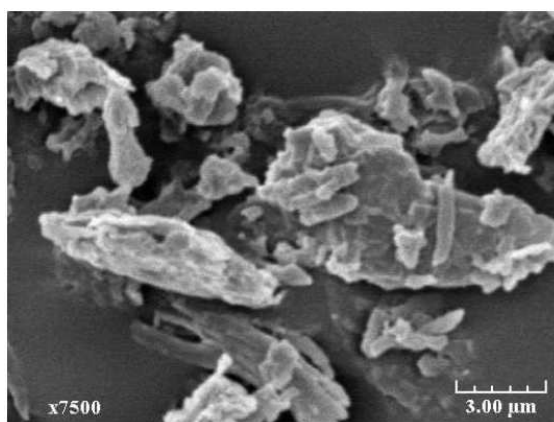


FIGURE 2.4 – *Particules de stéarate de magnésium*

La figure 2.2 représente l'échantillon d'amidon de blé principalement composé de particules régulières de formes sphériques ou ovoïdes, qui ne présentent pas d'angles et ne paraissent pas poreuses. La figure 2.3 correspondant à des particules de tourteaux de tournesol montre, en revanche, la présence d'agrégats de l'ordre de dizaines de micromètres et ainsi qu'une irrégulière et poreuse à base de flocons et de composés fibreux. La même structure a été observée pour les tourteaux de palmiste et de colza. Quant à la figure 2.4, elle représente les particules de stéarate de magnésium qui sont lisses et présentent une structure en feuillet.

2.1.2 Propriétés physiques des gaz et solvants

Le méthane a été principalement employé en tant que combustible gazeux dans ce travail de recherche. Ce choix est justifié par la faible réactivité du méthane à l'égard d'autres gaz combustibles. En outre, il a pour but de valider nos résultats expérimentaux, d'autant plus que la littérature scientifique dans son ensemble permet de trouver une grande quantité de données comparatives [38, 33, 5]. Les solvants hexane et éthanol ont également été utilisés durant cette étude. Ces solvants ont été choisis pour leur usage courant dans l'industrie, notamment dans le procédé de fabrication de certains produits pulvérulents, par exemple l'utilisation de l'hexane pour extraire les huiles végétales à partir de céréales, telles que le soja, colza, tournesol...

Les principales caractéristiques physico-chimiques de ces gaz et solvants sont présentées dans le tableau 2.4. Ces caractéristiques proviennent essentiellement des fiches de sécurité et de la littérature, en ce qui concerne la pression de vapeur saturante [59, 60, 61].

TABLEAU 2.4 – Quelques propriétés physico-chimiques des gaz et des solvants utilisés

Propriétés	Solvant		Gaz
	Hexane	Ethanol	Méthane
N° CAS	110-54-3	64-17-5	74-82-8
Masse Molaire ($g.mol^{-1}$)	86,17	46,07	16
Masse volumique ($kg.m^{-3}$)	659 (liq)	789 (liq)	0,6512
Point de fusion (°C)	-94,3	-114	
Point d'ébullition (°C)	68,73	78,5	-161,4
Température d'auto inflammation (°C)	225	363	535
P^{sat} (bar)	$Log(P) = A - B/(T(K) + C)$		
A	6,88	5,37229	
B	1175,817	1670,409	
C	224,867	-40,191	
LIE dans l'air (%vol)	1,25[62]	3,3[63]	5[62]
LSE dans l'air (%vol)	7[62]	19[63]	15[62]

2.2 Etude de l'explosivité d'une poudre

Quand une poussière inflammable en suspension dans l'air est présente en concentration suffisante dans une installation, trois questions majeures peuvent être posées : la

poussière est-elle combustible ? quelle est sa sensibilité à l'inflammation et quelle est sa sévérité maximale d'explosion ?

2.2.1 Etude de la sensibilité à l'inflammation

La quantification de la sensibilité des poussières en suspension à l'allumage est nécessaire afin de déterminer le niveau des mesures préventives contre d'éventuelles sources d'amorçage. Bien qu'un grand nombre des sources d'inflammation existe, la sensibilité à l'inflammation se traduit au travers de trois caractéristiques importantes qui sont : l'Energie Minimale d'Inflammation (*EMI*), la Température Minimale d'Inflammation (*TMI*) et la Concentration Minimale d'Explosion (*CME*). La détermination de l'ensemble de ces caractéristiques nécessite différents appareillages que nous allons décrire dans les paragraphes suivants.

2.2.1.1 Mesure de l'énergie minimale d'inflammation

L'énergie minimale d'inflammation est la plus basse énergie électrique capacitive permettant, par décharge, d'enflammer facilement un nuage de poussières combustible-air à pression atmosphérique et à température ambiante [64]. L'*EMI* d'un nuage de poussières permet d'évaluer la sensibilité à l'allumage d'un nuage de poussières par des étincelles électriques, électrostatiques et mécaniques. Selon les poussières, les valeurs obtenues s'échelonnent de 1 *mJ* à plusieurs joules (7 *mJ* pour l'aluminium, 25 *mJ* pour l'amidon, 50 *mJ* pour le lait en poudre, 100 *mJ* pour le cacao...)[65].

L'*EMI* est usuellement déterminée à l'aide d'un tube de Hartmann modifié selon la norme CEI 1241-2-3 [66]. L'appareil utilisé au LRGP est commercialisé sous l'appellation « Mike 3 » par Adolf Kühner AG (figure 2.5).

2.2.1.1.1 Description de l'appareil

Un tube de Hartmann simplifié a été développé en Allemagne par Lütolf. Il est désigné sous le nom de tube de Hartmann modifié. Son objectif était de s'assurer si une poussière était inflammable ou non. Il s'agit d'un tube de Pyrex de 1,2 *L*. Ce tube est posé sur une base munie d'une buse d'injection sur laquelle on dispose une certaine quantité de poudre. Cette poudre est ensuite mise en suspension par injection d'air comprimé ($V_{vol} = 50 \text{ cm}^3$, $P = 7 \text{ bars}$) via un disperseur en forme de champignon sous une pression de 7 *bars*. Après un délai d'amorçage *tv* compris entre 60 et 180 *ms*, fixé par l'opérateur et caractéristique du niveau de dispersion de la poudre dans le tube, une décharge électrique capacitive est générée entre les deux électrodes de l'appareil. Ces électrodes, en acier

inoxydable, ont un diamètre de $2 \pm 0,5 \text{ mm}$ et présentent une extrémité arrondie pour éviter les effets corona (ou effets « couronne ») qui peuvent apparaître avec des électrodes pointues et qui conduiraient à des valeurs erronées de l'énergie de l'étincelle. La distance entre les deux électrodes doit être au minimum de 6 mm (NF EN 13821-1998). Les électrodes sont connectées à un circuit de décharge comportant une inductance de 1 à 2 mH , une résistance de circuit inférieure à 5 Ohms et un condensateur. L'appareillage comporte plusieurs condensateurs et, selon l'énergie d'inflammation souhaitée, le choix du condensateur se fait automatiquement. La décharge aux électrodes est d'énergie variable de 1 à 1000 mJ par valeurs discrètes de $1, 3, 10, 30, 100, 300$ et 1000 mJ . Dans la partie supérieure du tube, un couvercle pivotant librement permet d'évacuer la surpression engendrée par l'inflammation du nuage de poussières. Si la propagation de la flamme est observée visuellement au sein du nuage mis en suspension ou si le couvercle du tube s'est ouvert, nous considérons que la poudre est classée comme inflammable. Afin de déterminer l'énergie minimale d'inflammation, nous faisons varier ensuite respectivement la masse du produit mis en suspension, le délai d'inflammation t_v ainsi que l'énergie d'inflammation.

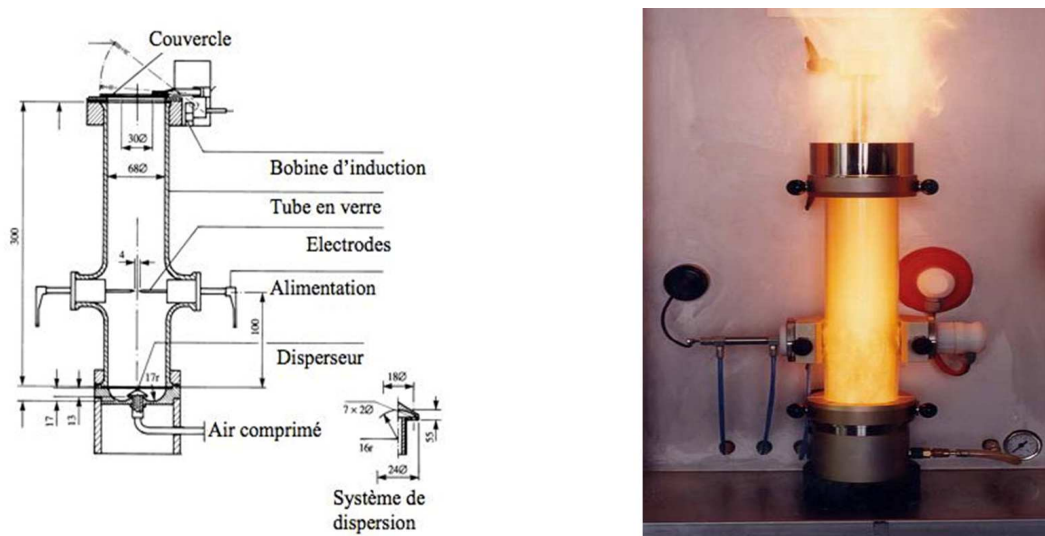


FIGURE 2.5 – Représentation schématique et photographie du Mike 3

2.2.1.1.2 Principe de mesure

Afin d'optimiser la mesure de l'énergie d'inflammation, il est souhaitable de suivre la procédure mise en avant par les normes NF EN 13821-1998 et CEI 1241-2-3. La série de tests débute avec une masse de 900 mg de produit et une énergie de 100 mJ avec un délai d'inflammation de 120 ms [67]. S'il se produit une inflammation, nous baissons l'énergie jusqu'à ne plus obtenir d'inflammation pour 20 tests consécutifs. S'il ne se produit pas

d'inflammation pour dix tests consécutifs, l'énergie est augmentée jusqu'à obtenir une inflammation. L'énergie $E2$ est la plus faible énergie ayant produite une inflammation et $E1$ la plus forte énergie ne produisant pas d'inflammation. Pour l'énergie $E2$, nous faisons varier la masse autour de 900 mg. Il est fait de même avec l'énergie $E1$ pour les concentrations ayant donné une inflammation à $E2$. Si une inflammation a lieu pour une masse autre que 900 mg à $E1$, alors $E1$ devient $E2$ et l'énergie électrique est réduite jusqu'à ce qu'aucune inflammation ne se produise (figure 2.6). Cette procédure doit être répétée pour d'autres délais d'inflammation autour de 120 ms (90 et 150 ms).

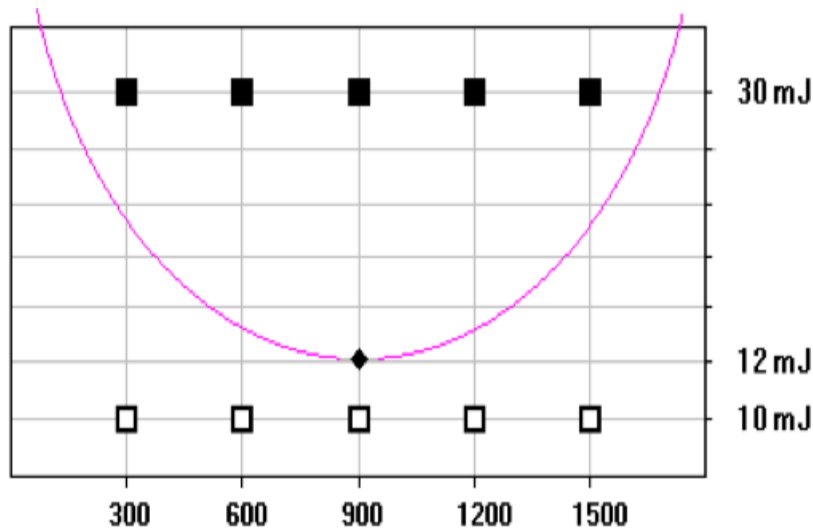


FIGURE 2.6 – Résultat d'un test de Mike 3 : $E1 = 10 \text{ mJ}$, $E2 = 30 \text{ mJ}$, $EMI = 12 \text{ mJ}$ [68]

Selon la norme internationale CEI 1241-2-3, 1994, l'énergie d'inflammation est comprise entre la plus forte énergie à laquelle l'inflammation ne se poursuit pas lors d'au moins 20 essais successifs et la plus faible énergie à laquelle l'inflammation se produit au cours de 20 essais successifs [67].

Ces valeurs d' EMI sont des énergies statistiques (E_s) qui sont reliées aux énergies $E1$, $E2$ et à leurs probabilités d'occurrence par la formule suivante :

$$E_s = 10^{\left[\log E2 - I_{[E2]} \cdot \frac{(\log E2 - \log E1)}{(NI + I)_{[E2]} + 1} \right]} \quad (2.2)$$

Avec $I_{[E2]}$: nombre de tests avec ignition à l'énergie $E2$.

$(NI + I)_{[E2]}$: nombre total de tests pour l'énergie $E2$ (cinq concentrations au minimum).

La mesure d' EMI obtenue est caractéristique d'un échantillon de répartition granulométrique définie, de teneur en humidité donnée et pour une configuration de décharge définie. Comme précisé précédemment, on s'affranchit ici de l'influence de l'humidité en séchant

les échantillons à tester, lorsque cela est nécessaire.

Le Mike 3, utilisé durant l'étude que nous avons menée, a été jugé conforme en regard des tests de calibration Round Robin gérés par la compagnie Kühner AG en 2009 et en 2011. Ces tests de calibration visent à comparer les valeurs d'énergie minimale d'inflammation d'un même produit entre une cinquantaine de laboratoires dans le monde.

2.2.1.2 Mesure de la température minimale d'inflammation

La température minimale d'inflammation est définie comme étant la plus faible température à laquelle un nuage de poussière combustible s'enflamme au contact d'une surface chaude (surchauffe d'un moteur électrique, frottement mécanique, organe de chauffage) portée à cette température. A cette température, la production de la chaleur par la réaction chimique $Q_{produite}$ excède donc tout juste la perte de la chaleur Q_{perdue} aux parois du système [69]. Le bilan de chaleur sur un système limité à une particule peut s'écrire simplement de la manière suivante :

$$m_s C_{ps} \frac{dT}{dt} = Q_{produite} - Q_{perdue} \quad (2.3)$$

La *TMI* en nuage est mesurée à l'aide de fours normalisés, le four vertical Godbert-Greenwald ou encore le four horizontal BAM du nom de l'institut allemand qui l'a développé : Bundesanstalt für Materialforschung und Prüfung. Nos expériences ont été effectuées avec le four Godbert-Greenwald. Nous pouvons également mesurer la *TMI* d'une couche de particules à l'aide d'une plaque chauffante normalisée. Toutefois, de tels essais n'ont pas été menés dans le cadre de cette étude.

Le four Godbert-Greenwald

Ce four a été développé par AL Godbert et HP Greenwald en 1935. Il est généralement le plus utilisé pour les mesures de la *TMI* aux Etats-Unis et en Europe. Il s'agit d'un tube vertical en silice chauffé électriquement. Sa partie haute est reliée à la nacelle contenant la poussière, par un raccord en verre (figure 2.7). Pour déterminer la *TMI* d'un nuage de poussière, nous introduisons une petite quantité de cette dernière (de 0,01 à 1 g) sous une pression variable (0,02 - 0,5 bar) dans la partie supérieure du tube, puis la poussière est dispersée dans le four après ouverture d'une électrovanne qui permet la décharge d'air comprimé à partir d'un réservoir. Les observations sont faites facilement à l'aide d'un miroir incliné installé juste en dessous de l'embouchure inférieure du four.

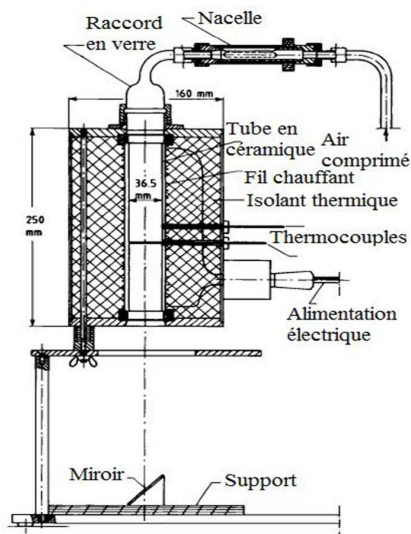


FIGURE 2.7 – Schéma et photographie du four Godbert-Greenwald

Avant de tester les poudres, les thermocouples sont étalonnés sur une gamme de températures comprises entre 20 et 1000°C, sur une base linéaire afin de garantir les mesures des températures au-dessus de 500°C à $\pm 1\%$ et les mesures en dessous de 300°C à $\pm 3\%$. La *TMI* est obtenue en accord avec les normes CEI 1241-2-1 de 1994 [70] : la température du four est augmentée par paliers successifs de 50 °C jusqu'à obtenir l'inflammation, puis elle est réduite par paliers de 20°C jusqu'à ne plus obtenir d'inflammation, sur dix essais consécutifs, d'une masse de poudre donnée et pour un temps de passage fixé. La température du premier test est fixée à 500°C. L'apparition de particules rougeoyantes n'est pas considérée comme une inflammation.

2.2.1.3 Mesure de la concentration minimale d'explosion

La concentration minimale d'explosion est définie comme étant la plus faible concentration en poussière dans l'air qui peut donner lieu à une propagation de flamme à l'allumage dans un nuage de poussière. La *CME* dépend de la granulométrie, de l'énergie d'inflammation, du volume et de la forme de l'enceinte ; ceci introduit évidemment une grande imprécision et il faut donc examiner avec prudence les valeurs des concentrations minimales explosives. Cette concentration peut être déterminée à l'aide de deux appareils : un tube de Hartmann modifié ou une sphère d'explosion normalisée qui sera décrite dans les paragraphes suivants (20 L ou 1 m³). Dans le cadre de ce travail de recherche, la *CME* a été déterminée exclusivement à l'aide de la sphère de 20 L en accord avec les normes internationales ISO Method 6184/1 [71] ou ASTM E1515 [72]. La série de tests est initiée avec une concentration multiple de 10 g.m⁻³, par exemple 20 ou 30 g.m⁻³. La série se poursuit avec une augmentation systématique de la concentration de poussière jusqu'à ce

qu'une inflammation du mélange air/poussière soit observée. Nous considérons qu'il y a inflammation lorsque la surpression dans la sphère est supérieure ou égale à 0,4 bar. La concentration est ensuite baissée par incrément de 10 g.m^{-3} jusqu'à ce qu'aucune ignition ne soit observée sur trois tests consécutifs.

Pour les concentrations de poussières supérieures à 100 g.m^{-3} , un incrément de 20 g.m^{-3} peut être utilisé, ainsi qu'un incrément de 50 g.m^{-3} pour les concentrations supérieures à 200 g.m^{-3} . Pour obtenir des valeurs précises de la CME , trois tests négatifs pour chaque concentration doivent être observés.

2.2.2 Etude de la sévérité d'une explosion

L'étude de la sévérité d'explosion d'un nuage de poussière combustible est indispensable puisqu'elle permet, en particulier, de choisir parmi les différents modes de protection possibles ceux qui sont les plus adéquats. Par analogie avec les explosions de gaz et de vapeur, la violence des explosions de poussières est caractérisée par la surpression maximale d'explosion P_{max} et la vitesse maximale de montée en pression $(dP/dt)_{max}$. De nombreux types d'appareils (sphère de 1 m^3 et de 20 L) ont été développés afin de mesurer ces deux paramètres. Dans notre étude, nous avons travaillé avec la sphère d'explosion de 20 L (figure 2.8) normalisée, en accord avec la norme ISO 6184-1 [71].

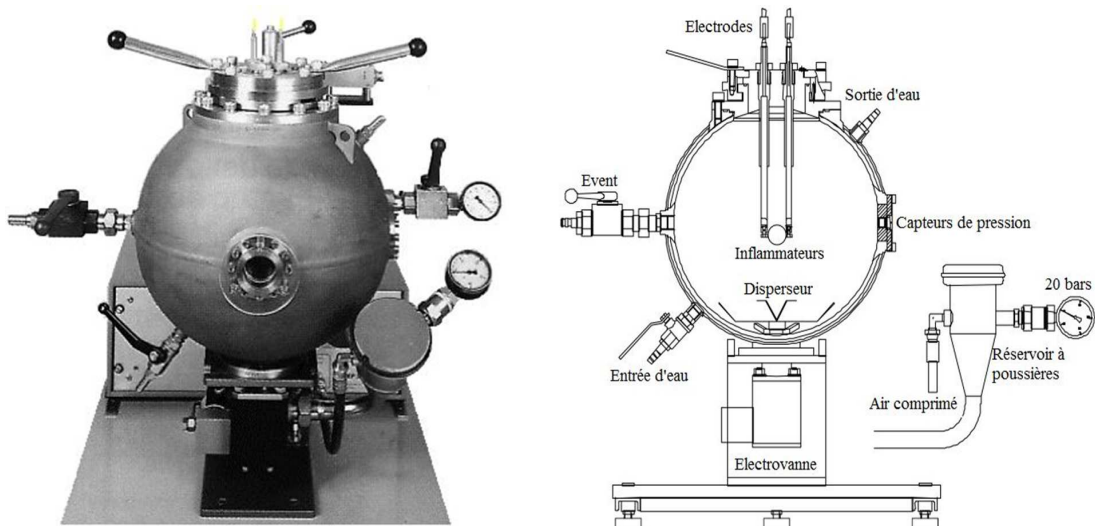


FIGURE 2.8 – Représentation schématique et photographie de la sphère d'explosion de 20 L

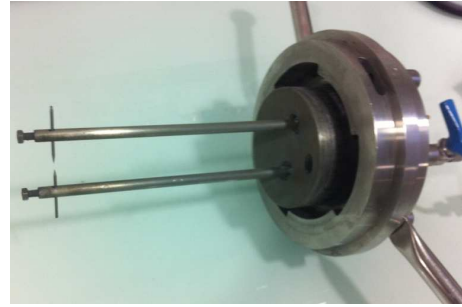
2.2.2.1 Description de la sphère de 20 litres

Parmi les chambres d'explosion utilisées pour les tests d'explosion de poussières, les plus connues sont les sphères de 1 m^3 et de 20 L qui fonctionnent généralement dans des conditions ambiantes. La sphère de 1 m^3 a été développée en 1966 [3]. Elle est devenue l'équipement standard pour la détermination des indices d'explosion des mélanges inflammables poussière-air. Comme l'utilisation de ce grand appareillage exige beaucoup d'efforts financiers et de grandes quantités de poudre, Siwek [73] a introduit une chambre d'essai sphérique de 20 L en 1988, similaire à celle de 1 m^3 , en vue d'obtenir des pressions maximales d'explosion et des vitesses de montée en pression d'explosion. Il s'agit d'une chambre d'essai sphérique construite en acier inoxydable, comportant une double enveloppe qui permet, par circulation d'un fluide caloporteur, de maintenir une température constante pour tous les essais. Elle est capable de résister à une surpression maximale de 40 *bars*.

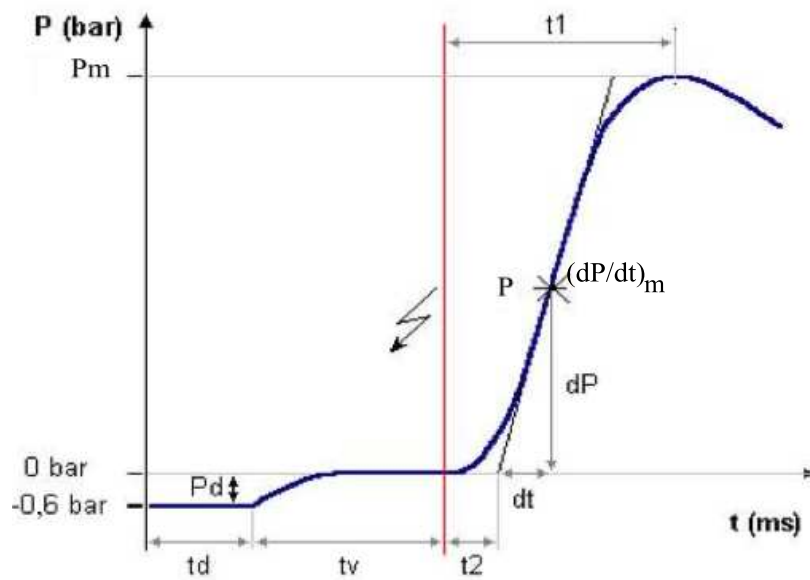
Avant la dispersion des poussières, la sphère de 20 L est placée sous une pression réduite absolue de 400 *mbar* pour que, après l'injection de la poussière dans la sphère, la pression initiale absolue de l'essai soit de 1 bar. L'échantillon de poussière à étudier est placé dans un réservoir de capacité de 0,6 L , qui peut être pressurisé à l'air sous 20 *bars* relatifs et raccordé à la chambre d'explosion. La poussière est mise en suspension dans la sphère par la commande d'une électrovanne à ouverture rapide permettant sa dispersion par un jet d'air comprimé. Les essais d'inflammation sont réalisés pour un large domaine de concentration de poussières, jusqu'à 1500 $g.m^{-3}$ et davantage pour les poussières métalliques denses. Le nuage de poussière est allumé par une source d'amorçage pyrotechnique (figure 2.9) dont la combustion libère une énergie totale de 10 kJ (Fr. Sobbe GmbH). Les allumeurs se composent en masse de 40% de zirconium, 30% de nitrate de baryum et de 30% de peroxyde de baryum. Ils sont fixés à deux électrodes en acier, qui se situent au centre géométrique de la chambre d'explosion, et sont activés au moyen d'un courant électrique. L'inflammation est provoquée après un délai d'inflammation spécifié de $t_v = 60 ms$ (figure 2.11) selon la norme ISO 6184-1, qu'il est possible d'associer qualitativement au degré de turbulence du nuage au moment de l'inflammation. Cette valeur est le compromis trouvé par Siwek [73] afin que les résultats de la sphère de 20 L et de 1 m^3 concordent.

Nous avons rencontré des problèmes avec ce type d'inflammation, vu que les inflammateurs pyrotechniques sont limités à une énergie de 100 J , nous ne pouvons donc pas descendre en dessous de cette limite. Pour nous affranchir de ces problèmes, nous avons fait appel à des inflammateurs électriques. Il s'agit de deux électrodes situées au centre de la sphère (figure 2.10), dont les pointes sont espacées de la distance standard de 6 mm (KSEP 320)

[74].

FIGURE 2.9 – *Allumeur pyrotechnique*FIGURE 2.10 – *Electrodes d'allumage*

2.2.2.2 Mesure de la pression d'explosion et de la vitesse de montée en pression

FIGURE 2.11 – *Enregistrement de la pression d'une explosion en fonction du temps*

Afin de déterminer la pression maximale d'explosion P_m de la poussière ainsi que la vitesse de montée en pression $(dP/dt)_m$ à une concentration donnée, il est nécessaire de mesurer l'évolution de la pression dans la sphère au cours d'une explosion. Ceci est accompli au moyen de deux capteurs de pression piézoélectriques (Kistler 701A) ($\pm 10 \text{ mbar}$) reliés à des amplificateurs, puis à un système d'acquisition. Le temps d'acquisition des capteurs est de $0,2 \text{ ms}$ sur une gamme de 0 à 250 bars . Un enregistrement typique de l'évolution de la pression d'une explosion de poussières en fonction du temps jusqu'à

une valeur maximale P_m est présenté sur la figure 2.11. Celle-ci explicite les différents paramètres associés aux résultats d'explosion dans la sphère de 20 litres.

- Pd est la différence de pression entre la sphère et le réservoir d'air comprimé (la valeur standard est de 0,6 bar, mais 0,55 ... 0,7 bar sont des valeurs acceptables) ;
- td est le délai d'ouverture de l'électrovanne (qui doit être de l'ordre de 30 à 50 ms) ;
- tv est le délai d'ignition, il correspond au délai entre la dispersion de la poussière et l'ignition des inflammateurs, ce paramètre est crucial, car il permet de déterminer le niveau de turbulence quand l'étincelle est déclenchée ;
- $t2$ est la différence de temps entre l'ignition et l'intersection de la tangente avec l'axe des abscisses ;
- $t1$ est la durée de la combustion ; c'est la différence entre l'activation de l'ignition et la pression maximale.

La pression maximale d'explosion P_m est une valeur essentiellement thermodynamique qui peut notamment être estimée de manière majorante à l'aide du calcul de la température adiabatique de flamme T_{ad} du composé étudié. Pour une poussière donnée, la surpression maximale d'explosion P_{max} ainsi que la vitesse maximale d'explosion $(dP/dt)_{max}$ sont finalement obtenues en faisant varier la concentration du nuage de poussières (figure 2.12)[75].

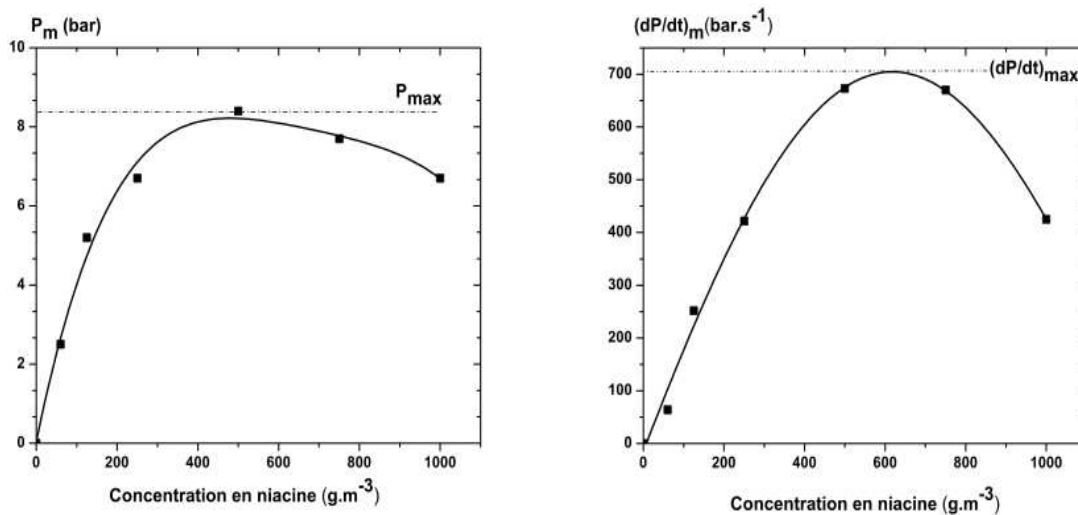


FIGURE 2.12 – Détermination des indices d'explosion (P_{max} et $(dP/dt)_{max}$) (LRGP)

Ces caractéristiques de sévérité de l'explosion dépendent de la distribution granulométrique des particules de poussières, de la forme des grains, de la turbulence initiale du nuage de poussières dans l'air, de l'humidité de l'air, de l'importance de la source d'inflammation etc [33, 76, 77]. La vitesse maximale d'augmentation de pression $(dP/dt)_{max}$ dépend également du volume de la chambre d'essai, selon une relation dite « relation

cubique ». En appliquant cette relation, nous obtenons le K_{st} de la poudre, i.e. un indice d'explosion normé, indépendant du volume de la chambre d'essais [3] :

$$K_{st} = \left(\frac{dP}{dt} \right)_{max} \cdot V_{vol}^{\frac{1}{3}} \quad (2.4)$$

où K_{st} est une constante caractéristique de la suspension de poussières. Cette relation a été établie expérimentalement sur des enceintes de volumes compris entre $0,020 \text{ m}^3$ et 60 m^3 dont la forme était définie par un rapport longueur ou hauteur sur diamètre inférieur à 5 et a été vérifiée pour une enceinte de 100 m^3 . Les conditions d'application de cette relation, pourtant largement utilisée, doivent être gardées en mémoire lors de son utilisation [2, 38] :

- la source d'inflammation du nuage doit être considérée comme étant ponctuelle,
- la vitesse de combustion du nuage est la même, quelle que soit l'enceinte (i.e. les enceintes industrielles sièges de l'explosion et d'essais sont de géométrie similaire),
- les conditions hydrodynamiques régnant au sein de l'enceinte d'essais sont similaires à celles régnant au sein du procédé considéré,
- il n'y a pas de perturbation du mécanisme de propagation (effets de parois),
- l'énergie d'inflammation reste proche de l'*EMI*,
- l'épaisseur du front de flamme est négligeable devant le rayon de l'enceinte (flamme mince).

Cet indice d'explosion K_{st} permet de classer la violence d'une explosion de poussières en quatre catégories ou classes *St* (tableau 2.5) [3].

Les valeurs de K_{st} et les classes de poussières *St1*, *St2* et *St3* sont des facteurs importants dans l'analyse du risque des explosions de poussières. Elles permettent de déterminer les zones de secours pour l'évacuation, comme spécifié dans la norme NFPA 68 [78], et aussi d'intervenir dans les calculs de dimensionnement des événements, afin de protéger des enceintes contre les effets des explosions de poussières.

TABLEAU 2.5 – Les différentes classes d'explosivité des poussières

Classe d'explosivité	<i>St0</i>	<i>St1</i>	<i>St2</i>	<i>St3</i>
$K_{st}(\text{bar.m.s}^{-1})$	0	1 à 200	201 à 300	> 300
Caractéristique de l'explosion	Pas d'explosion	Faible à moyenne	Forte	Très forte

Les tests en sphère de 20 *L* sont considérés comme étant un standard [75] en test d'explosivité dans de très nombreux pays, comme les USA, le Royaume Uni, l'Allemagne et la France. La sphère d'explosion utilisée durant ce travail de recherche est commercialisée par la société Kühner AG. Elle est calibrée tous les deux ans lors des tests dits de « CaRo » (Calibration-Round-Robin tests) organisés par Kühner AG. Il faut souligner

que les notions de K_g , LIE , LSE , EMI , $(dP/dt)_{max}$ et P_{max} sont également évaluables de manière similaire pour les gaz et les vapeurs.

2.3 Explosions de mélanges hybrides

Les mélanges hybrides peuvent être définis comme des mélanges avec de l'air de substances inflammables dans des états physiques différents, par exemple les mélanges de méthane et de poussières de charbon avec l'air. [EN 1127-1]

Les essais portant sur des mélanges hybrides ont été réalisés dans les mêmes appareils utilisés pour l'étude de l'explosivité de la poussière (Sphère de 20 L et Mike 3). Néanmoins ces systèmes ont été modifiés pour pouvoir être utilisés pour ce type de mélanges. Les paragraphes suivants décrivent les différentes modifications qui ont été apportées à ces dispositifs expérimentaux.



FIGURE 2.13 – Sphère de 20 L modifiée (LRGP)

2.3.1 Modifications de la sphère d'explosion de 20 litres

Afin d'introduire les solvants ou les gaz dans la sphère, un dispositif d'injection a été monté sur celle-ci. Il s'agit d'un tube en acier de 26 cm de long dont l'une des extrémités arrive au centre de la sphère, afin que la vaporisation du solvant soit uniforme. L'autre extrémité est composée de deux entrées : l'une sert à injecter les combustibles gaz ou

solvant et l'autre sert à introduire de l'air. L'injection du solvant se fait à l'aide d'une seringue. Le suivi de la pression, effectué grâce à un manomètre électronique monté sur la sphère, permet de contrôler la vaporisation du liquide et la quantité de gaz introduite (figure 2.13).

Au niveau de la pompe à vide, une vanne trois voies a été ajoutée. Elle permet de contourner le filtre de poussières en fin d'aspiration, qui réduit l'efficacité de la pompe, et d'atteindre un vide de 15 *mbar* pour vaporiser plus facilement les solvants.

2.3.1.1 Préparation du mélange gazeux

Le temps de vaporisation dépend de la volatilité de chacun des solvants. Il est déterminé expérimentalement en suivant la pression dans la sphère en fonction du temps après injection du solvant. A la fin de la vaporisation, nous devons atteindre un palier dont la valeur est connue (correspondant à la pression de vapeur saturante P^{sat}), lorsque le volume (V_L) injecté est supérieur ou égal au volume de saturation (V_L^{sat}).

$$P_{final} = P_{initial} + \frac{\rho_f V_L}{M_f} \frac{RT}{V_{vol}} \quad (2.5)$$

Le temps de vaporisation est pris pour le cas majorant, c'est-à-dire le temps de vaporisation du volume de saturation du solvant à la température opératoire.

La pression de vapeur saturation est estimée à partir de l'équation d'Antoine :

$$\log(P^{sat}) = A - \frac{B}{C + T} \quad (2.6)$$

où A , B et C sont des coefficients à trouver dans la littérature en fonction du composé étudié [59][60][61]. Nous en déduisons donc l'expression du volume à la saturation V_{sat} grâce à l'équation des gaz parfaits :

$$V_{sat} = \frac{\rho_f RT V_L}{P^{sat}(T) M_f} \quad (2.7)$$

Ce volume gazeux de saturation, comme indiqué par la loi d'Antoine, dépend de la température. Lors de la vaporisation, la température de la sphère est la température ambiante (proche de 20 °C). L'explosion est initiée à l'aide d'inflammeurs qui chauffent les gaz et augmentent la température à l'intérieur de la sphère de l'ordre de 370 °C pour 10 *kJ*. Il en résulte donc une augmentation de P^{sat} et de V_{sat} [11].

2.3.1.2 Mesure de la violence d'explosion de gaz/vapeur de solvant

Dans une première série d'essais, la pression maximale et la vitesse de montée en pression maximale sont déterminées sur une large gamme de concentrations. A partir d'une

concentration de gaz supérieure à la Limite Inférieure d'Explosivité (*LIE*), la concentration est augmentée ou diminuée par incrément de 1% *v/v*, jusqu'à ce que les valeurs maximales de pression d'explosion et le taux de montée en pression aient clairement été couverts.

Après la première série, les essais conduits sur la gamme de concentration entourant les concentrations donnant les maxima P_{max} et dP/dt_{max} sont réalisés deux fois ; les tests doivent être reproduits à la concentration optimale et à ses deux plus proches concentrations voisines.

2.3.1.3 Limite inférieure d'explosivité

La Limite Inférieure d'Explosivité (*LIE*) d'une vapeur de solvant ou d'un gaz dans l'air est définie comme étant la concentration minimale en volume dans le mélange au-dessus de laquelle il peut être enflammé. Pour déterminer la *LIE* du gaz/vapeur de solvant dans la sphère de 20 L, on suit la même procédure utilisée lors de la détermination de la *CME* de poussières. Nous débutons la série avec une concentration de gaz multiples de 0,25% *v/v*, puis nous continuons avec une augmentation systématique de la concentration jusqu'à ce qu'une ignition du mélange vapeur de solvant/air soit observée. Nous baissons ensuite la concentration par incrément de 0,25% *v/v* jusqu'à ce qu'il n'y ait plus aucune ignition sur trois tests consécutifs. Nous notons que les essais peuvent être faits en sphère de 5 L [11].

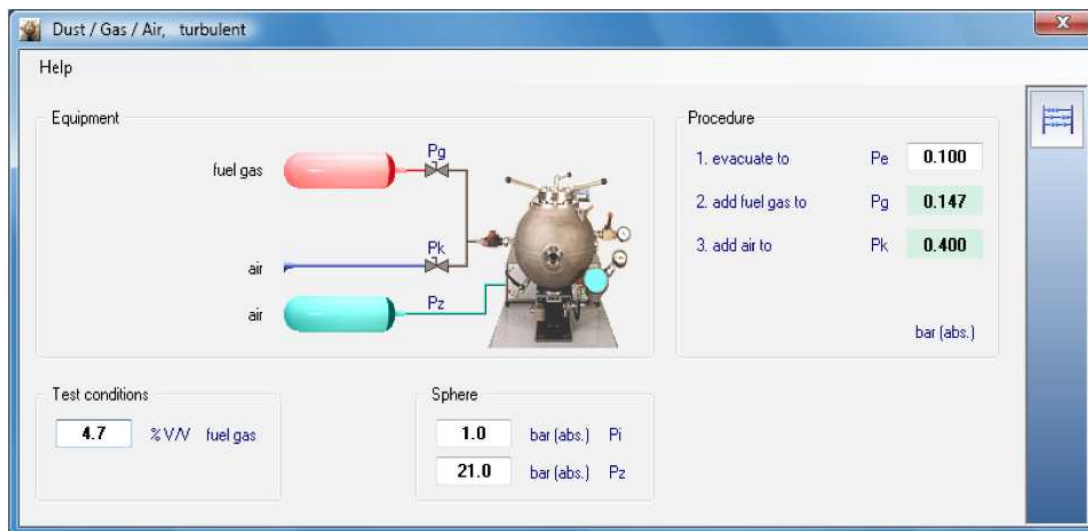


FIGURE 2.14 – Vue du logiciel de contrôle des paramètres d'injection de solvant et de gaz dans la sphère de 20 L

2.3.1.4 Mesure de la violence d'explosion des mélanges hybrides

Les expériences portant sur les mélanges hybrides suivent la même procédure générale décrite précédemment pour la poussière, sauf que le combustible gaz/vapeur est introduit dans la sphère de 20 L avant la dispersion de la poussière. Afin que le solvant se volatilise complètement, un vide poussé dans la sphère ($Pe = 100 \text{ mbars}$) est effectué ($Pe = 15 \text{ mbars}$ pour les vapeurs). La quantité du solvant désirée est ensuite injectée dans la sphère. Au cours de cette phase en raison de l'évaporation, la pression augmente légèrement (Pg). Avant de commencer la procédure de dispersion de la poussière, la pression finale a été ajustée avec de l'air ($Pk = 400 \text{ mbars}$) (figure 2.14) [44]. Nous suivons alors la procédure normale d'une explosion de poussières [11].

2.3.2 Modifications du tube de Hartmann (Mike 3)

La mesure de l'énergie minimale d'inflammation des mélanges hybrides peut être réalisée au moyen de l'appareil Mike 3 décrit précédemment, initialement conçu pour les poussières. Cet appareil a été modifié, afin de pouvoir y introduire des vapeurs de solvant ou des gaz. Le tube a été étanchéifié spécifiquement à sa base et au niveau des électrodes, afin de pouvoir permettre la vaporisation des solvants. La figure 2.15 montre le dispositif tel qu'il est utilisé pour les expériences effectuées lors de cette étude. Le tube a été équipé d'une soupape de sécurité ainsi que d'un système d'injection pour les vapeurs de solvants et les gaz permanents (figure 2.16). La soupape de sécurité a été conçue pour rester fermée pendant la dispersion des poudres et en l'absence de surpression supérieure à 9,73 mbar, afin d'éviter les fuites de gaz ou de vapeur.

Mode opératoire

Après avoir effectué le vide dans le tube (en dessous de 10 mbar), la quantité désirée de vapeur de solvant ou de gaz est injectée au moyen du système d'injection, l'air est ensuite introduit lentement pour atteindre 750 mbars. Au cours de la dispersion des poussières dans le tube en verre pyrex par un jet d'air comprimé à 6-7 bars, la pression augmente jusqu'à 1 atm. La pression à l'intérieur du tube, lors de la préparation du mélange de gaz/solvant, est contrôlée à l'aide d'un manomètre électronique installé sur le système d'injection (figure 2.16). Ce dernier se compose d'un cylindre en acier d'environ 0,6 L de volume, relié par l'intermédiaire de deux vannes avec une bouteille d'air comprimé et une bouteille de gaz inflammable (méthane). Ce dispositif sert à préparer le mélange gazeux par la méthode de pression partielle. La figure 2.18 présente plus de détails sur ce système d'injection.



FIGURE 2.15 – Image du Mike 3 modifié

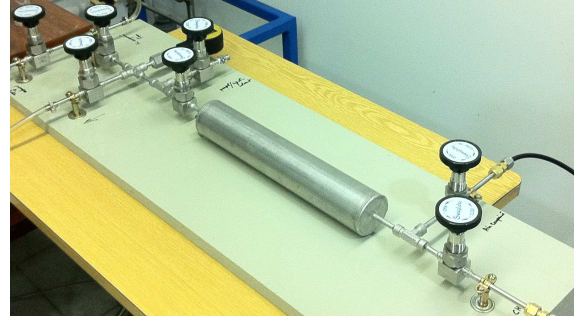


FIGURE 2.16 – Système d'injection de solvants/gaz

2.4 Propagation de flammes dans un mélange hybride

Dans cette partie nous décrirons successivement : les caractéristiques du montage expérimental utilisé pour visualiser la propagation des flammes de mélange hybride gaz/-vapeurs - particules solides, les techniques de visualisation et d'enregistrement utilisées et les méthodes que nous avons suivies afin de déterminer la vitesse de combustion laminaire.

2.4.1 Dispositif expérimental

Description du dispositif

De nombreuses techniques ont été développées et sont décrites dans la littérature pour l'étude des mécanismes de propagation des flammes dans les mélanges air - particules solides : la méthode du brûleur [18, 79], la propagation de flamme en milieu confiné [30, 80, 81] ou la méthode du tube ouvert [77, 54].

La méthode du brûleur se compose d'un tube dans lequel le comburant passe, puis atteint la partie supérieure équipée d'un espace annulaire séparant la flamme du bord de brûleur. Cet espace fournit une source d'ignition continue et ancre la flamme au brûleur. De cette façon, il garantit la stabilité de la flamme. Cette méthode de mesure n'est pas adaptée pour notre type de flamme.

Dans le cas de la méthode de la bombe sphérique, il s'agit d'une enceinte sphérique dans laquelle l'allumage du mélange inflammable est réalisé. La propagation s'effectue dans un

volume constant, mais engendre une augmentation de la pression à l'intérieur de l'enceinte, d'où la nécessité de mesurer la pression à haute fréquence d'acquisition, afin de déduire la vitesse fondamentale de flamme à partir de la vitesse de propagation. Cette méthode n'est pas le meilleur choix pour la mesure des vitesses fondamentales dans cette étude, vu les limitations de l'observation du front de flamme.

En ce qui concerne la troisième méthode, dite du tube ouvert, il s'agit d'un tube ouvert transparent à l'extrémité ouverte duquel le système d'allumage est installé. Cette méthode simule le front de flamme idéalement plat et mono-dimensionnel et rend possible l'étude des explosions de poussières. Pour toutes ces raisons, la méthode du type ouvert vertical est choisie, afin de mesurer la vitesse fondamentale de flamme.

Les principales conditions imposées pour l'élaboration du dispositif sont d'utiliser la suspension des particules et de pouvoir suivre la propagation du front de flamme. Le choix s'est porté dans un premier temps sur le tube de Hartmann modifié (Mike 3) décrit dans le paragraphe précédent, car il offre le meilleur compromis pour ces deux conditions. Ce dispositif a été utilisé pour effectuer des tests préliminaires. Cependant, nous avons rencontré plusieurs problèmes :

- tube très petit : vu que le tube est très court, nous n'arrivons pas à suivre correctement la propagation de flamme dans le tube,
- diamètre du tube faible, ce qui augmente l'effet des parois, par conséquent perte de chaleur,
- le vide dans le tube était difficile à maintenir, en raison de la géométrie compliquée du tube induite par la mise en place des supports des électrodes sur celui-ci,
- tube cylindrique ; les parois du tube sont courbées, ce qui rend difficile la tâche de filmer la flamme (reflets de lumière),
- pas de possibilité d'insérer des thermocouples ou capteurs de pression .

Ces écueils nous ont donc obligé d'envisager la conception d'un nouvel appareillage.

Le dispositif expérimental permettant d'étudier la combustion du nuage de particules a été conçu au laboratoire. Parallèlement à la conception du tube, le système d'injection des solvants ou des gaz à l'intérieur de celui-ci a été développé et a connu de nombreuses évolutions au cours des différents essais qui ont été réalisés durant cette thèse. La figure 2.17 montre le dispositif tel qu'il a été utilisé pour les expériences effectuées lors de cette étude. Il est constitué d'un tube sous vide étanche de format parallélépipède disposé verticalement, de section droite carrée, de volume $V_{vol} = 4,9 L$, de longueur $H = 100 cm$ et de côté $D = 7 cm$, soit un rapport d'allongement H/D d'environ 14. Le tube est fermé à l'extrémité de l'allumage et équipé d'une soupape de sécurité à l'autre extrémité. Celle-ci permet d'évacuer la surpression engendrée par l'inflammation du combustible.

Comme deux des faces planes opposées du tube sont en verre (les deux autres étant en acier inoxydable), il est possible de suivre visuellement le processus de propagation de la flamme. Le système d'allumage est constitué de deux électrodes reliées à l'appareil Mike 3 (Kühner AG). Ces électrodes ont été positionnées au milieu de l'enceinte à 12,5 cm au-dessus de l'extrémité inférieure du tube. Nous notons également que ces électrodes peuvent être positionnées à deux autres hauteurs.

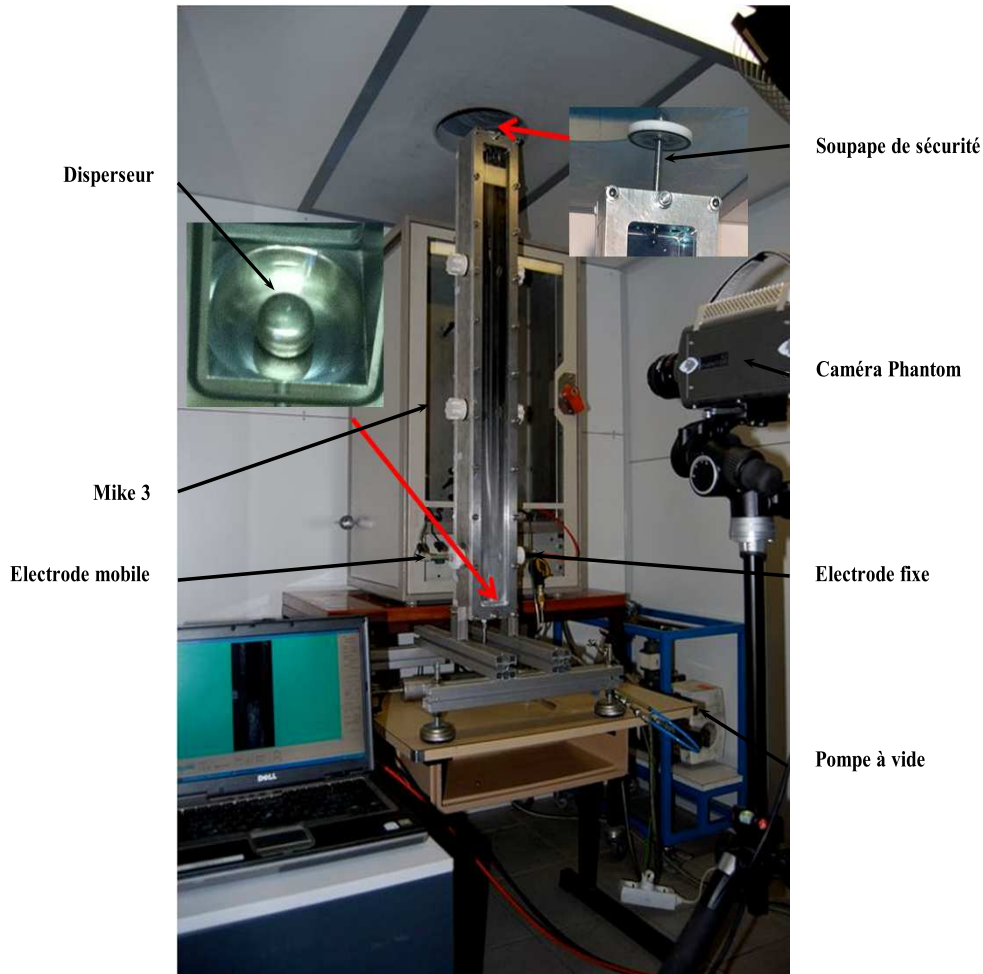


FIGURE 2.17 – Dispositif expérimental de visualisation de propagation de flammes

La mise en suspension des poussières se fait par le système de génération de suspension du Mike 3 et en utilisant un disperser de type "champignon" conçu au laboratoire, similaire à celui du Mike 3. Comme le volume du nouveau tube est différent et plus grand que celui du tube de Hartmann, l'augmentation de la pression, ou le volume du réservoir, devrait être nécessaire. En effet, ce système est capable d'assurer une dispersion de poussières uniforme et homogène, mais pas sur toute la longueur du tube.

La dispersion de poussières et le système d'allumage sont contrôlés à distance par le biais

d'un système électronique adapté du tube de Hartmann modifié. Le principe de fonctionnement de ce dispositif (figure 2.18) est globalement similaire à celui du tube de Hartmann modifié utilisé pour l'étude de l'énergie minimale d'inflammation des mélanges hybrides gaz ou vapeurs de solvants - particules solides (cf. Paragraphe 2.3.2).

Au regard de ces études, il apparaît nettement que le mode de dispersion de la poussière est un point crucial, car il conditionne le niveau de turbulence initial du mélange poussières/air. En plus de cette turbulence initiale, le mouvement ascendant de la flamme dans le tube génère également des turbulences associées et un étirement de la flamme. L'analyse de la vitesse de flamme devra donc prendre en compte ces deux contributions.

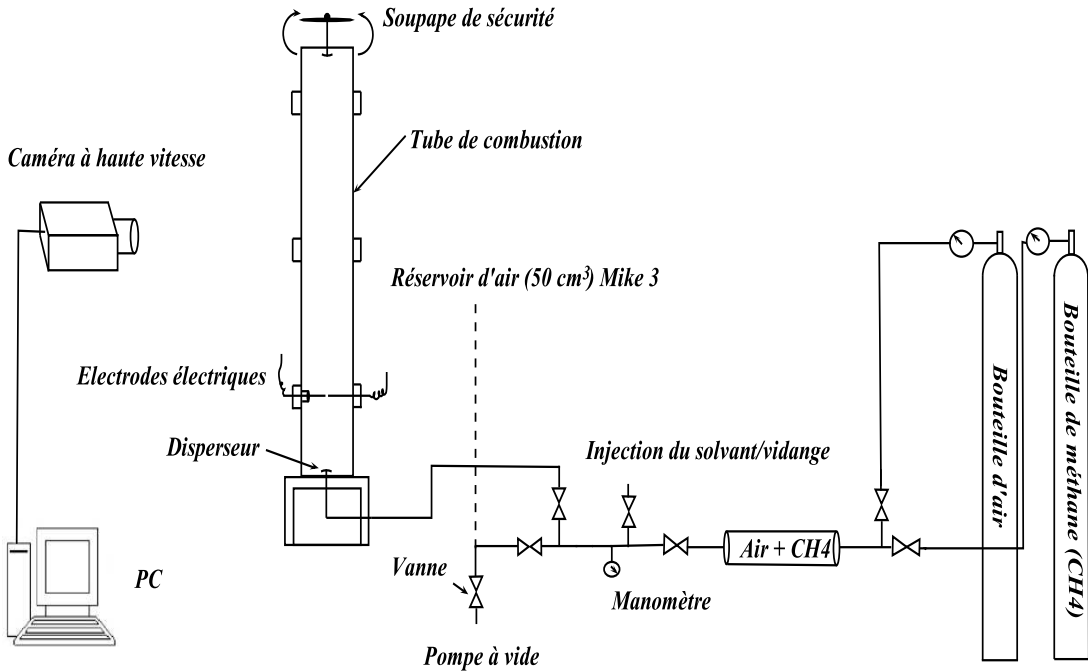


FIGURE 2.18 – Schéma du dispositif expérimental de visualisation de propagation de flammes

Afin de mieux étudier la vitesse de propagation de la flamme dans le tube, il a fallu déterminer le régime dominant au sein de ce dispositif expérimental. Ceci a été effectué en se fondant sur la vitesse d'écoulement d'air calculé par simulation numérique à l'aide du logiciel fluent (environ 22 m.s^{-1} au niveau des électrodes) [82]. Le nombre de Reynolds s'écrit comme suit :

$$Re = \frac{\rho V D}{\mu} \quad (2.8)$$

où ρ est la masse volumique de l'air, V est la vitesse moyenne du fluide et μ est la viscosité dynamique du fluide. Nous avons obtenu un nombre de Reynolds très supérieur à 3000

($R_e = 111340$), par conséquent le régime qui prime au sein du tube est turbulent.

2.4.2 Méthodes de visualisation et de traitement des enregistrements

2.4.2.1 Enregistrement par caméra

Les parois transparentes du tube nous permettent de filmer les différentes séquences des expériences réalisées lors des études abordées dans ce travail. Comme les phénomènes auxquels nous nous intéressons sont très rapides, nous avons choisi d'enregistrer nos expériences au moyen d'une caméra vidéo à haute vitesse dont la cadence de prises de vue est de 15000 images par seconde au maximum [83]. La caméra est directement connectée à un PC spécifique par un câble Gigabit Ethernet, afin de contrôler la caméra et de transférer les images. L'expérience est filmée dans sa totalité et enregistrée dans la mémoire interne de la caméra. Seule la partie du film correspondant à la combustion, depuis la dispersion de la poussière jusqu'à la sortie du tube, est sauvegardée sur le disque dur du système d'acquisition informatique. Ce film est ensuite traité par le logiciel de commande de la caméra (CINEVIEWER) pour effectuer une analyse numérique permettant la détermination de la vitesse de propagation du front de flamme.

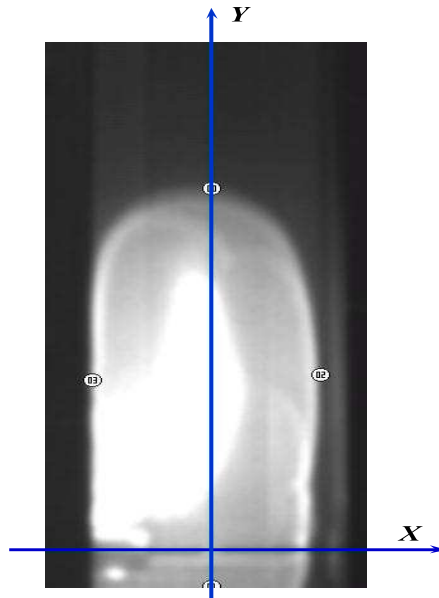


FIGURE 2.19 – Exemple de détermination du profil du front d'une flamme d'hexane à l'aide du logiciel de la caméra (logiciel Phantom)

2.4.2.2 Méthode de traitement des enregistrements vidéo

Les vidéos enregistrées des expériences ont été traitées au moyen du logiciel de commande de la caméra (Phantom software). Celui-ci permet d'enregistrer, image après image, les coordonnées cartésiennes planes des points du front de flamme. Ainsi, chaque point du front de flamme est repéré par le couple (X, Y) , points blancs visibles sur la photographie (figure 2.19), qui correspond aux coordonnées selon la section droite du tube (X) et selon l'axe de propagation (Y) (axe vertical du tube). Pour utiliser ces coordonnées, il faut d'abord définir une origine au repère cartésien dans lequel on va effectuer les mesures. L'origine que nous avons choisie est sur l'axe des électrodes, au milieu de celles-ci. L'échelle de distance est obtenue en mesurant la distance réelle entre les deux électrodes. Ainsi, grâce à ce logiciel, nous pouvons suivre à chaque instant la position et la forme du front de flamme (figure 2.19).

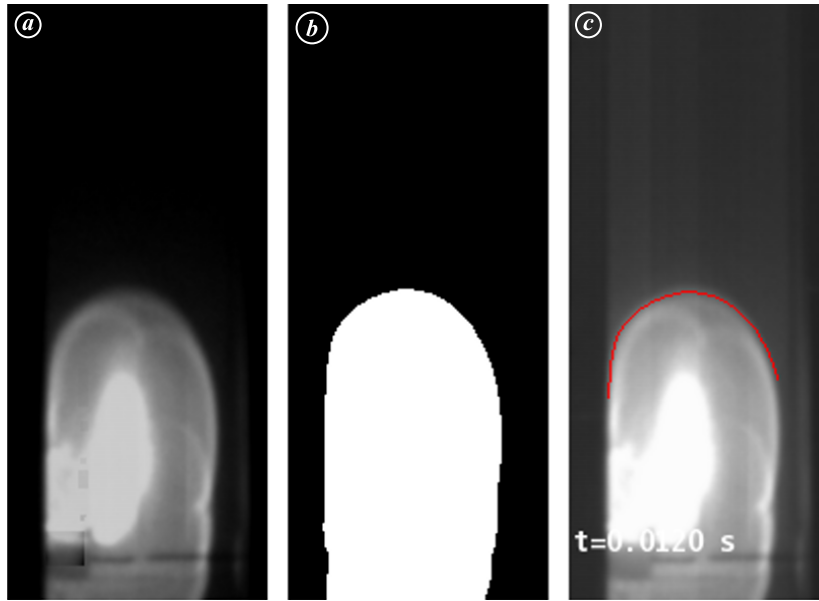


FIGURE 2.20 – Exemple de détermination du profil du front d'une flamme d'hexane

La forme de la surface A_f du front de flamme peut être assimilée à un parabolôïde de révolution allongé de hauteur h_f et de rayon r_f . La figure 2.21 illustre cette géométrie de la flamme, dont la surface peut être calculée par l'équation :

$$A_f = \frac{\pi r_f}{6h_f^2} \left[(r_f^2 + 4h_f^2)^{3/2} - r_f^3 \right] \quad (2.9)$$

où h_f est la hauteur de la flamme et πr_f est la section droite de base de la flamme.

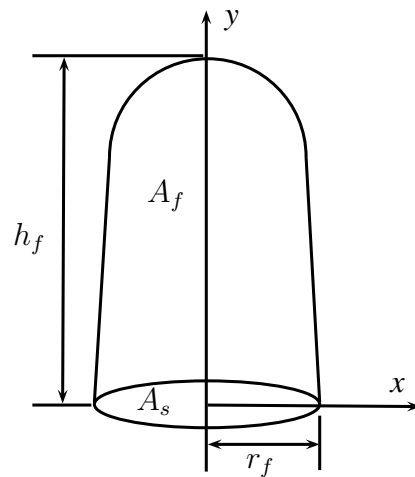


FIGURE 2.21 – Géométrie d'une flamme laminaire

Afin de déterminer la vitesse spatiale de la flamme, une courbe est tracée, représentant l'évolution de la distance parcourue h_f par la flamme en fonction du temps. La pente de cette courbe représente donc la vitesse de propagation du front de flamme. Comme les courbes ne sont pas linéaires, alors la vitesse peut être déterminée par la dérivée de cette courbe à chaque instant.

$$S_s = \frac{dh_f}{dt} \quad (2.10)$$

Cette méthode a été utilisée dans un premier temps, cependant elle s'avère fastidieuse et assez peu reproductible, notamment en fonction de l'expérience du manipulateur qui analyse ces données. Ainsi une nouvelle méthode numérique a été proposée.

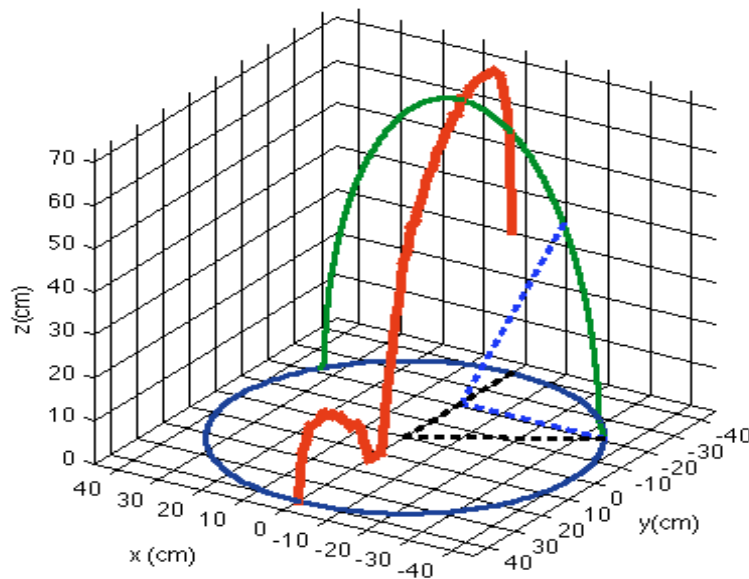


FIGURE 2.22 – Exemple de reconstitution du volume du front de flamme

Nous pouvons aussi déterminer le profil du front de flamme par traitement numérique des vidéos à l'aide de la boîte à outils Matlab de traitement d'images, complété par un programme développé par Nicolas Cuervo (dans le cadre de sa thèse en collaboration avec l'Université de Naples) (figure 2.20).

Une fois le profil de flamme extrait des vidéos, la base du profil décrivant un cercle de diamètre équivalent aux côtés du tube, des ellipses sont tracées afin de reconstituer le volume de la flamme (figure 2.22). Adopter un profil ellipsoïdal sur toute la profondeur de la flamme relève bien évidemment de l'approximation. Afin d'obtenir un profil tridimensionnel de la flamme sans ce type d'approximation, il faudrait placer à 90° de la caméra existante une deuxième caméra.

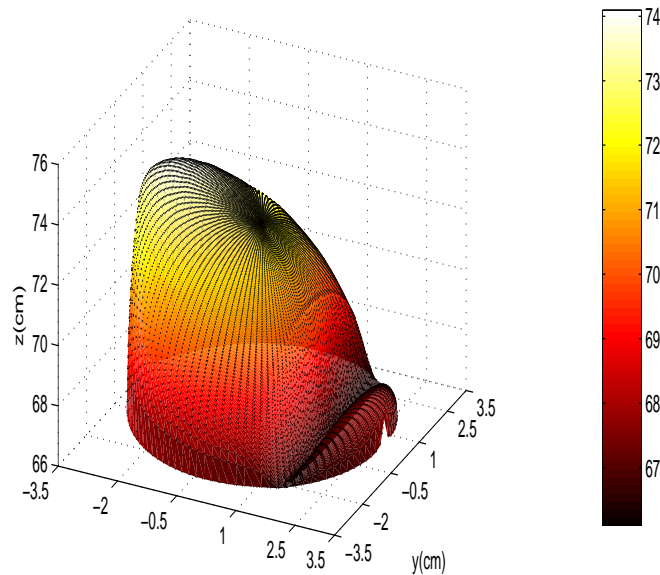


FIGURE 2.23 – Exemple de reconstitution du volume du front de flamme (maillage)

Au final, un maillage tridimensionnel permet de reconstituer la flamme à tous les instants définis par la vitesse d'acquisition de la caméra en général, 2000 images/s (figure 2.23). Ce choix de vitesse d'acquisition nous offre un compromis : il permet d'avoir suffisamment d'images, une luminosité satisfaisante et un temps d'exposition acceptable. Bien que les expérimentations puissent paraître relativement triviales et répétitives, il faut toutefois signaler que, durant nos manipulations, nous avons rencontré des problèmes d'éclairage. Il fallait, à chaque manipulation, positionner et régler l'intensité de l'halogène de telle façon qu'il n'y ait plus de reflet sur la caméra. Parmi les problèmes que nous avons également rencontrés, figurait la couleur de l'arrière-plan du tube, il a fallu mettre un fond de couleur adapté à chaque produit manipulé en fonction de la couleur de la flamme : pour le méthane, par exemple, nous avons opté pour un fond orange afin d'amé-

liorer la visualisation de la flamme. Un traitement automatisé de ces images permet alors d'acquérir à la fois la position de la flamme, et donc sa vitesse spatiale ainsi que sa surface développée.

2.4.3 Calcul de la vitesse fondamentale de flamme à étirement nul

Les enregistrements vidéos obtenus montrent une propagation ascendante de flamme dans le tube à partir de l'extrémité inférieure fermée vers l'extrémité supérieure ouverte. L'enregistrement reproduit sur la figure 2.24 a été réalisé avec la caméra vidéo décrite précédemment, disposée selon un angle de 90° par rapport à l'axe de propagation (Y). La position du front de flamme est déterminée par le traitement numérique expliqué auparavant.

Si le mince front de flamme était entièrement plan et non plissé, la vitesse de flamme mesurée serait identique à la vitesse de combustion du mélange poussière-air. Malheureusement ce n'est pas le cas. Il est donc nécessaire de prendre en compte la déformation du front de flamme (courbure, étirement...).

Nous précisons que les premiers tests ont été faits sur les mélanges gaz/vapeurs-air plus simples afin de valider notre méthode.

2.4.3.1 L'effet de l'expansion thermique et de la courbure

En appliquant la formule de Gouy [55], la relation entre la vitesse spatiale de la flamme S_s et la vitesse de combustion S_u peut être exprimée comme suit, en fonction de la surface du front de flamme A_f et de la surface de la section droite du tube A_s :

$$S_u = S_s \frac{A_s}{A_f} \quad (2.11)$$

La relation de Gouy permet de calculer la vitesse de combustion S_u d'une flamme se propageant dans un tube ouvert du côté de l'allumage et fermé à l'autre extrémité. Les conditions de validité de cette équation sont les suivantes [55] :

- la vitesse S_u est constante sur toute la surface du front de flamme,
- la flamme occupe toute la section du tube,
- la vitesse spatiale S_s est uniforme sur toute la surface de la flamme,
- l'épaisseur du front de flamme est petite devant le rayon de courbure de l'onde de combustion.

Lorsque la flamme n'occupe pas toute la section du tube, comme le montrent nos enregistrements (figure 2.24), il est nécessaire de tenir compte de l'espace mort au voisinage

des parois du tube, i.e. l'espace séparant le bord de la flamme et la paroi [31], il s'agit d'un phénomène de quenching (coincement de la flamme). Pour cela, Bradley et al [31] ont démontré que la relation reste valable, en considérant la projection de la surface de flamme A_f sur la section droite du tube A_s , d'où [55] :

$$S_u = S_s \frac{\pi r_f^2}{A_f} \quad (2.12)$$

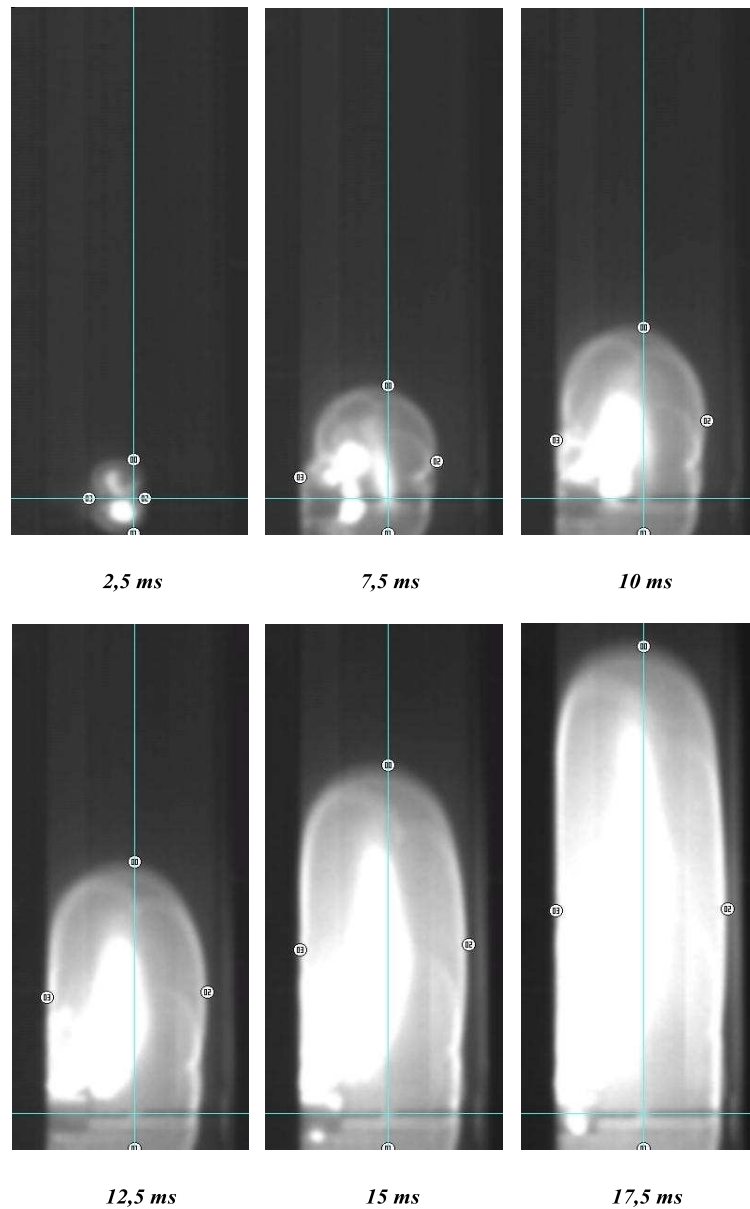


FIGURE 2.24 – Enregistrements photographiques de la propagation d'une flamme laminaire dans un prémélange gazeux d'hexane - air (2,5%vol. ; $t_v = 0$ ms)

Comme cela a été précisé précédemment, la flamme se propage à partir de l'extrémité inférieure fermée vers l'extrémité ouverte, grâce à un conduit d'évacuation. Dans cette situation, les réactifs sont chassés au-devant de la flamme vers l'extérieur à travers l'extrémité ouverte sous l'effet de l'expansion thermique des produits de combustion qui agissent comme un piston. Il est donc nécessaire de corriger la vitesse S_u en tenant compte du facteur d'expansion thermique χ entre les gaz chauds issus de la combustion et les gaz frais initiaux. Le facteur d'expansion peut être défini par le rapport entre la masse volumique des réactifs frais ρ_u et celle des produits brûlés ρ_b . La nouvelle expression de la vitesse S_u peut s'écrire comme suit :

$$S_u = \frac{S_s \pi r_f^2}{\chi A_f} \quad (2.13)$$

où χ est calculable thermodynamiquement par la relation suivante :

$$\chi \approx \frac{\rho_u}{\rho_b} = \frac{T_u}{T_b} \quad (2.14)$$

Pour évaluer les masses volumiques des composés brûlés, l'hypothèse d'une combustion adiabatique à volume constant est appliquée, la température de flamme adiabatique T_b est calculée au moyen du logiciel CEA (Chemical Equilibrium with Applications)[84].

2.4.3.2 L'effet de l'étirement

La structure du front de flamme se propageant dans un écoulement non uniforme peut être modifiée soit par l'influence de l'écoulement sur la zone de réaction (effet de l'étirement), soit par la flamme elle-même, sous l'effet de la dilatation des gaz (influence de la courbure).

Landau [85] a montré que les flammes sont toujours plus ou moins étirées à l'échelle de l'épaisseur du front de flamme. En effet, une flamme plate est intrinsèquement instable et tend à se déformer. Le même formalisme a été repris par Markstein [86] en y ajoutant les effets de la courbure des zones de réaction sur le front de flamme. La zone de réaction va alors être déformée et ainsi provoquer des modifications de la réaction chimique elle-même.

Le taux relatif de changement de la surface constitue l'étirement K (s^{-1}) de la flamme. Il a été défini par Karlovitz [87, 88] :

$$K = \frac{1}{A_f} \frac{dA_f}{dt} \quad (2.15)$$

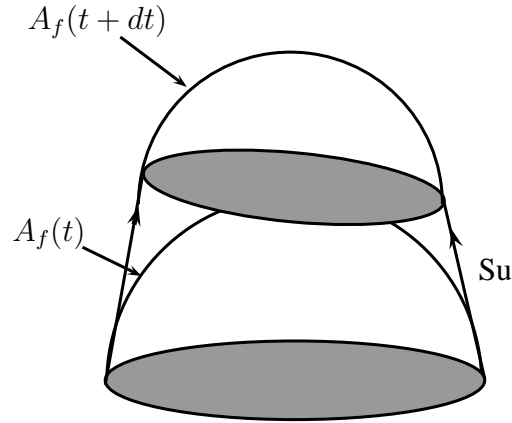


FIGURE 2.25 – Déplacement d'une flamme laminaire courbée entre t et $t+dt$ avec une vitesse S_u

L'étirement K (s^{-1}) caractérise la vitesse du changement de la surface de flamme et son signe indique s'il y a une extension ou une compression de la surface (figure 2.25)[89]. L'étirement de la flamme peut se composer de deux parties en fonction des influences des différents paramètres, K_c et K_s [90, 91]. La première inclut les effets de la courbure et la seconde les effets de l'écoulement. Dans le cadre de notre étude, les effets de la courbure ont été pris en compte auparavant par l'utilisation de la formule de Gouy, nous avons donc considéré que l'étirement dominant est celui provoqué par l'écoulement. Néanmoins, il pourrait être intéressant de faire le calcul de K_c .

Markstein [86] et Clavin [92] ont établi une relation qui lie la vitesse de flamme S_u et l'étirement K à la longueur de Markstein \mathcal{L} :

$$S_u = -\mathcal{L} K + S_u^0 \quad (2.16)$$

Il est ainsi possible d'obtenir une vitesse fondamentale à étirement nul S_u^0 . L'évaluation de la pente de variation de la vitesse S_u en fonction du taux d'étirement K donne la longueur de Markstein \mathcal{L} . En introduisant le nombre de Karlovitz modifié Ka_k et le nombre de Markstein Ma , la relation précédente peut être présentée de la manière suivante :

$$\frac{S_u}{S_u^0} = 1 - Ma Ka_k \quad (2.17)$$

avec $Ma = \frac{\mathcal{L}}{\delta_L}$, où δ_L est l'épaisseur de flamme. Le nombre de Markstein Ma représente la sensibilité de la vitesse de flamme à l'étirement [93]. Le nombre de Karlovitz modifié Ka_k est alors défini comme un facteur d'étirement adimensionnel, en utilisant l'épaisseur de flamme et la vitesse d'une flamme laminaire non étirée (S_u^0). Il met en compétition

le temps caractéristique de résidence pour traverser une flamme non étirée et le temps caractéristique d'étirement.

$$Ka_k = K \frac{\delta_L}{S_u^0} \quad (2.18)$$

Ainsi la vitesse de flamme dépend d'une vitesse de flamme fondamentale à étirement nul et de phénomènes générés par la présence de turbulence, comme le plissement des flammes et son étirement par des tourbillons plus importants (large eddies)[94].

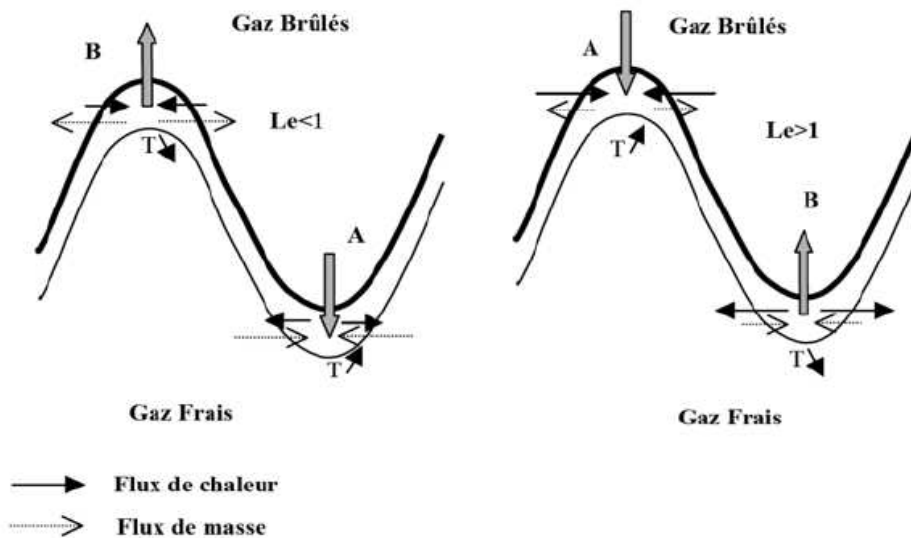


FIGURE 2.26 – Effet stabilisant et déstabilisant du nombre de Lewis [89]

La longueur de Markstein \mathcal{L} est donc un indicateur de la stabilité des flammes. Elle dépend de la thermodynamique du système et des propriétés de transfert du milieu. Ses valeurs sont positives ou négatives en fonction du nombre de Lewis (Le) qui représente le ratio de la diffusion thermique et de la diffusion moléculaire. L'impact de ce dernier sur la stabilisation des flammes est très bien illustré par la figure 2.26 issue de la thèse de Degardin[89]. Cette figure illustre donc les liens entre diffusion thermique et diffusion moléculaire et montre également qu'une modification de la surface de flamme lors de son étirement entraînera inévitablement une évolution de ce rapport.

D'une part, des valeurs positives de la longueur de Markstein suggèrent qu'avec l'accroissement de l'étirement de la flamme, la vitesse de flamme décroît, réduisant alors les effets des perturbations locales et le plissement, ce qui stabilise la flamme. Au niveau du front de flamme, des transferts thermiques et massiques se produisent. Le flux massique de surface est proportionnel à la diffusivité moléculaire et le flux thermique est, quant à lui,

proportionnel à la diffusivité thermique. Pour un front plissé, la courbure du front induit des différences de concentrations en espèces réactives et de températures, ce qui se traduit par une compétition entre les transferts massiques et thermiques. Lorsque la longueur \mathcal{L} est positive, le nombre de Lewis est alors plus grand que l'unité ($Le > 1$) (figure 2.26) : la diffusivité thermique est plus grande que la diffusion massique. Par conséquent, les rides du front de flamme sont moins prononcées et la flamme est stabilisée.

D'autre part, si \mathcal{L} est négative, la vitesse de flamme augmente, quand l'étirement de la flamme croît. Le nombre de Lewis est alors inférieur à l'unité ($Le < 1$) (figure 2.26). Dans ces conditions, toute perturbation est accrue et la flamme est intrinséquement instable [95, 93]. Lorsque la diffusivité moléculaire des réactifs est plus grande que la diffusivité thermique, la vitesse de dégagement de chaleur de la combustion est importante, ce qui conduit à des instabilités de la flamme et parfois à son extinction [92, 96].

Ces phénomènes existent, même lorsque la flamme n'est pas turbulente, montrant ainsi l'importance du nombre de Lewis et de la richesse dans la stabilisation des flammes turbulentes. Les variations des longueurs de Markstein permettent de dégager le tableau 2.6 pour les vitesses de flammes en fonction du nombre de Lewis et de l'étirement.

TABLEAU 2.6 – Effet du nombre de Lewis sur les vitesses de flamme

Valeur de Le	Valeur de \mathcal{L}	Etirement K	Su	Stabilité
$Le > 1$	$\mathcal{L} > 0$	\nearrow	\searrow	stable
$Le < 1$	$\mathcal{L} < 0$	\nearrow	\nearrow	instable

Il est important de noter que l'ensemble des outils employés dans cette étude a été développé dans le cadre des mélanges gazeux. Néanmoins ces théories peuvent être transposées à la mesure des vitesses de flamme laminaire des nuages de poussières dans l'air, voire aux mélanges hybrides [2, 5] sous certaines conditions. Elles sont applicables, en particulier lorsque les particules solides sont facilement vaporisables (pyrolyse rapide). En revanche ces outils pourraient être moins adaptés à l'étude de la propagation laminaire de flammes dans des mélanges contenant des grosses particules non aisément vaporisables ou des métaux oxydables. A ce moment de la discussion, nous pouvons alors nous interroger sur l'atout présenté par l'étude des mélanges hybrides : Le fait d'ajouter une phase gazeuse améliore-t-elle la validité de l'analyse et des hypothèses vues auparavant ?

2.4.4 La flamme turbulente de prémélange

L'une des conditions nécessaires à l'explosion de poussières est la mise en suspension d'un nuage de particules solides de composition adéquate. Or, cette mise en suspension

de la poussière est un point crucial, car elle conditionne le niveau de turbulence initiale du mélange poussières/air. En plus de cette turbulence initiale, le mouvement ascendant de la flamme dans le tube génère également des turbulences associées. Ceci provoque une augmentation de la vitesse de combustion et par la suite un accroissement de la vitesse de libération d'énergie, par rapport à la flamme laminaire. Cette augmentation s'explique de différentes façons : par l'augmentation de la surface du front de flamme, par l'accroissement des vitesses de transfert de chaleur et de la diffusion des espèces actives et par l'homogénéisation de la réaction grâce au mélange rapide des gaz frais et des gaz brûlés.

Afin de comprendre les interactions turbulence/combustion sur la propagation des flammes, et plus particulièrement dans les mélanges hybrides, plusieurs travaux supposent que les outils utilisés pour étudier la turbulence dans l'écoulement hétérogène gaz-particules sont identiques à ceux employés dans un écoulement gazeux sans particules, soumis aux mêmes conditions expérimentales. Cette analogie s'appuie sur l'hypothèse que la présence de particules solides dans le mélange gazeux n'influence pas (ou peu) le champ turbulent, ce qui peut être parfois abusif.

Cependant, nous allons rappeler succinctement les différentes grandeurs et les différents nombres adimensionnels utilisés habituellement pour analyser la structure des flammes turbulentes de prémélange.

2.4.4.1 Caractéristiques de la turbulence

Dans un écoulement en régime turbulent, la vitesse fluctue de manière aléatoire en chaque point de l'écoulement, on effectue alors une décomposition de Reynolds sur la vitesse de l'écoulement turbulent [89, 97, 55] :

$$V = \bar{V} + v' \quad (2.19)$$

où \bar{V} est la vitesse moyenne et v' est la fluctuation de la vitesse V . Les fluctuations sont définies comme étant l'écart type de la vitesse instantanée par rapport à la moyenne.

La vitesse moyenne \bar{V} est calculée par :

$$\bar{V} = \frac{1}{t} \int_0^t V dt \quad (2.20)$$

On appelle intensité de turbulence la grandeur ($I = \sqrt{v'^2}/\bar{V}$) qui est la vitesse quadratique du mouvement d'agitation. La turbulence est homogène, si l'intensité de la turbulence est égale en tout point de l'espace.

La grandeur $u' = \sqrt{v'^2}$ est appelée écart quadratique moyen ou vitesse RMS (Root Mean Square).

A partir des fluctuations de vitesses, on exprime l'énergie cinétique massique de turbulence κ :

$$\kappa = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 v_i'^2 \quad (2.21)$$

Cette définition de l'intensité de la turbulence est uniquement valable pour un écoulement turbulent homogène et isotrope. Un écoulement turbulent homogène est un écoulement dans lequel la vitesse moyenne \bar{V} est égale dans toutes les positions de l'espace, alors qu'un écoulement turbulent isotrope est un écoulement dans lequel les valeurs RMS de la vitesse des fluctuations sont égales dans toutes les directions [55].

2.4.4.2 Echelles de la turbulence

En régime turbulent, le fluide est subdivisé en tourbillons de tailles diverses. On caractérise ces structures turbulentes par différentes échelles spatiales et temporelles. Nous allons présenter les plus importants échelles temporelles et spatiales dans l'écoulement turbulent [89, 97, 55].

- l'échelle intégrale spatiale L caractérise les plus grandes structures présentes dans le champ turbulent.
- l'échelle intégrale temporelle t_L correspondant au temps caractéristique des grands tourbillons :

$$t_L = \frac{L}{\kappa^{1/2}} \quad (2.22)$$

- la microéchelle spatiale de Taylor ι caractérise la taille des petites structures de l'écoulement, elle est donnée par une turbulence homogène et isotrope :

$$\iota = L Re_L^{-1/2} \quad (2.23)$$

où Re_L est le nombre de Reynolds turbulent.

$$Re_L = \frac{u'L}{\nu} \quad (2.24)$$

où ν est la viscosité cinématique.

- l'échelle spatiale de Kolmogorov η représente la taille des plus petites structures en dessous de laquelle celles-ci subissent fortement l'effet de la viscosité :

$$\eta = L Re_L^{-3/4} \quad (2.25)$$

- l'échelle temporelle de Kolmogorov t_η est la plus petite échelle de temps dans le spectre. Ces tourbillons perdent leur énergie cinétique directement dans la dissipation visqueuse. Leur échelle de temps est donc définie par le taux de dissipation

d'énergie par unité de masse de fluide (\varkappa) et par la viscosité cinématique du fluide (ν) :

$$t_\eta = \sqrt{\frac{\nu}{\varkappa}} \quad (2.26)$$

où le taux de dissipation de l'énergie cinétique turbulente est donné par :

$$\varkappa = \frac{\kappa^{3/2}}{L} \quad (2.27)$$

2.4.4.3 Classification des flammes turbulentes de prémélange

Afin d'expliquer les phénomènes physico-chimiques qui se produisent et agissent sur la structure des flammes turbulentes, la flamme turbulente a pu être classifiée sous forme de diagramme de différents régimes. Ce diagramme de classification des flammes turbulentes fait apparaître les différents régimes de combustion dans le plan : $x = \frac{L}{\delta_L}$; $y = \frac{u'}{S_u}$. Cette classification est possible en se fondant sur trois nombres adimensionnels qui sont le nombre de Reynolds, le nombre de Damkohler et le nombre de Karlovitz [89, 97, 55]. Le nombre de Damkohler est le rapport du temps caractéristique de la turbulence τ_t et du temps caractéristique de la réaction chimique τ_r .

$$Da = \frac{\tau_t}{\tau_r} = \frac{L/u'}{\delta_L/S_u} = \frac{L S_u}{\delta_L u'} \quad (2.28)$$

Le nombre de Karlovitz compare le temps caractéristique des structures turbulentes les plus rapides τ_k avec celui de la chimie τ_r .

$$Ka = \frac{\tau_r}{\tau_k} = \left(\frac{u'}{S_u}\right)^{3/2} \left(\frac{\delta_L}{L}\right)^{1/2} \quad (2.29)$$

Les trois nombres sans dimension peuvent être reliés par :

$$Re = Da^2 Ka^2 \quad (2.30)$$

La figure 2.27 représente le diagramme de Borghi où on peut distinguer trois grands types de flammes : les flammes plissées, les flammes plissées épaissies et les flammes épaissies [97].

Le régime de flammelettes ou flammes plissées avec poches ($Da > 1$ et $Ka < 1$) : la flamme turbulente est considérée dans ce régime comme une flamme laminaire plissée. Cette zone s'étend jusqu'au critère de Klim-Williams ($Ka = 1$). Dans ce régime, l'épaisseur de flamme est plus petite que l'échelle de Kolmogorov. Donc, les interfaces entre gaz frais et gaz brûlés gardent leur aspect laminaire et sont appelées flammelettes.

Flammes plissées et épaissies ($Da > 1$ et $Ka > 1$) : Ce régime intermédiaire est limité par $Ka = 1$ et par la droite $Da = 1$. Dans ce régime, le front de flamme est très étiré et infiniment mince et des extinctions locales apparaissent. L'échelle de Kolmogorov étant plus petite que l'épaisseur de flamme, elle peut affecter la structure interne du front de flamme. Il peut alors se produire des extinctions locales. Les petites échelles épaississent la zone de préchauffage, tandis que les grandes échelles plissent le front de flamme.

Flammes épaissies avec réactions modifiées ($Da < 1$) : Pour ce dernier régime, le front de flamme qui devient plus épais n'a plus la structure simple du front de flamme laminaire. Toutes les fluctuations ont des échelles caractéristiques inférieures à l'épaisseur de la flamme. On a des modifications de la zone de préchauffage et de la zone de réaction.

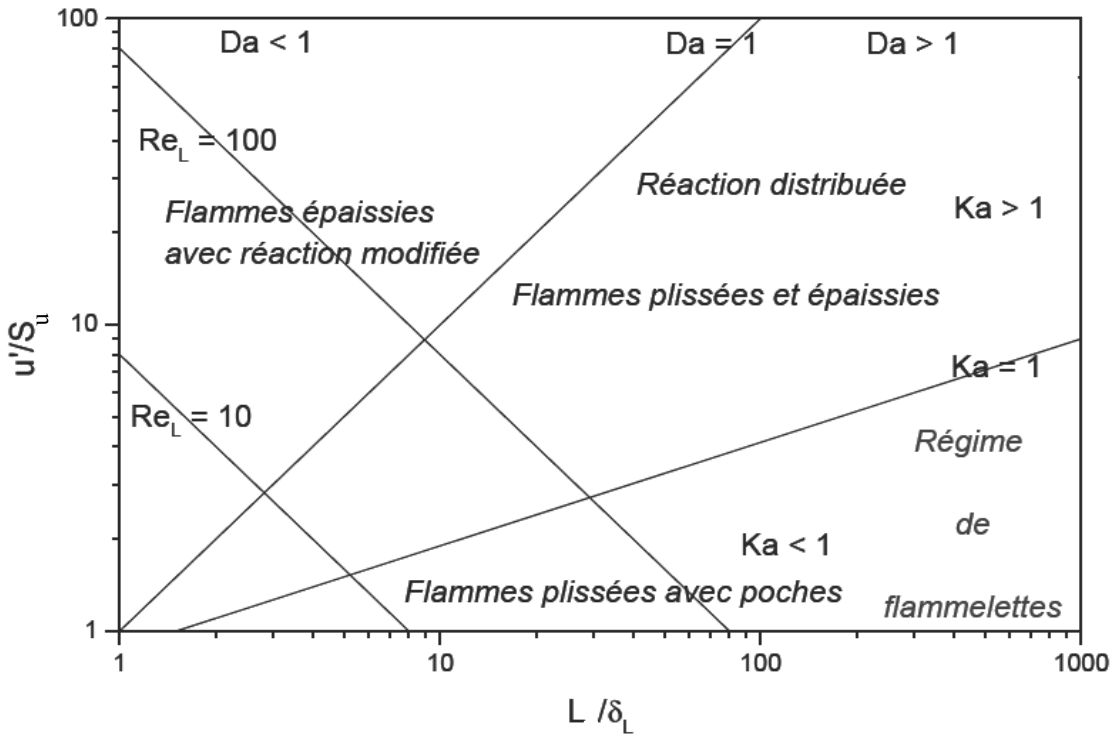


FIGURE 2.27 – Diagramme de classification des flammes turbulentes

2.4.4.4 Vitesse de flamme turbulente

Pour une turbulence faible où la fluctuation u' est plus petite que la vitesse du front de flamme laminaire, la propagation dépend essentiellement de l'écoulement, d'où l'expression du rapport de la vitesse turbulente (S_t) et de la vitesse laminaire (S_u) :

$$\frac{S_t}{S_u} = 1 + K_t \left(\frac{u'}{S_u} \right)^n \quad (2.31)$$

où K_t est une valeur dépendante du combustible utilisé, de l'échelle intégrale de turbulence et du nombre de Reynolds et n est un paramètre d'expansion.

Chapitre 3

L'inflammabilité des mélanges hybrides

Sommaire

3.1	Inflammation des poudres, solvants et gaz	84
3.2	Energie minimale d'inflammation des mélanges hybrides	84
3.3	Limites inférieures d'explosivité des mélanges hybrides	94
3.4	Conclusion	101

Pour qu'une explosion ait lieu, il faut, comme cela a été montré dans le premier chapitre, que la concentration en poussière soit, dans le domaine d'explosivité, en présence d'une source d'inflammation suffisamment énergétique, comme cela été montré au premier chapitre. Il est donc indispensable d'étudier l'inflammabilité des poussières, afin de prévenir les éventuelles explosions. Il faut se rappeler que l'évaluation de la sensibilité à l'inflammation d'un nuage de poussières combustibles nécessite la considération de trois critères principaux : la Concentration Minimale Explosive (*CME*), la Température Minimale d'Inflammation en nuage (*TMI*) et l'Energie Minimale d'Inflammation (*EMI*) [3]. La détermination de ces paramètres fournit des données très utilisées par l'industrie, afin de pouvoir mettre en place des barrières de prévention du risque d'explosion.

Plusieurs facteurs peuvent avoir une forte influence sur la sensibilité à l'inflammation des poussières, tels que la composition chimique du matériau, la granulométrie, la concentration en poussière, l'énergie d'inflammation et la turbulence du mélange. Dans cette étude, nous nous sommes focalisés sur l'impact de la présence de vapeur de solvant/gaz. Ce point reste un domaine moins exploré dans lequel nous espérons, au travers de modèles simples et pratiques construits à partir notamment de l'application de la théorie thermique (Mallard et Le Chatelier) de l'inflammation d'un nuage, étudier l'évolution théorique des valeurs de l'*EMI* et de la *CME* avec la teneur en vapeur de solvant. Nous allons également vérifier l'applicabilité de la loi de Le Chatelier sur nos mélanges hybrides dans ce chapitre. Il s'agit d'une loi initialement développée pour prévoir l'évolution de la concentration minimale explosive pour des hydrocarbures dans l'air et parfois utilisée comme un premier outil permettant d'estimer les limites d'explosivité des mélanges hybrides [98, 34, 41, 99].

Selon Cashdollar et Hertzberg [34] l'énergie minimale d'inflammation des mélanges hybrides a été jugée supérieure à celle d'un gaz inflammable, mais nettement inférieure à celle d'une poussière combustible, c'est pourquoi les mélanges hybrides posent un danger insidieux pour l'industrie ; les paramètres de conception de *LIE*, *CME* et *EMI* peuvent ne pas fournir une protection adéquate contre le développement de phénomènes de combustion et d'explosion de ces mélanges. Dans cette optique, nous allons tenter d'établir les valeurs de l'*EMI* et celles de la *CME* pour des conditions expérimentales où l'énergie est faible et la concentration en combustible est inférieure à la stoechiométrie.

L'étude de l'inflammabilité de ces mélanges a nécessité des modifications importantes des appareils classiques utilisés, notamment du tube de Hartmann modifié et de la sphère de 20 *L* comme cela a été décrit précédemment (cf. chapitre 2).

3.1 Inflammation des poudres, solvants et gaz

Les mesures de la Concentration Minimale Explosive (CME) des poudres et des solvants ou gaz ont été conduites dans une sphère d'explosion de 20 L (Kühner AG) normalisée (ISO 6184-1) pour un temps de dispersion de $tv = 60\text{ ms}$ et l'énergie d'inflammation utilisée est de 10 kJ, alors que les Energies Minimales d'Inflammation (EMI) ont été déterminées au sein d'un tube de Hartman modifié pour un temps de dispersion de la poussière de $tv = 120\text{ ms}$. Le tableau 3.1 regroupe les caractéristiques propres d'inflammabilité CME , LIE et EMI de chacun des constituants des mélanges étudiés, afin de définir une référence de comparaison.

TABLEAU 3.1 – Caractéristiques d'inflammabilité des combustibles purs (LRGP)

Combustibles	$LIE(\%vol.)$	$CME(g.m^{-3})$	$EMI(mJ)$
Stéarate de magnésium	-	25	4
Amidon de blé brut	-	30	55
Amidon de blé tamisé ($d_{50} = 70\ \mu m$)	-	150	67
Tourteaux de tournesol tamisés	-	40	47
Hexane	0,3	-	0,25
Ethanol	2,1	-	< 1
Méthane	4,8	-	< 1

3.2 Energie minimale d'inflammation des mélanges hybrides

L'influence de l'ajout de faibles quantités de gaz combustibles sur l' EMI d'une poussière en suspension a déjà été étudiée par Franke et Pellmont dans les années 70 [35, 36, 100]. Une décroissance importante de l' EMI a été observée dès que quelques pourcents (de 1 à 3 % vol.) de méthane ou de propane sont ajoutés à des poudres de charbon, de cellulose ou de PVC. Toutefois, les résultats expérimentaux semblent impliquer qu'une concentration d'au moins 2 % vol. doit être atteinte afin d'observer une diminution significative de l' EMI [40]. Quelques auteurs ont proposé d'estimer l'Energie Minimale d'Inflammation des Mélanges Hybrides ($HMIE$), en introduisant une relation semi-logarithmique liant la concentration en gaz et le ratio des $EMIs$ de la poudre et du gaz (Eq.3.1) [3, 101]. Cette relation a été établie dans les années 1970, à partir d'une série de mesures menées sur des mélanges hybrides de propane et différentes poussières [3] ayant des énergies d'inflammation allant de quelque mJ jusqu'à plus de 1000 J .

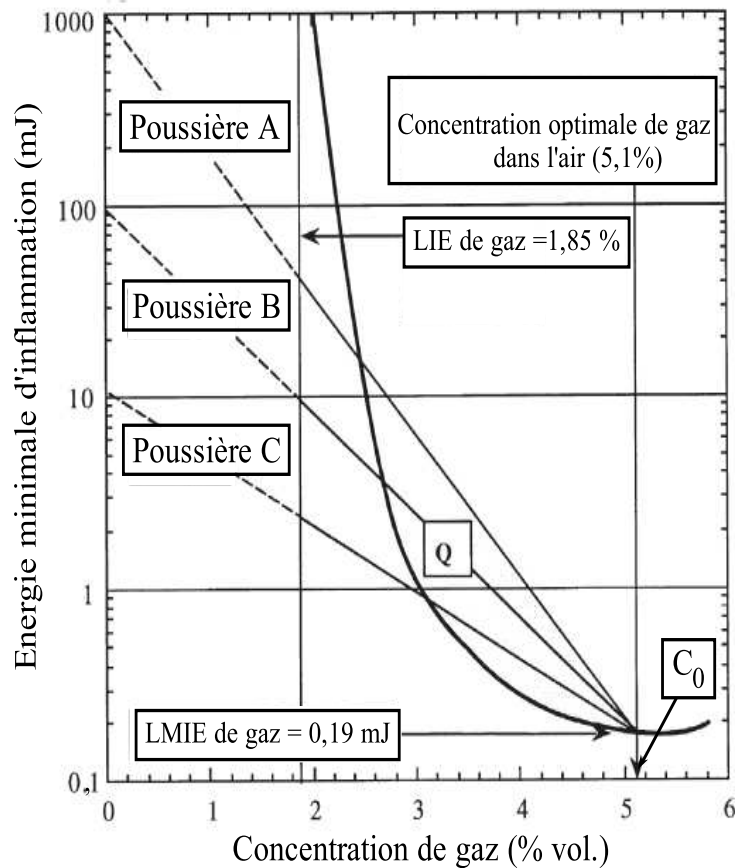


FIGURE 3.1 – Effet de l'ajout d'éther diéthylique à différents mélanges poussière-air [101]

La figure 3.1 montre que, quand un gaz inflammable (dans ce cas, l'éther diéthylique) est ajouté, le paramètre HMIE du mélange hybride formé est toujours inférieur à celui de la poussière seule et diminue finalement pour atteindre la plus faible EMI de gaz (*LMIE*). La baisse de l'EMI du mélange hybride avec la concentration de gaz ajoutée a été tracée linéairement sur le graphique semi-logarithmique. L'expression analytique de HMIE est obtenue à partir de ce graphe :

$$HMIE = \exp \left[\ln (EMI_{poudre}) - \left(\frac{C}{C_0} \right) \cdot \ln \left(\frac{EMI_{poudre}}{EMI_{gaz}} \right) \right] \quad (3.1)$$

où C est la concentration volumique en gaz combustible et C_0 la concentration volumique en gaz pour laquelle la plus faible *EMI* (*LMIE*) est obtenue. Cette relation ne peut être valide que sur la zone où la concentration de gaz est inférieure à sa *LIE*, vu que, sur la zone *Q* dans la figure 3.1, l'EMI des mélanges hybrides (*HMIE*) est surestimée, elle est toujours supérieure à l'EMI du gaz (figure 3.1) [101]. Dans le cadre d'une analyse des risques, on ne peut pas supposer que la poussière va inhiber l'allumage de gaz inflammable ; dans une

situation pratique, il pourrait facilement y avoir une concentration nulle de poussière à l'endroit d'allumage et, si le gaz s'enflamme, l'énergie d'inflammation du mélange hybride devient celle du gaz. Par conséquent, l'extrapolation de la ligne *HMIE* dans la région Q est hasardeuse. Ceci est cohérent avec les résultats trouvés pour les mélanges hybrides hexane/tournesol et hexane/amidon.

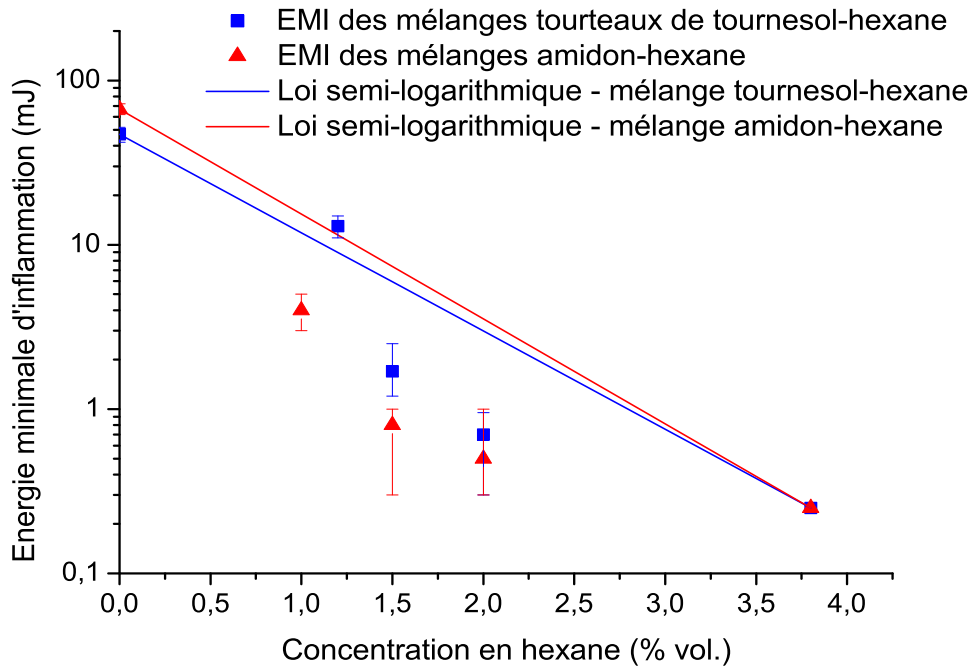


FIGURE 3.2 – Evolution de l'EMI des mélanges tourteaux de tournesol/hexane et amidon ($d_{50} = 70 \mu m$)/hexane en fonction de la concentration en vapeur

La figure 3.2 présente quelques résultats des expériences réalisées sur les mélanges hybrides constitués de tourteaux de tournesol et d'hexane, ainsi que pour le couple amidon tamisé ($d_{50} = 70 \mu m$)/hexane. Signalons que les barres d'erreur sont importantes pour les points présentant des *EMI* inférieures à 1 mJ. En effet, la limite inférieure des énergies délivrées par le tube de Hartmann modifié étant d'un millijoule, les essais réalisés permettent uniquement de donner une valeur estimative de l'*EMI* et non une valeur réelle précise (tableau 3.1). Nous notons également que la valeur estimative de l'*EMI* a été déterminée en utilisant l'équation 2.2. La relation semi-logarithmique précédente a été tracée (équation 3.1).

Une décroissance significative de l'*EMI* est observée, dès que la concentration volumique en hexane atteint des valeurs aussi faibles que 1%. Par exemple, pour l'échantillon d'amidon, l'*EMI* baisse de 67 mJ, pour la poudre seule, à 4 mJ lorsque seulement

1% vol. d'hexane est introduit. Pour le mélange contenant du tournesol, l'ajout de 1,5% vol. d'hexane conduit à une décroissance de l' EMI de 47 mJ à 1,7 mJ . Ces résultats confortent les précédents travaux de Franke et Pellmont [35, 36]. Nous observons que pour des ajouts de 1,5 et 2% vol. d'hexane, respectivement pour l'amidon et pour les tourteaux de tournesol, l' EMI est alors inférieure à 1 mJ . Par conséquent, l'énergie libérée par une décharge en aigrette serait suffisante pour enflammer ce type de mélanges. Néanmoins, en pratique, aucune décharge en aigrette n'a été recensée comme ayant engendré une explosion de poussières [102].

Si la loi semi-logarithmique donne une bonne approximation de l'évolution de l' $HMIE$, elle ne correspond pas parfaitement à nos points expérimentaux. Ainsi, selon la relation 3.1 précédente, l' $HMIE$ devrait être supérieure à 1 mJ pour des concentrations en hexane inférieures à 2,7% vol., ce qui n'est pas toujours le cas, comme indiqué précédemment. L'une des hypothèses pouvant expliquer le comportement spécifique de tels mélanges pourrait être la modification de l'étape limitante de la combustion.

Les travaux de Van der Wel [18] ont montré qu'une diminution de la taille des particules pouvait conduire au passage d'une combustion contrôlée par la diffusion à une combustion gouvernée par la cinétique chimique pour les poussières les plus fines [103, 104]. La mesure des énergies minimales d'inflammation pour des échantillons d'amidon tamisés à différents diamètres de coupure permettent d'estimer la taille à partir de laquelle le changement d'étape limitante intervient. Le tableau 3.2 suivant montre que la décroissance des $EMIs$ de 67 à 16 mJ ne peut pas être considérée comme linéaire :

TABLEAU 3.2 – *Energies minimales d'inflammation des échantillons tamisés d'amidon*

Diamètre moyen d_{50} (μm)	10	22	36	45	70
$EMI(mJ)$	16	19	20	25	67

L'énergie minimale d'inflammation peut être définie comme étant l'énergie nécessaire pour porter un nuage de poussières d'une température initiale T_u à sa température adiabatique de flamme T_{ad} [105, 106]. Ainsi, pour un volume sphérique élémentaire de diamètre D_c :

$$\int_{T_u}^{T_{ad}} \bar{\rho} \frac{\pi}{6} D_c^3 \bar{C}_p dT = \int_0^{\tau_b} (Q_{produite} + Q_{inflammation} - Q_{perdue}) dt \quad (3.2)$$

où $\bar{\rho}$ et \bar{C}_p sont respectivement les masses volumiques moyennes et capacités calorifiques moyennes du volume élémentaire et τ_b est le temps de combustion. Les températures adiabatiques de flamme ont été calculées grâce au logiciel CEA (Chemical Equilibrium with Applications) [84]. En considérant la définition du noyau critique d'inflammation,

i.e. le volume pour lequel la perte de chaleur est exactement égale à la chaleur générée par la combustion, et donc le plus petit volume de flamme permettant la propagation des flammes [18]. L'*EMI* peut être estimée par [103] :

$$EMI \approx \frac{\pi}{6} \rho_u \overline{C_p} \frac{T_u}{T_{ad}} (T_{ad} - T_u) D_c^3 \quad (3.3)$$

où D_c est le diamètre critique du noyau d'inflammation et ρ_u , la masse volumique des gaz non brûlés.

En utilisant la condition de Van't Hoff, D_c peut aussi être exprimé comme suit :

$$D_c = \frac{\dot{m}_c \Delta H_c}{2 \pi \lambda (T_{ad} - T_0)} \quad (3.4)$$

où \dot{m}_c est la vitesse massique de combustion, λ est la conductivité thermique et ΔH_c est l'enthalpie de combustion. En combinant les équations précédentes, nous obtenons l'équation suivante :

$$EMI \approx \frac{\pi}{6} \rho_u \overline{C_p} \frac{T_u}{T_{ad}} \frac{1}{(T_{ad} - T_u)^2} \left(\frac{\dot{m}_c \Delta H_c}{2 \pi \lambda} \right)^3 \quad (3.5)$$

La connaissance de \dot{m}_c est donnée par la vitesse de réaction chimique comme suit :

$$\dot{m}_c = -\frac{\rho_s}{\vartheta} \frac{\pi}{6} \frac{d(d_p^3)}{dt} \quad (3.6)$$

où ϑ est le coefficient stoechiométrique du composé solide, ρ_s est la masse volumique de la particule de diamètre de d_p .

Les modèles classiques d'oxydation à cœur rétrécissant [107] ont été utilisés, afin d'exprimer l'évolution du diamètre des particules en fonction du temps. Lors des premiers moments de l'inflammation, dans le cas d'une limitation diffusionnelle aux bornes de la particule, le débit massique de réaction peut être exprimé comme suit :

$$\dot{m}_c = \frac{8\pi}{9} d_{p0} M_s k_D C_{O_2} \quad (3.7)$$

où d_{p0} est le diamètre initial de la particule, M_s est la masse molaire de la poudre, C_{O_2} est la concentration d'oxygène et k_D est une constante de diffusion suivant une loi de type Arrhénius. Il faut rappeler que nous avons fait l'hypothèse d'un ordre de réaction de 1. En combinant l'expression 3.5 avec la précédente, l'évolution classique de l'*EMI* en fonction du diamètre initial de la particule est trouvé pour une limitation diffusionnelle [103], ce qui est cohérent avec d'autres modèles comme ceux de Kalkert [38] :

$$EMI \propto d_{p0}^3 \quad (3.8)$$

Dans le cas d'une limitation réactionnelle à la surface de la particule, durant la phase de pyrolyse par exemple, le débit massique de réaction varie alors en fonction du diamètre de la particule d_{p0} au carré :

$$\dot{m}_c = \frac{\pi}{3} d_{p0}^2 M_s k_r C_{O_2}^n \quad (3.9)$$

où k_r est une constante cinétique suivant une loi d'Arrhénius et n l'ordre de la réaction vis-à-vis de l'oxygène.

Dans le cas d'une vaporisation très rapide des particules ou de vitesses de pyrolyse très grandes devant les vitesses de combustion, ce qui est rencontré notamment dans le cas de particules organiques de faible diamètre (environ 20 μm) [108], \dot{m}_c peut alors être considéré comme étant constant en fonction du temps.

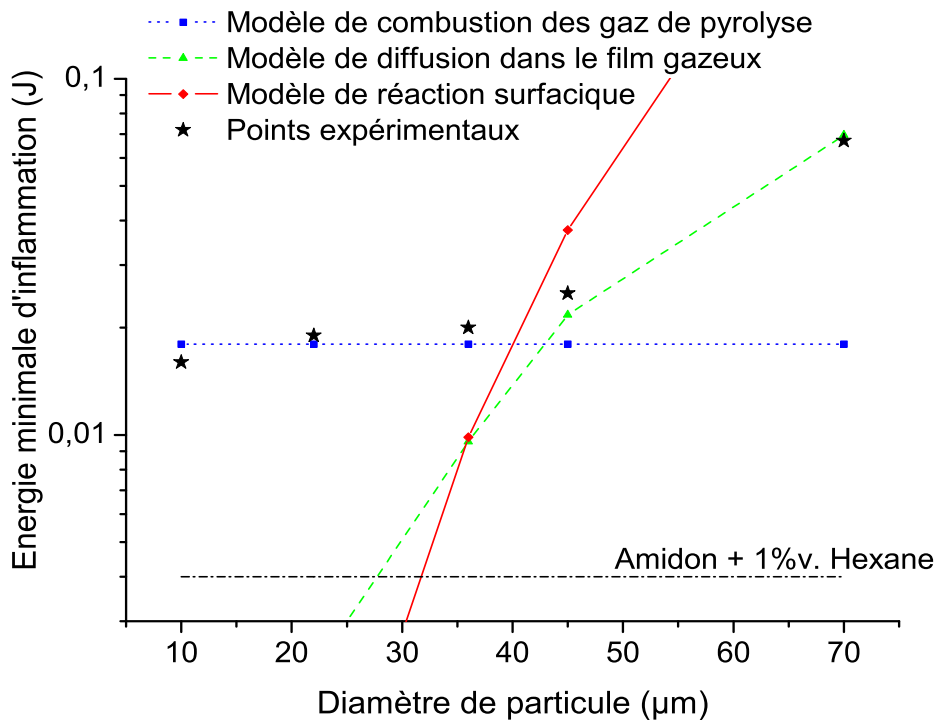


FIGURE 3.3 – *Influence de la distribution de taille de particules sur l'énergie minimale d'inflammation des échantillons d'amidon*

La figure 3.3 montre l'évolution de l'EMI des échantillons d'amidon tamisé en fonction du diamètre moyen des particules. Les modèles précédents ont également été tracés en utilisant les énergies d'activation et facteurs pré-exponentiels comme paramètres d'ajustement. L'ajustement des données a été réalisé à l'aide de la méthode du simplexe et de la fonction "fminsearchbnd" de Matlab. Cette fonction a été contrainte, afin de sélectionner uniquement les paramètres ayant des significations physiques, comme des énergies d'ac-

tivation de pyrolyse comprises entre 50 et 200 $kJ.mol^{-1}$, ce qui reste cohérent avec les travaux de Di Blasi [109].

Le modèle représentant la limitation réactionnelle à la surface de la particule ne semble pas correspondre à nos données expérimentales. Au contraire et comme attendu, le modèle fondé sur la limitation diffusionnelle correspond bien au comportement des plus grosses particules jusqu'à 36 μm environ. A partir de cette taille et pour les plus petites particules, un plateau est observé aux environ de 20 mJ . Le modèle prenant en compte une limitation lors de la combustion en phase homogène est alors proposé, il s'agit du modèle de combustion des gaz de pyrolyse. La combustion des particules d'amidon examinée sur la figure 3.2 est alors limitée par un mécanisme diffusionnel.

Il faut noter que la limite estimée de 36 μm entre les deux régimes ne doit pas être considéré comme une valeur précise et figée. Un véritable plateau serait probablement obtenu pour des valeurs de tailles de particules plus faibles et non testées ici. Des transitions entre ces deux régimes ont par ailleurs été trouvées pour des diamètres allant de 3 à 20 μm en fonction de la nature chimique des poussières [103].

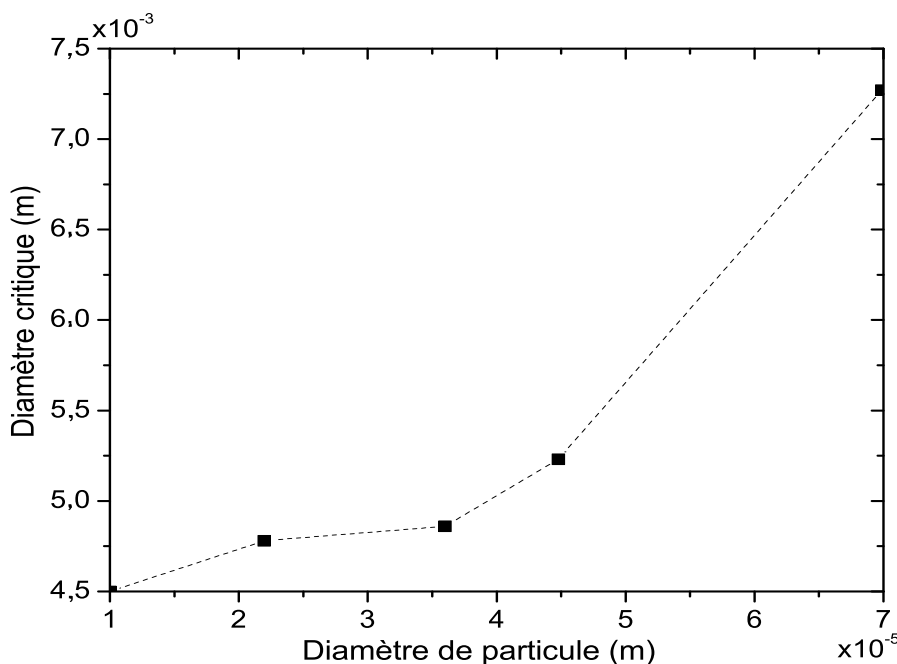


FIGURE 3.4 – Effet de la distribution de taille des particules d'amidon sur le diamètre critique des noyaux de flamme

L'ajout de 1% vol. d'hexane modifie probablement l'étape limitante de la combustion,

l'EMI obtenue (4 mJ) étant incompatible avec une limitation purement diffusionnelle pour des particules de taille supérieure à 36 μm . L'hexane joue donc évidemment un rôle significatif dans le processus de combustion durant les premières étapes de l'inflammation et de la croissance du noyau de flamme.

Fondé sur l'équation 3.3, un processus inverse peut être mené en vue de déterminer les diamètres critiques des noyaux de flamme à partir des données expérimentales des énergies minimales d'inflammation et des HMIEs. La figure 3.4 montre l'évolution du diamètre critique D_c du noyau de flamme en fonction du diamètre moyen des particules d'amidon. Des valeurs de 4,5 à 7,3 mm ont été obtenues et sont en assez bon accord avec la valeur de 7 mm rapportée par Proust [110] pour de l'amidon possédant un diamètre moyen de 28 μm . Des calculs similaires ont été conduits pour les mélanges hybrides tourteaux de tournesol/hexane (figure 3.5). Le diamètre critique D_c décroît de 7 mm pour le tournesol pur jusqu'à 1,2 mm pour l'hexane pur.

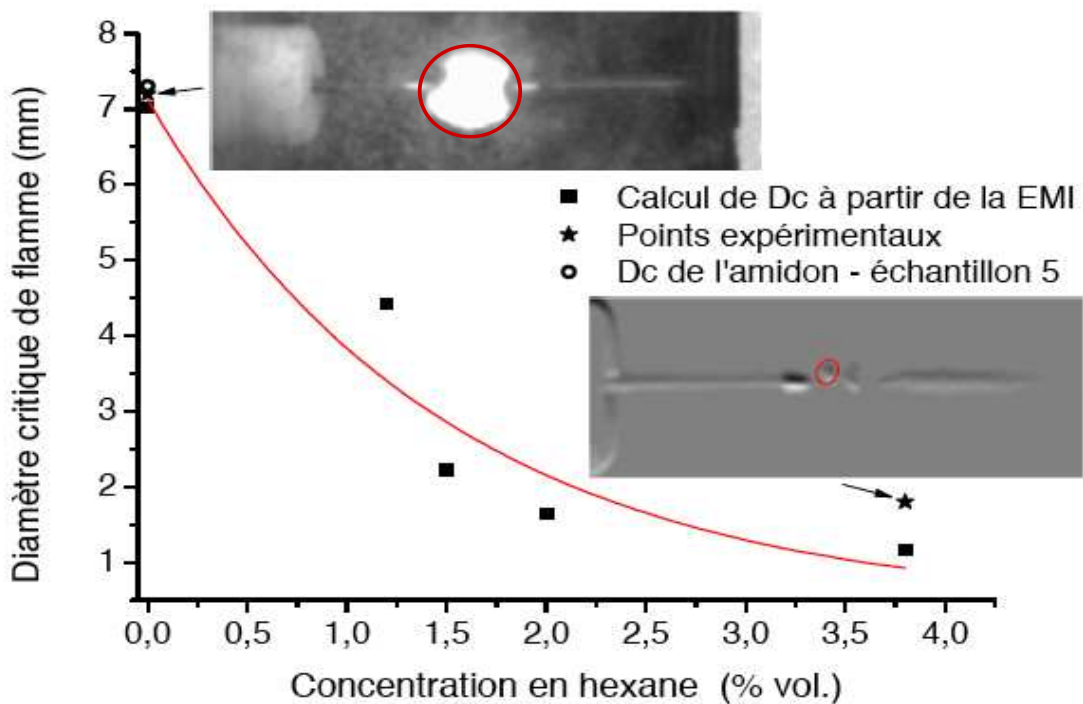


FIGURE 3.5 – *Influence de la concentration en hexane sur le diamètre critique de flamme pour des mélanges tourteaux de tournesol/hexane*

A l'aide d'une caméra CCD ultrarapide (Phantom V91) décrite précédemment (cf. paragraphe 2.4.2), des noyaux de flamme ont pu être observés et mesurés dès les premiers instants de l'inflammation, notamment pour les composés purs.

Le diamètre critique expérimental est de 7,2 mm pour le tournesol pur à 100 mJ, ce qui

est cohérent avec les calculs précédents réalisés tant pour le tournesol que pour l'amidon (7,3 mm). Dans le cas de l'hexane, le diamètre critique observé est de l'ordre de 1,8 mm. Des valeurs allant de 2 à 3,5 mm ont été recensées dans la littérature [111, 112]. Proust [110] a aussi proposé une relation liant l'énergie minimale d'inflammation et le diamètre critique du noyau de flamme. Il suppose que la puissance thermique minimale que doit fournir la source externe s'exprime de la manière suivante :

$$Q_{ext} \approx \lambda D_c T_a \quad (3.10)$$

Or la température du noyau de flamme T_a reste toujours proche de T_{ad} et le diamètre du volume sphérique peut s'exprimer en fonction de la vitesse de développement du noyau, S_{ul} , et le temps écoulé depuis le début de l'inflammation (t) :

$$D \approx S_{ul} t \quad (3.11)$$

L'énergie minimale déposée pendant le processus d'inflammation s'obtient par intégration :

$$EMI = \int \lambda_g D T_{ad} dt \quad (3.12)$$

$$EMI = \int \lambda_g \frac{D T_{ad} dD}{S_{ul}} \quad (3.13)$$

d'où il résulte finalement que l'énergie minimale d'inflammation est proportionnelle à :

$$EMI = \lambda_g \frac{D_c^2 T_{ad}}{2 S_{ul}} \quad (3.14)$$

En utilisant cette expression et en considérant les valeurs suivantes issues de la littérature : $23,4 \cdot 10^{-3} W.m^{-1}.K^{-1}$ pour λ_g , $2238 K$ pour $T_{ad-hexane}$ et $0,385 m.s^{-1}$ pour $S_{ul-hexane}$, la vitesse laminaire de combustion [113], un diamètre critique de 1,9 mm a été trouvé, ce qui est en accord avec les résultats précédents.

Une décroissance exponentielle a été tracée en figure 3.5, afin de représenter l'évolution de D_c en fonction de la concentration en gaz combustibles C . En considérant les valeurs de diamètre critique du noyau d'inflammation pour la poussière et le gaz, respectivement D_{c-d} et D_{c-g} , la relation suivante peut être proposée :

$$D_{c-hybride} = D_{c-d} \exp \left[-\frac{c}{c_0} \ln \left(\frac{D_{c-d}}{D_{c-g}} \right) \right] \quad (3.15)$$

L' EMI étant proportionnelle au diamètre critique au cube, une estimation de l' EMI des mélanges hybrides peut être obtenue en utilisant l'équation suivante [114] :

$$HMIE = EMI_{gaz} + (EMI_{poudre} - EMI_{gaz}) \left(\frac{D_{c-hybride}^3 - D_{c-gaz}^3}{D_{c-poudre}^3 - D_{c-gaz}^3} \right) \quad (3.16)$$

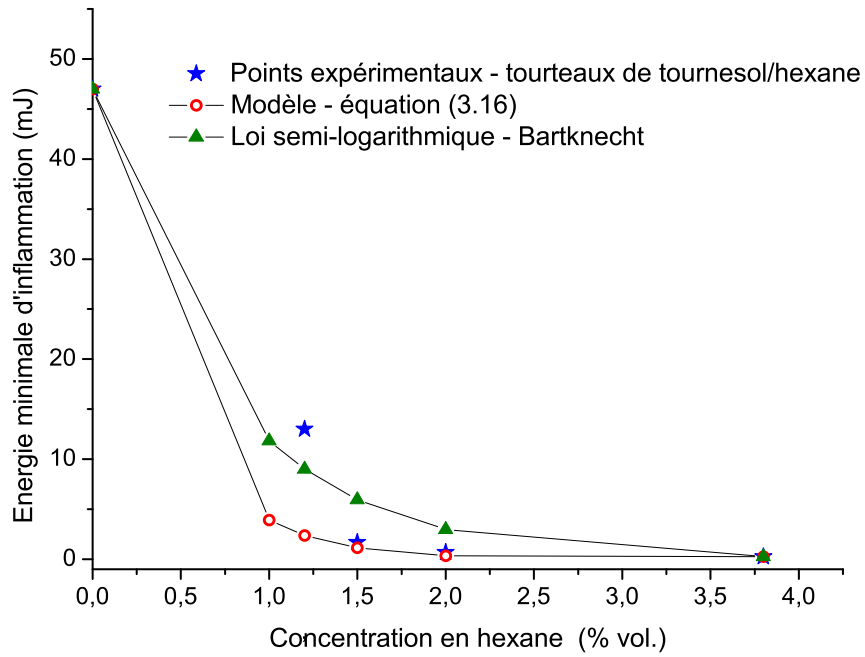


FIGURE 3.6 – Comparaison du modèle semi-logarithmique et de l'équation (3.16) pour des mélanges tourteaux de tournesol/hexane

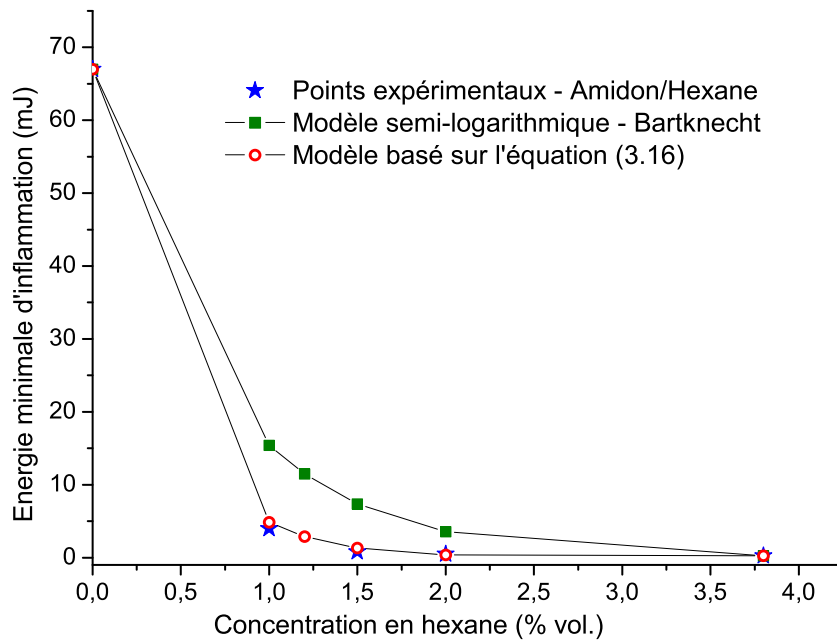


FIGURE 3.7 – Comparaison du modèle semi-logarithmique proposé par Barknecht et de l'équation (3.16) pour les mélanges amidon/hexane

Ce modèle a été appliqué aux mélanges tourteaux de tournesol/hexane (figure 3.6) ainsi qu'aux mélanges amidon/hexane (figure 3.7). Des comparaisons ont également été faites avec le modèle proposé par Bartknecht [3]. Ce modèle présente une bonne compatibilité avec les résultats expérimentaux, plus particulièrement pour le mélange amidon/hexane. Il a été également testé avec succès sur les données de Pellmont concernant la cellulose ($d_{50} = 27 \mu m$) et le propane [3, 36], avec une déviation maximale de 5 mJ.

3.3 Limites inférieures d'explosivité des mélanges hybrides

La connaissance de l'*EMI* est une donnée nécessaire, mais souvent non suffisante, permettant de quantifier la probabilité d'occurrence d'une explosion de mélanges hybrides. De plus, considérer que le domaine d'inflammabilité d'un tel mélange est simplement borné par la concentration minimale explosive de la poussière et la limite inférieure d'explosivité du gaz est manifestement une erreur. En effet, un mélange de gaz, dont la concentration est inférieure à la *LIE* et de poudre, dont la teneur est inférieure à la *CME*, peut générer des atmosphères explosibles [47, 48].

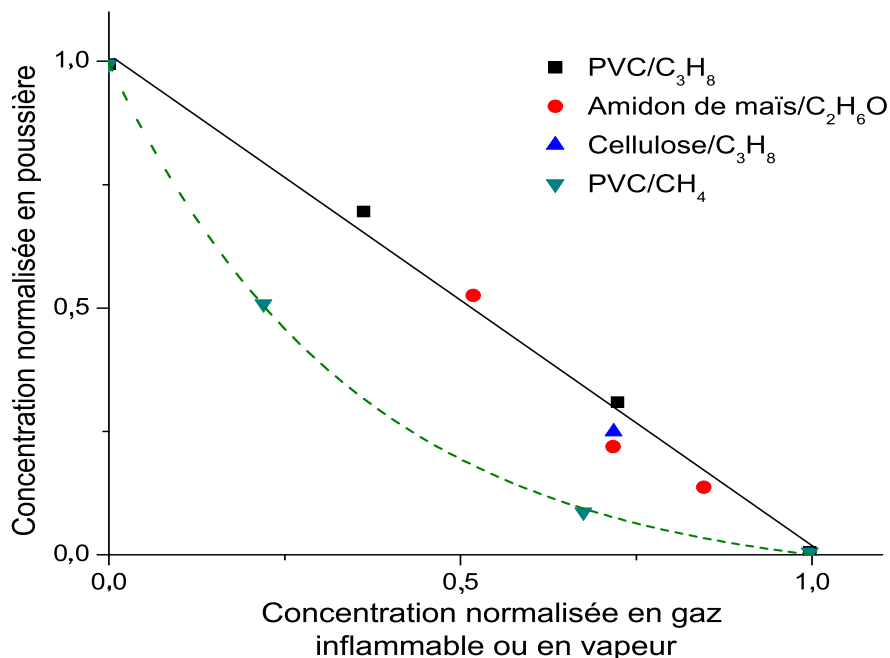


FIGURE 3.8 – Représentation normalisée de la limite inférieure d'inflammabilité de mélanges hybrides composés de poussières combustibles et de gaz inflammables [3]

En pratique, la relation linéaire de Le Chatelier a été jugée valide par Cashdollar [34] pour le mélange de poussière de charbon et de méthane. Cependant, l'applicabilité de cette loi reste soumise à question. Garcia-Agreda et al. [43] ont ainsi récemment démontré que les critères d'application de cette loi n'étaient réunis que pour des poussières et des gaz possédant des composés chimiques similaires et des températures adiabatiques de flamme proches. La relation linéaire s'applique uniquement aux mélanges pour lesquels le rapport des capacités calorifiques de la poussière et du gaz (ou de la vapeur) est similaire [115]. Bartknecht, quant à lui, considère que la loi de Le Chatelier n'est pas applicable dans le cas du méthane (plus spécifiquement pour un mélange PVC-méthane) car le méthane possède une faible vitesse de combustion (sous-entendu : plus faible que le propane) (figure 3.8) [3], il a donc proposé une loi pseudo-hyperbolique pour ce type de mélange (Eq. 3.17).

$$LIE_{hybride} = CME \left(\frac{C}{LIE_{gaz}} - 1 \right)^2 \quad (3.17)$$

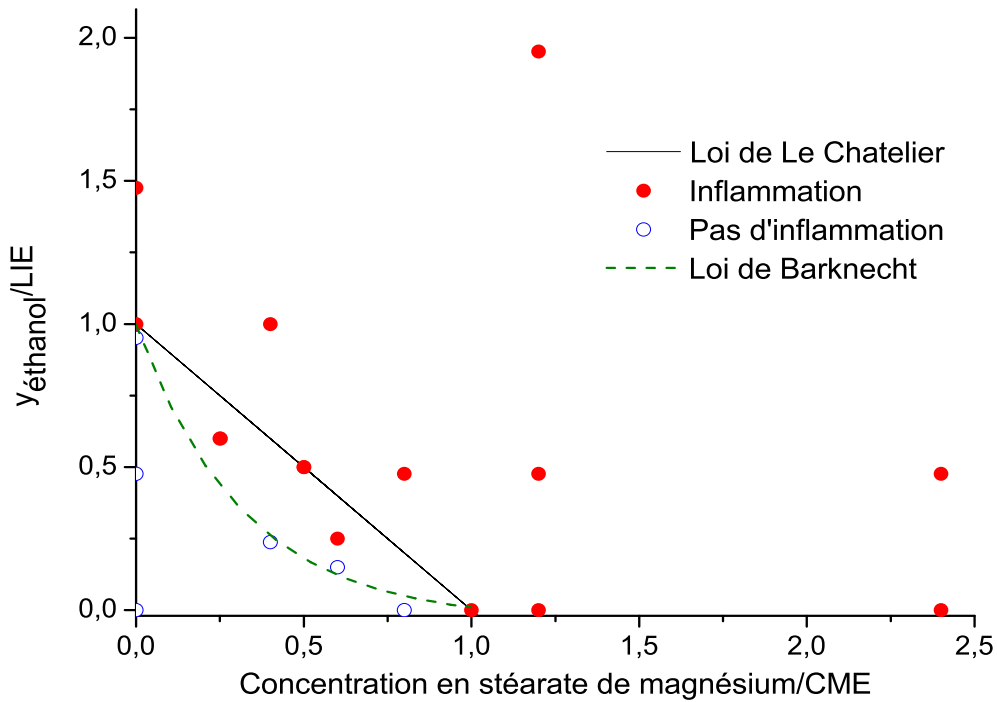


FIGURE 3.9 – Représentation des limites d'inflammabilité de mélanges hybrides stéarate de magnésium/éthanol

Dans ce travail, les évolutions de la limite d'explosivité de divers mélanges hybrides ont été étudiées. Les vapeurs et gaz, notamment le méthane, ont été testés avec des poussières organiques. La représentation graphique des limites d'inflammabilité des mélanges

hybrides proposée par Bartknecht et utilisée par Gracia-Agreda et al. [43] a été adoptée.

La figure 3.9 montre clairement que nous pouvons obtenir des mélanges explosifs pour des concentrations plus faibles que la concentration minimale explosive du stéarate de magnésium et pour des valeurs inférieures à la LIE de l'éthanol. Nous pouvons également constater que la loi de Le Chatelier n'est pas applicable pour le mélange stéarate de magnésium/éthanol ; des explosions ont été observées pour des couples de concentrations positionnés sous la diagonale définie par l'équation de Le Chatelier suivante :

$$\frac{C}{LIE} = 1 - \frac{C_{poudre}}{CME} \quad (3.18)$$

A partir de la figure 3.9, il apparaît que la relation entre les concentrations de poussières et de gaz/vapeur dépend de la richesse, comme indiqué par les valeurs de la CME et de la LIE. Des explosions ont notamment été observées pour de très faibles concentrations. Ainsi, la combinaison de 15 g.m^{-3} de poussière et de $0,525 \text{ \%vol.}$ de vapeur conduit à une explosion dont la surpression maximale est de $0,6 \text{ bar}$ et la vitesse maximale de montée en pression est de 17 bar.s^{-1} . Une explication possible pourrait être que le stéarate de magnésium est une poussière volatile et que la réaction se produit efficacement dans une phase homogène. Les produits gazeux générés par le chauffage de la poussière se mélangent avec l'éthanol, contribuant ainsi à améliorer le mélange combustible dont la concentration chute dans l'intervalle d'inflammabilité. La loi pseudo-hyperbolique (Eq. 3.17), proposée par Bartknecht pour le mélange PVC-méthane, semble alors beaucoup plus adaptée pour représenter les limites d'explosivité de ces mélanges [3].

La même comparaison a été faite pour le mélange amidon/méthane avec des conclusions identiques (figure 3.10). Les couples de ratios (concentration/limite) suivants ont notamment été testés : ($x=0,6$; $y=0,2$) et ($x=0,2$; $y=0,6$). Une nette inflammation, suivie d'une explosion ($3,4 \text{ bars}$ et 26 bar.s^{-1}), a été enregistrée pour $\frac{C_{poudre}}{CME} = x = 0,6$, alors qu'aucune inflammation n'a eu lieu pour $x = 0,2$. Ce résultat implique qu'à une richesse donnée, l'inflammation de ce mélange est probablement plus sensible à la teneur en poussière qu'à la concentration en gaz. En utilisant le logiciel CEA [84] et en comparant les températures adiabatiques de flamme des deux composés à leurs limites d'inflammabilité dans la sphère de $20 L$, il apparaît que la température adiabatique de l'amidon ($2595 K$) est significativement plus importante que celle du méthane ($1705 K$). Ce point semble cohérent avec les réflexions précédentes, considérant que la température adiabatique de flamme est l'un des paramètres déterminants de l'applicabilité de la loi de Le Chatelier [34]. Toutefois, il faut souligner que la température enregistrée est souvent très différente de la température adiabatique de flamme. Par exemple, pour l'amidon, une différence

maximale de près de 1200 K est obtenue : 1400 K expérimentalement contre 2595 K théoriquement.

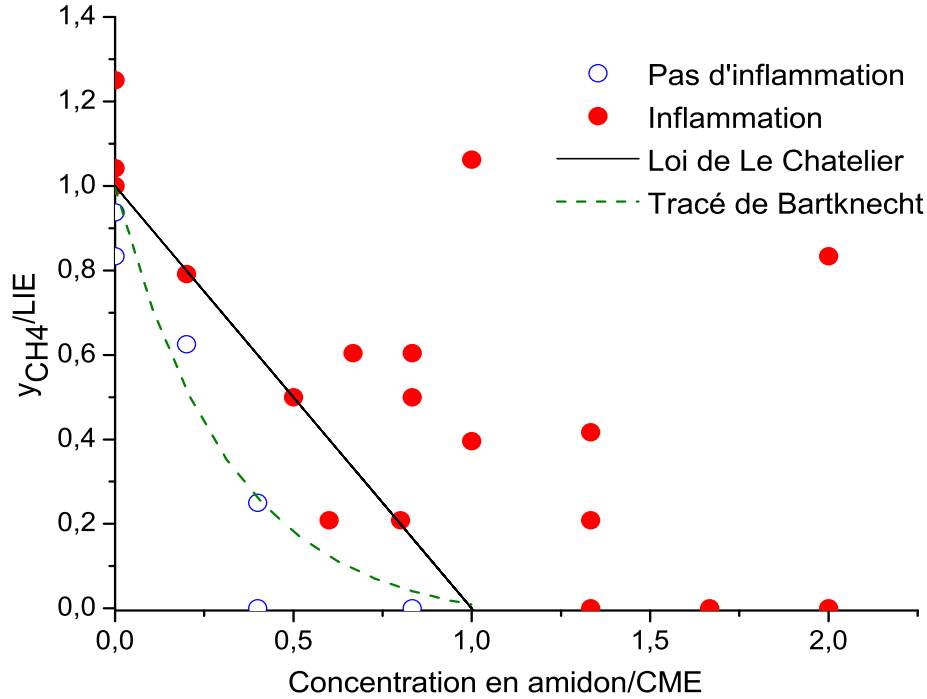


FIGURE 3.10 – Représentation des limites d'explosivité de mélanges amidon/méthane

TABLEAU 3.3 – Limites inférieures d'explosivité, températures adiabatiques de flamme et vitesses de combustion des composés purs

Caractéristiques (Sphère de 20 L – 10 kJ)	$CME(g.m^{-3})/$ $LIE(\%vol.)$	$T_{ad}(K)$ à la CME/LIE	$Su(cm.s^{-1})$
Stéarate de magnésium	25	1260	-
Amidon ($d_{50} = 70 \mu m$)	150	2595	-
Ethanol	2,1	1345	40 [116]
Méthane	4,8	1705	36,4 [51]

Sur la figure 3.9, si la loi de Le Chatelier n'est pas applicable, la sensibilité à l'inflammation semble assez symétrique par rapport aux composés. Cela est probablement dû au fait que les températures adiabatiques de flamme du stéarate de magnésium et de l'éthanol à leurs limites d'inflammabilité sont assez proches. L'influence de la vitesse de combustion (Su) a aussi été mentionnée par Bartknecht [3], afin d'expliquer les déviations

de certains mélanges par rapport à la loi de Le Chatelier. Cependant, si le méthane possède une faible vitesse de combustion par rapport au propane utilisé comme référence par Bartknecht (54 cm.s^{-1}), la loi précédente n'est pourtant pas applicable avec l'éthanol, qui, pour sa part, possède une vitesse de combustion plus importante (tableau 3.3). La figure 3.11 regroupe les limites inférieures d'inflammabilité de différents mélanges hybrides.

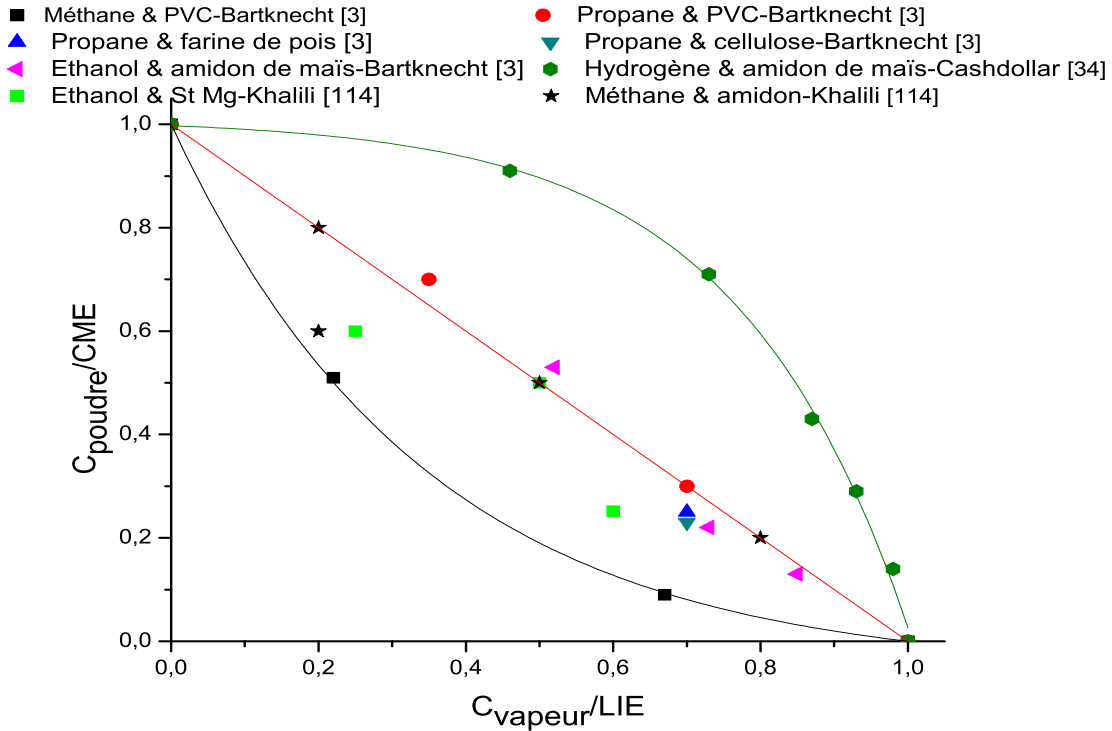


FIGURE 3.11 – Représentation des limites inférieures d'inflammabilité de différents mélanges hybrides

De nombreux travaux [38] ont porté sur la détermination de la concentration minimale explosive CME d'un nuage de poussières, mais les premiers travaux théoriques visant à prédire la CME sont très certainement dus à Jaeckel [117] dont l'approche repose spécifiquement sur la théorie classique de l'inflammation. Il considère typiquement qu'il y a inflammation d'un nuage de particules si :

$$m C_{ps} \frac{dT}{dt} < Q_{produite} - Q_{perdue} \quad (3.19)$$

soit après intégration de l'équation 3.19 entre la température d'inflammation $T_{ign-poudre}$ et la température des gaz frais T_0 ,

$$CME \Delta H_{c-poudre} X > (C_{p-air} \rho_{air} + C_{p-poudre} CME)(T_{ign-poudre} - T_0) + Q_{perdue} \quad (3.20)$$

où X est le taux de conversion de la combustion, C_{p-air} la capacité calorifique massique des gaz, $C_{p-poudre}$ la capacité calorifique massique des particules et ρ_{air} la masse volumique des gaz environnants. En première approximation, Jaeckel [117] a proposé de négliger les pertes thermiques Q_{perdue} . Compte tenu de l'énergie libérée par les inflammateurs (10 kJ), dans le cas de la sphère de 20 L, cette approximation paraît raisonnable. En considérant que la quantité de chaleur libérée est fonction du taux de conversion X qui tend vers 1 pour des particules très petites, la concentration minimale d'explosion, telle qu'établie par Jaeckel, devient :

$$CME = \frac{C_{p-air} \rho_{air} (T_{ign-poudre} - T_0)}{X \Delta H_{c-poudre} - C_{p-poudre} (T_{ign-poudre} - T_0)} \quad (3.21)$$

$$CME \Delta H_{c-poudre} = (T_{ign-poudre} - T_0)(C_{p-air} \rho_{air} + C_{p-poudre} CME) \quad (3.22)$$

La même approche peut être utilisée pour définir la limite inférieure d'explosivité :

$$\rho_{gaz} LIE \Delta H_{c-gaz} = (T_{ign-gaz} - T_0)(C_{p-air} \rho_{air} + \rho_{gaz} C_{p-gaz} LIE) \quad (3.23)$$

Pour un mélange hybride :

$$\rho_{gaz} C_{gaz} \Delta H_{c-gaz} + C_{poudre} \Delta H_{c-poudre} = (T_{ign-hybride} - T_0)(C_{p-air} \rho_{air} + \rho_{gaz} C_{p-gaz} LIE + C_{p-poudre} C_{poudre}) \quad (3.24)$$

La température adiabatique de flamme atteinte lors de l'explosion du mélange hybride $T_{ign-hybride}$ peut être déduite de $T_{ign-gaz}$ et $T_{ign-poudre}$. Ainsi, si une relation exponentielle est considérée entre les températures précédentes (comme vu précédemment pour les énergies minimales d'inflammation) :

$$T_{ign-hybride} = T_{ign-poudre} \exp \left[-\ln \left(\frac{T_{ign-poudre}}{T_{ign-gaz}} \right) \frac{C_{gaz}}{LIE} \right] \quad (3.25)$$

$T_{ign-poudre}$ et $T_{ign-gaz}$ sont obtenues à partir des équations 3.22 et 3.23. La relation entre C_{gaz} et C_{poudre} est alors déduite de la relation 3.24.

Néanmoins, appliquée aux cas précédents, cette approche ne semble pas apporter de bénéfices significatifs par rapport à la loi de Le Chatelier (figure 3.12). Pour le mélange amidon/méthane, le ratio R définit ci-dessous est égal à 1 :

$$R = \frac{\Delta H_{c-gaz} LIE}{\Delta H_{c-poudre} CME} \quad (3.26)$$

Des modifications théoriques de ce ratio (implicitement, une évolution du ratio des températures adiabatiques de flamme des composés) ont également été testées sur la figure 3.12, bien qu'elles ne correspondent pas à des cas réellement traités. Remarquons que le modèle proposé par Bartknecht ne représente pas non plus parfaitement les limites d'explosivité du mélange amidon/méthane.

Au regard des applications industrielles possibles dans la fabrication des biocarburants, les limites d'explosivité ont aussi été déterminées pour un mélange tourteaux de tournesol/hexane. La figure 3.13 représente notamment la concentration minimale explosive de tourteaux de tournesol (120 g.m^{-3}) ainsi que la limite inférieure d'explosivité de l'hexane (1,2%), qui ont été déterminées à l'aide de la sphère d'explosion, décrite précédemment, avec une énergie d'inflammation de 500 J . Nous voyons ainsi que nous pouvons obtenir des mélanges explosifs pour des concentrations plus faibles que la concentration minimale explosive du tournesol et pour des valeurs inférieures à la *LIE* de l'hexane.

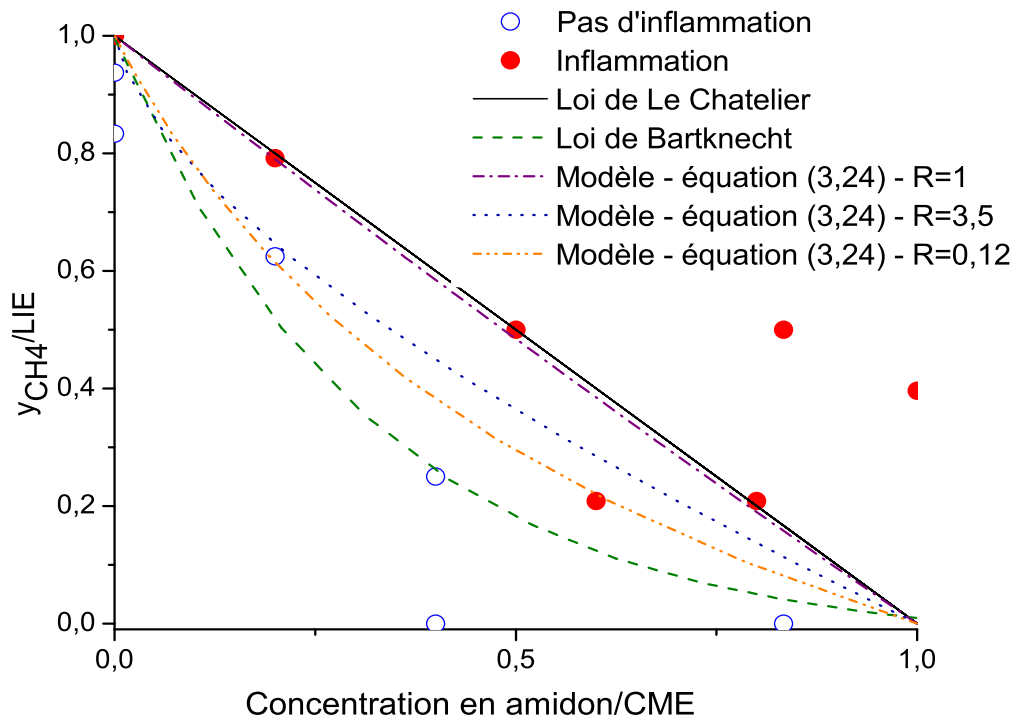


FIGURE 3.12 – Représentation des limites d'explosivité de mélanges méthane/amidon - comparaison de divers modèles

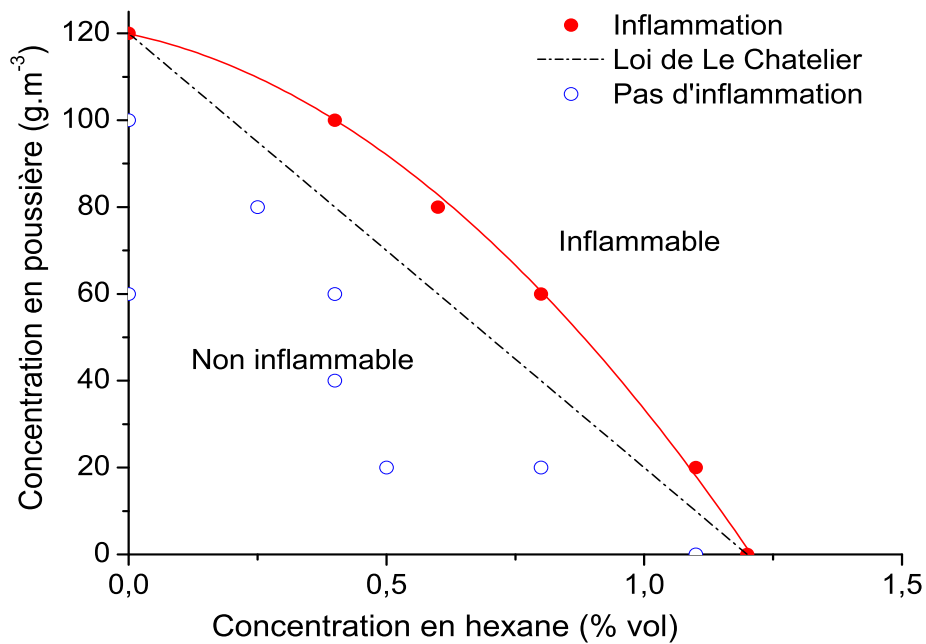


FIGURE 3.13 – Représentation des limites d'explosivité des mélanges tourteaux de tourne-sol/hexane

L'augmentation de la concentration de poussière de tournesol pour une quantité donnée de l'hexane signifie que plus de combustible est nécessaire pour enflammer le mélange que ce qui est prévu par la loi de Le Chatelier. Ceci peut être dû à la faible quantité de poussière qui n'est pas efficacement dispersée dans la sphère; toutefois, des bilans de masse montrent que cette hypothèse n'est pas suffisante pour expliquer ce phénomène. Une autre explication peut être liée au fait que la courbure observée dans la figure 3.13 est due à des modifications des transferts thermiques et de l'accessibilité à l'oxygène due à la présence de solvants en contact avec la poussière [76, 34].

3.4 Conclusion

La sensibilité d'inflammation de divers mélanges hybrides a été étudiée. Il semble que la loi classique semi-logarithmique représentant l'énergie minimale d'inflammation du mélange hybride n'est pas toujours conservatrice d'un point de vue de la sécurité et de l'évaluation de risque. L'influence du diamètre critique du noyau de flamme a été mise en évidence. Même si la connaissance de ce paramètre n'est pas évident, le modèle en tenant compte de son influence, donne des résultats satisfaisants. Par ailleurs, D_c est directement

lié à la distance de coincement [18] et donc à la conception adéquate des arrêtes-flammes. Des tests supplémentaires seront effectués par Nicolas Cuervo (dans le cadre de sa thèse en collaboration avec l'Université de Naples), afin de déterminer la distance de coincement expérimentale (ou IEMS - interstice maximal de sécurité) [113].

La présence de quelques pourcents de gaz/vapeurs, aussi faible que 1% vol., peut conduire à un changement de l'étape déterminante de la réaction de combustion, passant d'une limitation en régime de diffusion à une limitation réactionnelle, ce qui implique une diminution drastique de l'*EMI*. Dès que C_0 , la concentration de gaz menant à l'*EMI* du gaz, est atteinte, il peut être considéré que le mélange hybride se comporte comme un gaz pur.

De tous ces résultats, il s'avère que même si la concentration de gaz et la concentration de poussières sont inférieures à leurs limites d'explosivité, une explosion est susceptible de se produire. Il a été prouvé que la loi de Le Chatelier n'est pas toujours conservatrice et que cela peut conduire à une surestimation de la limites minimale explosive. En conséquence, il est essentiel de prendre en compte l'influence de la températures adiabatique de flamme de chaque composé pur. Quand une grande différence entre la T_{ad} est observée, l'application de la loi de Le Chatelier devrait être évitée. Cependant, le contraire n'est pas toujours vrai non plus. Ceci devrait être gardé à l'esprit lors de l'application des directives européennes ATEX.

En conclusion, les mélanges hybrides sont finalement plus sensibles que les nuages de poussière, même à très faible teneur de gaz ou de vapeur. Les origines de leurs comportements spécifiques devraient être trouvées dans la variation combinée des paramètres suivants : les transferts thermiques, la cinétique de combustion et l'hydrodynamique de nuage et de flamme, ce que nous verrons dans le prochain chapitre.

Chapitre 4

L'explosivité des mélanges hybrides

Sommaire

4.1	Sévérité des explosions de poudres, solvants et gaz	107
4.2	Influence de la teneur en solvant ou gaz sur la sévérité d'explosion . . .	109
4.3	Prédiction de l'explosivité des mélanges hybrides	119
4.4	Interactions turbulence-combustion dans les mélanges hybrides	120
4.4.1	Analyse des étapes de propagation de la flamme	121
4.4.2	Vitesse de flamme des composés purs	125
4.4.3	Vitesse de flamme des mélanges hybrides	129
4.4.4	Influence de la turbulence initiale du mélange	134
4.5	Impact du transfert de chaleur	139
4.6	Effets de cinétique de combustion	146
4.6.1	Etude de l'étape de pyrolyse	147
4.6.2	Analyse des gaz de pyrolyse	148
4.6.3	Sévérité d'explosion de l'amidon et de gaz de pyrolyse	149
4.6.4	Sévérité d'explosion de mélange hybride amidon/gaz de pyrolyse	151
4.7	Modélisation de la sévérité des explosions de poussières	154
4.7.1	Modèle de pyrolyse	154
4.7.2	Modèle à coeur rétrécissant	155

En plus de la quantification de la probabilité d'occurrence de l'inflammation, l'évaluation du risque d'explosion lié aux mélanges hybrides se doit d'être complétée par la détermination de la gravité de l'explosion. Or, si des spécificités propres à ces mélanges ont été notées lors de l'étude de la sensibilité à l'inflammation, elles ont aussi été confirmées par l'évaluation de leur explosivité.

Ce chapitre présentera les résultats des travaux qui ont été conduits au sein du laboratoire (LRGP) sur des produits à visées pharmaceutiques ou agroalimentaires, afin de caractériser l'impact de la présence des gaz ou vapeurs de solvants dans l'air sur la sévérité des explosions des mélanges hybrides. Le thème spécifique des interactions turbulence-combustion, essentiel lors de l'étude des explosions de poussières et incontournable lorsqu'il s'agit de mélanges hybrides, sera également abordé ici.

Les tests ont été, dans un premiers temps, majoritairement conduits sur des mélanges à visée pharmaceutique [11]. Les explosivités des produits purs, gaz, vapeurs de solvants et poussières, ont été déterminées avant de conduire les tests sur les mélanges hybrides.

4.1 Sévérité des explosions de poudres, solvants et gaz

Les caractéristiques d'explosivité des poudres, solvants et des gaz ont été déterminées à l'aide de la sphère de 20 L dont le laboratoire dispose. Cette sphère a subi quelques aménagements afin de pouvoir injecter les gaz ou solvants étudiés comme cela a été décrit précédemment (cf. chapitre 2).

TABLEAU 4.1 – Caractéristiques d'explosivité des combustibles purs

Solvants, gaz /poudres	$LIE(\%vol.)$ $/CME(g.m^{-3})$	LSE $(\%vol.)$	P_{max} (bar)	$(dP/dt)_{max}$ $(bar.s^{-1})$	$K_{g/st}$ $(m.bar.s^{-1})$	$C_{max}(\%vol.)$ $/g.m^{-3}$
Ether diisopropylique[11]	0,7	8,4	8,8	1310	356	2,7
Ethanol	2,1	15,4	7,1	770	209	12
Toluène[11]	1,3	9	8,9	1560	423	8
Hexane	0,3	7,2	8,3	1182	321	4
Méthane	4,8	-	8,2	1802	489	10
Stéarate de magnésium	25	-	8,6	1040	282	250
Niacine[11]	60	-	8,2	687	186	500
Antibiotique[11]	40	-	8,1	730	198	500
Tourteaux de tournesol	40	-	7,4	452	123	1250
Tourteaux de colza	30	-	7,9	534	145	1000
Tourteaux de palmiste	30	-	7,7	442	120	1250
Amidon de blé	30	-	8,3	548	149	750

Le principe de détermination de P_{max} et de $(dP/dt)_{max}$ est fondé sur la variation de la proportion du combustible dans l'atmosphère. Le tableau 4.1 présente un récapitulatif des valeurs de P_{max} et $(dP/dt)_{max}$ des combustibles utilisés par Traoré dans sa thèse [11] et de celles des combustibles utilisés durant ce travail de recherche (figure 4.1 et 4.2). C_{max} représente la concentration pour laquelle la vitesse maximale de montée en pression a été obtenue.

Les comportements des trois premières poudres testées sont assez proches en termes de pression maximale d'explosion. Toutefois, il faut noter que le stéarate de magnésium possède une plus grande explosivité et une concentration minimale explosive plus faible, ce qui est à rapprocher des tailles des particules utilisées (tableau 4.1). Les caractéristiques d'explosivité des trois tourteaux étudiés sont eux aussi proches en termes de pression maximale d'explosion et en termes de vitesse de montée en pression.

Pendant leur manipulation industrielle, ces poudres sont mises en présence de vapeurs de solvants/gaz couramment utilisés dans l'industrie. Dans le cadre d'une analyse de risques, il est important d'estimer les valeurs d'explosivité de ces mélanges hybrides en vue d'assurer une protection adéquate des personnes et des installations.

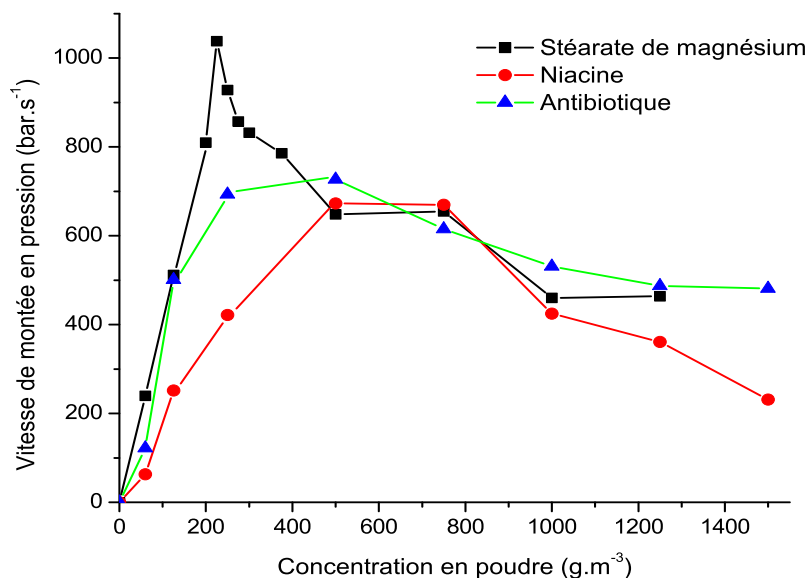


FIGURE 4.1 – Vitesse maximale de montée en pression des poussières pures séchées en fonction de leur concentration [11]

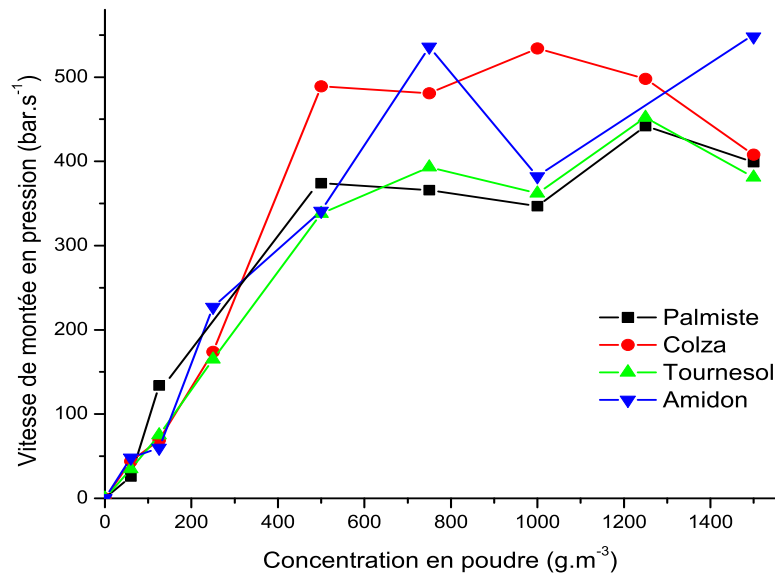


FIGURE 4.2 – *Vitesse maximale de montée en pression des poussières pures séchées en fonction de leur concentration*

4.2 Influence de la teneur en solvant ou gaz sur la sévérité d'explosion

Les impacts de l'ajout de gaz ou de vapeurs sur l'explosivité des poudres sont très différents sur la pression maximale d'explosion et sur la vitesse maximale de montée en pression. Par exemple, si l'on considère un mélange stéarate de magnésium/éthanol de richesse inférieure à l'unité, il apparaît que la pression maximale atteinte peut être calculée en considérant la somme des contributions énergétiques de chacun des composés pris séparément. Toutefois, pour des mélanges proches de la stoechiométrie, l'ajout de faibles quantités de combustibles ne modifie pas significativement la pression maximale d'explosion. Au contraire, pour des mélanges riches, l'ajout d'un combustible supplémentaire tend à conduire à une décroissance de P_m .

Toutefois, l'évolution de la vitesse maximale de montée en pression en présence de mélanges hybrides est, quant à elle, loin d'être linéaire et négligeable. En effet, comme montré en figure 4.3, le paramètre $(dP/dt)_m$ ne peut pas être simplement déduit des vitesses maximales de montée en pression des composés purs et de leurs concentrations respectives. Plus significatif encore, la $(dP/dt)_{max}$ du mélange n'est pas forcément compris

entre les bornes définies par les paramètres maximaux des composés purs.

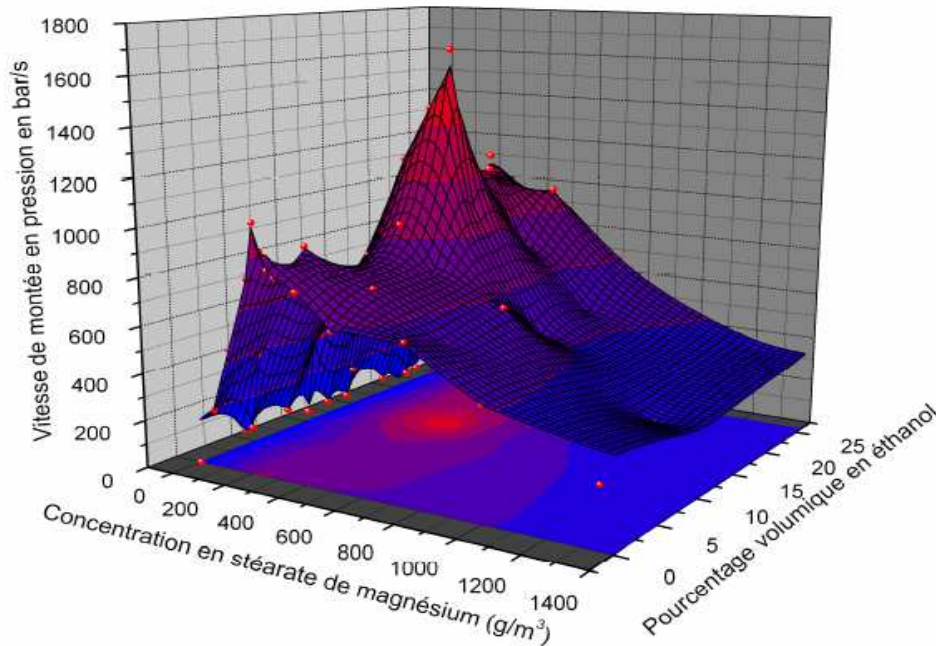


FIGURE 4.3 – Evolution de la vitesse maximale de montée en pression pour des mélanges stéarate de magnésium/éthanol

Contrairement à ce qui pouvait être imaginé de prime abord, le gaz ou la vapeur n'impose pas automatiquement leur cinétique de combustion. Ainsi, une promotion notable de la cinétique de combustion peut être observée en figure 4.3 pour des couples de concentrations compris entre (200 g.m^{-3} ; $10\%vol.$) et (600 g.m^{-3} ; $20\%vol.$). Cet effet de synergie, déjà signalé par Denkevits [42] dans ses travaux sur les mélanges graphite/hydrogène, peut induire un changement de classification des poussières et nécessiter des moyens de protection adaptés. Ces comportements distincts, entre une forte évolution de $(dP/dt)_{max}$ avec l'ajout de faibles quantités de gaz/vapeurs et la faible modification de P_{max} , ont été également remarqués par d'autres auteurs [3]. Un tel comportement a aussi été observé pour d'autres mélanges tels que ceux décrits par les figures 4.4 et 4.5 [65].

Il faut aussi signaler que la violence de telles explosions peut être significativement accrue, même si la concentration en gaz/vapeurs est plus faible que sa limite inférieure d'explosivité [3]. Les figures 4.4 et 4.5 montrent qu'une introduction de seulement $0,3\%vol.$ d'éther diisopropylique pour une concentration en poussière de 250 g.m^{-3} tend à accroître la pression maximale de $6,7$ à 8 bars , alors que la vitesse maximale de montée en pression passe, quant à elle, de 422 à 973 bar.s^{-1} . De plus, pour des mélanges pauvres, l'ajout d'une faible quantité de poussières, même inférieure à la concentration minimale explosive, à un

combustible gazeux permet d'accroître notablement son explosivité. Au final, des vitesses maximales de montée en pression de près de 1600 bar.s^{-1} sont atteintes pour certains mélanges hybrides, alors que le $(dP/dt)_{max}$ de l'éther diisopropylique dépasse à peine 1300 bar.s^{-1} , ce qui confirme l'effet de synergie.

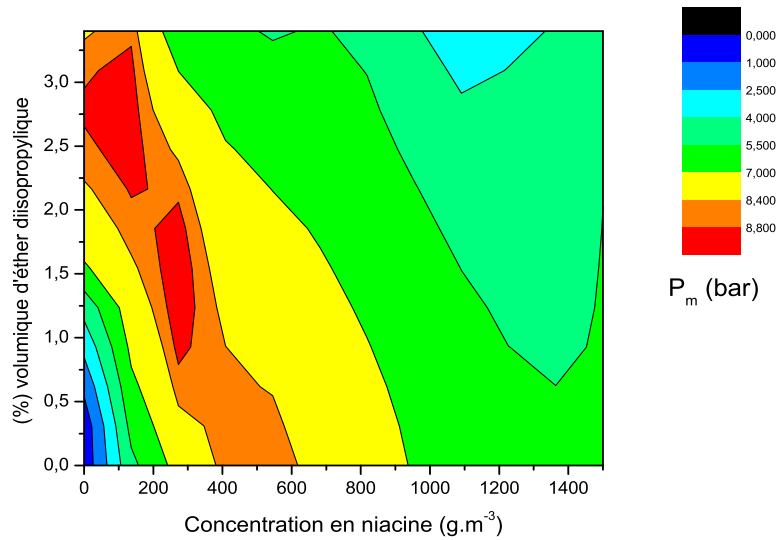


FIGURE 4.4 – Projection 2D de l'évolution de la pression maximale d'explosion des mélanges niacine/éther diisopropylique [11]

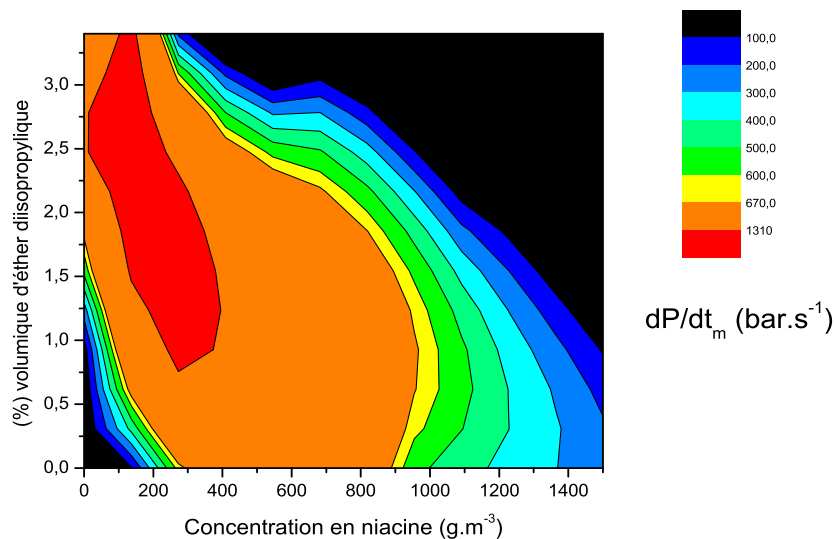


FIGURE 4.5 – Projection 2D de l'évolution de la vitesse maximale de montée en pression des mélanges niacine/éther diisopropylique [11]

Les figures 4.6 et 4.7 corroborent également ce phénomène, elles montrent qu'un effet de synergie entre le toluène et l'antibiotique accroît l'explosivité du mélange hybride. Ainsi la P_{max} de ce mélange serait obtenue pour de faibles concentrations en antibiotique (jusque 200 g.m^{-3}) et pour des teneurs en solvant comprises entre 2,5 et 7,5% vol.

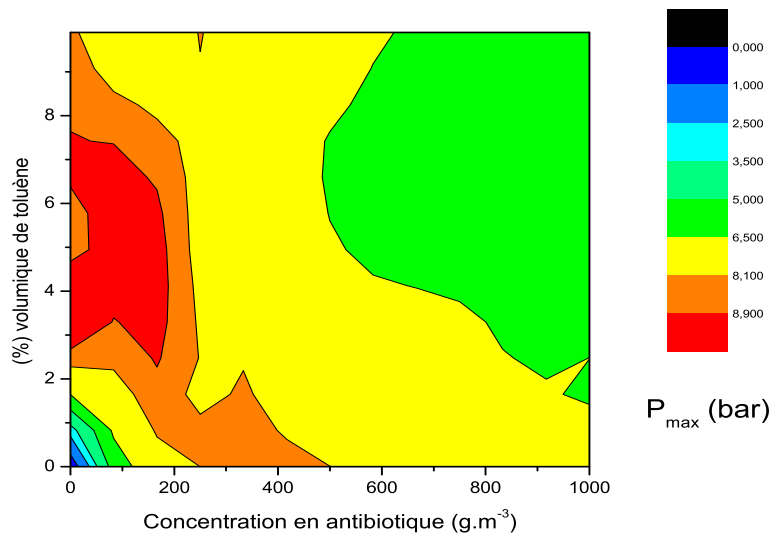


FIGURE 4.6 – Projection 2D de l'évolution de la pression maximale d'explosion des mélanges antibiotique/toluène [11]

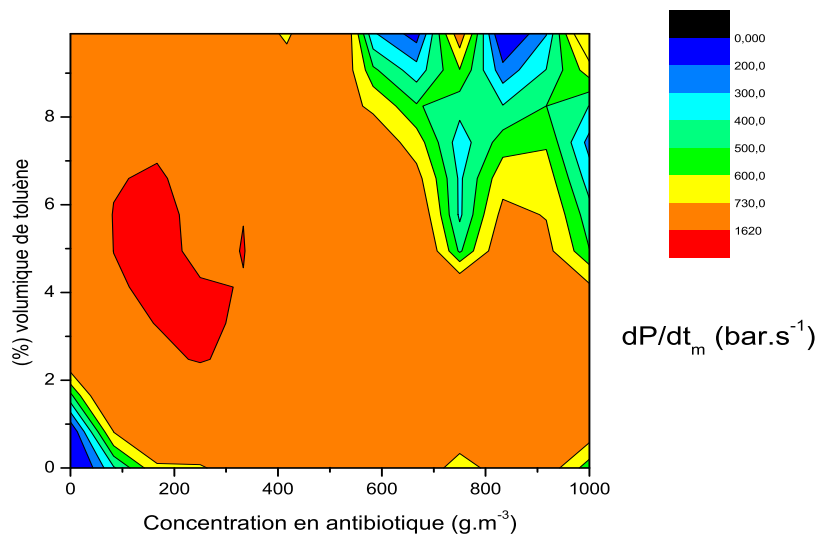


FIGURE 4.7 – Projection 2D de l'évolution de la vitesse maximale de montée en pression des mélanges antibiotique/toluène [11]

Le domaine engendrant le maximum de montée en pression est compris entre des concentrations d'antibiotique de 100 à 300 $g.m^{-3}$ et des teneurs en solvant entre 2,5 et 7% *vol.*

Si de telles évolutions ont déjà été notées pour des mélanges de gaz permanents et de poudres, elles ne doivent pas être considérées comme une généralité, notamment en ce qui concerne les mélanges vapeurs/poussières. Ainsi, Nifuku et al.[1] ont montré que des ajouts de cyclopentane à des poussières générées par une déchiqueteuse ne tendaient guère à accroître le K_{st} des poudres, pas plus que la pression maximale d'explosion, voire conduisaient même à une faible décroissance du paramètre $(dP/dt)_{max}$.

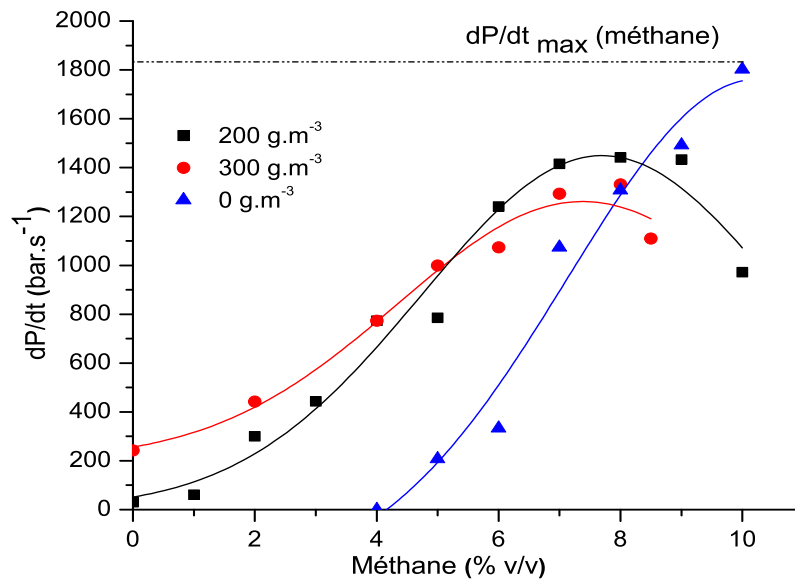


FIGURE 4.8 – Exemples de vitesse maximale de montée en pression des mélanges hybrides amidon/méthane

Si l'ajout de faibles quantités de gaz combustible à un nuage de poussières en suspension tend à accroître son explosivité, la réciproque s'avère vraie pour des mélanges pauvres. En effet, la figure 4.8 montre pour des mélanges amidon/méthane, que l'ajout de 200 à 300 $g.m^{-3}$ de poussières augmente sensiblement la sévérité des explosions et cela jusqu'à 8 %*vol.* de méthane. Au delà, l'addition de plus de 300 $g.m^{-3}$ à 8 %*vol.* de méthane dépasse la stoechiométrie du mélange et conduit expérimentalement à des combustions incomplètes. La figure 4.9 montre bien qu'il peut se créer une synergie entre les deux composés, méthane et amidon, engendrant une P_{max} entre 3 et 6%*vol.* de méthane

pour des concentrations de 200 g.m^{-3} et 300 g.m^{-3} en amidon.

En revanche la vitesse de montée en pression $(dP/dt)_{max}$ du mélange reste en dessous de la $(dP/dt)_{max}$ du méthane dans notre gamme d'étude (figure 4.8), contrairement à ce qui avait été observé pour les mélanges hybrides antibiotique-toluène (figure 4.7) et niacine-éther diisopropylique (figure 4.5).

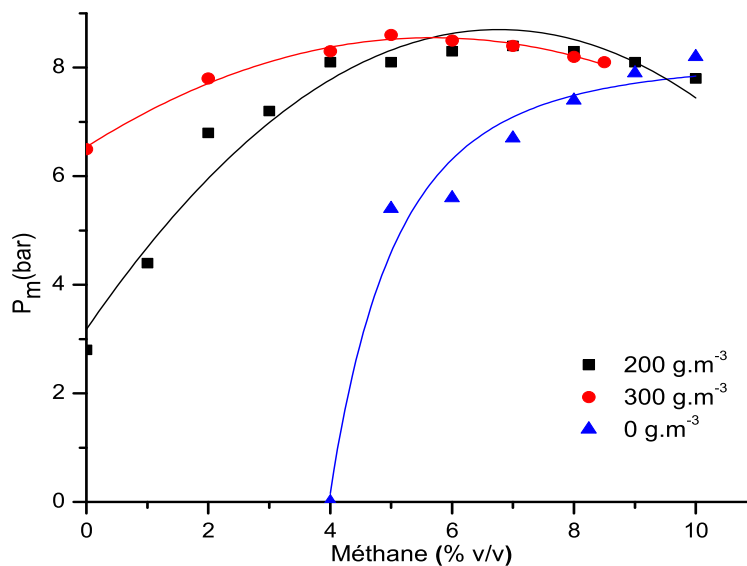


FIGURE 4.9 – Exemples de pression maximale d'explosion des mélanges hybrides amidon/méthane

En complément des analyses relatives à la sévérité des explosions, nous pouvons constater une fois encore l'inapplicabilité de la loi de Le Chatelier aux exemples précédents. Le caractère non linéaire des limites d'inflammabilité est notamment patent sur la figure 4.10, cette loi a été extrapolée pour la détermination de courbes iso- (dP/dt) à 600 bar.s^{-1} . Ainsi, la déviation n'excède pas 7% sur l'ensemble de la gamme considérée. Cette application abusive de cette loi montre encore une fois qu'une simple additivité des paramètres de sécurité ne peut pas être considérée dans le cadre des mélanges hybrides. Les limites d'application de la loi de Le Chatelier dans le cadre strict de la détermination des limites inférieures d'inflammabilité ont été rappelées précédemment (cf. paragraphe 3.3).

La figure 4.11 montre parfaitement que la surpression maximale est atteinte pour des gammes restreintes de concentration, une diminution de la P_{max} étant observée pour des mélanges riches (poudre avec 3 ou 4 % d'hexane) par manque d'oxygène. Cependant l'impact de la teneur en solvant sur la vitesse maximale de montée en pression de la poudre

est considérable (figure 4.12). Elle augmente de 27 et 230 % par rapport au solvant seul et à la poudre de tournesol.

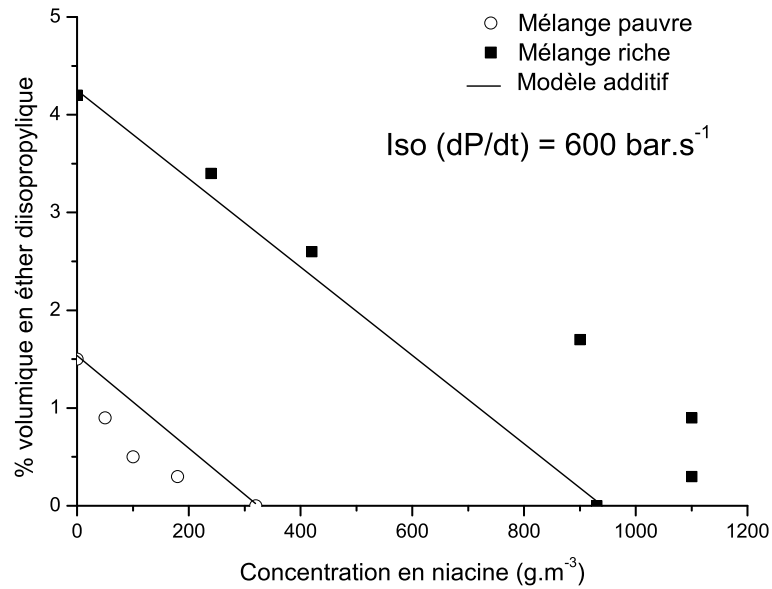


FIGURE 4.10 – Comparaison entre les résultats expérimentaux obtenus pour des mélanges niacine/éther diisopropylique et la loi de Le Chatelier appliquée à la détermination de courbes iso- (dP/dt) à 600 bar.s^{-1} [11]

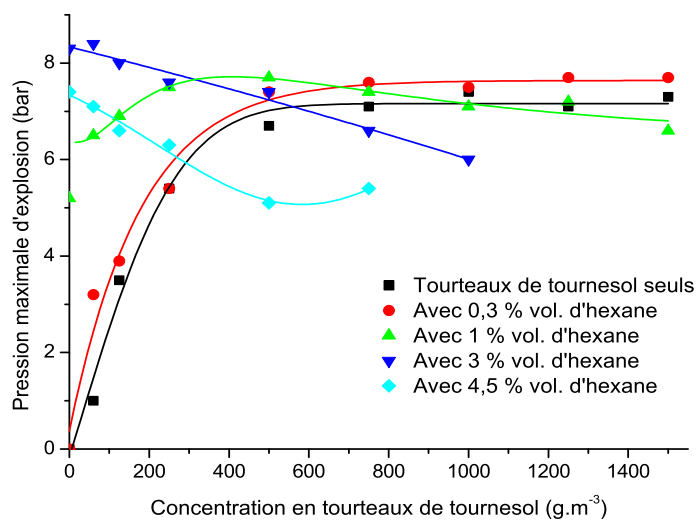


FIGURE 4.11 – Evolution de P_{max} pour les mélanges hexane/tourteaux de tournesol

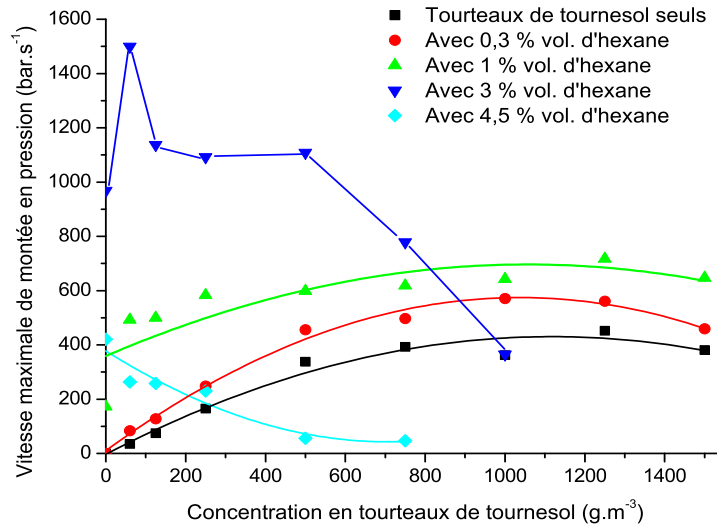


FIGURE 4.12 – Evolution de $(dP/dt)_{max}$ pour les mélanges hexane/tourteaux de tournesol

Cette différence entre l'effet prépondérant sur $(dP/dt)_{max}$ et l'évolution plus restreinte de la P_{max} pour des mélanges gaz/poussières montre que cette dernière caractéristique a trait essentiellement à la thermodynamique, alors que la vitesse de montée en pression est un paramètre fondamentalement cinétique [3].

La figure 4.12 montre que les paramètres de sévérité d'explosion, notamment la vitesse de montée en pression, augmentent respectivement de 7,4 bar et 452 bar.s⁻¹ pour 1250 g.m⁻³ de tournesol à 7,7 bar et 571 bar.s⁻¹ pour la même concentration de celui-ci avec une introduction de 0,3 %vol d'hexane. Ces résultats confirment et corroborent les premières données obtenues pour des mélanges à visée pharmaceutique vus précédemment.

Les figures 4.5 et 4.7 précédentes, ainsi que les essais menés sur les mélanges hybrides constitués de tourteaux de tournesol et d'hexane (figure 4.12) montrent clairement une décroissance de la concentration C_{max} pour laquelle l'optimum de $(dP/dt)_{max}$ est obtenu. Une tendance similaire est visible sur la figure 4.11 pour représenter les optimums de P_{max} . Ainsi, la figure 4.12 montre que la concentration C_{max} décroît de 1250 g.m⁻³ pour la poussière seule, à 1000 g.m⁻³ pour un ajout de 0,3%vol. d'hexane, pour atteindre 60 g.m⁻³ à 3%vol. et 0 g.m⁻³ dès 4,5%vol. d'hexane. De telles évolutions ont été relevées par plusieurs auteurs [48]. La figure 4.13 confirme cette évolution de la C_{max} en fonction de solvants [11]. Toutefois, nous avons observé cette décroissance même à des concentrations en combustibles gazeux plus faibles que la LIE, ce qui est différent de ce qui avait été

décrit par Bartknecht pour des mélanges cellulose/gaz combustibles (propane, méthane...) [3].

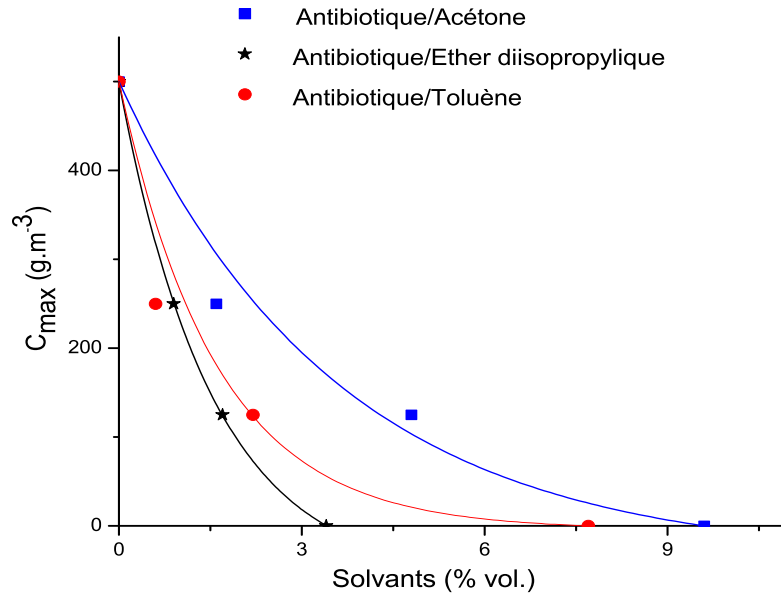


FIGURE 4.13 – Evolution de C_{max} en fonction de la teneur du solvant [11]

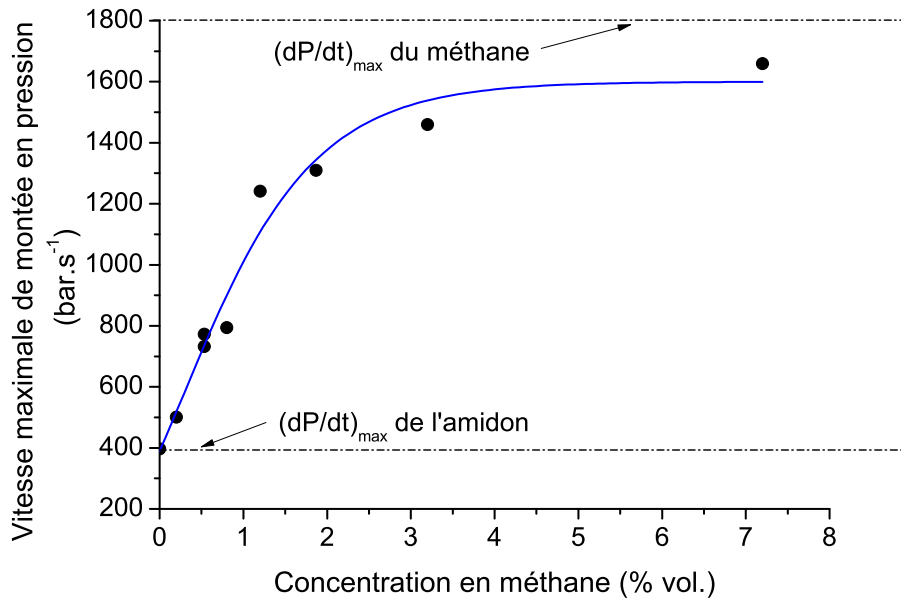


FIGURE 4.14 – Evolution de $(dP/dt)_m$ pour des mélanges méthane/amidon à une richesse unité

Autre différence notable, la décroissance de C_{max} n'est généralement pas linéaire en fonction de la concentration en gaz/solvant, mais apparaît de manière plus importante pour de faibles concentrations que pour des teneurs proches de la LIE. La prédominance du composé gazeux dans le processus de combustion, démontrée dans le chapitre 3, est donc visible même pour de faibles concentrations.

Ce comportement est illustré par la figure 4.14 qui porte l'évolution du paramètre $(dP/dt)_m$ en fonction de la concentration en gaz pour des mélanges méthane/amidon de même richesse $\Phi = 1$. Il est évident que la richesse du mélange n'est pas le seul critère déterminant la sévérité de l'explosion : le ratio des concentrations gaz/poussières du mélange est évidemment un paramètre clef. Nous pouvons à nouveau remarquer que de faibles apports de méthane, même inférieurs à 1%vol. tendent à accroître très nettement l'explosivité du mélange, ce qui conduit à une augmentation de près de 100% du $(dP/dt)_m$ pour un ajout de 1%vol. de méthane. Cette évolution est moins marquée pour de fortes concentrations en méthane et de faibles ajouts de poudre, ce qui illustre, dans ce cas, la prédominance du combustible gazeux sur la cinétique d'oxydation du mélange.

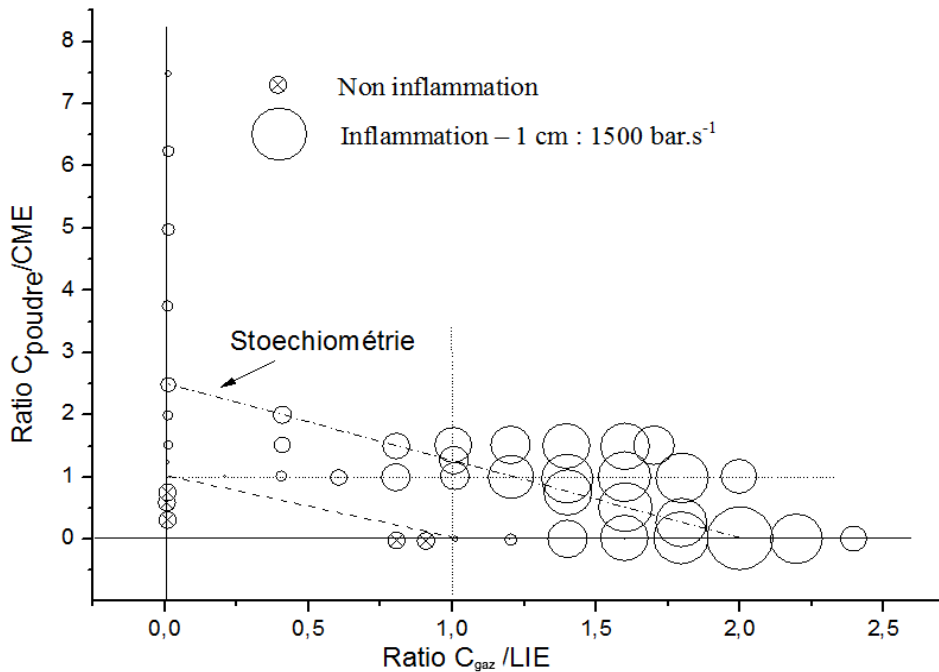


FIGURE 4.15 – Représentation normalisée de la vitesse maximale de montée en pression des mélanges méthane/amidon

Nous notons enfin que, contrairement à certains mélanges précédents (niacine-éther diisopropylique, par exemple), l'explosivité maximale n'est pas obtenue pour un mélange hybride, mais bien pour le gaz seul. Ce comportement est majoritairement observé pour les mélanges hybrides gaz/poussières [43]. Pour le mélange précédent, la représentation

normalisée utilisée par Garcia Agreda et al. [43] a été adoptée. Elle met bien en évidence la prépondérance du gaz dans la sévérité des explosions de ces mélanges hybrides (figure 4.15).

4.3 Prédiction de l'explosivité des mélanges hybrides

La prédiction de l'explosivité des mélanges hybrides à partir des valeurs de P_{max} et $(dP/dt)_{max}$ des composés purs n'est pas aisée. Quelques propositions ont été faites en ce sens, notamment par Amyotte et al. [45] :

$$(K_{st})_2 = \{[(K_{st})_1 - (K_{st})_0] (S_u)_2 / (S_u)_1\} + (K_{st})_0 \quad (4.1)$$

où $(K_{st})_0$ est le K_{st} de la poussière seule, $(K_{st})_1$ est le K_{st} d'un mélange hybride de K_{st} connu, $(K_{st})_2$ est le K_{st} du mélange hybride de K_{st} inconnu, $(S_u)_1$ est la vitesse de combustion du composé gazeux 1, $(S_u)_2$ est la vitesse de combustion du composé gazeux 2. Toutefois, cette proposition présente des limites. Ainsi, ses conditions d'application doivent être définies strictement. Il n'est certainement pas envisageable d'estimer le K_{st} de deux mélanges hybrides « 2 » constitués du même solide, mais de concentrations différentes en composé gazeux, à l'aide de la même relation. En effet, l'équation (4.1) est basée sur la connaissance des K_{st} et S_u de composés purs et sur celle du K_{st} d'un mélange hybride de composition fixée. Il faudrait probablement limiter son utilisation à des mélanges hybrides présentant un ajout « comparable » en composés combustibles gazeux. Un calcul a été entrepris pour des mélanges stéarate de magnésium/éthanol et stéarate de magnésium/méthane testés pour un tv de 120 ms. Les données nécessaires sont synthétisées dans le tableau 4.2 suivant.

TABLEAU 4.2 – Données nécessaires à l'évaluation de l'explosivité de mélanges hybrides composés de stéarate de magnésium à partir de l'équation 4.1

Composés	Ethanol	Méthane	Stéarate de Mg	Stéarate de Mg/ CH_4 1%.
$S_u(cm.s^{-1})$	40	36,4	-	-
$K_{st}(bar.m.s^{-1})$	-	-	145	181

Le calcul a été fait pour un mélange stéarate de magnésium/0,7 %vol. d'éthanol. Cette concentration a été choisie, car elle respecte le ratio entre les concentrations stoechiométriques des deux composés gazeux, i.e. en termes de richesse, l'ajout de 0,7 %vol. d'éthanol correspond à l'ajout de 1 %vol. de méthane pour des mélanges combustibles

gazeux/stéarate de magnésium :

$$\frac{C_{st}(Ethanol)}{C_{st}(CH_4)} = \frac{0,7}{1} \quad (4.2)$$

L'application de l'équation 4.1 conduit au résultat suivant :

$(K_{st})_2 = 184 \text{ bar.m.s}^{-1}$, contre 167 bar.m.s^{-1} expérimentalement. En effet, le K_{st} le plus important est en pratique obtenu pour le méthane qui n'est pas le gaz/vapeur ayant la vitesse de combustion la plus importante. L'utilisation de cette relation, mais plus encore ses conditions d'application, sont donc sujettes à caution.

4.4 Interactions turbulence-combustion dans les mélanges hybrides

Les caractéristiques de sensibilité à l'ignition et de sévérité à l'explosion dépendent de nombreux paramètres dont, entre autres, la composition chimique du matériau, la granulométrie, la richesse et la turbulence du mélange combustible - comburant [38]. Ce dernier point, étudié de manière extensive pour les gaz et notamment développé par les travaux de Veyssière/Proust [54], Rzal-Rebiere [55] et Dahoe [2] pour les poussières, n'a quasiment pas été abordé pour les mélanges hybrides.

Par rapport aux flammes de prémélanges gazeux, la présence de particules apporte une modification notable du champ de turbulence. Les paramètres de la turbulence dans les écoulements biphasiques gaz/solides sont donc différents de ceux existant dans les écoulements gazeux. De même, les grandeurs fondamentales de la combustion laminaire (vitesse fondamentale, épaisseur de flamme) sont foncièrement différentes pour des poussières, des gaz ou des mélanges hybrides. Enfin, les processus limitants de l'explosion de poussières (pyrolyse, transferts diffusionnels aux interfaces gaz-solide, combustion en phase homogène ou oxydation en phase hétérogène, transferts thermiques conductifs et radiatifs dans la flamme) sont modifiés en présence de gaz ou de vapeurs combustibles et impactés par la turbulence du nuage initial.

Il apparaissait opportun de poursuivre nos recherches sur les explosions de poussières en identifiant les influences des interactions turbulence/combustion sur la propagation des flammes dans les mélanges hybrides. Ainsi, si la détermination des paramètres de sévérité reste empirique et imprécise, une autre approche plus fondamentale basée sur l'analyse des vitesses de flamme est néanmoins possible. Les effets de la courbure et de l'étirement sur la structure du front de flamme, et donc sur sa vitesse de propagation, ont été étudiés expérimentalement, en exploitant les images obtenues à l'aide d'une caméra à

haute définition (Dufaud [65]).

4.4.1 Analyse des étapes de propagation de la flamme

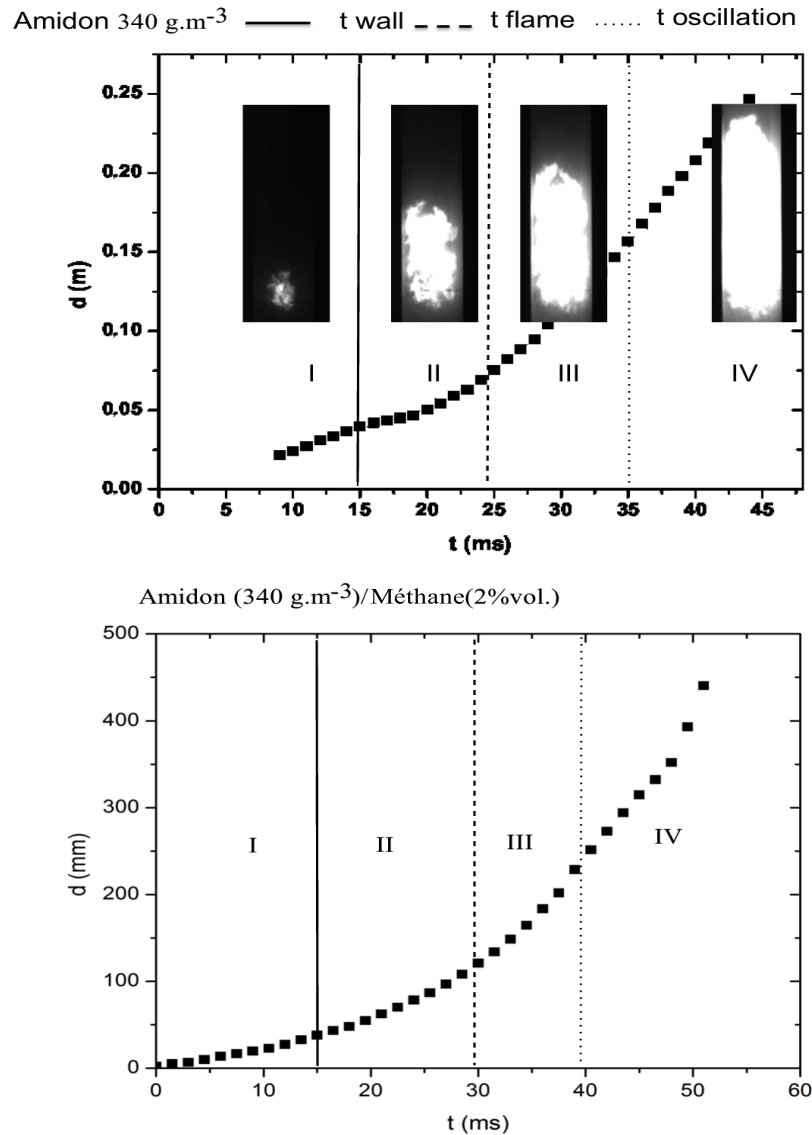


FIGURE 4.16 – Evolution temporelle de la position du front de flamme pour un composé pur (amidon 340 g.m⁻³) et un mélange hybride (amidon 340 g.m⁻³/méthane 2% vol.)

Plusieurs étapes distinctes peuvent être observées lors de la propagation d'une flamme dans un tube ouvert. La figure 4.16 montre les séquences spécifiques de cette propagation pour l'amidon pur à 340 g.m⁻³ et pour un mélange de deux constituants amidon et

méthane de concentrations respectives de 340 g.m^{-3} et $2\%vol$. Il faut noter que le méthane pur n'explose pas à $2\%vol$. Quatre phases peuvent être distinguées [118] :

- phase I : après l'inflammation et la constitution d'un noyau de flamme de taille supérieure au diamètre critique, la flamme se propage de manière sphérique ;
- phase II : la propagation de la flamme est perturbée par la proximité de la paroi, voire plus directement, touche les parois du tube. Un changement progressif du profil de température, de concentration et de vitesse intervient alors ; cette phase est une transition entre une propagation sphérique et une propagation à plat. En conséquence, cette phase n'est pas adéquate pour l'évaluation de la vitesse de combustion.
- phase III : la propagation de la flamme est unidirectionnelle. Un régime pseudo-permanent est alors atteint ;
- phase IV : des phénomènes oscillatoires peuvent être observés sur la courbe retraçant l'évolution de la distance parcourue par la flamme en fonction du temps. La première hypothèse pourrait être que la propagation de la flamme est désormais perturbée par l'ouverture progressive de la soupape située à l'extrémité supérieure du tube. Toutefois, ces mêmes oscillations ont également été observées bien avant l'ouverture de la soupape.

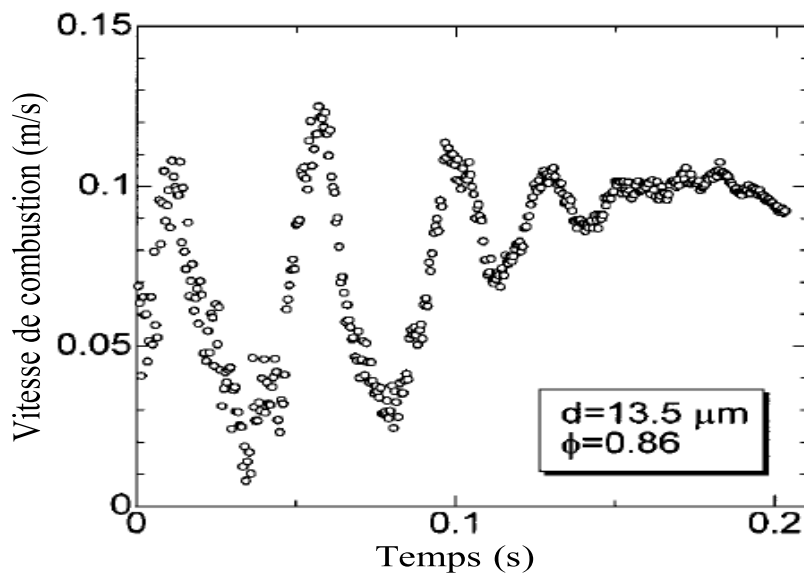


FIGURE 4.17 – La vitesse de combustion dans la propagation oscillatoire de la flamme d'un nuage de particules du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) en microgravité [119]

Une seconde hypothèse pourrait être la génération de phénomènes oscillatoires dus à une compétition entre le transfert thermique en amont du front de flamme et la cinétique d'oxydation [120]. Lorsque la flamme se propage, la température de la

flamme croît, accélérant par là même la cinétique de combustion. Cependant, cet accroissement de la température conduit inévitablement à une augmentation des flux thermiques échangés en amont du front de flamme (notamment des flux radiatifs en T^4). La flamme peut alors se refroidir très brièvement avant de s'accélérer à nouveau, et ainsi de suite, ce qui provoquerait les phénomènes oscillatoires observés (figure 4.17) [119].

Une troisième hypothèse pourrait être liée à des phénomènes oscillatoires dus à des perturbations par les ondes acoustiques. Comme la propagation de la flamme est perturbée par les oscillations dans cette phase, l'évaluation de la vitesse de combustion ne peut donc pas être faite.

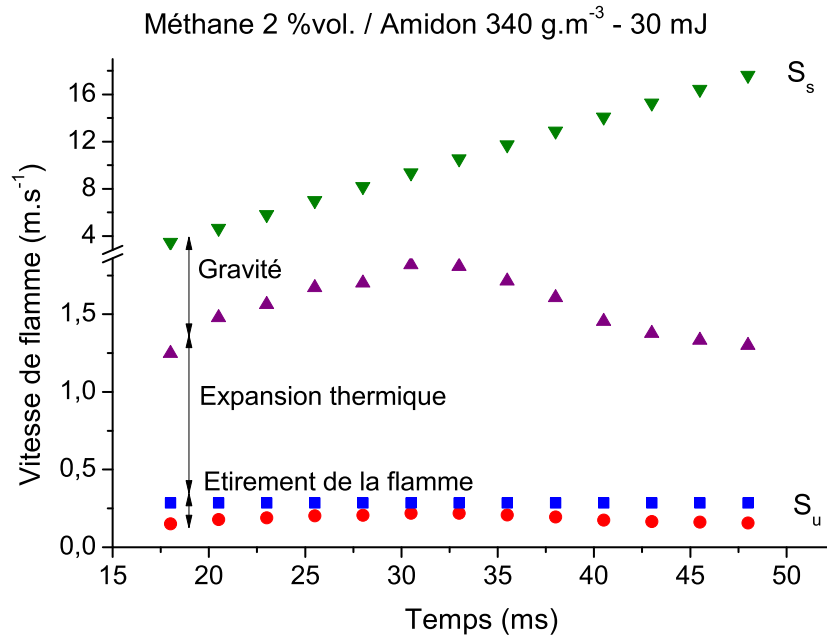


FIGURE 4.18 – Contributions de divers phénomènes à la propagation de la flamme. Exemple d'une flamme de méthane à 2%vol. et d'amidon à une concentration de 340 g.m⁻³. Energie d'inflammation de 30 mJ

La figure 4.18 présente un exemple des diverses étapes du calcul de la vitesse de flamme en phase I et en phase III. Les contributions de chaque phénomène pris en compte lors de l'étape de calcul ont été mises en évidence. Cela démontre notamment l'importance du taux d'étirement de la flamme et la courbure de la flamme sur la turbulence et donc sur la vitesse de combustion laminaire.

Nous notons enfin que les tests ont été conduits à des énergies d'inflammation assez proches de l'EMI, afin d'éviter au maximum le phénomène de surmultiplication (overdriving) rapporté par Cashdollar [33].

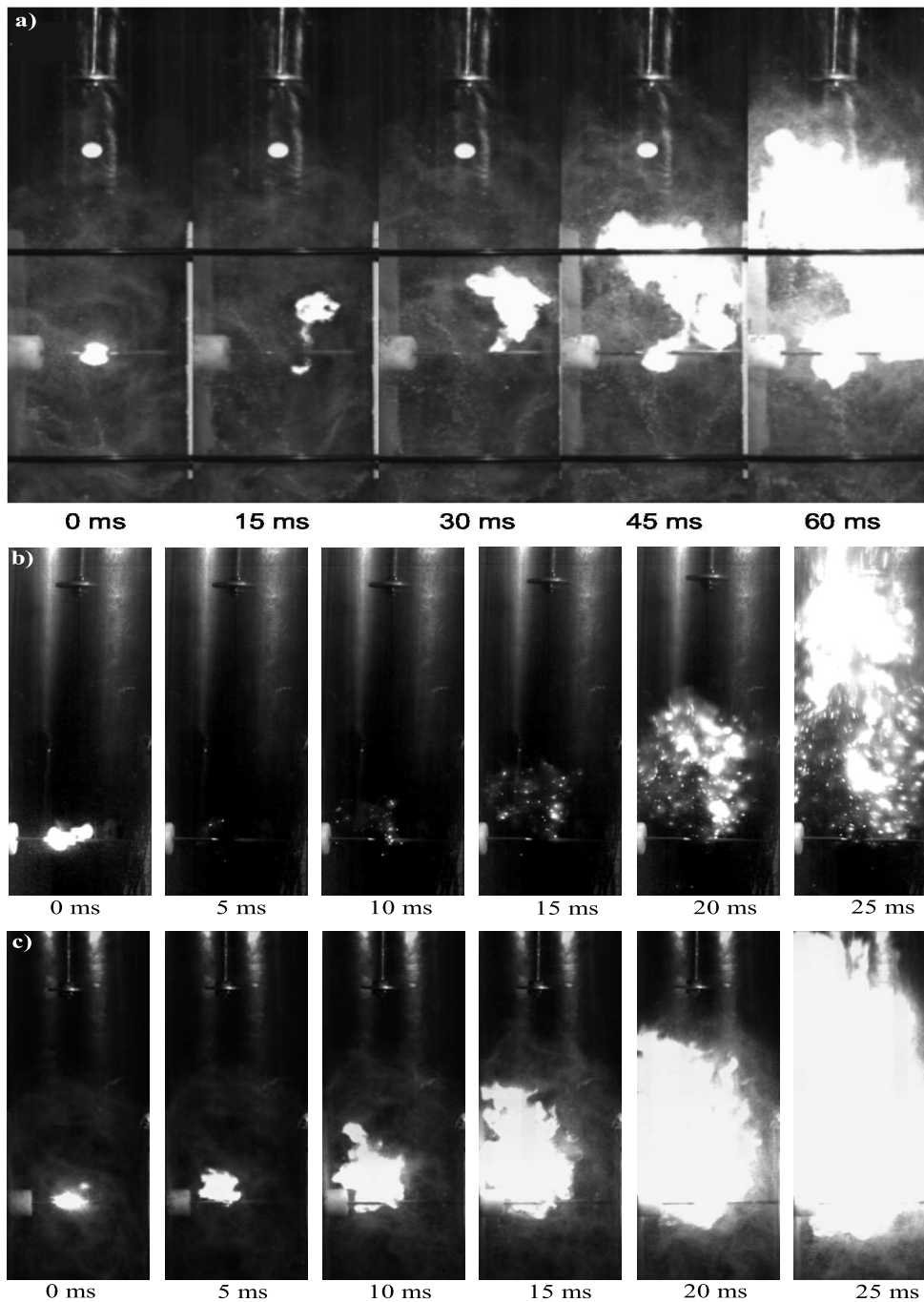


FIGURE 4.19 – Propagation d'une flamme : a) tourteaux de tournesol pur : 250 g.m^{-3} ; b) hexane pur : 1,2%vol. ; c) mélange hexane/tourteaux de tournesol (concentration en tournesol : 250 g.m^{-3} , concentration en hexane : 1,2%vol. Vitesse d'acquisition de $2000 \text{ images.s}^{-1}$)

Dans ce travail, nous nous sommes concentrés sur la phase I de la propagation de la flamme afin de quantifier le rôle de l'étirement et la turbulence. La figure 4.19 montre

une série de photographies typiques enregistrées par notre caméra vidéo à haute vitesse, ces images représentent les processus de propagation de flammes à travers des combustibles purs (tournesol, hexane) et des mélanges hybrides tournesol/hexane dans le tube. Comme le montrent les figures 4.19b et 4.19c, après l'allumage, la flamme du noyau grandit avec une zone lumineuse. Au début, la flamme commence à se propager le long de chaque direction d'une façon sphérique. La flamme atteint ensuite la paroi du tube, elle se propage vers le haut et un étirement de la flamme peut être observé. En présence de poussières, lorsque la concentration en combustible est trop importante, la visualisation de la propagation du front de flamme peut être beaucoup plus difficile (figure 4.19a).

4.4.2 Vitesse de flamme des composés purs

Afin de pouvoir appliquer cette méthode d'analyse aux mélanges hybrides, il était impératif de la tester sur les composés purs, gaz et poudres. Les exemples du méthane et de l'amidon seront détaillés ici. La figure 4.20 montre l'évolution de la vitesse de flamme non étirée en fonction de la concentration en méthane.

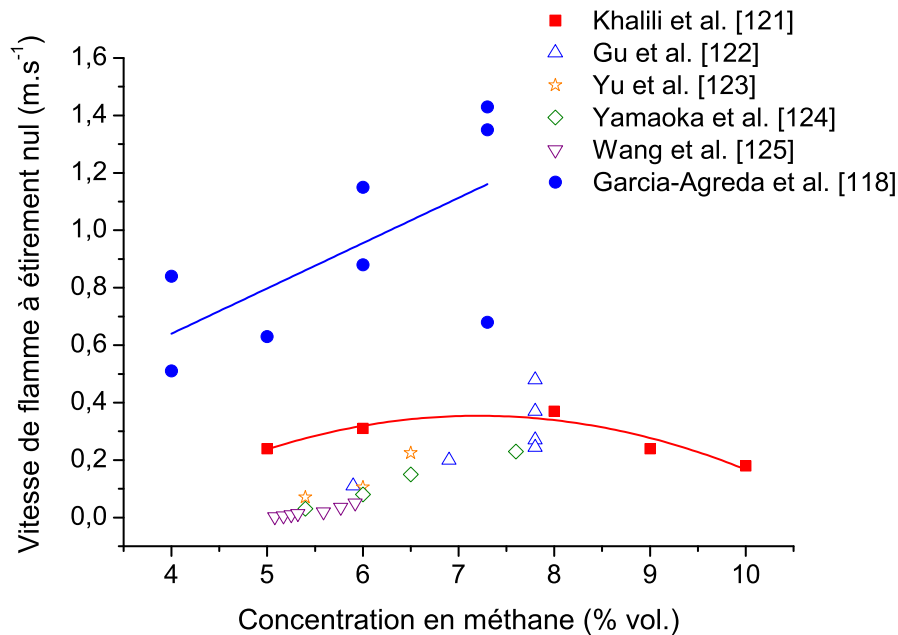


FIGURE 4.20 – Influence de la concentration en méthane sur la vitesse de flamme *non-étirée* des mélanges méthane/air

Dans un premier temps, il faut remarquer les différences de comportements entre les données obtenues par Garcia Agreda et al [43] et celles obtenues lors de cette étude [121] sur le même appareillage. En effet, lors du traitement des données, Garcia-Agreda s'est

focalisée sur l'analyse de l'étape III de la propagation de flamme, alors que notre analyse porte essentiellement sur l'étape I de la propagation de la flamme, c'est-à-dire avant que celle-ci atteigne les parois du tube. Ceci nous permettra de négliger certains des effets de l'enceinte sur le phénomène comme les échanges de chaleur aux parois, l'apparition de turbulence liée aux frottements... Cependant, il serait intéressant de prendre en compte les deux étapes, afin de regarder si les deux approches peuvent apporter des résultats complémentaires.

Des vitesses de flammes non étirées allant de $0,18$ à $0,37 \text{ m.s}^{-1}$ ont été obtenues. Nos données expérimentales sont dans le même ordre de grandeur que les résultats obtenus par d'autres auteurs à l'aide de techniques différentes [122, 123, 124, 125]. De plus, la vitesse de combustion maximale obtenue est de $0,37 \text{ m.s}^{-1}$, ce qui est en accord avec la valeur de $0,36 \text{ m.s}^{-1}$ proposée par Mannan et Lees [113]. Les valeurs semblent néanmoins décalées vers les plus faibles concentrations. Des expériences menées en sphère de 20 L ont confirmé que la stoechiométrie était atteinte pour un ajout de $10\% \text{ vol.}$ de méthane. Une diminution de la vitesse de flamme non étirée est alors attendue pour des concentrations supérieures à $10\% \text{ vol.}$ et non dès 8% comme vu sur la figure 4.20. La dispersion du gaz dans le tube et sa concentration exacte lors de l'inflammation sont donc sujettes à examen. Des prélèvements lors des injections, suivis de mesures de concentration à l'aide de micro-chromatographie en phase gazeuse, devraient permettre de déterminer la concentration exacte dans le tube lors de l'injection d'une quantité donnée de gaz/vapeurs.

L'influence de la richesse sur la longueur de Markstein dans la phase I a également été examinée pour des mélanges méthane/air, puis comparée aux tendances obtenues par Gu et al. [122] (figure 4.21). Si ces valeurs de longueurs de Markstein, allant de $0,4$ à $1,35 \text{ mm}$, semblent légèrement plus faibles que celles proposées par Gu et al. [122], elles sont supérieures à celles citées par Dahoe et al. [126] : de $0,1$ à $0,2 \text{ mm}$ pour le méthane. L'ordre de grandeur ainsi que leur évolution en fonction de la richesse, avec un minimum pour $\Phi = 0,9$, sont en accord avec les données de la littérature et corroborent notre analyse. En conséquence directe de l'évolution du nombre de Lewis en fonction de la richesse, la longueur de Markstein devrait logiquement décroître pour de plus grands Φ , comme cela a été démontré pour d'autres composés [127]. L'évolution de la longueur de Markstein suggère des valeurs de Lewis supérieures à l'unité, ce qui est cohérent avec les résultats exposés par Clarke [128] dans le cas d'une diffusion binaire des constituants. Néanmoins, il faut signaler que, lorsque les flammes sont sujettes à des étirements importants, deux longueurs de Markstein peuvent être distinguées : l'une prenant en compte les contraintes hydrodynamiques de l'écoulement, l'autre les effets de courbure de flamme [126]. Comparer des longueurs de Markstein dépend donc grandement des définitions

choisies pour représenter ce paramètre. Dans notre cas, les effets de courbure de flamme ayant été intégrés lors de l'analyse, \mathcal{L} représente spécifiquement l'impact des instabilités hydrodynamiques sur l'étirement de la flamme (Dufaud [65]).

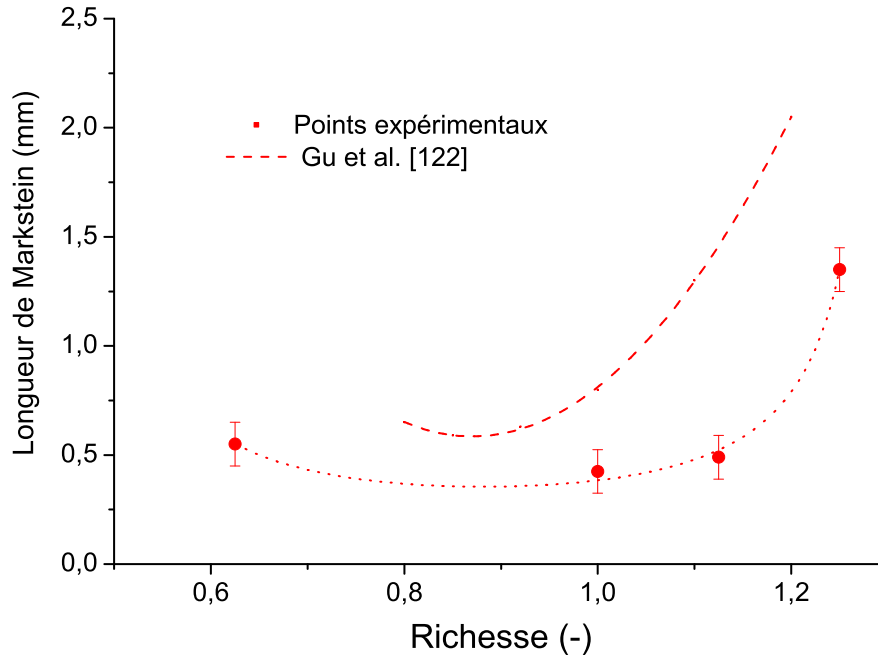


FIGURE 4.21 – Influence de la richesse des mélanges méthane/air sur la longueur de Markstein

Une analyse similaire a été conduite pour des mélanges amidon/air. Dans un premier temps, il est légitime de s'interroger sur l'applicabilité de la relation de Clavin, développée pour des mélanges gazeux turbulents, à des mélanges contenant des solides en suspension. Toutefois, pour la plupart des composés organiques de petite taille (par exemple, pour l'amidon), lorsque la température de flamme est suffisante, l'étape de pyrolyse est très rapide comparée à la phase de combustion. Ainsi, la présence de concentrations importantes de gaz de pyrolyse en amont du front de flamme, dans la zone de préchauffage, nous permet de penser que la relation de Calvin est applicable pour ce type de mélanges [5].

Au début de la propagation de la flamme, lorsque sa distance parcourue est faible, le taux d'étirement de sa surface est grand et la vitesse de propagation de la flamme est faible. On constate alors que le taux d'étirement de la flamme diminue avec l'accroissement de la vitesse fondamentale (figure 4.22). Des vitesses de flamme non étirée comprises entre $0,26$ et $0,34 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ont été obtenues. Ces valeurs semblent en accord avec les travaux de Dahoe et al. [126], qui proposent des vitesses laminaires de flamme d'amidon comprises

entre $0,15$ et $0,3 \text{ m.s}^{-1}$, et ceux de Proust [5], rapportant des valeurs de S_{ul} de l'ordre de $0,35 \text{ m.s}^{-1}$ pour les flammes générées par l'explosion de suspensions d'amidon.

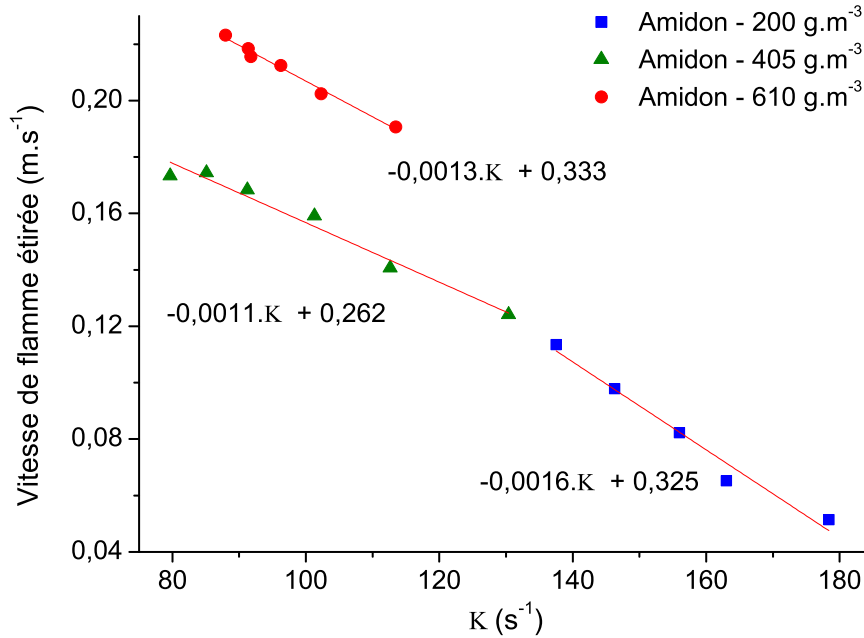


FIGURE 4.22 – Influence de la concentration en amidon sur le comportement de la flamme face à son étirement - $t_v = 120 \text{ ms}$ et énergie d'inflammation de 300 mJ . Phase I

L'influence de la concentration en amidon sur les vitesses de flamme a été étudiée. Il apparaît que la vitesse maximum de flamme est obtenue par des concentrations en poudres de 405 g.m^{-3} , la concentration stoechiométrique étant égale à 240 g.m^{-3} . Une décroissance de S_u est alors observée pour des mélanges riches. Des longueurs de Markstein comprises entre $1,1$ et $1,6 \text{ mm}$ ont été déterminées, ce qui est en désaccord avec les valeurs de 11 mm proposées par Dahoe et al. [126] pour l'amidon de maïs. Proust [5] propose une valeur de $8,5 \text{ mm}$ pour le même composé.

La figure 4.23 présente les résultats obtenus par Garcia-Agreda et al. [118] sur la vitesse de flamme étirée de l'acide nicotinique en fonction du taux d'étirement, ces résultats ont été obtenus en utilisant le même appareillage que nous. Les vitesses de flammes non étirées sont comprises entre $7,8$ et $12,8 \text{ cm.s}^{-1}$. Les longueurs de Markstein sont très petites ($0,58$ et $0,02 \text{ mm}$) et beaucoup plus faibles que les valeurs que nous avons trouvé pour l'amidon. Cette incohérence dans les résultats pourrait être expliquée par des erreurs d'interprétation ainsi qu'à la précision de la méthode d'analyse qui s'est perfectionnée au fur et à mesure. Nous avons modifié, amélioré notre méthode en prenant en compte des phénomènes supplémentaires et en traitant les vidéos à l'aide de la boîte à outils Matlab de

traitement d'images, complétée par un programme développé par Nicolas Cuervo (dans le cadre de sa thèse en collaboration avec l'Université de Naples). Ceci montre que l'analyse des courbes et des vidéos est très sensible et c'est donc un point-clé pour le futur.

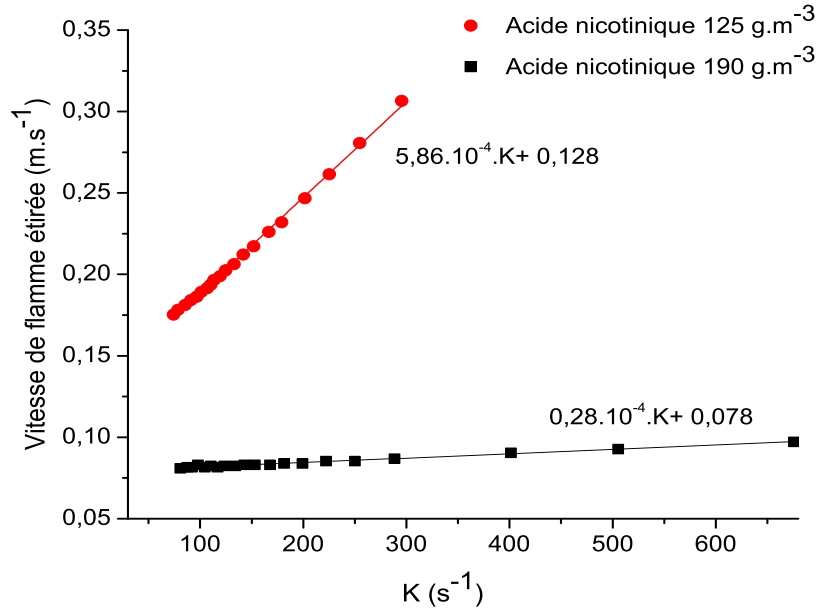


FIGURE 4.23 – Influence de la concentration en acide nicotinique sur le comportement de la flamme face à son étirement - $t_v = 130 \text{ ms}$ et énergie d'inflammation de 30 mJ . Phase I [118]

4.4.3 Vitesse de flamme des mélanges hybrides

Plusieurs mélanges hybrides ont été testés : méthane/amidon, hexane/tourteaux de tournesol, méthane/niacine [118]... Ainsi, les impacts de l'ajout d'amidon sur la vitesse des flammes issues de mélanges méthane/air et de l'injection de méthane sur la propagation des flammes de mélanges amidon/air ont été quantifiés. Des exemples sont donnés sur les figures 4.24 et 4.25. En figure 4.24, les vitesses de flammes étirées sont présentées en fonction du taux d'étirement à deux concentrations différentes de méthane (2 et 3%vol.) et à une concentration fixe en poussière ($C = 340 \text{ g.m}^{-3}$).

La variation de la concentration en méthane (de 2 à 3%vol.) conduit à des valeurs de vitesses de flammes **non étirées** constantes et de l'ordre de $0,28 \text{ m.s}^{-1}$ en phase I. Nous remarquons également que la propagation des flammes lors de la phase III est identique pour ces deux concentrations. Nous notons également qu'à 2 et 3%vol., la concentration en méthane est inférieure à la *LIE*, alors que la concentration en poussière de 200 g.m^{-3} est

supérieure à la *CME*, bien que l'énergie d'inflammation utilisée (30 mJ) soit inférieure à l'*EMI* de l'amidon. Ainsi, il a été précédemment démontré que de faibles quantités de gaz, même inférieures à la *LIE*, peuvent avoir une influence significative sur l'inflammation des mélanges hybrides.

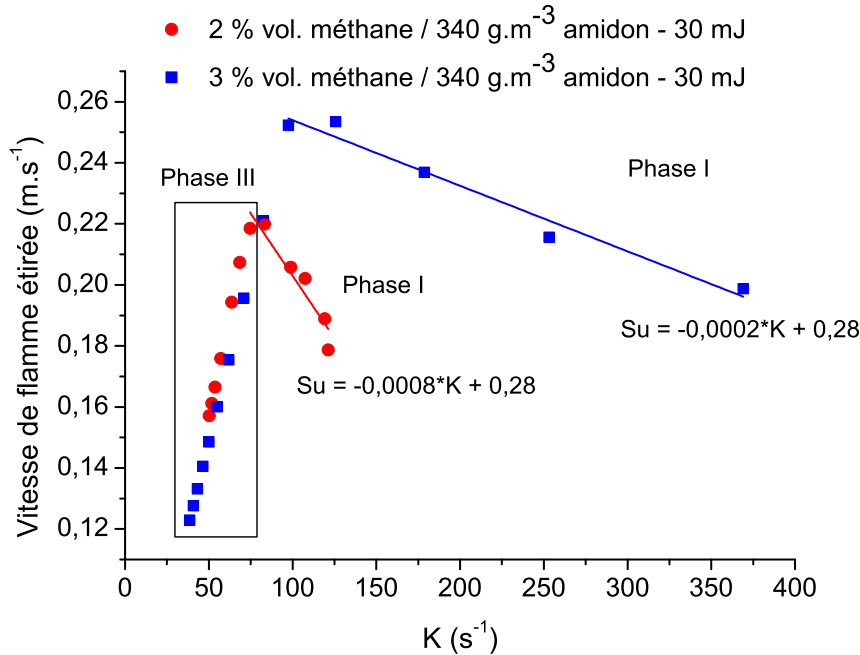


FIGURE 4.24 – Evolution de la vitesse de flamme *étirée* de mélanges hybrides méthane/amidon en fonction du taux d'étirement

Sur la figure 4.24, l'effet principal est observé sur les longueurs de Markstein. Néanmoins, si une valeur de $0,8 \text{ mm}$ semble en cohérence avec les résultats précédents obtenus pour les composés purs, la valeur obtenue pour $3\% \text{ vol.}$ de méthane étonne par son faible niveau ($0,2 \text{ mm}$).

Les valeurs de vitesses de flammes **non étirées** sont donc inférieures à celles obtenues pour le méthane pur et également plus faibles que celle obtenue pour une flamme d'amidon pur à 200 g.m^{-3} ($0,325 \text{ m.s}^{-1}$ sur la figure 4.22). Il faut cependant souligner que les énergies d'inflammation sont différentes pour ces deux expériences (30 et 300 mJ), ce qui peut modifier les propagations des flammes. Enfin, le changement de pente observé dans la phase III implique que la longueur de Markstein est négative ($-1,3 \text{ mm}$), ce qui indique que le nombre de Lewis est inférieur à l'unité. En conséquence, durant cette étape de la propagation, la vitesse de combustion croît lorsque l'étirement augmente, la flamme devient plus instable et elle devient sujette à des phénomènes d'extinction.

La figure 4.25 montre que sur une plus large gamme de concentration, la vitesse de flamme **non étirée** de ces mélanges croît, lorsque la concentration en méthane augmente de 2 à 6%*vol.*, ce qui est cohérent avec d'autres observations [53]. S_u atteint une valeur maximale de $0,34 \text{ m.s}^{-1}$, ce qui est très proche de la vitesse maximale de combustion du méthane pur : $0,37 \text{ m.s}^{-1}$. Les points expérimentaux représentés par des carrés sur la figure 4.25 représentent des mélanges hybrides dont la richesse est supérieure à l'unité. La propagation de la flamme semble alors principalement gouvernée par la combustion du méthane. Le cercle représente la valeur maximale de vitesse de flamme **non étirée** obtenue pour des mélanges méthane/amidon, i.e. $0,44 \text{ m.s}^{-1}$. Cela correspond à un mélange pauvre, proche de la stoechiométrie. Cela semble impliquer que, contrairement aux résultats présentés par Wang et al. [129] pour l'amidon pur, la concentration en poussière joue un rôle non négligeable dans la propagation de la flamme.

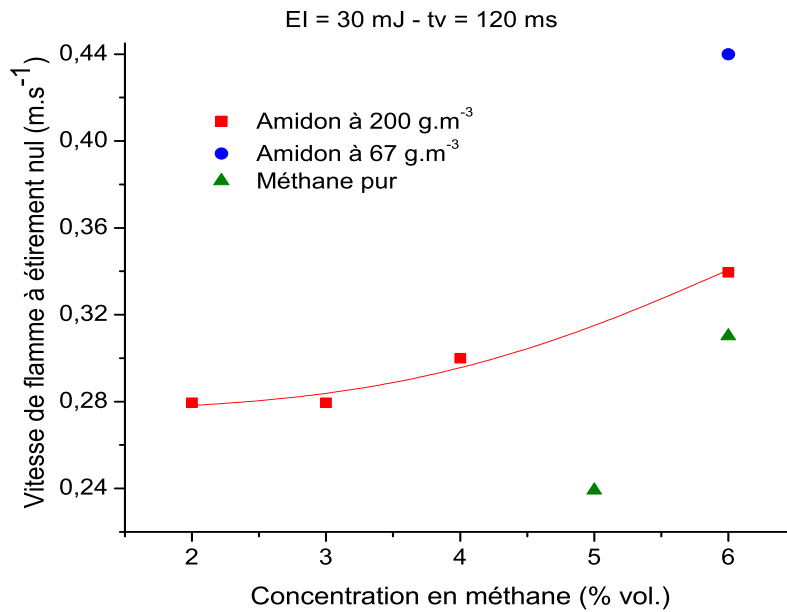


FIGURE 4.25 – Evolution de la vitesse de flamme à **étirement nul** en fonction de la concentration en méthane pour des mélanges méthane/amidon

D'autres tests ont été conduits sur des mélanges méthane/niacine [118] et hexane/tourteaux de tournesol. Dans le cas de ce dernier mélange, il a été démontré que la présence de particules modifie fortement la longueur de Markstein, passant de $0,2 \text{ mm}$ à 2 mm . L'ajout de poudres et, par conséquent, de gaz de pyrolyse à un mélange gaz/air, induit des changements de diffusivité thermiques et massiques du mélange réactionnel, modifiant ainsi les nombres de Lewis et de Markstein. La figure 4.28 montre que la longueur

de Markstein est comprise entre 0,2 et 0,6 mm pour des mélanges de 6%vol. de méthane et d'amidon à 200 g.m^{-3} . La présence simultanée d'amidon et de méthane semble conduire, sous certaines conditions, à des longueurs de Markstein relativement faibles. Garcia-Agreda et al. [118] a effectué la même étude sur le mélange acide nicotinique-méthane. La figure 4.26 présente les vitesses de combustion **étirées** en fonction du taux d'étirement pour les mélanges acide nicotinique-méthane/air à $C = 190 \text{ g.m}^{-3}$ et deux concentrations en méthane (1 et 2%vol.). Dans ce cas, la vitesse de combustion **non étirée** est affectée légèrement par la teneur en méthane (0,12 et 0,13 m.s^{-1} , respectivement). Par ailleurs, les longueurs de Markstein sont très petites, allant de 63 à 71 μm , ce qui suggère que les flammes de mélanges acide nicotinique/méthane sont plus stables et résistantes à l'extinction que les mélanges amidon-méthane/air.

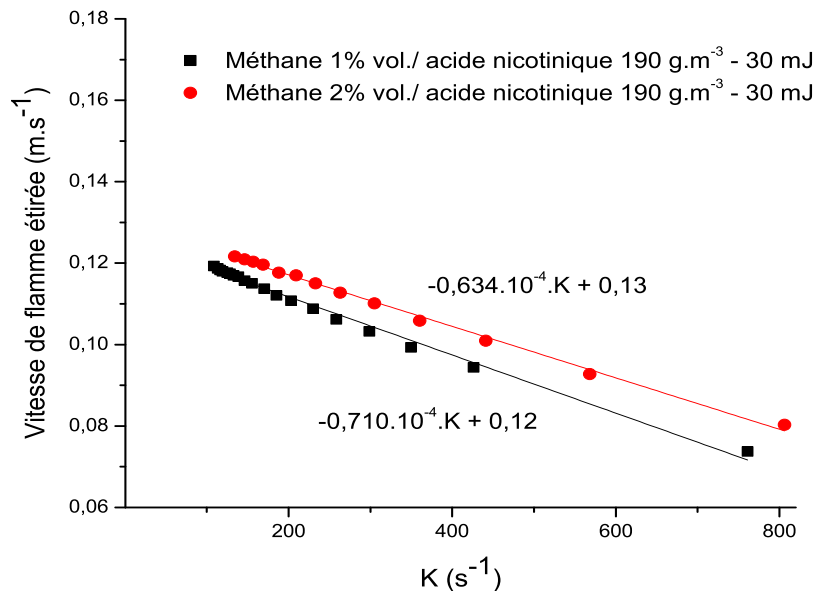


FIGURE 4.26 – Evolution de la vitesse de flamme **étirée** de mélanges hybrides méthane/acide nicotinique en fonction du taux d'étirement. Phase I [118]

La figure 4.27 présente des vitesses de flammes à **étirement nul** de 22 à 36 cm.s^{-1} pour les mélanges tourteaux de tournesol/hexane. Ces résultats sont cohérents avec les données de la littérature proposant une vitesse fondamentale de combustion de l'hexane qui atteint au maximum 38 cm.s^{-1} pour une richesse unitaire [113]. Les essais à richesse constante reproduits en figure 4.27 démontrent que ce seul paramètre ne permet pas de déterminer la stabilité de la flamme et que le ratio entre les concentrations de combustibles solides et gazeux est également un paramètre influent. L'analyse plus fine et systématique de ces

données permettra de déterminer les conditions de déstabilisation et donc d'extinction de ces flammes de mélanges hybrides.

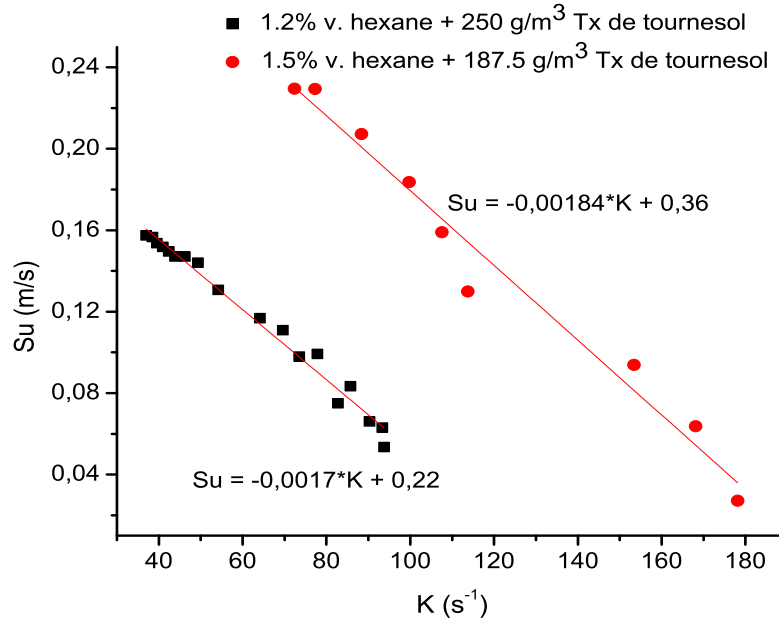


FIGURE 4.27 – Evolution de la vitesse fondamentale de la flamme *étirée* en fonction de l'étirement pour des mélanges hybrides tourteaux de tournesol/hexane

Au vu de la définition du nombre de Markstein Ma , la longueur de Markstein et l'épaisseur de flamme ont été comparées. Les épaisseurs de flammes de méthane varient de 0,2 à 0,6 mm pour des richesses proches de la stoechiométrie [130]. En ce qui concerne les poussières pures, les épaisseurs de flammes sont considérablement plus importantes que pour les mélanges gazeux. Ainsi, pour le lycopode par exemple, une épaisseur de flamme de l'ordre de 20 mm a été déterminée [131]. Ainsi, ajouter du méthane à une flamme issue d'un mélange d'amidon conduit à une diminution de la longueur de Markstein de 1,1 mm à 1,6 mm pour l'amidon, à 0,2 mm pour certains mélanges. Une tendance similaire a été observée pour l'addition de faibles quantités de poudres dans des mélanges gaz/air. En conséquence, avec de tels mélanges hybrides, l'impact de la courbure de flamme sur sa vitesse et de la sensibilité de la vitesse de flamme à l'étirement sont probablement plus importants. Un tel comportement a déjà été observé par Chen et al. [93] pour des mélanges hydrogène/méthane : ajouter du méthane à l'hydrogène et de l'hydrogène à du méthane tend à déstabiliser la flamme.

Néanmoins, la longueur de Markstein \mathcal{L} dépend fortement de la richesse du mélange. Ainsi, afin de mettre en évidence l'influence du ratio gaz/poussière sur ce paramètre, des expériences à richesse fixées et à ratio gaz/poussière variable ont été faites (figure 4.27).

4.4.4 Influence de la turbulence initiale du mélange

En faisant varier le délai d'inflammation t_v , le niveau initial de la turbulence de la suspension est évidemment fortement modifié. De plus, la hauteur de la suspension dans le tube et donc sa concentration lors de l'inflammation sont également changées. L'inflammabilité et l'explosivité d'un gaz ou d'une vapeur peuvent, nous l'avons vu précédemment, être grandement modifiées par la présence conjointe de poussières en suspension. L'une des raisons avancées afin d'expliquer les comportements spécifiques relevés est la modification de la turbulence initiale du nuage, suite à l'introduction de particules solides. En effet, lors de la dispersion initiale des réactifs, l'énergie libérée lors de l'ouverture des électrovannes est répartie différemment en l'absence ou en présence de poudres. Comparer des mélanges hybrides de compositions diverses à un t_v donné n'a donc de signification physique que si l'on ne prend pas en compte ce changement de turbulence initiale.

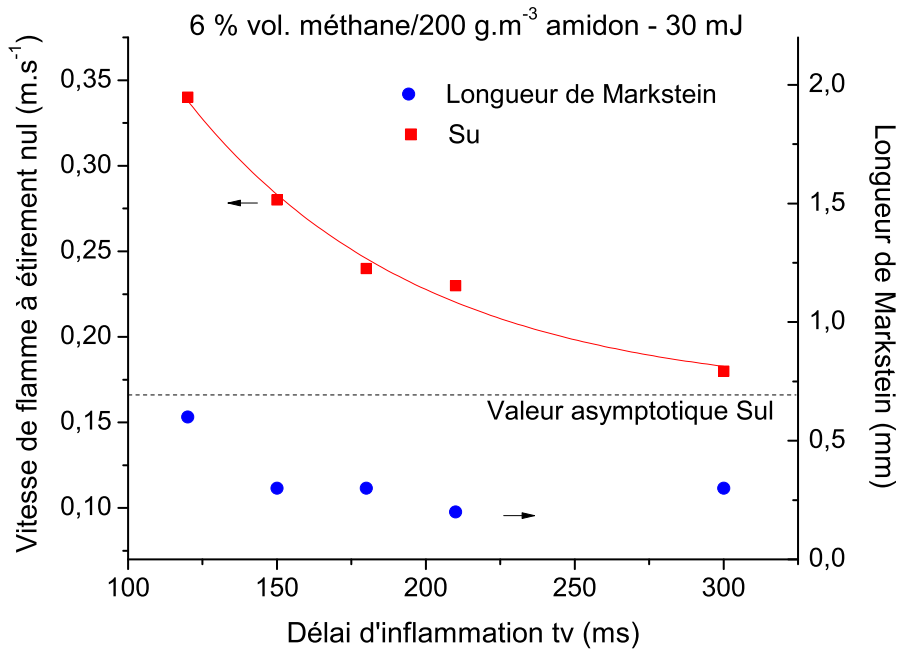


FIGURE 4.28 – Evolution de la vitesse de flamme à **étirement nul** et de la longueur de Markstein pour des mélanges méthane 6 %vol./amidon 200 g.m⁻³ en fonction du délai d'inflammation

La figure 4.28 montre notamment la décroissance de la vitesse de flamme **non étirée** en fonction du délai d'inflammation pour un mélange 6%vol. de méthane/200 g.m⁻³ d'amidon. Avec l'extrapolation de ces données, une valeur asymptotique de S_u est obtenue : il s'agit de la vitesse laminaire de flamme de 0,16 m.s⁻¹ (S_{ul}). Cette valeur est beaucoup plus faible que la vitesse de flamme **non étirée** obtenue pour un t_v de 120 ms

par exemple, ce qui confirme la contribution importante de l'intensité de la turbulence de la suspension initiale sur la propagation des flammes.

Une analyse comparable de l'influence du délai d'inflammation a été menée par Wang et al. [132] sur l'amidon de maïs. Cette étude leur a permis de déterminer la transition entre les flammes turbulentes et les flammes laminaires. En suivant un raisonnement similaire, il semble qu'un délai d'inflammation t_v de 300 ms peut être retenu comme délai représentant la transition entre ces deux régimes. En effet, à 300 ms, la différence entre S_u et S_{ul} est inférieure à 10%.

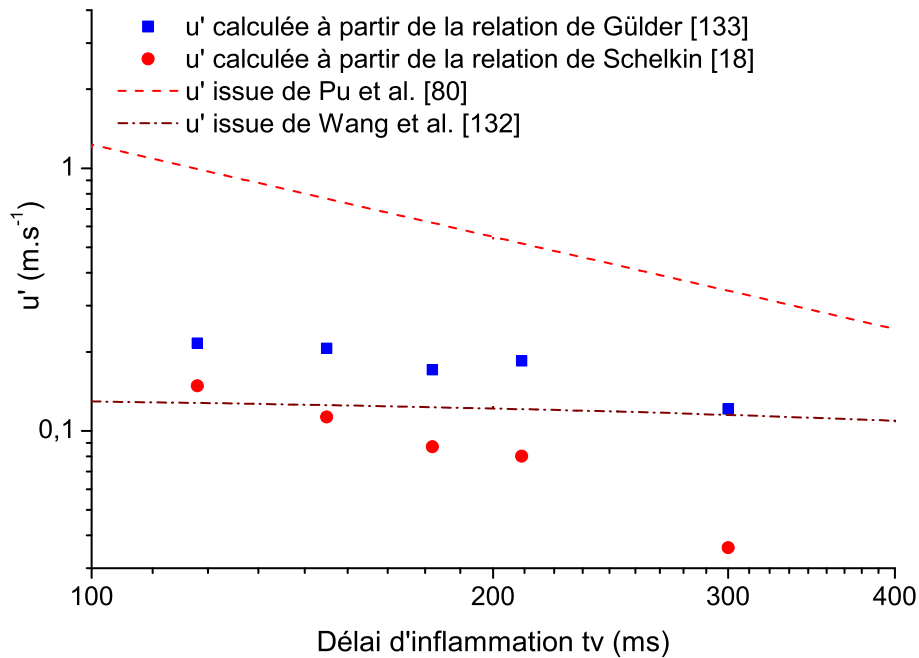


FIGURE 4.29 – Comparaison entre la vitesse RMS u' calculée à partir des expériences réalisées sur le tube pour des mélanges méthane/amidon et d'autres données expérimentales de la littérature. Pu et al. : niveau turbulence dans la sphère de 20 L ; Wang et al. : niveau de turbulence dans le tube de Hartmann

Le délai d'inflammation est également lié à la vitesse RMS ou écart quadratique moyen des fluctuations de vitesse u' . Des relations établies par d'autres auteurs ont été utilisées afin de mettre en évidence ce lien (figure 4.29) [132, 133, 80]. Dans les premiers moments de la propagation de la flamme (phase I), l'accroissement du front de flamme conduit à une augmentation de la vitesse de flamme. Par conséquent, le temps caractéristique de la turbulence est supérieur au temps de combustion des particules, ce qui permet d'utiliser

la relation de Schelkin développée pour les flammes gazeuses à front fripé [23, 18] :

$$\frac{S_t}{S_{ul}} = \sqrt{1 + \left(\frac{2 \cdot u'}{S_{ul}}\right)^2} \quad (4.3)$$

où S_t est la vitesse de la flamme turbulente.

Une autre équation a également été testée sur la base des travaux de Gülder [133] :

$$\frac{S_t}{S_{ul}} = 0,65 \left(\frac{u'}{S_{ul}}\right)^{3/4} \left(\frac{U}{\delta_L}\right)^{1/4} \quad (4.4)$$

où U est l'échelle intégrale de la turbulence (échelle des plus grandes perturbations) et δ_L est l'épaisseur de la flamme qui a été prise comme étant égale à l'épaisseur d'une flamme de méthane pure, selon les travaux d'Heravi et al. [130]. Cette hypothèse peut être justifiée par le fait que pour des mélanges contenant 6 %vol. de méthane, le profil de flamme adopte clairement un tracé parabolique (figure 4.35) et que le front de flamme principal est essentiellement défini par le comportement du méthane.

L'équation de Schlenkin tend à sous-estimer u' pour de grands tv . Les estimations du paramètre u' ont été comparées aux données expérimentales déterminées par Wang et al. [132] sur un tube ouvert et par Pu et al. [80] sur une sphère de $20 L$. La relation développée par Gülder paraît donner des estimations satisfaisantes au regard des données de Wang et al. [132]. Des expériences complémentaires devront être menées à l'aide de Vélocimétrie par Image de Particules (*PIV*) afin de confirmer ces tendances.

Au regard de la classification des flammes établie par Borghi [134], il apparaît que les mélanges hybrides gaz/solides appartiennent à la catégorie des « flamelettes » : une flamme principale se propageant avec un front laminaire interagissant avec des perturbations plus conséquentes que l'épaisseur de flamme [110].

D'autres essais impliquant le délai d'inflammation tv ont été menés sur des mélanges éthanol/stéarate de magnésium (figure 4.30).

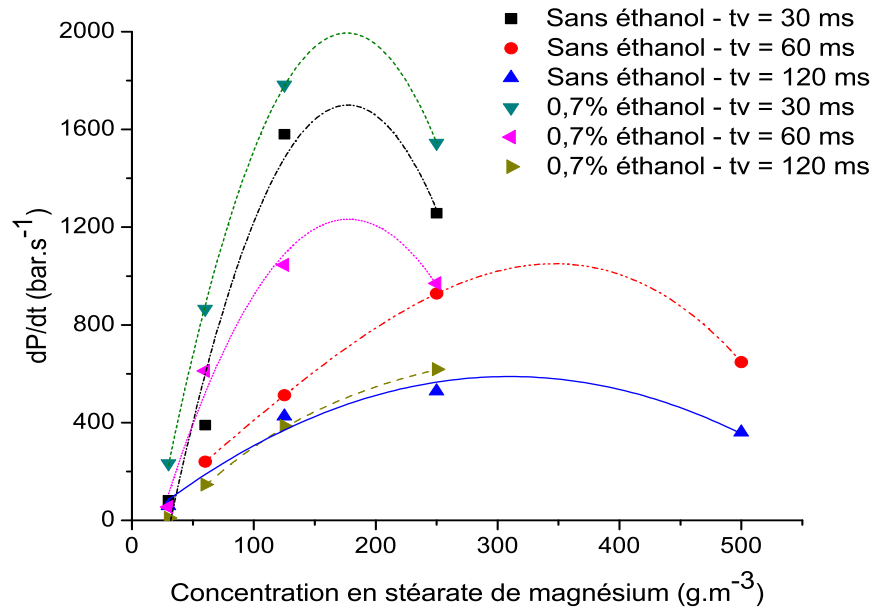


FIGURE 4.30 – Influence du délai d'inflammation sur l'explosivité de mélanges hybrides stéarate de magnésium/éthanol

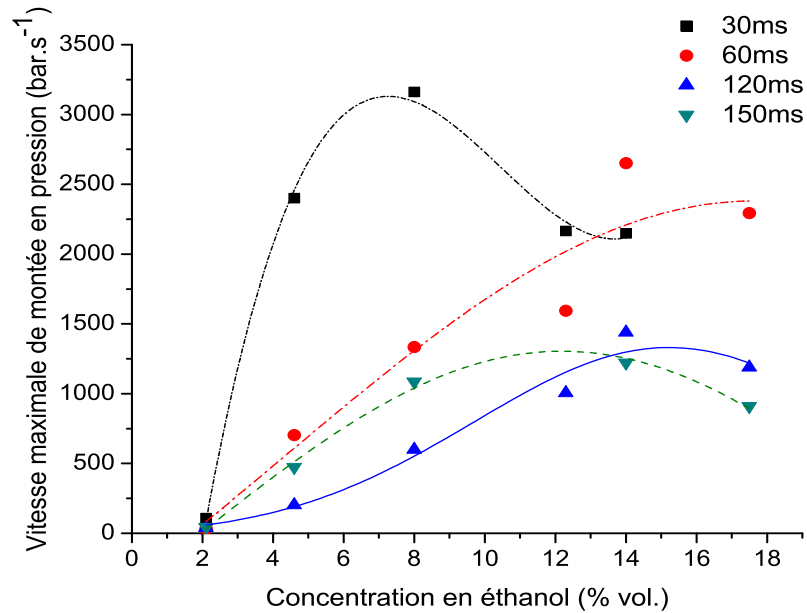


FIGURE 4.31 – Influence du paramètre tv sur la vitesse maximale de montée en pression de vapeurs d'éthanol

Hors de la thématique des mélanges hybrides, l'influence du paramètre tv a été démontrée de nombreuses fois, tant pour les gaz/vapeurs que pour les poussières [2, 135]. Les figures 4.31 et 4.32 montrent l'influence de ce paramètre sur la vitesse maximale de montée en pression de vapeurs d'éthanol et sur celle de stéarate de magnésium. A partir des figures 4.31 et 4.32, nous constatons un décalage de la concentration maximale (concentration pour laquelle le maximum de vitesse de montée en pression est atteint). Pour des tv compris entre 60 et 150 ms , les concentrations maximales expérimentales de l'éthanol et de stéarate de magnésium sont respectivement de 14% et 250 $g.m^{-3}$, tandis que pour un tv de 30 ms , les concentrations maximales sont décalées respectivement vers 8% et 125 $g.m^{-3}$. Ce décalage s'explique : d'une part, par la sédimentation des particules qui est plus importante pour des tv plus grands, d'autre part, lorsque la turbulence diminue (tv augmente), le prémélange combustible/comburant en amont de la flamme est moins important, ce qui a pour effet de défavoriser la propagation de la flamme. Ainsi, la vitesse maximale de montée en pression sera atteinte pour des concentrations plus élevées, lorsque le tv augmente [2].

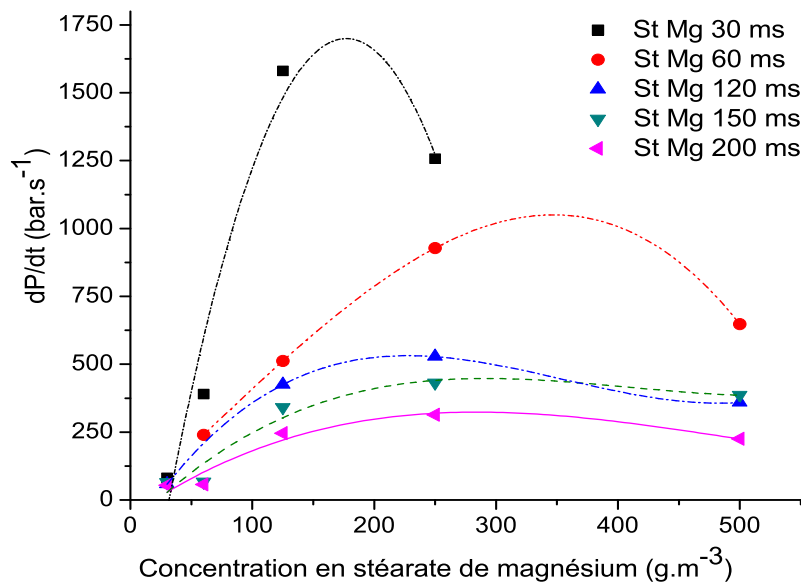


FIGURE 4.32 – Influence du paramètre tv sur la vitesse maximale de montée en pression de poussière de stéarate de magnésium

Dans la figure 4.33, nous observons que la présence de l'éthanol dans l'atmosphère, même avec une concentration très inférieure à sa limite inférieure d'inflammabilité (LIE) augmente la vitesse de montée en pression du mélange hybride pour différents délais

d'inflammation (30 ms, 60 ms et 120 ms). Ceci peut être expliqué par le fait que, lorsque la turbulence augmente pour un même mélange (i.e. lorsque tv diminue), on modifie la forme du front de flamme. Cela entraîne un changement des phénomènes hydrodynamiques : étirement et effet de courbure vus précédemment qui engendrent un front de flamme plus important. La propagation de flamme étant un phénomène fréquemment régi par la conduction, c'est-à-dire par le transfert thermique, la modification du front de flamme entraîne une modification du flux conductif. En effet, on passe d'un front de flamme quasi sphérique (pour de faibles turbulences) à un front de flamme « fripé ». La modification de la forme du front de flamme signifie la modification de la surface d'échange de la flamme. Un front de flamme fripé possède une surface d'échange plus importante, ce qui engendre une meilleure diffusivité thermique et donc une meilleure propagation de la flamme au sein de la sphère, c'est ce que nous allons voir en détail dans le paragraphe suivant.

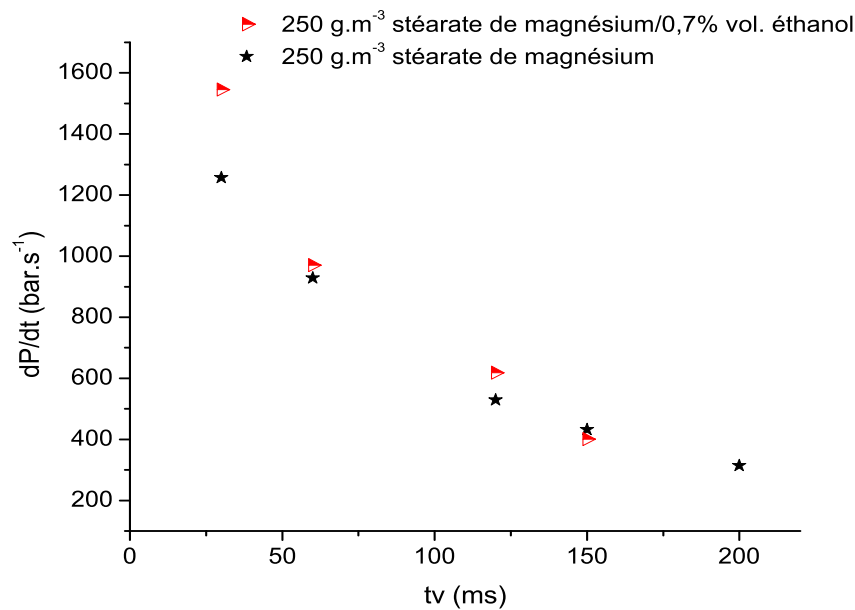


FIGURE 4.33 – Vitesse de montée en pression pour stéarate de magnésium seul (250 g.m^{-3}) et pour le mélange hybride d'éthanol (0,7%vol.) et stéarate de magnésium (250 g.m^{-3}) en fonction du délai d'inflammation (tv)

4.5 Impact du transfert de chaleur

La flamme se propage selon deux principaux régimes : déflagration et détonation. Nous n'aborderons pas ce dernier cas. Dans le cas d'une déflagration, la propagation de la flamme se produit essentiellement par conduction thermique du front de flamme vers le

mélange de gaz imbrûlés. Ceci est valable dans le cas d'un nuage de gaz, mais peut également l'être pour des suspensions de particules organiques de faibles tailles dont la pyrolyse ou volatilisation sera rapide. Cependant, toute extrapolation abusive est à bannir et la présence de particules dans la zone de préchauffage, surtout si leur concentration est importante, peut modifier significativement les transferts thermiques lors de la propagation. Vignes [26] a déjà signalé dans sa thèse que dans le cas de particules d'aluminium, la propagation des flammes pouvait se faire également par rayonnement, ce qui est notamment susceptible de limiter l'application de la loi cubique. En effet, la présence de rayonnement tend à accroître l'épaisseur de flamme, alors que la loi cubique est uniquement valide pour les flammes de faibles épaisseurs. De même, la mise en évidence de limitation diffusionnelle, en particulier pour des matériaux organiques, augmente la durée de persistance de la particule et donc son impact sur le flux rayonné. D'une manière générale, la présence de solides pulvérulents en suspension dans la zone de préchauffage conduit à une absorption plus importante de l'énergie libérée par la flamme et, par conséquent, à des phénomènes radiatifs dont la contribution n'est plus forcément négligeable au regard de la propagation de la flamme.

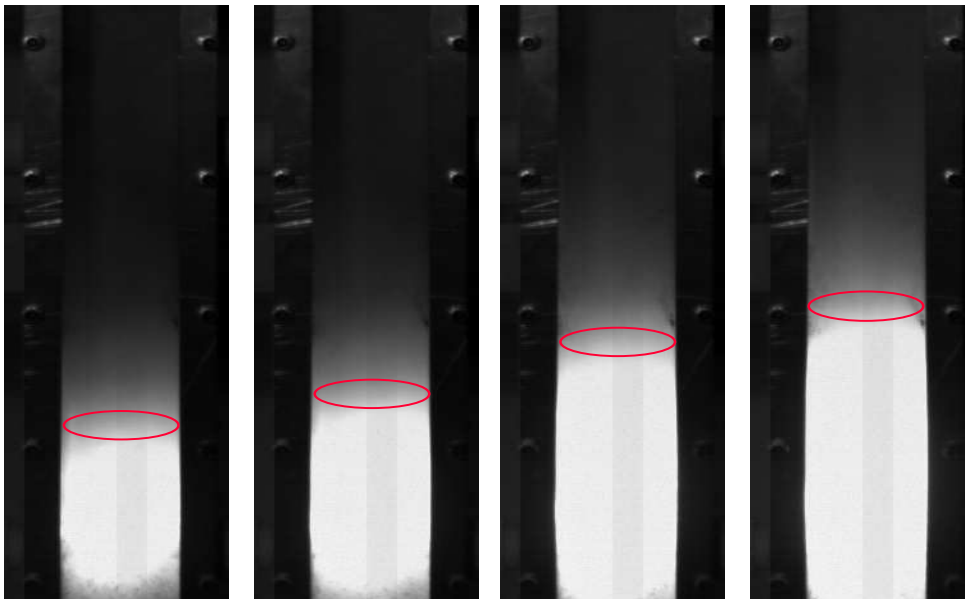


FIGURE 4.34 – Images de la propagation de la flamme du tourteau de tournesol (1500 g.m^{-3})

Il faut ajouter que la présence de particules en suspension dans la zone de préchauffage a également un impact sur la diffusion de la lumière. Dufaud, dans ses travaux d'habilitation à diriger des recherches, a indiqué que l'introduction du paramètre de taille de la théorie de Mie $\pi.dp/\lambda$ peut être intéressante, notamment dans le cas des nanoparticules

[65].

De même, il peut s'avérer intéressant d'étudier les effets de thermophorèse en amont des fronts de flamme [136]. L'effet thermophorétique conduisant généralement à l'éloignement des plus grosses particules de la région chauffée, contrairement aux poudres de petits diamètres, des phénomènes de ségrégation peuvent être observés en plus des transferts conductifs et/ou radiatifs.

L'évaluation des quantités de chaleur rayonnée n'est pas si évidente dans le cas des explosions de poussières. L'utilisation d'une caméra vidéo ultra-rapide (Phantom V91) et de logiciels de traitement d'images a permis la visualisation de la structure de la flamme et des phénomènes radiatifs (figure 4.34).

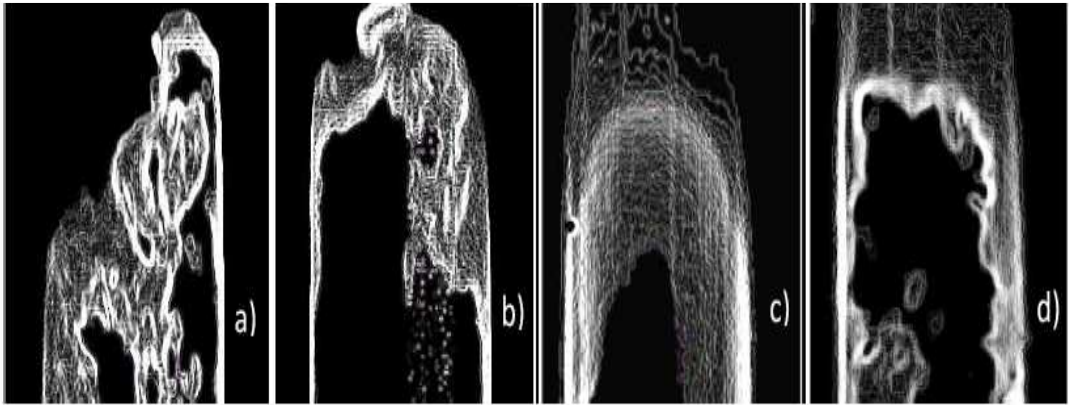


FIGURE 4.35 – Visualisation des fronts de flammes : a) amidon à 200 g.m^{-3} - $tv = 120 \text{ ms}$, b) méthane 6% vol./amidon 200 g.m^{-3} - $tv = 120 \text{ ms}$, c) méthane à 6%vol.- mélange initial au repos, d) méthane à 6%vol.- $tv = 120 \text{ ms}$. Vitesse d'acquisition de $2000 \text{ image.s}^{-1}$

Dans le cas de la combustion d'un prémélange de gaz ou de vapeurs, le front de flamme décrit, sous certaines conditions [55], un paraboloïde presque parfait. C'est le cas de la figure 4.35c pour une explosion d'un mélange de méthane initialement au repos. Contrairement à l'exemple précédent, le même mélange enflammé à un tv de 120 ms présente un front fripé caractéristique (figure 4.35d). Dans le cas de nuages de poussières, la suspension est initialement turbulente et de grandes perturbations (large eddies) modifient la structure de la flamme turbulente (figure 4.35a) [94]. Des flammes distinctes sont observées en aval du front de flamme principal [129]. La structure de la flamme diffère grandement de celle des flammes de mélanges gazeux homogènes : la combustion a lieu à l'interface de groupement de particules et non directement à l'interface de chacune d'elles ou au niveau

d'une interface unique comme dans le cas des mélanges gazeux [129]. Pour les mélanges hybrides, par exemple dans le cas d'un mélange méthane/amidon (figure 4.35b), la présence de gaz permanent semble modifier notablement la structure de la flamme et prévenir des déformations de flamme identiques en fronts séparés comme sur la figure 4.35a. Un front principal de profil quasi parabolique, dû au méthane ou/et aux gaz de pyrolyse, peut ainsi être distingué. Par ailleurs, aucun signe significatif de rayonnement n'a été observé en amont du front de flamme, contrairement à certaines flammes de nuages de poussière de métal comme dans le cas d'aluminium (figure 4.36).

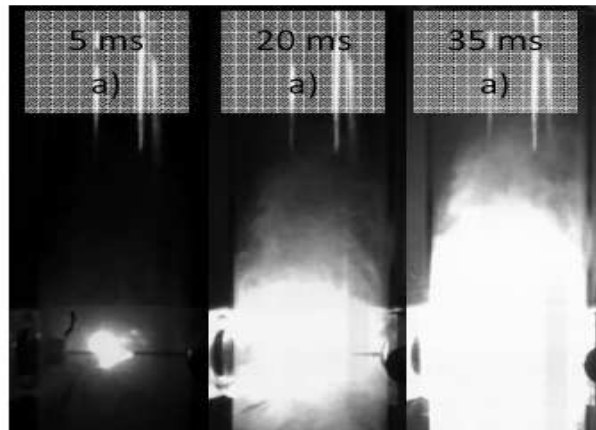


FIGURE 4.36 – Propagation de flamme lors d'explosions d'aluminium dans un tube de Hartmann modifié. Concentration en poussières : 900 g.m^{-3} ; énergie d'inflammation : 1000 mJ

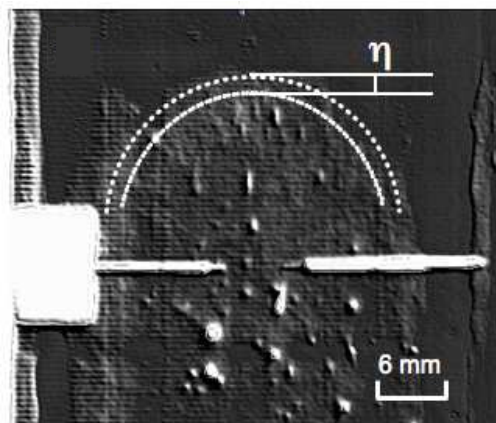


FIGURE 4.37 – Zoom sur le front de flamme d'hexane

Des études menées sur des mélanges méthane/graphite ont montré que la phase de dévolatilisation était très rapide et que, dans ce cas, la combustion se passait essentielle-

ment en phase gazeuse [51, 137]. Sur certains clichés, l'utilisation des fonctions de boîtes à outils Matlab de traitement d'image permet de distinguer des épaisseurs de zones de préchauffage de quelques millimètres d'épaisseur (1 à 1,5 mm) en amont de la flamme et d'obtenir des informations sur les épaisseurs de flammes (figure 4.37).

Même si l'utilisation de cette caméra ultrarapide a permis de mettre en lumière l'augmentation de la zone de préchauffage due à la présence de rayonnement thermique, une analyse plus quantitative est désormais nécessaire. Dans cette optique et dans un premier temps, nous avons disposé des thermocouples fins de type K (de 0,0005" soit 13 μm) dans le tube à propagation de flamme, afin de mesurer la température de la flamme le long de son parcours. Hormis les grandes difficultés à manipuler et installer ce type de capteurs, trois autres écueils en limitent l'utilisation :

- leur gamme de mesure est limitée à 1350°C,
- leur flexibilité conduit souvent à des mesures faussées pour cause de faux contacts,
- la fréquence d'acquisition du boîtier de mesure est limitée à 60 Hz, soit 16 ms, ce qui est insuffisant dans le cas d'une flamme se déplaçant spatialement à 0,5 m.s⁻¹, voire à plus d'un mètre par seconde.

Des températures de l'ordre de 700 à 1200°C ont été enregistrées pour des explosions de tourteaux de tournesol et d'amidon (figure 4.38). Toutefois, au vu des critiques précédentes, ces valeurs restent sujettes à caution. D'autres auteurs ont aussi utilisé cette technique pour mesurer des températures de flammes [52]. Ces données sont, à mon sens, entachées des mêmes incertitudes. Des thermocouples de type R (utilisation jusqu'à 1650°C), plus robustes, mais également plus épais et donc limitant la vitesse d'acquisition, ont également été utilisés, sans plus de succès. Dernièrement, nous nous sommes intéressé à l'utilisation d'un pyromètre bichromatique qui semble être une solution prometteuse, ce dernier sera mis en place prochainement.

Afin de mieux comprendre l'influence de la présence de particules sur le mode de transfert de chaleur, nous avons mené des essais sur des gaz ou solvant purs, en ajoutant des particules inertes de silice (aérosil R972 et Sipernat 2200) ou des billes de verre de tailles comprises entre 45 μm et 90 μm . La présence de silice, même en concentration massique inférieure à 2%, perturbe notablement l'inflammation des nuages de méthane et leur vitesse de propagation de flamme. Nous citons notamment que l'ajout de 2% de silice à un mélange 6%vol. de méthane et d'air réduit sa vitesse de flamme non étirée de 20%. Nous avons également constaté que le fait d'ajouter une concentration de 125 g.m⁻³ d'alumine à un mélange de 5 %vol de méthane rend ce mélange inflammable, sachant que la LIE expérimentale du méthane est de 4.8%vol. Toutefois, conclure que ces ajouts n'ont

un impact que sur les transferts thermiques en amont des flammes serait abusif. En effet, l'insertion de particules solides, même inertes, modifie la turbulence initiale du nuage avant inflammation. Les changements de vitesse de flamme observés peuvent donc être imputés à l'un ou (inclusif) l'autre des phénomènes.

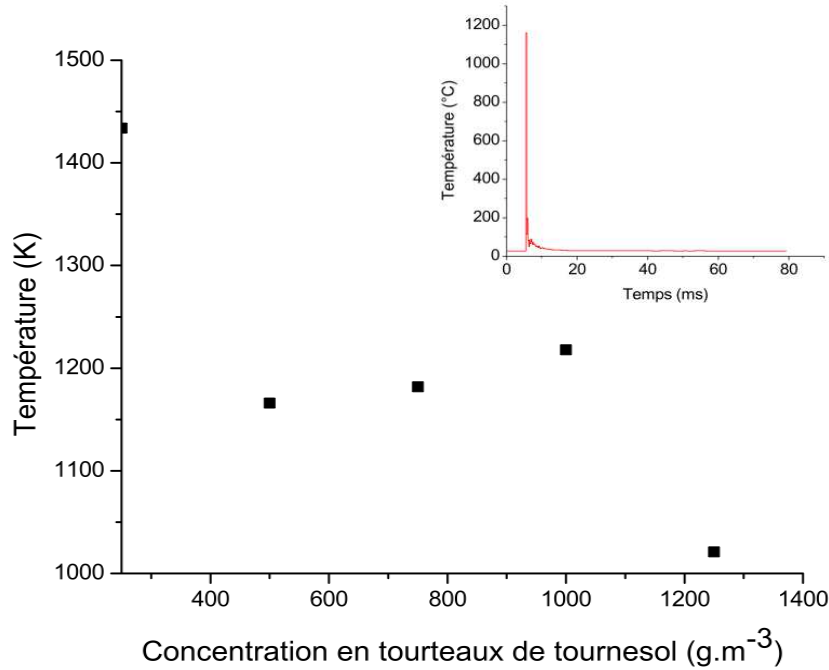


FIGURE 4.38 – Températures des tourteaux de tournesol pour différentes concentrations

La figure 4.39a présente la propagation de flamme dans un mélange hexane/air, alors que la figure 4.39b présente la propagation de flamme dans le mélange hybride hexane/billes de verre. En comparant ces photographies, nous pouvons constater que le fait d'ajouter des billes de verre augmente la surface de la flamme, ce qui implique un changement de transfert thermique au devant du front de flamme et aussi des petits tourbillons engendrés par ces particules solides.

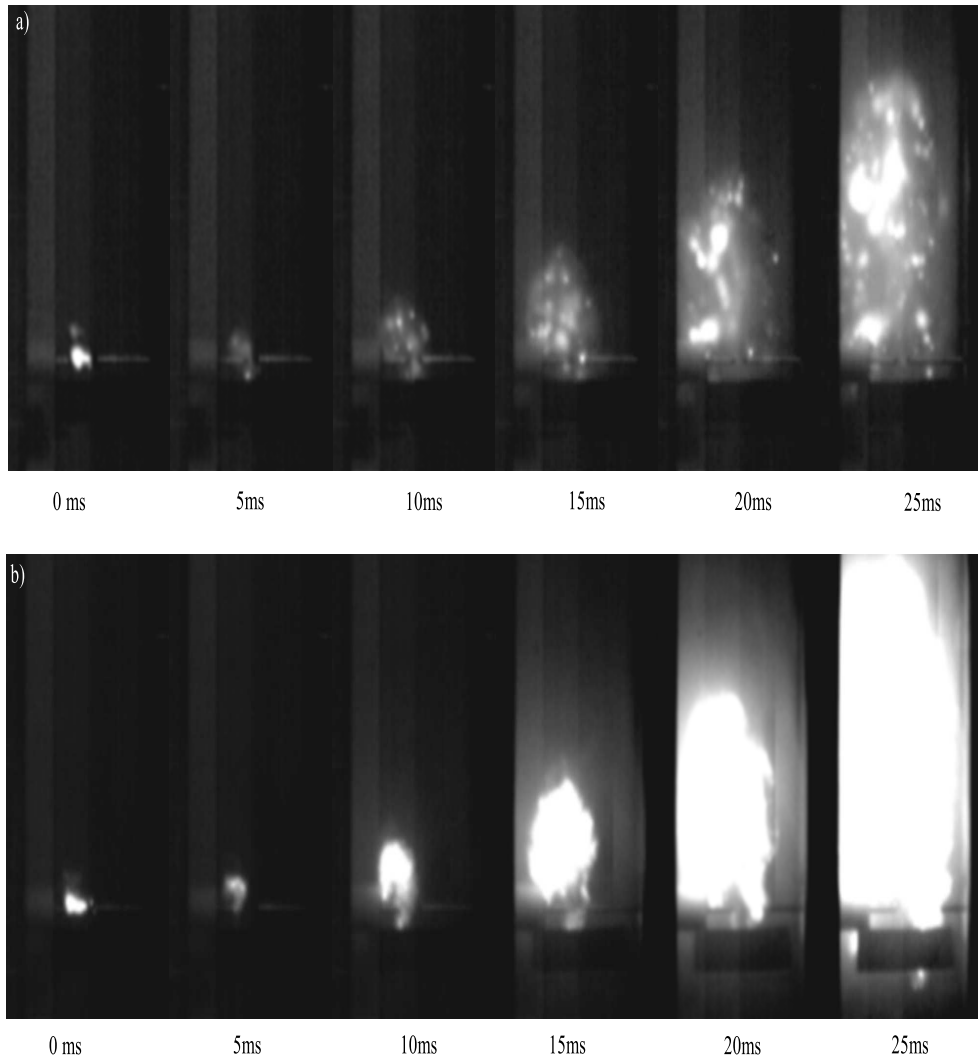


FIGURE 4.39 – Propagation d'une flamme : a) hexane pur : 2%vol. ; b) mélange hexane/billes de verre ($45 \mu\text{m} < \text{diamètre} < 90 \mu\text{m}$) (concentration en billes de verre : 60 g.m^{-3} , concentration en hexane : 2%vol. Vitesse d'acquisition de $2000 \text{ image.s}^{-1}$.)

Des tests similaires ont été faits au LRGP sur des mélanges amidon/silice et cellulose MCC/silice. Des évolutions contraires ont été observées dans le cas de mélanges amidon/silice, sous d'autres conditions de dispersion, avec des augmentations de vitesses de flamme ou de sévérités d'explosion lors de l'ajout de 2 à 5% de concentration massique de silice (figure 4.40). Dans ce cas, au delà des aspects thermiques et radiatifs, l'effet dispersif/antiagglomérant de la silice sur la suspension doit être évidemment mis en exergue.

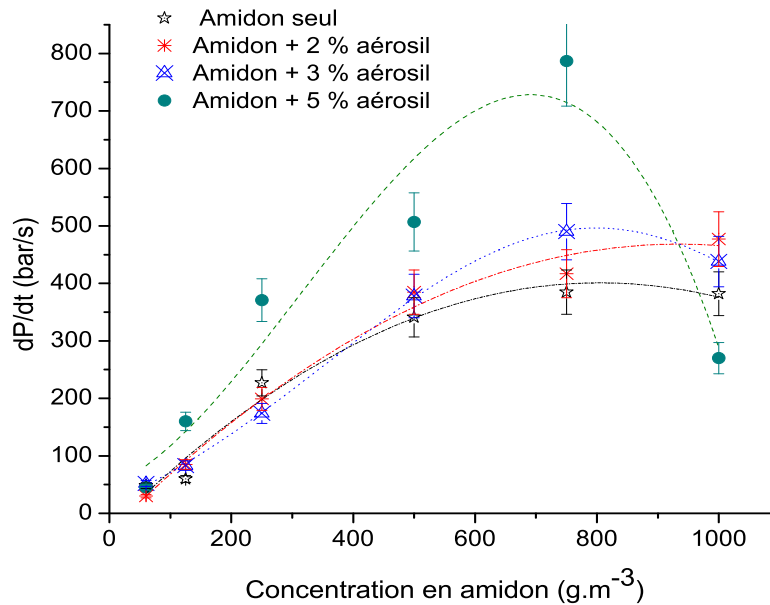


FIGURE 4.40 – Effet de l'ajout d'aérosil sur la vitesse maximale de montée en pression de particules d'amidon

4.6 Effets de cinétique de combustion

Comme nous l'avons vu au chapitre 1, le processus d'explosion d'un nuage de poussière peut être décomposé en plusieurs étapes successives dont le préchauffage de la suspension de poussières, leur pyrolyse (dans le cas de particules organiques) et la combustion des gaz générés en phase homogène. Dans certains cas, notamment pour des particules organiques de faible diamètre, les comportements réactionnels peuvent être assez facilement rapprochés de la combustion des nuages de gaz. Néanmoins, la similitude est loin d'être parfaite et l'étape de pyrolyse, propre aux poussières, ne doit pas être systématiquement négligée [108]. Nous avons vu que le fait d'ajouter un composé gazeux inflammable à un nuage de poussière, même pour des concentrations de gaz inférieures à la limite inférieure d'explosivité (LIE), augmente la probabilité d'inflammation et la gravité d'explosion.

Les origines des spécificités de ces mélanges hybrides gaz/poussières sont parfois attribués à la modification de l'étape limitante de la réaction de combustion : l'ajout d'un gaz inflammable favorise la combustion en "court-circuitant" l'étape de pyrolyse (cf. chapitre 3). Afin de souligner l'influence de l'étape de pyrolyse dans les explosions, des expériences ont été réalisées sur les poudres d'amidon de blé et de leurs gaz de pyrolyse.

4.6.1 Etude de l'étape de pyrolyse

L'étape de pyrolyse est souvent considérée comme étant limitante au même titre que la diffusion de l'oxygène à la surface des particules [108]. Afin de mieux discerner l'impact de l'étape de pyrolyse sur la cinétique des explosions de poussières, des essais visant à analyser les gaz de pyrolyse générés par les poussières les plus couramment testées ont été réalisés.

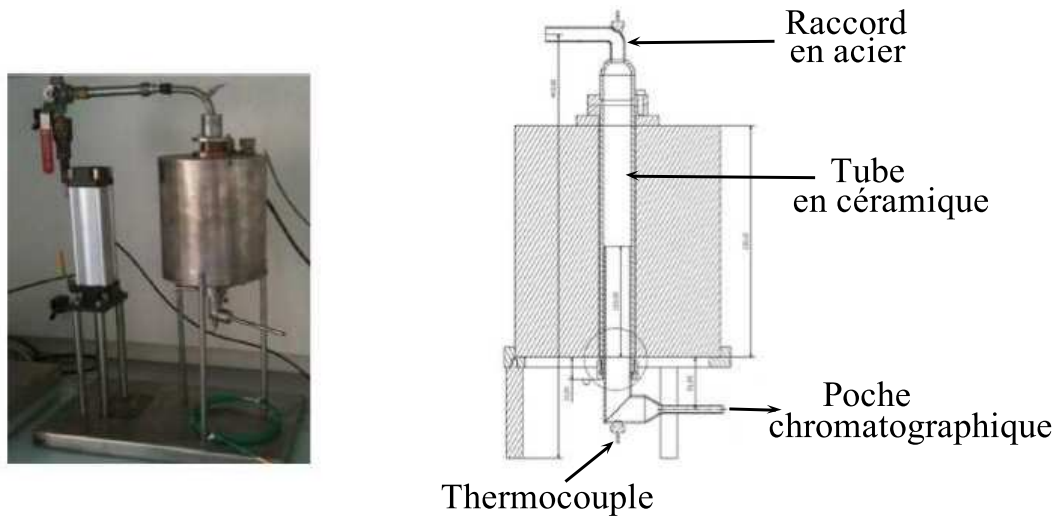


FIGURE 4.41 – Four Godbert-Greenwald modifié permettant l'analyse des gaz de pyrolyse flash des poudres combustibles à températures fixées

Ainsi, le four Godbert-Greenwald, classiquement utilisé pour déterminer la température minimale d'inflammation d'un nuage de poussière, a été totalement modifié, afin de permettre la récupération et l'analyse de ces gaz par micro-chromatographie en phase gazeuse - μCPG (équipe GREENER-LRGP)). L'élimination de l'oxygène adsorbée sur les poudres est assurée par un long balayage sous gaz inerte (argon), ce qui permet d'éviter la présence d'oxygène dans le four et donc la combustion des particules. Les températures peuvent être contrôlées jusqu'à 1000°C. La pression de l'impulsion d'argon peut être modifiée pour obtenir des temps de séjour de 20 à 50 ms. La caractéristique de temps de chauffage t_c d'une particule simple peut être définie comme :

$$t_c = \frac{R_p^2 \rho C_p}{\lambda} \quad (4.5)$$

Pour nos particules d'amidon, t_c varie entre 3 à 10 ms. Le temps de chauffage interne est donc inférieur au temps de séjour moyen des particules.

4.6.2 Analyse des gaz de pyrolyse

Les premiers essais ont été conduits avec de l'amidon de diamètre moyen, en volume égal à $35 \mu m$. Il existe très peu de références bibliographiques liées à la pyrolyse flash de l'amidon. Cependant, la similitude entre la cellulose et l'amidon peut, selon Piskorz et al. [138] et Bozier [139], laisser supposer que les mécanismes et les produits de pyrolyse sont les mêmes pour l'amidon et la cellulose. Nous avons donc comparé nos résultats à ceux obtenus par Bozier [139] (Tableau 4.3). Cependant, il faut signaler que nos essais ont été réalisés à $560^\circ C$ [140] contre $800^\circ C$ pour ceux de Bozier [139].

TABLEAU 4.3 – Composition des gaz de pyrolyse d'amidon/de cellulose

Composition des gaz de pyrolyse (% massique)	Notre étude	Bozier [139]
Hydrogène	1	2
Méthane	3	6
Monoxyde de carbone	60	70
Dioxyde de carbone	30	7
Ethylène	3	9
Ethane	0,7	2
Acétylène	0,3	1
Propylène	2	-

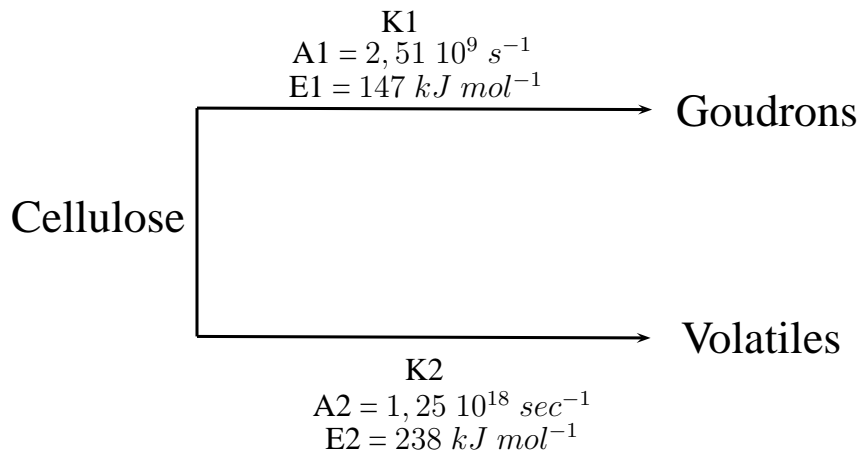


FIGURE 4.42 – Modèle réactionnel de Broido-Shafizadeh modifié par Varhegy

Tout d'abord, nous pouvons constater que nous retrouvons les mêmes composés dans les gaz de pyrolyse, soit majoritairement du monoxyde de carbone et des traces de certains composés comme l'éthane ou l'acétylène. Néanmoins, la teneur en dioxyde de carbone est

assez différente, ce qui n'est guère choquant compte-tenu des différences de composés et de conditions expérimentales. La concentration de chacun dépend en effet très fortement de la température initiale, du gradient de température imposé et de la quantité d'eau présente initialement [141]. En conséquence, une bouteille de gaz a été réalisée avec un mélange de gaz fondé sur la composition enregistrée à la température la plus élevée.

Cette analyse permet dans un premier temps de proposer des mécanismes de pyrolyse plus précis, afin d'alimenter nos modèles. Lors d'une explosion, la montée en température est très rapide ; le modèle utilisé sera donc celui d'une pyrolyse flash, tel le modèle réactionnel de Broido-Shafizadeh modifié par Varhegyi et al [142, 143]. Il se produit selon le mécanisme décrit à la figure 4.42. Ce mécanisme ne prend pas en compte l'étape intermédiaire de création de la cellulose active. Il représente deux processus réactionnels concurrents : une déshydratation intermoléculaire, à basse température, produisant des résidus carbonisés et des gaz et une réaction de dépolymérisation, à des températures élevées, produisant des goudrons et puis des gaz (si une conversion secondaire de goudron se produit). Les deux réactions cinétiques constantes ont suivi une loi Arrhenius avec les énergies d'activation suivantes : $E1 = 238 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (pour réactions de dépolymérisation), $E2 = 147 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (pour réactions de déshydratation) (figure 4.42). La vitesse de réaction de pyrolyse s'exprime :

$$r(pyro) = -\frac{dn(Cellulose)}{dt} \quad (4.6)$$

Pour des températures très élevées, comme dans le cas de l'explosion de poussières, la création de goudrons est beaucoup plus faible devant le taux de gazéification [144]. En ce qui concerne les composés volatils, les essais précédents nous montrent qu'ils sont de nature variable.

4.6.3 Sévérité d'explosion de l'amidon et de gaz de pyrolyse

Afin de souligner l'influence de l'étape de pyrolyse lors d'une explosion de poussières, les comportements explosifs de l'amidon et de ses gaz de pyrolyse ont été déterminés et comparés. Sur la figure 4.43, il est clairement visible que les pressions maximales d'explosion de ces deux composés ne sont pas si différents, de 7,5 à 8,5 bar respectivement pour le gaz et la poudre d'amidon, ce qui est cohérent d'un point de vue thermodynamique. Au contraire, la vitesse maximale de montée en pression est nettement différente, comme le montre la figure 4.44. Les valeurs maximales de $(dP/dt)_m$ sont 2830 bar.s^{-1} pour les gaz de pyrolyse et de moins de 400 bar.s^{-1} pour l'amidon. L'impact et la prédominance de la phase de pyrolyse sur la cinétique des explosions de poussières semblent donc avérés.

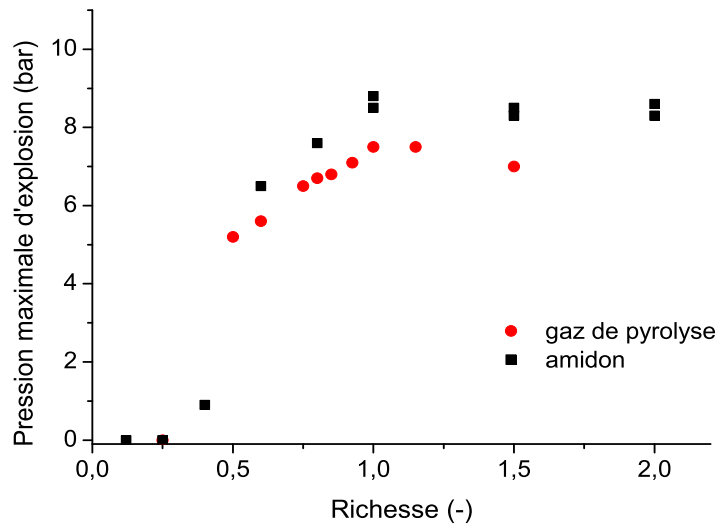


FIGURE 4.43 – Evolution de la pression maximale d'explosion pour l'amidon en poudre et les gaz de pyrolyse d'amidon - $t_v = 60$ ms

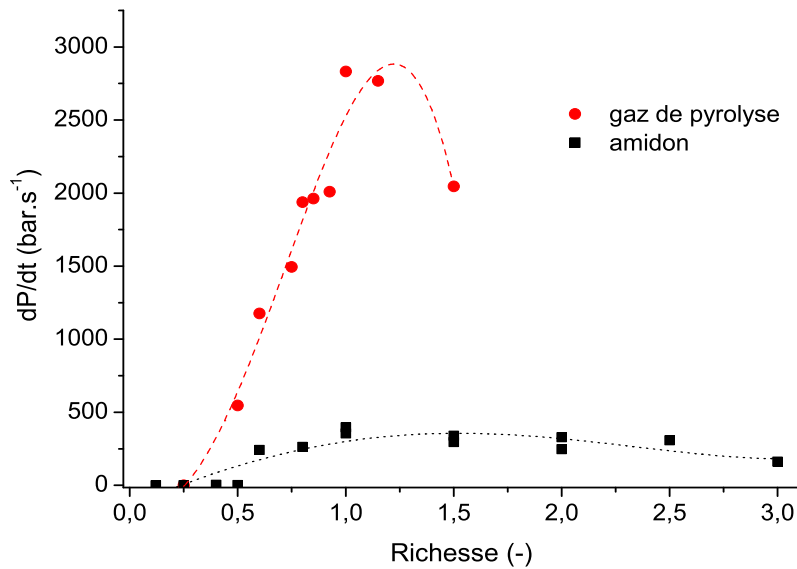


FIGURE 4.44 – Evolution de la vitesse de montée en pression lors des explosions d'amidon en poudre et de gaz de pyrolyse d'amidon - $t_v = 60$ ms

Il faut souligner que même si la poudre d'amidon et les gaz de pyrolyse ont été testés et comparés pour les mêmes proportions de richesse de carburant, les variations observées ne sont pas systématiquement et totalement dues à la différence de la cinétique de combustion et de la pyrolyse. En fait, en remplaçant un solide combustible par ses gaz de pyrolyse, le

niveau de turbulence initial généré par la phase de dispersion dans la sphère de 20 L est également modifié. Par ailleurs, la présence de particules solides en amont de la flamme peut aussi changer les transferts thermiques [5, 26] par une absorption plus importante de l'énergie libérée par la flamme et peut ainsi modifier la propagation de la flamme par rapport à une flamme de gaz.

4.6.4 Sévérité d'explosion de mélange hybride amidon/gaz de pyrolyse

Des tests ont été réalisés sur des mélanges hybrides gaz de pyrolyse/poussières d'amidon afin de constater l'impact de l'introduction de ces gaz de pyrolyse sur l'explosivité des nuages de poussières. La richesse totale (combustible gazeux et solide) des mélanges a été fixée à 1 afin de se concentrer sur l'influence de la composition de combustible et non pas sur la concentration en carburant (figure 4.45).

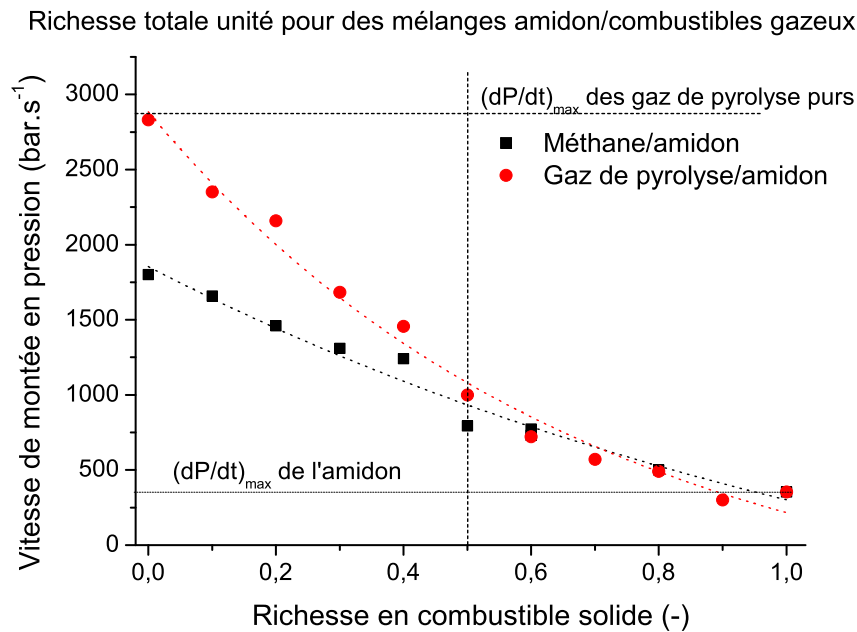


FIGURE 4.45 – Impact de l'ajout de gaz combustibles (méthane ou gaz de pyrolyse) sur l'explosivité des mélanges gaz/amidon

Dans un premier temps, il faut noter que la vitesse maximale de montée en pression de tels mélanges hybrides s'étend entre le $(dP/dt)_{max}$ de l'amidon et celui des gaz de pyrolyse. Par rapport au comportement de l'amidon seul, la promotion de l'explosivité grâce à l'ajout de gaz de pyrolyse est fortement marquée. De plus, cette augmentation est même

plus conséquente que dans le cas du méthane, ce qui est cohérent au vu de l'explosivité de chacun des deux gaz pris isolément. Cependant, il faut souligner que cette différence de comportement entre les deux gaz est plus importante pour des richesses d'amidon inférieures à 0,5. En conséquence, on peut supposer que l'amidon joue encore un rôle important dans la cinétique de combustion jusqu'à cette limite. La figure 4.46 montre que pour des concentrations de gaz supérieures à environ 12%vol., le comportement explosif de ces mélanges est proche de celui du gaz pur.

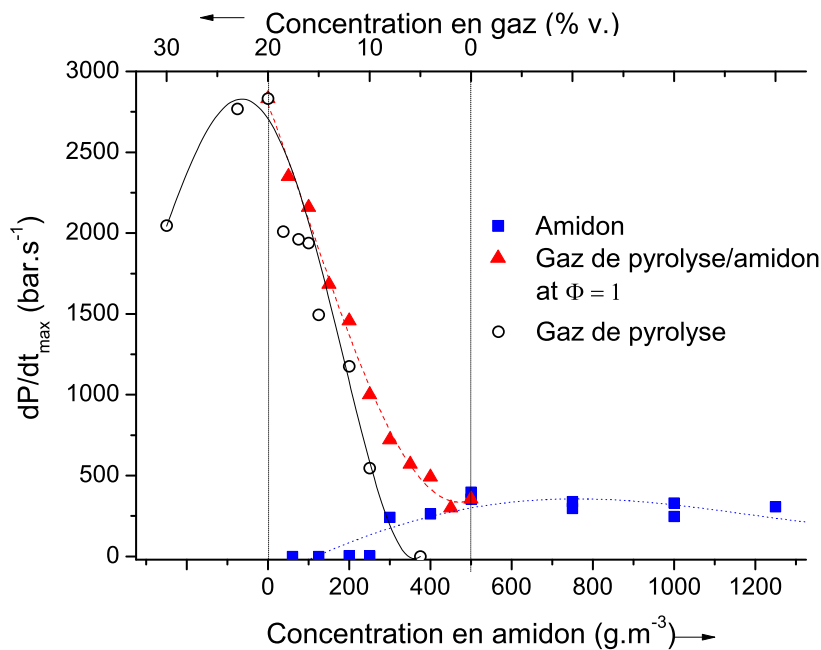


FIGURE 4.46 – Comparaison de la vitesse maximale de montée en pression de l'amidon de blé, de son gaz de pyrolyse et de leurs mélanges hybrides (richesse en combustible fixé à 1) - $tv = 60\text{ ms}$ - $d_{50} = 23\ \mu\text{m}$ - poudres séchées

Nous avons vu dans le chapitre 3 que la présence de quelques pourcents de gaz combustibles joue un rôle significatif sur la phase d'allumage des mélanges hybrides. Une telle addition aussi faible que 1%vol. induit des changements dans l'étape limitante de la réaction de combustion, de limitation diffusionnelle à la réaction homogène en phase gazeuse. Ainsi, l'introduction des gaz de pyrolyse aux particules d'amidon améliore leur inflammabilité et réduit l'impact de réaction hétérogène gaz/solide sur la cinétique d'explosion de poussières.

La figure 4.47 montre que ce changement est plus visible pour les grosses particules ($d_{50} = 70\ \mu\text{m}$) que pour les petites ($d_{50} = 45\ \mu\text{m}$), ce qui corrobore l'assertion précédente. Il serait également intéressant de mentionner que, pour une richesse en combustible fixe,

dès que la partie du gaz dépasse 20 à 25% m et pour une concentration de poussières de 375 à 400 $g.m^{-3}$, le comportement explosif des différents mélanges hybrides est le même, quelle que soit la taille des particules.

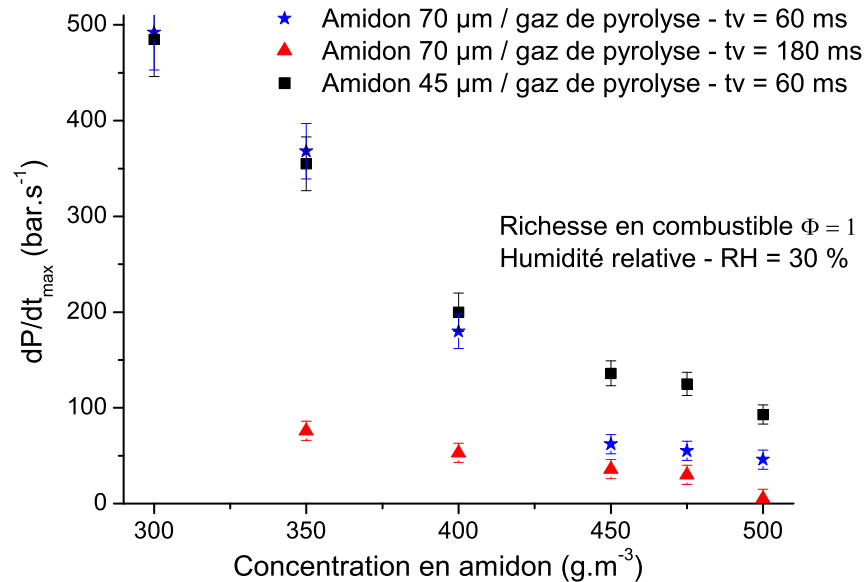


FIGURE 4.47 – Evolution de la vitesse de montée en pression des mélanges hybrides amidon/gaz de pyrolyse pour différents diamètres moyens et différents délais d'inflammation

Ces quelques essais tendent à démontrer le rôle essentiel de l'étape de pyrolyse sur la cinétique des explosions de poussières. En vue de pouvoir modéliser correctement ces phénomènes, il est donc essentiel de déterminer à la fois la composition des gaz de pyrolyse des composés organiques testés, mais également leurs cinétiques de génération. Sur ces points précis, l'utilisation de modèles classiques représentant les réactions gaz-solides de solides non catalytiques, telles que les différentes variantes du modèle à coeur rétrécissant, a déjà montré leur bénéfice.

Tant dans le cadre des poussières organiques seules que dans le cas particulier des explosions de mélanges hybrides, la détermination systématique des caractéristiques de pyrolyse semble désormais incontournable.

4.7 Modélisation de la sévérité des explosions de poussières

Le modèle qui sera exposé dans cette section sera centré sur le cas des particules organiques et comprendra donc une étape de pyrolyse. Un modèle relativement similaire a été développé dans le cadre des explosions de poussières métalliques [145]; toutefois, ne comprenant pas d'étapes réactionnelles mettant en oeuvre des mélanges hybrides, il ne sera pas détaillé ici.

La pyrolyse et l'oxydation des particules ne se produisent pas selon les mêmes équations de vitesse, ni les mêmes constantes. Il a été nécessaire de distinguer ces deux étapes, soit, explicitement, de créer deux sous programmes représentant ces différentes réactions. La première série d'équations différentielles modélise la décomposition de la particule en gaz de pyrolyse et la seconde série modélise l'oxydation de la particule.

4.7.1 Modèle de pyrolyse

Les résultats obtenus dans la section précédente (cf. Section 4.6) tendent à démontrer que l'étape de pyrolyse n'est pas toujours négligeable, lorsque l'on considère la cinétique globale d'explosion des poussières. Pour les composés organiques, le modèle de pyrolyse flash que nous avons utilisé est le modèle réactionnel de Broido-Shafizadeh modifié par Varhegyi et al. [142], décrit précédemment (cf. paragraphe 4.6.2). La dissociation entre composés volatiles et goudrons a été conservée bien que le taux de gazéification soit estimé à haute température pour pouvoir négliger la production de ces derniers. Nous supposons que la réaction est d'ordre 1 par rapport à l'oxygène. Il faut également noter que le produit utilisé pour la modélisation est l'amidon, ce choix se justifie par les essais qui ont été faits sur ce produit et puisqu'il s'agit d'un matériau relativement bien connu.

L'avancement de la réaction peut être considéré comme étant respecté par la relation suivante :

$$X = 1 - e^{-kt} \quad (4.7)$$

Les constantes de réaction :

$$k1 = A1 e^{-\frac{E1}{R_g T}} \quad (4.8)$$

$$k2 = A2 e^{-\frac{E2}{R_g T}} \quad (4.9)$$

$$k = k1 + k2 \quad (4.10)$$

Les équations cinétiques sont les suivantes :

$$\frac{dm(\text{goudrons})}{dt} = k1 m(\text{amidon}) \quad (4.11)$$

$$\frac{dm(\text{volatils})}{dt} = k2 m(\text{amidon}) \quad (4.12)$$

$$\frac{dm(\text{amidon})}{dt} = -k m(\text{amidon}) \quad (4.13)$$

4.7.2 Modèle à coeur rétrécissant

Ce modèle a été développé pour les réactions hétérogènes fluide-solide non catalytiques. Dans ce modèle, les particules de poussières sont supposées de forme sphérique, de même rayon initial r_0 et elles brûlent toutes en même temps, avec le même rendement. Nous considérons qu'il s'agit d'une réaction entre l'oxygène et la particule, se produisant d'abord à la surface extérieure de la particule. A mesure que la réaction progresse (pyrolyse, combustion), un front réactionnel pénètre à l'intérieur de la particule et laisse derrière une couche de produit à la surface (oxydes, cendres). Ainsi, à tout moment, il existe un noyau de matière non réagi dont le diamètre rétrécit durant la réaction, comme indiqué dans la figure 4.48. Selon que les particules sont enrobées par une couche de produits solides ou que les produits solides s'éliminent, les étapes du processus et les vitesses de consommation du solide sont différentes.

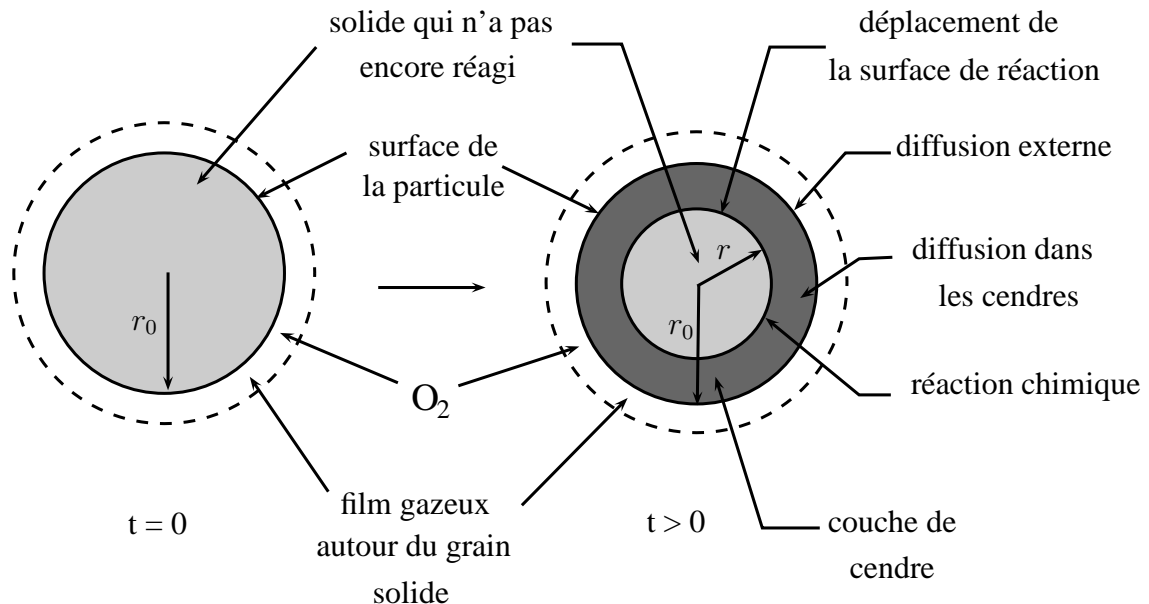


FIGURE 4.48 – Schéma du modèle de décomposition à coeur rétrécissant [146]

Ce modèle présente les trois grands régimes suivants : le régime de diffusion externe de l'oxygène dans la couche limite, le régime de diffusion dans les cendres et le régime chimique (figure 4.48). Le tableau 4.4 présente pour les différents régimes réactionnels, les fonctions intégrées du modèle à coeur rétrécissant $\left(\frac{t}{\tau}\right)$ ainsi que le temps requis pour une conversion complète de la particule (τ), selon que l'un de ces régimes est prépondérant. En intégrant les équations du tableau 4.4, nous obtenons les modèles de combustion à coeur rétrécissant avec limitations par diffusion externe ou limitations réactionnelles (tableau 4.5).

TABLEAU 4.4 – Modèles dits «à coeur rétrécissant» utilisés dans le cadre de l'étude.
Note : les indices «C» font référence aux composés carbonés

Etape limitante	Particule de taille constante		Sphère rétrécie	
	sphère	Régime de Stokes	Régime turbulent	
Régime de transfert externe	$\frac{t}{\tau} = X$ $\tau = \frac{\rho \cdot r_0}{3 \cdot \vartheta \cdot M_c \cdot k_t \cdot C(O_2)}$	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X)^{2/3}$ $\tau = \frac{\rho \cdot r_0^2}{2 \cdot \vartheta \cdot M_c \cdot k_t \cdot C(O_2)}$	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X)^{1/2}$ $\tau = Cte \cdot \frac{\rho \cdot r_0^{3/2}}{\vartheta \cdot M_c \cdot C(O_2)}$	
Régime de diffusion	$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X)$ $\tau = \frac{\rho \cdot r_0^2}{6 \cdot \vartheta \cdot M_c \cdot k_d \cdot C(O_2)}$	Non applicable	Non applicable	
Régime chimique		$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X)^{1/3}$ $\tau = \frac{\rho \cdot r_0}{\vartheta \cdot M_c \cdot k_c \cdot C(O_2)}$		

TABLEAU 4.5 – Différents modèles pour la réaction non catalytique gaz/solides

Etape limitante de réaction	Modèle
Régime chimique	$\frac{dX}{dt} = \frac{4 \cdot \pi \cdot r_0^2}{n_0(\text{produit})} \cdot k_c \cdot C(O_2) \cdot (1 - X)^{2/3}$
Régime de transfert externe sans arrachement de cendres	$\frac{dX}{dt} = \frac{4 \cdot \pi \cdot r_0^2}{n_0(\text{produit})} \cdot k_t \cdot C(O_2)$
Régime de transfert externe avec arrachement de cendres (Stokes)	$\frac{dX}{dt} = \frac{4 \cdot \pi \cdot r_0^2}{n_0(\text{produit})} \cdot k_t \cdot C(O_2) \cdot (1 - X)^{1/3}$
Régime diffusionnel	$\frac{dX}{dt} = \frac{4 \cdot \pi \cdot r_0 \cdot k_d}{n_0(\text{produit})} \frac{(1 - X)^{1/3}}{1 - (1 - X)^{1/3}}$

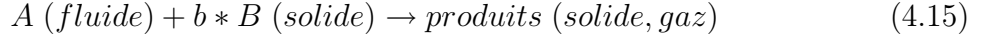
Il faut noter que les constantes cinétiques (k_c, k_t, k_d) sont déterminées à chaque température. Ces paramètres cinétiques suivant la loi d'Arrhenius (équation 4.14), nous avons accès à l'énergie d'activation Ea et au facteur préexponentiel A , en traçant $\ln(k)$ vs $(1/T)$:

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \quad (4.14)$$

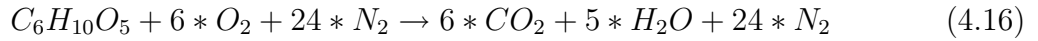
La modélisation d'une explosion de poussières dans la sphère de 20 L consiste à prévoir l'évolution de la pression en fonction du temps dans la sphère pour une concentration de combustible donnée. Cette évolution sera obtenue par la résolution simultanée de trois équations : le bilan de matière, le bilan de chaleur et la loi des gaz parfaits (même si à chaque instant l'équilibre thermodynamique n'est pas toujours atteint).

4.7.2.1 Le bilan de matière

Une explosion de poussières est une réaction chimique rapide de particules de combustibles (B) en présence d'oxygène (A). Cette réaction peut être exprimée comme suit :



Pour décrire le mécanisme de réaction, nous avons choisi par exemple de modéliser l'explosion de poussière d'amidon dans la sphère de 20 L. Certaines hypothèses ont été faites lors de l'élaboration du programme global. Dans le modèle, lorsqu'il s'agit d'un polymère organique, comme dans le cas présent (amidon), la masse molaire considérée est celle du monomère et non la masse molaire moyenne des chaînes de polymères, ainsi la cellulose peut être choisie pour représenter l'amidon. La seconde hypothèse concerne le mécanisme de réaction de la combustion de poudre qui peut être assimilé à celui de la combustion des hydrocarbures. En conséquence, les produits formés seront CO_2 et H_2O comme présenté dans l'équation suivante :



Bilan molaire

TABLEAU 4.6 – Bilan molaire de la réaction

Elément	$C_6H_{10}O_5$	O_2	N_2	CO_2	H_2O
$t = 0$	$n_{c,0}$	$n_{O_2,0}$	$n_{N_2,0}$	0	0
t	$n_{c,0} \cdot (1 - X)$	$n_{O_2,0} - 6 \cdot X \cdot n_{c,0}$	$n_{N_2,0}$	$6 \cdot X \cdot n_{c,0}$	$5 \cdot X \cdot n_{c,0}$

Dans le cas du modèle régime chimique, le bilan de matière fait intervenir une vitesse de réaction qui dépend de la concentration en solide et une constante de vitesse k en volume. L'équation obtenue s'écrit comme suit :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{4 \cdot \pi \cdot r_0^2}{n_0(\text{produit})} \cdot k_c \cdot \left(\frac{n_{O_2,0} - 6 \cdot X \cdot n_{c,0}}{V_{vol}} \right)^n \cdot (1 - X)^{2/3} \quad (4.17)$$

où X est le taux de conversion de l'amidon. Il est défini comme le rapport entre la quantité de combustible consommée et la quantité initiale de combustible, $n_{c,0}$ est le nombre initial de moles de combustible et $n_{O_2,0}$ est le nombre initial de moles d'oxygène.

Le nombre total de moles de gaz dans la sphère peut alors être donné par l'équation suivante :

$$n(\text{gaz}) = n(O_2) + n(CO_2) + n(H_2O) + n(N_2) = n_{O_2,0} + n_{N_2,0} + 5 \cdot X \cdot n_{c,0} \quad (4.18)$$

4.7.2.2 Bilan de chaleur et calcul de pression

Les échanges thermiques convectifs et radiatifs ont été pris en compte lors de l'établissement du bilan de chaleur ainsi que l'apport énergétique des inflammateurs. Nous avons supposé que l'énergie, non dissipée à la paroi, sert à réchauffer les gaz présents dans la sphère ainsi que le solide n'ayant pas réagi et que l'équilibre thermique est établi entre le gaz et le solide. Nous notons que l'enthalpie de vaporisation de l'eau, non prise en compte dans les enthalpies de combustion, a également été considérée ainsi que l'évolution temporelle de la température des parois de la sphère. L'étude du comportement de transfert thermique dans la sphère a été entreprise lors de la thèse de Traoré [11]. Dans le modèle final, le coefficient de convection h a été modélisé à partir du nombre de Nusselt Nu . Le transfert thermique se faisant entre le front de flamme en propagation et les parois de la sphère, le système considéré est alors assimilé à un espace annulaire concentrique [147] :

$$h = \frac{Nu \cdot \lambda_{\text{mélange gazeux}}}{D_h} \quad (4.19)$$

$$Nu = 0,023 \cdot Re_{D_h}^{0,8} \cdot P_r^{1/3} \cdot \left(\frac{d_e}{d_{in}} \right)^{0,14} \quad (4.20)$$

où D_h est le diamètre hydraulique, d_e est le diamètre externe de l'espace considéré, i.e. le diamètre interne de la sphère et d_{in} est le diamètre du front de flamme, qui évolue en fonction du temps. Ce diamètre peut être calculé en utilisant l'équation 1.23 du chapitre 1. Re_{D_h} est le nombre de Reynolds associé au diamètre hydraulique qui s'écrit comme suit :

$$Re_{D_h} = \frac{S_u \cdot D_h}{\nu(\text{air})} \quad (4.21)$$

où ν , est la viscosité cinématique et S_u est la vitesse de combustion au sein de l'enceinte, cette dernière peut être calculée à partir de l'équation 1.26 du chapitre 1.

P_r est le nombre de Prandtl

$$P_r = \frac{\rho(\text{air}) \cdot \nu(\text{air}) \cdot C_v(\text{air})}{\lambda(\text{air})} \quad (4.22)$$

Nous pouvons enfin écrire le bilan thermique comme suit :

$$\begin{aligned} \sum_{\text{gaz},i} n_i C_{v,i} \frac{dT}{dt} + n_s C_{v,s} \frac{dT}{dt} + h S_{in} (T - T_{wall}) + ray + \frac{dn_{H_2O}}{dt} \lambda_{eau} \\ = EI \delta + n_{c,0} \Delta H_c \frac{dX}{dt} \end{aligned} \quad (4.23)$$

où $C_{v,i}$ et $C_{v,s}$ sont respectivement les capacités calorifiques à volume constant des gaz et de combustible solide, S_{in} est la surface interne de la sphère de 20 L, T_{wall} est la température

à la paroi de sphère, ΔH_c est l'enthalpie molaire de combustion, elle est négative, car la réaction est exothermique, λ_{eau} est la chaleur latente de l'eau et δ est le temps que met l'énergie des inflammateurs EI à se dissiper, déterminé lors de la thèse de Traoré [11]. La dissipation de la chaleur par refroidissement à la paroi (conduction) n'a pas été prise en compte dans ce travail. Pourtant, certaines études réalisées en microgravité tendent à montrer que ce phénomène ne serait pas négligeable [148]. Il devra donc être intégré au modèle par la suite.

Les pertes thermiques par rayonnement peuvent être exprimées de la façon suivante :

$$ray = \epsilon \sigma S_{in} (T^4 - T_{wall}^4) \quad (4.24)$$

où ϵ est l'émissivité, σ est la constante de Stefan-Boltzmann.

La capacité calorifique à volume constant de chaque gaz (cas amidon) est une fonction polynomiale de la température avec la forme générale suivante :

$$C_v = \mathcal{A} + \mathcal{B}T + \mathcal{C}T^2 \quad (4.25)$$

Les paramètres \mathcal{A} , \mathcal{B} et \mathcal{C} de ces polynômes sont donnés dans le tableau 4.7 [149].

TABLEAU 4.7 – Constantes empiriques de la capacité calorifique molaire à volume constant (T en K compris entre 300 et 1500 K)

Gaz	\mathcal{A}	\mathcal{B} (10^3)	\mathcal{C} (10^6)
O_2	18,264	9,456	-3,001
N_2	19,279	4,147	-0,206
H_2O	21,306	7,882	0,064
CO_2	18,926	30,275	-10,196

Traoré [11] a montré dans sa thèse qu'une partie de l'énergie libérée par les inflammateurs et par la réaction réchauffe le gaz et qu'une autre est transférée à la paroi soit par un mode de transfert radiatif, soit convectif. Le mode radiatif étant d'autant plus prédominant que la taille des particules croît [148]. En conséquence, l'évolution de la température à la paroi s'exprime par :

$$\frac{dT_{wall}}{dt} = \frac{ray + h S_{in} (T - T_{wall})}{m_{acier} C_{v,acier}} \quad (4.26)$$

L'évolution de la pression peut être déterminée en appliquant la loi des gaz parfaits et en utilisant les équations 4.18 et 4.23 :

$$P V_{vol} = n R T \quad (4.27)$$

En dérivant l'expression du gaz parfait, on obtient pour l'amidon :

$$V_{vol} \frac{dP}{dt} = 5 n_{c,0} R T \frac{dX}{dt} + n(gaz) R \frac{dT}{dt} \quad (4.28)$$

4.7.2.3 Résolution du système d'équations

La résolution du système d'équations différentielles a été réalisée à l'aide du logiciel Matlab. A partir d'un solveur adapté aux systèmes d'équations dites "raides" (cas de l'explosion) de type ode15s, le logiciel calcule les évolutions de la pression, de la température et du taux de conversion en fonction du temps. Les paramètres ajustables de notre modèle sont les facteurs préexponentiels (A) et énergies d'activation (Ea) des réactions considérées. En complément, une question importante à considérer, afin de modéliser la dégradation thermique des combustibles solides est le choix de la loi cinétique, pour identifier les étapes limitantes.

4.7.2.3.1 Type de régime de combustion

En se basant sur les travaux de Di Benedetto et al. [104], il semble primordial d'identifier l'étape limitante au moyen de plusieurs nombres sans dimensions (nombre de Biot, Bi ; nombre de Damköhler, Da ; nombre de Thiele, Th). Selon Di Blasi [150] le mécanisme qui contrôle le processus de dévolatilisation dépend du nombre de Biot. Le nombre de Biot compare les résistances aux transferts thermiques à l'intérieur et à la surface de la particule. C'est le rapport entre le temps de transfert interne t_n et le temps de transfert externe t_e .

$$Bi = \frac{t_n}{t_e} = \frac{d (h \Delta T_i + \epsilon \sigma \Delta T_i^4)}{\lambda \Delta T_i} \quad (4.29)$$

où d est le diamètre de particule, λ est la conductivité thermique du solide et ΔT_i est la différence de température entre la particule et son environnement.

Le nombre de Damköhler Da compare le temps de transfert thermique externe t_e et celui de la réaction chimique t_{pyro} , il peut être exprimé comme suit :

$$Da = \frac{t_e}{t_{pyro}} = \frac{r(pyro) \Delta T_i C_{v,s} d}{h \Delta T_i + \epsilon \sigma \Delta T_i^4} \quad (4.30)$$

Le nombre de Thiele thermique Th consiste à comparer le temps caractéristique associé au transfert thermique interne (le processus le plus lent) avec le temps caractéristique de réaction chimique de pyrolyse. Il peut être exprimé comme suit :

$$Th = \frac{t_n}{t_{pyro}} = \frac{r(pyro) C_{v,s} d^2}{\lambda} \quad (4.31)$$

Le tableau 4.8 récapitule les différents régimes prépondérants lors de la conversion selon les valeurs des nombres sans dimension définis ci-dessus.

TABLEAU 4.8 – Régime limitant lors de la conversion d'un solide combustible

Conditions		Régime limitant
$Bi \ll 1$	$Da \gg 1$	Transfert externe
	$Da \ll 1$	Chimique
$Bi \gg 1$	$Th \gg 1$	Transfert interne
	$Th \ll 1$	Chimique

Afin de déterminer l'étape contrôlant le phénomène global d'explosion de poussière, nous allons nous fonder sur l'étude de Di Benedetto et al. [104] qui a défini un nombre sans dimension (P_c) proposant de comparer le temps caractéristique de l'étape limitante de dévolatilisation (t_{pyro}) avec celui de la combustion des gaz (t_{comb}).

$$P_c = \frac{t_{pyro}}{t_{comb}} = \frac{\rho Su}{r(pyro) \delta_L} \quad (4.32)$$

Si P_c est très supérieur à 1, alors c'est la combustion des gaz issus de la pyrolyse qui contrôle la vitesse, et non la combustion de la particule. Cela implique que la vitesse de pyrolyse est plus grande que la vitesse de combustion [104].

4.7.2.3.2 Comparaison expérience/modélisation de l'amidon seul

A partir de l'équation de combustion et de l'équation du bilan de matière, de chaleur et des gaz parfaits, nous pouvons simuler la combustion de l'amidon (figure 4.49). La production de goudrons est quasiment nulle, ce qui confirme le taux de gazéification important pour des températures élevées. Plus tard, nous pourrons faire l'hypothèse d'une dégradation majoritaire de l'amidon en gaz volatils. Le régime imposé lors de la combustion est le régime chimique au vu de la petite taille des particules. Ceci peut être confirmé par le calcul du nombre de Biot et le nombre de Damköhler. En effet, nous avons obtenu des valeurs de Bi et Da , inférieures à l'unité (respectivement 0,32 et 0,3), ce qui montre que l'hypothèse selon laquelle l'explosion se produit en régime chimique, est vérifiée (tableau 4.8). La figure 4.50a présente les courbes de l'évolution de pression expérimentale et modélisée, en fonction du temps pour une explosion d'amidon ayant un diamètre moyen de particule de $35 \mu m$ et une concentration à l'intérieur de la sphère de $300 g.m^{-3}$.

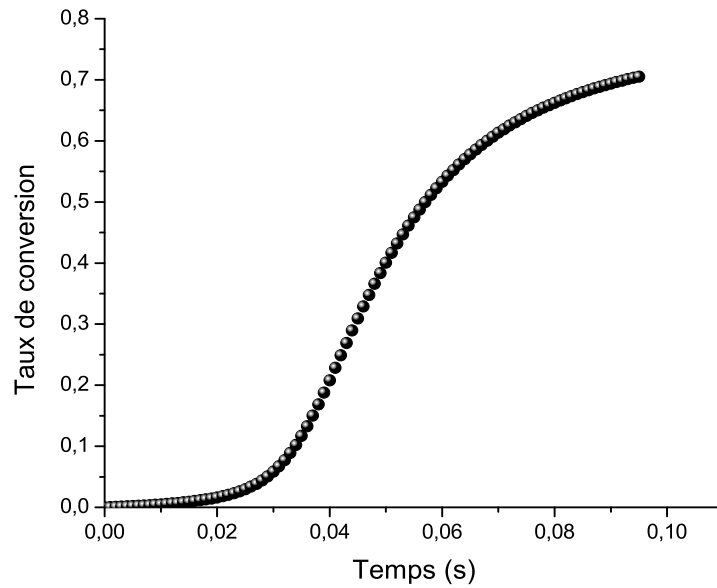


FIGURE 4.49 – Courbe du modèle de conversion de l'amidon ($C = 300 \text{ g.m}^{-3}$)

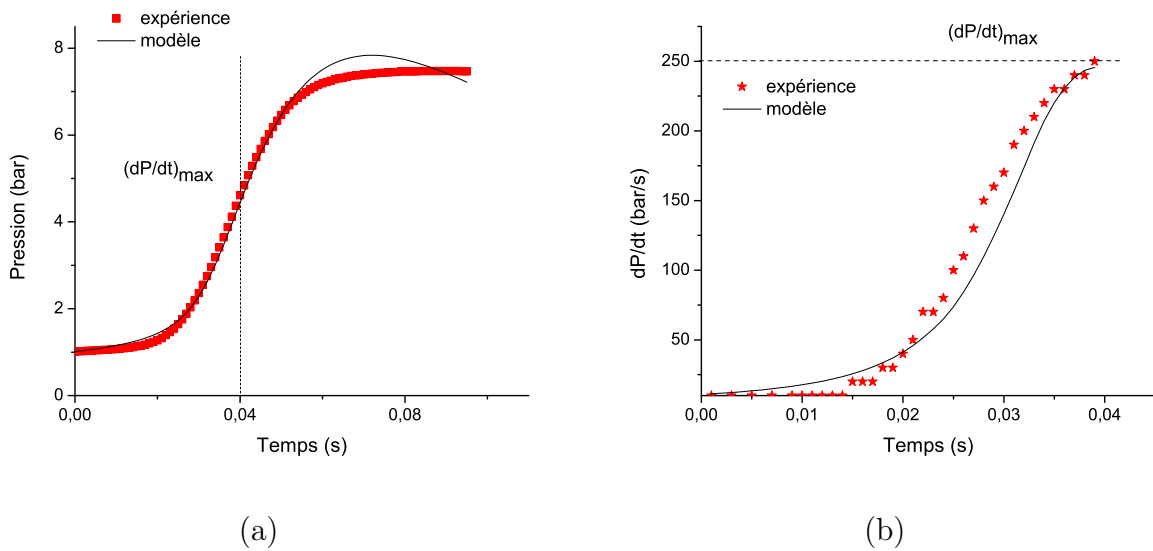


FIGURE 4.50 – Evolution de la pression relative (a) et de la vitesse de montée en pression (b) en fonction du temps d'une explosion d'amidon de blé ($d_{50} = 23 \mu\text{m}$; $C = 300 \text{ g.m}^{-3}$) dans une sphère d'explosion de 20 L

La modélisation a été effectuée pour une énergie d'activation $Ea = 14 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Cette valeur d'énergie d'activation pour l'oxydation est plus faible que celle trouvée dans

la littérature [151] (proche de 50 kJ.mol^{-1}). Cette observation peut traduire le fait que la barrière énergétique nécessaire à l'établissement de la réaction lors d'une explosion est moins importante que dans le cas d'une combustion classique. En effet, la suspension des particules dans l'air favorise le contact des réactifs et offre une surface réactionnelle beaucoup plus large que lors de la combustion d'une couche de particules.

Afin de mettre en évidence l'influence de l'énergie d'activation et de la température sur la constante cinétique, nous avons calculé celle-ci à une température et énergie d'activation données (tableau 4.9).

Le tableau 4.9 montre que l'évolution de la constante cinétique notamment en fonction de l'énergie d'activation et de la température est très importante, ceci explique pourquoi nous avons choisi l'énergie d'activation comme étant le paramètre influent et également pourquoi nous avons fixé tous les autres paramètres.

TABLEAU 4.9 – Calcul de la constante cinétique globale à un facteur pré-exponentiel fixe

$k(s^{-1})$	$T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$	$T = 1500 \text{ }^\circ\text{C}$
$Ea = 15 \text{ kJ.mol}^{-1}$	$5,33.10^6$	$9,07.10^8$
$Ea = 250 \text{ kJ.mol}^{-1}$	7.10^{-36}	108

La figure 4.50a montre globalement une bonne cohérence entre les résultats expérimentaux et ceux donnés par le modèle, à la fois pour l'allure et pour les valeurs de pression obtenues. Cependant le modèle tend à surestimer légèrement la pression. La valeur calculée vaut $7,83 \text{ bar}$, alors que la valeur expérimentale est égale à $7,47 \text{ bar}$. Pour limiter, cet écart, il faudra voir l'influence de certains paramètres tels que l'émissivité ou encore la conductivité thermique (quenching aux parois à prendre en compte).

En plus de la pression maximale, nous obtenons une vitesse de montée en pression de 245 bar.s^{-1} grâce au modèle, alors que la vitesse de montée en pression expérimentale vaut 242 bar.s^{-1} . La différence est quasiment négligeable, de plus, ici, la valeur modélisée est supérieure à la valeur réelle (figure 4.50b) ; ce qui est donc sans conséquence d'un point de vue sécuritaire. Cette information est très utile en vue du dimensionnement des événements de protection [27].

4.7.2.3.3 Comparaison expérience/modélisation de méthane seul

La modélisation des explosions de méthane dans l'air a été faite en considérant un réacteur homogène parfaitement agité et une réaction chimique d'ordre 1. La figure 4.51a montre que les résultats expérimentaux et ceux obtenus par le modèle présentent la même allure et des valeurs très approchantes. En effet, la pression maximale d'explosion obtenue

expérimentalement et celle obtenue par le modèle sont les mêmes (7,6 bar). Cependant, le modèle tend à surestimer légèrement la vitesse maximale de montée en pression. La valeur calculée vaut $1200 \text{ bar}\cdot\text{s}^{-1}$, alors que la valeur expérimentale est égale à $1100 \text{ bar}\cdot\text{s}^{-1}$ (figure 4.51b).

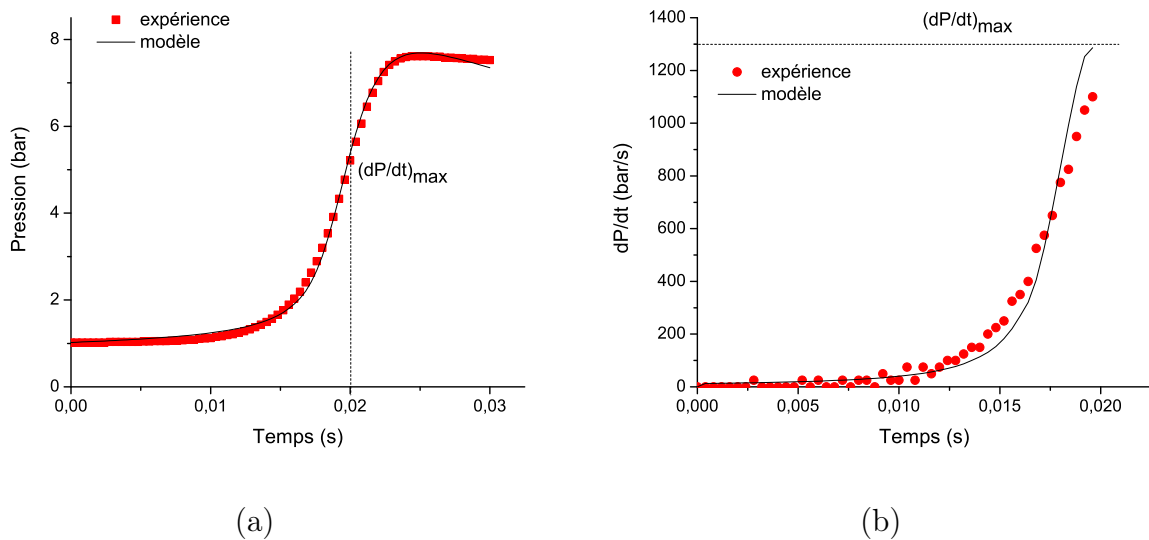


FIGURE 4.51 – Evolution de la pression relative (a) et de la vitesse de montée en pression (b) en fonction du temps pour une explosion de méthane (7 %vol.) dans une sphère d'explosion de 20 L

La modélisation a été effectuée pour une énergie d'activation $Ea = 16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Cette valeur est très faible que celle proposé par Kassel [152], qui a étudié la décomposition du méthane pur entre 700 et 850°C et il a proposé une loi cinétique d'ordre 1 avec les constantes suivantes : $A = 10^{11} \text{ s}^{-1}$ et $Ea = 330 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

4.7.2.3.4 Comparaison expérience modélisation du mélange hybride méthane amidon

Après avoir déterminé les paramètres des lois cinétiques pour la poudre seule et le gaz seul, nous avons figé ces lois et paramètres cinétiques, puis nous les avons comparé un à un aux données expérimentales obtenues pour le mélange hybride méthane/amidon (7% et $300 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$). Nous avons constaté que ce mélange hybride suit plutôt la loi cinétique fixée pour le gaz (7 %) seul que celle fixée pour la poudre ($300 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$) (figure 4.52). Nous en déduisons qu'à 7 % de méthane le régime cinétique est imposé par le gaz et non par la poudre ; ce qui est cohérent avec les résultats exposés précédemment.

Cette différence est justifiée par le fait que nous n'avons pas travaillé à richesse constante, mais en ajoutant 7 % de méthane à 300 g.m^{-3} d'amidon.

Par ailleurs, nous avons vu précédemment que plusieurs facteurs peuvent influencer l'inflammabilité et l'explosivité des mélanges hybrides. Les courbes de la figure 4.53 permettent de donner quelques éléments de réponse. Elles montrent clairement que la vitesse maximale de montée en pression du mélange hybride et celle du méthane sont très proches, 1350 bar.s^{-1} pour le mélange et 1200 bar.s^{-1} pour le méthane, alors que la vitesse de montée en pression pour l'amidon seul est très faible (250 bar.s^{-1}) par rapport à celle du mélange.

Sur ces mêmes courbes, nous pouvons constater que le temps entre l'inflammation et l'instant où la vitesse maximale de montée en pression est atteinte, est inférieur à 20 ms pour le méthane et le mélange hybride, alors qu'il approche de 40 ms pour l'amidon (figure 4.52). Cela montre que la cinétique est totalement différente.

Nous en déduisons donc que le fait de ne changer que la cinétique au niveau du modèle, en gardant le transfert thermique et la turbulence inchangés, nous permet d'obtenir un bon ajustement sur la vitesse de montée en pression et ceci corrobore bien l'hypothèse que la cinétique est l'un des paramètres les plus influents permettant d'expliquer le particularisme des explosions de mélanges hybrides (figure 4.53).

Toutefois, malgré l'adéquation relevée précédemment, le modèle n'est pas pleinement satisfaisant. En effet, il repose sur un ajustement des paramètres cinétiques, dont la pertinence ne peut guère être discutée, au vu du manque de données précises dans la littérature sur les cinétiques de combustion de particules en suspension. Nous avons déjà tenté d'effectuer des essais de déterminations des cinétiques à l'aide d'ATG et du four Grewer (Dufaud [65]). Mais ces tentatives sont pour l'heure infructueuses, parce que nous nous retrouvons pas dans les mêmes conditions notamment en ATG.

Il faut souligner que des manipulations restent à faire afin de montrer que cette adéquation entre les comportements du méthane et mélanges hybrides est bonne jusqu'à une concentration donnée en méthane (2%, 3%...), ce qui permettra de confirmer à partir de quel pourcentage de gaz a-t-on un effet "hybride".

Afin d'améliorer ce modèle, il serait intéressant de faire varier la valeur de l'émissivité de la flamme en fonction de sa température, ce qui n'est pas réalisé actuellement. Une autre piste d'amélioration serait de prendre en compte la conductivité thermique du milieu. Enfin, les interactions turbulence/combustion devront aussi être prises en compte par ce modèle.

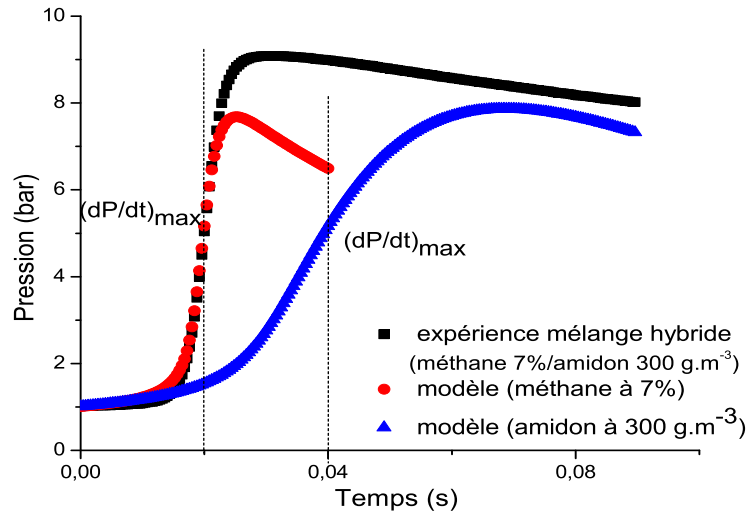


FIGURE 4.52 – Evolution de la pression relative d'explosion en fonction du temps d'une explosion de mélange hybride méthane/amidon (7 %vol. et $C = 300 \text{ g.m}^{-3}$) dans une sphère d'explosion de 20 L

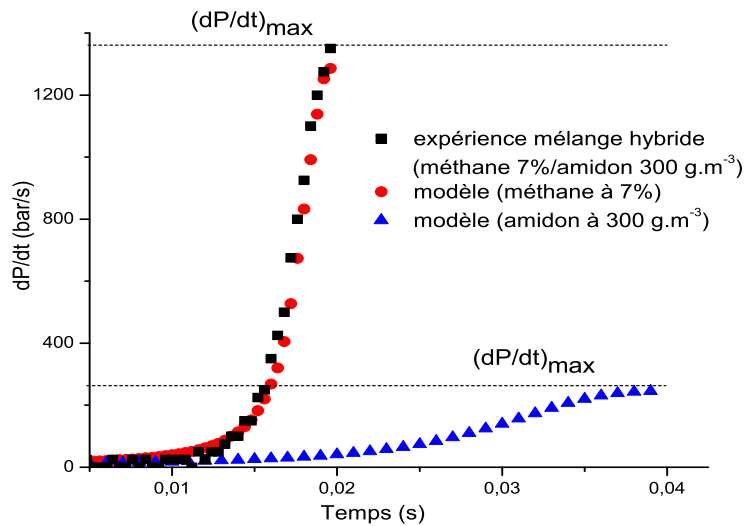


FIGURE 4.53 – Evolution de la vitesse de montée en pression en fonction du temps d'une explosion de mélange hybride méthane/amidon (7 %vol. et $C = 300 \text{ g.m}^{-3}$) dans une sphère d'explosion de 20 L

Dans cette étude, nous avons essayé d'étendre cette modélisation au mélange hybride. En effet nous avons réalisé un modèle en combinant de manière artificielle le modèle de la cinétique d'oxydation homogène (pour les gaz) et hétérogène (pour la poussière avec une

température de volatilisation très élevée).

Vu les résultats que nous avons pu obtenir avec ce modèle, il serait donc intéressant de développer ce dernier afin que nous puissions représenter l'évolution de la pression d'explosion en fonction du temps pour les mélanges hybrides, en combinant à la fois la cinétique d'oxydation homogène et hétérogène.

Conclusion

Synthèse des résultats

Le but de ce travail était, dans un premiers temps, de mettre en exergue les spécificités des mélanges hybrides en matière d'ignition et de sévérité des explosions, puis dans un deuxième de temps, de contribuer à la compréhension des processus fondamentaux qui gouvernent les mécanismes de propagation des flammes des mélanges hybrides.

Pour aborder cette étude, nous avons, tout d'abord effectué plusieurs modifications sur les appareillages dont le laboratoire dispose, il s'agit du tube de Hartmann modifié et de la sphère d'explosion de 20 L. Une partie importante de notre travail a été ensuite consacrée à la conception et à la mise au point d'un montage expérimental permettant d'analyser et de comprendre le mécanisme de propagation et d'accélération d'une flamme. Il s'agit d'un tube vertical de format parallélépipède, de volume $V_{vol} = 4,9 L$, de longueur $H = 100 cm$ et de côté $D = 7 cm$, fermé à l'extrémité d'allumage et ouvert à l'extrémité opposée.

Les résultats expérimentaux, que nous avons obtenus lors de ces études, permettent de tirer les principales conclusions suivantes :

- la présence d'un solvant/gaz inflammable dans un mélange de poussière/air réduit la limite inférieure d'inflammabilité apparente et l'énergie d'inflammation. L'effet peut être considérable et peut se produire, même quand, à la fois, la concentration en poudre et la concentration en vapeur-gaz sont inférieures respectivement à la concentration minimale explosive (CME) et à la limite inférieure d'explosivité (LIE).
- les mélanges hybrides ont une sensibilité très élevée à l'inflammation (très faible EMI, Energie Minimale d'Inflammation) comparée à celle de la poussière seule. Pour le mélange hybride amidon/hexane, une diminution significative de l'EMI est obtenue dès la présence d'une faible concentration en hexane de l'ordre de 1% vol. Par exemple, pour l'échantillon d'amidon, l'EMI chute de 67 mJ pour la poussière

- pure à 4 mJ alors que seulement 1% *vol.* d'hexane est ajouté.
- la présence de quelques pourcents de gaz/vapeurs, aussi faible que 1% *vol.*, peut conduire à un changement de l'étape déterminante de la réaction de combustion, passant d'une limitation en régime de diffusion à une limitation réactionnelle, ce qui implique une diminution drastique de l'EMI.
 - des comparaisons ont été faites avec les modèles de Bartknecht et de Le Chatelier [3]. Il apparaît que ces lois ne sont pas suffisamment restrictives en termes de sécurité. Des modèles simples intégrant le diamètre critique des noyaux de flamme et la température adiabatique de flamme ont été testés avec succès afin de représenter la sensibilité à l'inflammation de ces composés.
 - il a été prouvé que la loi de Le Chatelier n'est pas toujours conservatrice et peut conduire à une surestimation de la limite minimale explosive. En conséquence, il est essentiel de prendre en compte l'influence de la température adiabatique de flamme de chaque composé pur. Quand une grande différence entre la T_{ad} est observée, l'application de la loi de Le Chatelier devrait être évitée. Cependant, le contraire n'est pas toujours vrai non plus.
 - la présence conjointe de poussière et de solvant/gaz ne modifie guère la surpression maximale d'explosion. Alors que la vitesse maximale de montée en pression croît de manière exponentielle. En effet dans la cas de mélanges hybrides tournesol/hexane, la vitesse de montée en pression augmente globalement, jusqu'à respectivement 27 et 230% de plus par rapport au solvant seul et à la poudre seule, pour le tournesol.
 - il a été démontré qu'il pouvait exister un effet de synergie entre la poussière et le solvant-gaz qui conduirait à une vitesse maximale d'accroissement de la pression plus importante. Ce phénomène a principalement été observé avec des solvants peu volatils (éthanol et toluène). Toutefois, il faut noter que ce phénomène n'est pas toujours valide, comme nous l'avons vu dans le cas du mélange amidon/méthane.
 - la présence simultanée de poussières et de vapeurs de solvant modifie la vitesse de la flamme qui devient beaucoup plus élevée que dans le cas d'une poussière pure. L'effet est non seulement attribuable à une modification du processus de combustion, mais aussi aux interactions turbulence-combustion ainsi qu'à la modification des modes de transfert thermique en amont du front de flamme.
 - les effets de la courbure et de l'étirement sur la structure du front de flamme, et donc sur sa vitesse de propagation, ont été étudiés expérimentalement en exploitant les images obtenues à l'aide d'une caméra à haute définition.
 - deux grandeurs caractéristiques des mélanges amidon/méthane et tournesol/hexane ont donc été déterminés : S_u^0 , la vitesse fondamentale à étirement nul (comprise entre 22 et 36 $cm.s^{-1}$) et \mathcal{L} , la longueur de Markstein (entre 0,2 et 1,9 mm). Ces

tests permettent de comparer les stabilités des flammes de mélanges hybrides par rapport à celles des composés purs et démontrent leur comportement particulier.

Il est souvent suggéré de ne pas prendre en compte la présence de combustible (gaz ou vapeur) en dessous d'une valeur qui est souvent de l'ordre de 20% à 25% de la limite inférieure d'explosivité. Appliquer cette suggestion au mélange amidon/méthane reviendrait à ne plus considérer le méthane pour des valeurs inférieures ou égales à 1 %. Alors que nos travaux montrent clairement les effets liés à une teneur en méthane aussi faible que 1 %, la vitesse de montée en pression de l'amidon pouvant alors presque doubler.

Etudes de cas

Les travaux précédents ont permis de mettre en lumière le caractère spécifique des explosions de mélanges hybrides. Il convient désormais de montrer que ces spécificités ont un impact notable sur l'évaluation ainsi que sur la maîtrise des risques liés à l'explosion de tels mélanges. Quatre cas pratiques, basés sur des applications et des procédés existants, vont permettre d'illustrer ces propos.

Gazéification de la biomasse

La gazéification de la biomasse semble être un procédé prometteur basé sur la conversion thermochimique de la biomasse solide en gaz de synthèse (syngas) majoritairement composé de monoxyde de carbone et de méthane (figure 1). Toutefois, la réaction est délicate et ne produit pas nécessairement un gaz parfaitement propre, notamment exempt de composés solides (cendres contenant des résidus carbonés, particules, poussières non converties, particules de suie, etc.). Des dispositifs de traitement à sec d'un gaz peuvent alors être utilisés : cyclones, filtres à gaz chauds, filtres à manches...

C'est tout particulièrement lors de cette étape de traitement que la présence de mélanges hybrides est à craindre suite à la combinaison de poussières et de gaz de synthèse. Il faut ainsi noter que les gaz issus de la gazéification peuvent s'auto-enflammer en dessous de 600°C. La présence d'une particule incandescente peut alors provoquer l'inflammation puis l'explosion du mélange.

Lors de la conception d'un nouveau procédé, il est essentiel de conduire l'analyse la plus exhaustive possible, afin de réduire les risques liés aux feux et aux explosions. A ce niveau d'élaboration du procédé, le recours aux principes de la sécurité intrinsèque est vivement préconisé (Dufaud [65]). Cependant, l'étape d'identification des dangers ne peut être réalisée qu'à partir d'une connaissance aigüe du caractère potentiellement inflammable ou explosif des atmosphères recensées. En ce sens, nos travaux permettent de

mettre en lumière la probabilité d'occurrence de ces phénomènes particuliers. Il est ainsi spécifié dans le « Guideline for Safe and Eco-friendly- Biomass Gasification » [153] qu'une « attention particulière doit être portée aux mélanges hybrides » vis-à-vis de ce type de procédés.

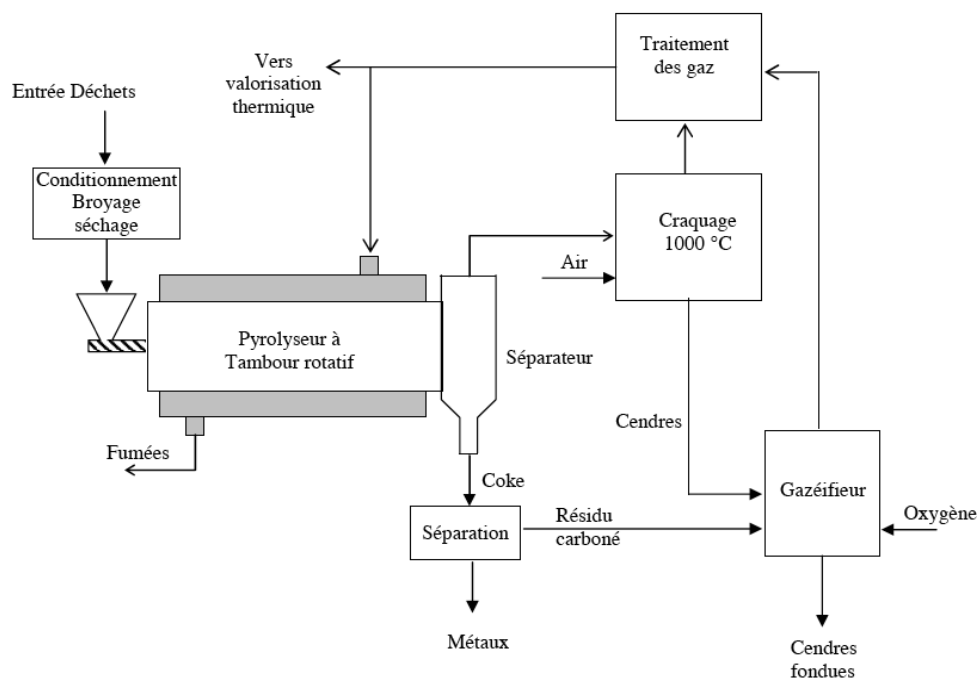


FIGURE 1 – *Pyro-gazéification à deux étages - Procédé PKA* [154]

Il paraît alors nécessaire de prendre en compte ces mélanges de manière plus systématique et plus détaillée lors des analyses de risques. Par exemple, la méthode « Fire and Explosion Index » de Dow [155] précise que les mélanges hybrides sont un « point particulièrement difficile » à traiter, recommandant alors de consulter un spécialiste de cette question afin de quantifier le facteur relatif au matériau (MF). Bien que cette mention démontre une prise de conscience du particularisme de ces atmosphères, des limites plus quantitatives gagneraient à être fournies, à partir de la distinction de divers régimes d'explosion par exemple [74]. Au vu de nos travaux, des concentrations en gaz/vapeurs inférieures à 25 à 20 % de la LIE doivent donc être considérées comme étant suffisantes pour que les interactions entre les deux éléments du mélange puissent générer une explosion.

Une meilleure connaissance de ces mélanges permet également de quantifier de manière plus rigoureuse leur probabilité d'inflammation, l'intensité de leurs effets, ainsi que la probabilité de défaillance (PFD) ou efficacité des barrières qui leur sont associées. Ce dernier point est notamment nécessaire lors de l'utilisation de la méthode LOPA [156].

En ce qui concerne la probabilité d'inflammation de ces mélanges, il faut rappeler que

leur sensibilité à l'inflammation, notamment l'EMI, peut être notoirement grandement plus faible que celle du nuage de poussières. En l'absence d'informations précises, les paramètres du gaz ou du composé le plus inflammable doivent être utilisés.

Broyage de granulés - Plasturgie/industries des peintures

Un exemple d'accident causé par la présence de solvant et de granulés de matières plastiques est donné dans l'ouvrage technique réalisé par la société REMBE [157]. Avant broyage, un additif plastique est séché sous vide à haute température afin d'évacuer le solvant initialement présent à la surface des particules. Les granulés plastiques sont ensuite conditionnés en fûts métalliques. A l'issue de ces étapes, les granulés ne contiennent pas plus de 0,5% en masse de solvant. Des tests réalisés à ces concentrations montrent que le mélange n'explose pas.

Un salarié est chargé de l'introduction de ces granulés dans le broyeur à l'aide d'un entonnoir. La poudre est ensuite collectée dans un silo équipé d'une écluse rotative par le biais d'un tuyau métallique. Après plusieurs heures de fonctionnement et collecte de près d'une tonne de produit, une décharge électrostatique se produit dans le silo et enflamme le mélange ; l'explosion se propage jusqu'au broyeur provoquant des dégâts matériels importants et brûlant gravement le salarié sur tout le haut du corps. Suite à l'analyse de l'accident, il apparaît que le broyage a libéré du solvant inclus dans les pores du matériau plastique, augmentant la concentration en vapeurs inflammables dans le ciel du silo.

Au regard de nos résultats, plusieurs enseignements peuvent être tirés de ce cas. Ainsi, la présence de particules solides au sein d'une phase gazeuse inflammable accroît les risques d'explosion ; pas nécessairement par la modification des paramètres de sensibilité, mais surtout par l'augmentation de la probabilité d'occurrence des décharges électrostatiques. De plus, lors de l'analyse de risques, la présence potentielle de gaz combustibles doit être recherchée : i) dans l'atmosphère, ii) suite à l'émission de gaz/vapeurs piégés dans les particules solides ou iii) par réaction chimique.

D'une manière plus générale, la classification et l'étendue des zones au regard de la réglementation ATEX peuvent être sensiblement modifiées. Nous savons déjà qu'un mélange hybride peut générer une atmosphère explosible même si les concentrations en gaz et en poudre sont respectivement inférieures à la LIE et la CME. Cependant, à l'heure actuelle, les normes EN 60079 et EN 61241 ne s'appliquent pas explicitement, en l'état, aux mélanges hybrides. Des modifications de ces normes devraient permettre de prendre en compte les particularités mises en évidence. Il semblerait intéressant d'uniformiser les zones gaz et poussières en se basant sur le cas le plus pénalisant : par exemple, une atmosphère empoussiérée cotée "22" en présence avec un gaz dont les caractéristiques conduisent à une classification en "1", devrait conduire à une nouvelle cotation de la zone

poussières en "21". L'inverse serait également souhaitable.

Séchage par atomisation - Batteries au lithium/industries pharmaceutique

Le séchage par atomisation est une étape importante dans la production des batteries de nouvelle génération pour les véhicules électriques. Les matériaux contenant des ions lithium destinés aux batteries au lithium - comme le phosphate de fer et de lithium ($LiFePO_4$), peuvent être fabriqués en utilisant le séchage par atomisation afin d'optimiser la densité énergétique des batteries (LFP battery). Deux types de traitement des produits peuvent être proposés : l'un en phase aqueuse, l'autre en phase solvant. Dans ce dernier cas, le risque d'inflammation des mélanges hybrides est important, ce qui nécessite l'adjonction d'azote dans le circuit amont, afin d'inertiser l'atmosphère du sécheur et permettre une récupération complète des solvants (Figure 2).

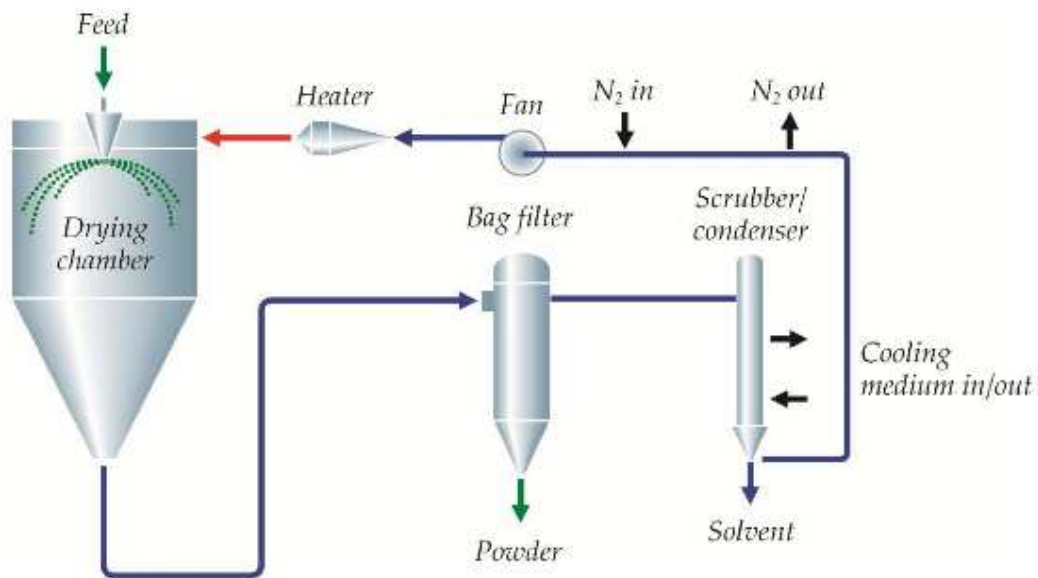


FIGURE 2 – Procédé de séchage par atomisation en phase solvant en circuit fermé [158]

Dans la configuration précédente, plusieurs précautions sont à prendre, afin qu'un dysfonctionnement éventuel ne conduise à l'inflammation de l'atmosphère du sécheur. L'ensemble du procédé fonctionne en circuit fermé en légère surpression, ce qui empêche l'introduction d'air, et donc la génération d'une atmosphère explosible en cas de perte de confinement. De même, il est absolument nécessaire de contrôler à la fois la concentration en oxygène dans le circuit et la température de l'atmosphère à différents points du procédé. Cette problématique est fréquemment rencontrée dans l'industrie pharmaceutique où les mélanges poudres combustibles (excipients, principes actifs...) et solvants inflammables se rencontrent dans les sécheurs par atomisation avant pastillage.

D'une manière générale, des techniques de suppression de l'explosion doivent être adaptées à ces équipements : mise en place d'une écluse rotative en bas de sécheur, placement d'une vanne guillotine entre le filtre à manche et le sécheur, positionnement de capteurs de pression rapides couplés à un système d'injection d'agent suppresseur dans le sécheur... Cependant, il faut toujours veiller à l'adéquation de ces équipements de protections ou de ces capteurs à l'atmosphère au sein de laquelle ils sont installés. Ainsi, l'utilisation de certains équipements dans des mélanges hybrides explosibles est actuellement interdite selon les normes EN 60079-0 et EN 61241-0 (exemple des équipements marqués ATEX II 1 D IP6X T133 ... T400, ATEX II 1 G EEx ia IIC T1 ... T6). Il est donc essentiel de remarquer que les équipements installés au sein de zones ATEX hybrides doivent satisfaire à la fois aux exigences des zones gaz et des zones poussières. En effet, les classes de températures des matériels doivent notamment être adaptées aux températures minimales d'inflammation des atmosphères rencontrées ; or, ces paramètres peuvent être sensiblement modifiés par la présence de gaz et de poussières combustibles. En conclusion, lorsque des appareils sont utilisés en présence de mélanges hybrides, ils doivent être adaptés et, le cas échéant, testés en conséquence. Par exemple, un appareil marqué II 2G/D n'est pas forcément adapté ou autorisé pour un emplacement où des mélanges hybrides sont présents [159]. De plus, lorsque des mélanges hybrides peuvent être présents, les détecteurs doivent être adaptés aux deux phases et étalonnés pour tous les mélanges possibles.

Stockage en silos - Industries des biocarburants/industries agroalimentaires

Lors de la fabrication de biocarburants de type biodiesel de première et/ou seconde génération (production des Esters Méthyliques d'Huiles Végétales (EMHV) par transestérification, estérification de graisses animales...) et plus particulièrement lors de la transformation d'oléagineux (trituration, extraction, raffinage, stockage), divers phénomènes accidentels liés à l'explosion de mélanges hybrides (céréales, tourteaux/solvants, huiles) peuvent être rencontrés.

Comme nous l'avons vu précédemment, des modifications notables de l'inflammabilité, de l'explosivité et de la stabilité thermique de ces produits sont attendues du fait de la présence de mélanges gaz/poussières. Des problématiques similaires peuvent être rencontrées lors de la manipulation et du stockage en silos des céréales et des farines (poussières organiques/CO, gaz de pyrolyse - de fermentation) [160].

Pour ce qui est du stockage de tels matériaux, il faut rappeler que l'utilisation de systèmes de ventilation permettant d'éliminer les gaz/vapeurs peut également provoquer le soulèvement de nuages de poussières. En ce qui concerne le dimensionnement d'évents, la connaissance du paramètre de sévérité K_g/K_{st} du mélange hybride est essentielle. En se basant sur le chapitre 8 de la norme NFPA 68 [161], nous avons calculé la surface

des disques de rupture nécessaires à la protection de telles enceintes de stockage selon plusieurs cas. Les conditions d'application des formules de dimensionnement utilisées sont les suivantes :

- $P_{ini} = 1 \text{ bar} \pm 0,2 \text{ bar}$,
- $5 \text{ bar} \leq P_{max} \leq 12 \text{ bar}$,
- $10 \text{ bar.m.s}^{-1} < K_{st} < 800 \text{ bar.m.s}^{-1}$,
- $0,1 \text{ m}^3 \leq V_{vol} \leq 10000 \text{ m}^3$,
- $P_{stat} \leq 0,75 \text{ bar}$,

Dans le cadre d'une enceinte de 100 m^3 , les aires d'évent suivantes (A_{v0}) ont été déterminées (tableau 1).

TABLEAU 1 – Exemples de dimensionnements d'événements pour une enceinte de 100 m^3 dans les cas de poussières et de mélanges hybrides

Poudre $C = 125 \text{ g.m}^{-3}$	Vapeur/gaz %vol.		$K_{st/g}$ bar.m.s^{-1}	A_{v0} m^2	Ecart (%)
Txt de tournesol	hexane	0	20	0,30	0
		0,3	35	0,52	75
		1	136	2,00	580
Amidon	méthane	0	10	0,15	0
		1	17	0,25	70
		2	82	1,21	720

Aussi bien pour les tourteaux de tournesol que pour les poudres d'amidon, l'ajout de quelques pourcents de gaz ou de vapeurs, même à des concentrations inférieures à 25 % de la LIE, accroît considérablement la surface de l'évent. Un apport de 1 à 2 %vol. de gaz conduit à des augmentations de surfaces d'un facteur 6 ou 7. Il est donc évident que la présence d'un mélange doit absolument être prise en compte lors de la conception et du dimensionnement des équipements de protection.

Perspectives de recherches

Parmi les nombreuses perspectives de cette étude de recherche, j'en citerai trois :

1. En générant et en analysant les gaz de pyrolyse de certains composés celluloseux, nous avons démontré que la phase de pyrolyse ne pouvait pas être systématiquement négligée lors de l'examen de la cinétique d'explosion de poussières. L'influence de la présence de gaz de pyrolyse est efficace tant sur la cinétique de combustion que sur l'hydrodynamique de la flamme.

Lors de l'explosion d'un nuage de poussières organiques pures, des gaz de pyrolyse sont toujours présents simultanément avec des particules solides, créant un mélange hybride de gaz inflammables et de poussières dans le front de flamme. Cette étude a montré que l'influence des gaz combustibles devient nettement prédominante lorsque la proportion molaire de la poussière solide est inférieure à 50 %. Cette comparaison du comportement explosif de certaines poussières organiques et de leur gaz de pyrolyse a permis la détermination des étapes prédominantes de la cinétique d'explosion de poussières.

Ces résultats nous ont montré l'influence que peut avoir le gaz de pyrolyse sur les explosions de poussières organiques. Il apparaît donc nécessaire de poursuivre cette étude sur l'impact de gaz de pyrolyse en se basant sur deux propositions : la première serait de développer un modèle de pyrolyse d'une particule isolée, c'est à dire un modèle cinétique de pyrolyse qui nous permettra par la suite d'alimenter notre modèle global. La deuxième proposition serait de faire une étude paramétrique de la sensibilité, afin de mettre en exergue les différents paramètres (température, diamètre de particules...) qui peuvent intervenir lors de l'étape de la pyrolyse.

2. Nous avons vu lors de cette étude que la sévérité des mélanges hybrides est fortement conditionnée par le niveau initial de turbulence. L'addition de poussières à un mélange gaz/air et de gaz combustibles à un mélange poussières/air modifie le degré de turbulence des suspensions. Par conséquent et comme précédemment évoqué, il n'est pas à exclure que les effets de synergie des mélanges hybrides soient notamment dus à ces variations. Ainsi, il apparaît opportun de poursuivre les recherches sur les explosions de poussières en identifiant les influences des interactions turbulence/combustion sur la propagation des flammes, et plus particulièrement dans les mélanges hybrides. La partie expérimentale de ces travaux est en cours d'étude (thèse de Nicolas Cuervo), elle sera complétée par la modélisation de ces écoulements instationnaires (collaboration avec l'IRC Naples).

L'utilisation de la simulation des grandes échelles (Large Eddy Simulation) pouvant alors être préférée aux modèles de turbulence en un point (notamment k -epsilon). Une meilleure connaissance des interactions turbulence/combustion permettra notamment de mieux définir les conditions d'étirement et d'extinction des flammes (coincement de la flamme par la turbulence ou par la présence d'obstacles ou d'arrête-flammes).

3. Une autre perspective serait de continuer le développement de notre modèle. Celui-ci donne globalement une représentation satisfaisante, mais doit être amélioré en pre-

nant en compte les interactions turbulence/combustion pour être étendu à d'autres mélanges. Il faudrait également construire un modèle "intégré" qui prendrait en compte à la fois les cinétiques de combustion des gaz/solvants et l'aspect hétérogène de l'oxydation des poudres.

Ce modèle pourrait être construit de deux manières :

- ajouter un paramètre variable F permettant de pondérer l'influence de la cinétique de combustion. Dans ce cas, la cinétique globale pourrait être : cinétique globale $= F.r_{gaz} + (1 - F).r_{solide}$, il faudrait alors fixer au moins les énergies d'activations pour ne pas multiplier les paramètres variables.
- développer une loi cinétique intégrée avec des paramètres "fictifs" globaux A et Ea . Il faudrait ensuite déconvoluer Ea globale pour obtenir les influences de chacun des constituants.

3... 2... 1... Ignition !

Au niveau de la recherche, il y a une réelle considération de spécificités de ces mélanges, preuve en est : les recherches actuelles et surtout les perspectives. Cependant, tous les acteurs de la société n'ont pas encore intégré ce particularisme.

Les spécificités de ce type de mélanges HYBRIDES peuvent donc entraîner des aménagements notables en termes de moyens de prévention et de protection (modification de zonages ATEX, changement de classe d'explosivité entraînant une modification de dimensionnement d'événements...). Certaines normes applicables aux suspensions de poussières (comme les normes EN 60079-17 ou -14, par exemple) spécifient clairement qu'elles ne sont pas adaptées aux mélanges hybrides. D'autres ont déjà été révisées en ce sens, comme d'une part la NFPA 68 [78] et comme d'autre part la norme EN 14491 (2006) relative aux systèmes de protection par événement contre les explosions de poussières, qui a été amendée en juillet 2011, pour apporter des compléments sur le cas de ces mélanges [162].

Au vu des résultats obtenus lors de cette étude, il est donc essentiel que les industriels prennent ces mélanges à leur juste valeur lors des analyses de risques et ce, dès l'étape de conception, pour développer et mettre en place des moyens de prévention et de protection adéquats.

Ce travail n'est que l'ignition d'une série de travaux qui devraient permettre de générer une explosion au niveau des changements de mentalités.

Bibliographie

- [1] M. Nifuku, H. Tsujita, K. Fujino, K. Takaichi, C. Barre, E. Paya, M. Hatori, S. Fujiwara, S. Horiguchi, and I. Sochet. Ignitability assessment of shredder dusts of refrigerator and the prevention of the dust explosion. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 19 :181 – 186, 2006.
- [2] V. A. E. Dahoe. *Dust Explosions : a study of Flame Propagation*. PhD thesis, Universiteit Delft, 2000.
- [3] W. Bartknecht. *Dust Explosions : Course, Prevention, Protection*. Springer Verlag, 1989.
- [4] BARPI. Base de données ARIA du ministère de l'écologie et du développement durable français, 1992.
- [5] C. Proust. *Formation-Inflammation-Combustion des atmosphères explosives (ATEX) et effets associés*. HDR 278, Génie des procédés, Nancy, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2004.
- [6] A. Janès and J. Chaineaux. Explosions de poussières dans les lieux de travail recensement et analyse. Hygiène et sécurité du travail ND 2331, INRS, 2010.
- [7] Groupe d'échange incendie de l'ICSI. Evaluation du juste besoin en matière de maîtrise du risque incendie. Les Cahiers de la Sécurité Industrielle 2009-01, Institut pour une Culture de Sécurité Industrielle, Toulouse, France, 2009.
- [8] J.M. Petit. Les mélanges explosifs – partie 2 : Poussières combustibles. ED 944, INRS, 2006.
- [9] P. Escot Bocanegra. *Études expérimentales et modélisation de la combustion des nuages de particules micrométriques et nanométriques d'aluminium*. PhD thesis, Université d'Orléans, 2007.
- [10] NFPA 654. Standard for prevention of fire and dust explosions from the manufacturing, processing and handling of combustible particulate solids. National Fire Protection Association, 2006.

- [11] M. Traoré. *Explosions de poussières et de mélanges hybrides. Etude paramétrique et relation entre la cinétique de combustion et la violence de l'explosion*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2007.
- [12] J. Nagy and H.C. Verakis. *Development and control of dust explosions*. Marcel Dekker, 1983.
- [13] G. Joseph. Combustible dusts : A serious industrial hazard. *Journal of Hazardous Materials*, 142(3) :589 – 591, 2007.
- [14] C. Proust. Dust explosions in pipes : A review. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 9(4) :267 – 277, 1996.
- [15] E. Mallard and H.L. Chatelier. *Recherches expérimentales et théoriques sur la combustion des mélanges gazeux explosives*. H.Dunod et E. Pinat, 1883.
- [16] C. Lacour. *Stabilité de flammes laminaires partiellement prémélangées - Application aux brûleurs domestiques*. PhD thesis, Institut National des Sciences Appliquées de Rouen, 2006.
- [17] C. Tanford and R. N. Pease. Theory of burning velocity. 11. the square root law for burning velocity. *Journal of Chemical Physics*, 15 :861 – 865, 1947.
- [18] P. G. J. Van der Wel. *Ignition and propagation of dust explosions*. PhD thesis, Delft University The Netherlands, 1993.
- [19] G. Leuschke. Beitrage zur erforschung des mechanismus der flammenausbreitung in staubwolken. *Staub*, 25 :180 – 186, 1965.
- [20] H.M. Cassel and United States. Bureau of Mines. *Some fundamental aspects of dust flames*. U.S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines, 1964.
- [21] P. Goral, R. Klemens, and P. Wolanski. Mechanism of gas flame acceleration in the presence of neutral particles. *AIAA Progress in Astronautics and Aeronautics*, 113 :325 – 335, 1988.
- [22] G. Gmurczyk and R. Klemens. Effect of non-homogeneous coal particle distribution on combustion aerodynamics. *AIAA Progress in Astronautics and Aeronautics*, 113 :102 – 111, 1988.
- [23] B. Lewis and G. von Elbe. *Combustion, Flames and Explosions of Gases (3rd edition)*. Academic Press, 1987.
- [24] G. Joulin. La théorie des flammes. Cours de DEA, ENSMA, Université de Poitiers, 1986.
- [25] R. Blouquin. *Contribution à l'étude théorique des interactions entre combustion et rayonnement*. PhD thesis, Université de Poitiers, 1996.

-
- [26] A. Vignes. *Evaluation de l'inflammabilité et de l'explosivité des nanopoudres : une démarche essentielle pour la maîtrise des risques*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2008.
- [27] A. Laurent. *Sécurité des Procédés Chimiques - connaissances de base et méthodes d'analyse de risques (2e édition)*. Tec Doc Lavoisier, 2011.
- [28] T. Iijima and T. Takeno. Effect of temperature and pressure on burning velocity. *Combustion and Flame*, 65 :35 – 43, 1986.
- [29] M. Matgalchi and J. Keck. Laminar burning velocity of propane-air mixtures at high temperature and pressure. *Combustion and Flame*, 38 :143 – 154, 1980.
- [30] M. Silvestrini, B. Genova, and F.J. Leon Trujillo. Correlations for flame speed and explosion overpressure of dust clouds inside industrial enclosures. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 21(4) :374 – 392, 2008.
- [31] G.E. Andrews and D. Bradley. Determination of burning velocities : a critical review. *Combustion and Flame*, 18 :133 – 153, 1972.
- [32] K.O.V. Engler. *Beitrage zur Kenntniss der Staubeexplosionen*. J. Springer, 1885.
- [33] K. L. Cashdollar. Overview of dust explosibility characteristics. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 13 :183 – 199, 2000.
- [34] K.L. Cashdollar and M. Hertzberg. *Industrial dust explosions*. ASTM Special Technical Publication 958, 1987.
- [35] H. Franke. Bestimmung der mindestzündenergie von kohlenstaub/methan/luft gemisches (hybride. gemische). *VDI-Berichte*, 69 - 72, 1978.
- [36] G. Pellmont. *Explosions und Zündverhalten von hybriden Gemischen aus brennbaren Stäuben und Brenngasen*. PhD thesis, Zürich : Swiss Federal Institute of Technology (EHT), 1979.
- [37] K. Chatrathi. Dust and hybrid explosibility in a 1 m³ spherical chamber. *Process Safety Progress*, 13(4) :183 – 189, 1994.
- [38] R.K. Eckhoff. *Dust explosion in the process industries (3rd Edition)*. Elsevier, 2003.
- [39] J. Nagy and W.M. Portman. *Explosibility of coal dust in an atmosphere containing a low percentage of methane*. U.S. Dept. of the Interior. Bureau of Mines, 1961.
- [40] J.G. Torrent and J.C. Fuchs. Flammability and explosion propagation of methane/-coal dust hybrid mixtures. *23rd Int. Conf. of the Safe Mining Research Institute, Washington DC*, 1989.
- [41] R. Pilão, E. Ramalho, and C. Pinho. Explosibility of cork dust in methane/air mixtures. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 19(1) :17 – 23, 2006.

- [42] A. Denkevits. Explosibility of hydrogen-graphite dust hybrid mixtures. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 20 :698 – 707, 2007.
- [43] R. Sanchirico, A. Di Benedetto, A. Garcia-Agreda, and P. Russo. Study of the severity of hybrid mixture explosions and comparison to pure dust–air and vapour–air explosions. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 24(5) :648 – 655, 2011.
- [44] Home SAFETY - Adolf Kühner AG - shaker, safety testing devices, lab equipment. <http://www.kuhner.com/home-safety/20-l-apparatus>, [en ligne]. [consulté le 31/12/2011].
- [45] P. Amyotte, M. Lindsay, R. Domaratzki, N. Marchand, A. Di Benedetto, and P. Russo. Prevention and mitigation of dust and hybrid mixture explosions. *Process Safety Progress*, 29(1) :17 – 21, 2010.
- [46] C. J. Dahn, M. Ashum, and K. Williams. Contribution of low-level flammable vapor concentrations to dust explosion output. *Plant/Operations Progress*, 5(1) :57 – 64, 1986.
- [47] O. Dufaud, L. Perrin, and M. Traoré. Dust/vapour explosions : Hybrid behaviours? *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 21(4) :481 – 484, 2008.
- [48] O. Dufaud, L. Perrin, M. Traoré, S. Chazelet, and D. Thomas. Explosions of vapour/dust hybrid mixtures : A particular class. *Powder Technology*, 190(1–2) :269 – 273, 2009.
- [49] B. Veyssièrè. Development and propagation regimes of dust explosions. *Powder Technology*, 71 :171 – 180, 1992.
- [50] B. Veyssièrè and B. A. Khasainov. A model for steady, plane, double-front detonations (dfd) in gaseous explosive mixtures with aluminium particles in suspension. *Combustion and Flame*, 85 :241 – 253, 1991.
- [51] D. Bradley, G. Dixon-Lewis, and S. El-Din Habik. Lean flammability limits and laminar burning velocities of ch4-air-graphite mixtures and fine coal dusts. *Combustion and Flame*, 77(1) :41 – 50, 1989.
- [52] Y. Liu, J. Sun, and D. Chen. Flame propagation in hybrid mixture of coal dust and methane. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 20(4–6) :691 – 697, 2007.
- [53] D.L. Chen, J.H. Sun, Q.S. Wang, and Y. Liu. Combustion behaviors and flame structure of methane/coal dust hybrid in a vertical rectangle chamber. *Combustion Science and Technology*, 180(8) :1518 – 1528, 2008.

-
- [54] C. Proust and B. Veyssiere. Fundamental properties of flames propagating in starch dust-air mixtures. *Combustion Science and Technology*, 62(4-6) :149 – 172, 1988.
- [55] F. Rzal-Rebiere. *Etude expérimentale de l'interaction d'un anneau tourbillonnaire avec une flamme laminaire dans un mélange gaz-particules solides*. PhD thesis, Université de Poitiers, 1992.
- [56] R. Siwek. 20l laboratory apparatus for the determination of the explosion characteristics of flammable dust. *Ciba Geigy AG, Basel/Winterthur Engineering College, Winterthur, Switzerland*, 1977.
- [57] IFA - hazardous substances : GESTIS-DUST-EX. <http://www.dguv.de/bgia/en/gestis/expl/index.jsp>, [en ligne]. [consulté le 29/07/2011].
- [58] Sigma-aldrich. <http://www.sigmaaldrich.com/france.html>, [en ligne]. [consulté le 31/12/2011].
- [59] O. C. Bridgeman and E. W. Aldrich. Vapor pressure tables of water. *Journal of Heat Transfer*, 86 :279 – 286, 1964.
- [60] C. B. Kretschmer and R. Wiebe. Liquid vapor equilibrium of ethanol-toluene solution. *J. Am. Chem.*, 71 :1793 – 1797, 1949.
- [61] D. Ambrose, C. H. S. Sprake, and R. Townsend. Thermodynamic properties of organic oxygen compounds - the vapour pressure of acetone. *J. Chem. Thermodyn*, 6 :693 – 700, 1974.
- [62] C.E. Baukal, R.E. Schwartz, and John Zink Company. *The John Zink Combustion Handbook*. CRC Press, 2001.
- [63] Fiches toxicologiques INRS : n° 48 édition 2011 - Ethanol.
- [64] N. Jaeger. Safety strategy against potential hazards due to the handling of powders in a blending unit. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 14 :139 – 151, 2001.
- [65] O. Dufaud. *Application des principes de la sécurité intrinsèque aux explosions de poussières : de la modération en toutes choses*. HDR, Génie des procédés et des produits, Nancy, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2011.
- [66] IEC standard 1241-2-3. Method for determining the minimum ignition energy of dust/air mixtures. International Electrotechnical Commission, 1994.
- [67] CEI. Norme internationale 1241-2-3. Matériels électriques destinés à être utilisés en présence de poussières combustibles - partie 2 : méthodes d'essai - section 3 : méthodes de détermination de l'énergie minimale d'inflammation des mélanges air/-poussières. Commission Electrotechnique Internationale, 1994.

- [68] C. Cesana and R. Siwek. Mike 3-minimum ignition energy. *Adolf Kuhner*, 2001.
- [69] T. Kotoyori. *Critical temperatures for the thermal explosion of chemicals*. Elsevier Science, 2005.
- [70] Norme internationale 1241-2-1. Matériels électriques destinés à être utilisés en présence de poussières combustibles. Partie 2 : Méthodes d'essai. Section 1 : Méthodes de détermination de la température minimale d'inflammation de la poussière. Commission Electrotechnique Internationale, 1994.
- [71] ISO standard 6184-1. Explosion protection systems. Method for determination of explosion indices of combustibles dust in air, part 1. International Standard Organization, 1985.
- [72] Norme américaine ASTM. E1515. Standard Test Method for Explosible Concentration of Combustible Dust. American Society for Testing and Materials.
- [73] R. Siwek. Reliable determination of safety characteristics in 20 litre apparatus. *Proceedings of the Conference on Flammable Dust Explosions, St. Louis*, 1988.
- [74] A. Garcia Agreda. *Study of hybrid mixture explosions*. PhD thesis, Univerità Degli Studi di Napoli Federico II, 2011.
- [75] C. Cesana and R. Siwek. Operating instructions 20l apparatus. *Adolf Kuhner*, 2001.
- [76] R. Pilão, E. Ramalho, and C. Pinho. Overall characterization of cork dust explosion. *Journal of Hazardous Materials*, 133(1-3) :183 – 195, 2006.
- [77] C. Proust. Flame propagation and combustion in some dust-air mixtures. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 19(1) :89 – 100, 2006.
- [78] NFPA 68. Guide for Venting of Deflagrations. Quincy, Massachusetts : National Fire Protection Association, 2002.
- [79] A.E. Dahoe, K. Hanjalic, and B. Scarlett. Determination of the laminar burning velocity and the markstein length of powder-air flames. *Powder Technology*, 122(2-3) :222 – 238, 2002.
- [80] Y.K. Pu, F. Jia, S.F. Wang, and T. Skjold. Determination of the maximum effective burning velocity of dust-air mixtures in constant volume combustion. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 20(4-6) :462 – 469, 2007.
- [81] T. Skjold. *Selected aspects of turbulence and combustion in 20 litre explosion vessels*. PhD thesis, University of Bergen Norway, 2003.
- [82] C. Murillo. Risk emerging from uncertainty in experimental characterization of combustible solids. rapport interne, Université de Los Andes, Bogota, Colombie, 2011.

-
- [83] Phantom v9.1. <http://www.visionresearch.com/home/>, [en ligne]. [consulté le 22/03/2011].
- [84] S. Gordon and B.J. McBride. Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions and applications. *NASA RP 1311*, 1994.
- [85] L.D Landau. On the theory of slow combustion. *Acta Physicochimica URSS*, 19 :77 – 85, 1944.
- [86] G.H Markstein, North Atlantic Treaty Organization. Advisory Group for Aeronautical Research, and Development. *Nonsteady flame propagation*. Published for and on behalf of Advisory Group for Aeronautical Research and Development, North Atlantic Treaty Organization by Pergamon Press, 1964.
- [87] B. Karlovitz, D.W. Denniston, and F.E. Wells. Investigation of turbulent flames. *Journal of Chemical Physics*, 19 :541 – 547, 1951.
- [88] C.K. Law. *Combustion physics*. Cambridge University Press, 2006.
- [89] O. Degardin. *Effets des Hétérogénéités de Richesse sur la Structure Locale des Flammes Turbulentes*. PhD thesis, Institut National des Sciences Appliquées de Rouen, 2006.
- [90] D. Bradley, P.H. Gaskell, and X.J. Gu. Burning velocities, markstein lengths, and flame quenching for spherical methane-air flames : A computational study. *Combustion and Flame*, 104 :176 – 198, 1996.
- [91] D. Bradley, R.A. Hicks, M. Lawes, C.G.W. Sheppard, and R. Woolley. The measurement of laminar burning velocities and markstein numbers for iso-octane-air and iso-octane-n-heptane-air mixtures at elevated temperatures and pressures in an explosion bomb. *Combustion and Flame*, 115(1-2) :126 – 144, 1998.
- [92] P. Clavin. Dynamic behavior of premixed flame fronts in laminar and turbulent flows. *Progress Energy Combustion Science*, 11(1) :1 – 59, 1985.
- [93] Z. Chen, M.P. Burke, and Y. Ju. Effects of compression and stretch on the determination of laminar flame speeds using propagating spherical flames. *Combustion Theory and Modelling*, 13(2) :343 – 364, 2009.
- [94] O.S. Han, M. Yashima, T. Matsuda, H. Matsui, A. Miyake, and T. Ogawa. A study of flame propagation mechanisms in lycopodium dust clouds based on dust particles' behavior. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 14(3) :153 – 160, 2001.
- [95] F. Cammarota, A. Di Benedetto, V. Di Sarli, E. Salzano, and G. Russo. Combined effects of initial pressure and turbulence on explosions of hydrogen-enriched methane/air mixtures. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 22(5) :607 – 613, 2009.

- [96] R.G. Abdel-gayed, D. Bradley, M.N. Hamid, and M. Lewis. Lewis number effects on turbulent premixed flames. *Proc. 20th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, 505 - 512*, 1984.
- [97] D. Pavé. *Contribution à l'étude de la structure des flammes turbulentes de prémélanges pauvres de méthane-air*. PhD thesis, Université d'Orléans, 2002.
- [98] P.R. Amyotte, K.J. Mintz, M.J. Pegg, Y.H. Sun, and K.I. Wilkie. Laboratory investigation of the dust explosibility characteristics of three nova scotia coals. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 4(2) :102 – 109, 1991.
- [99] M.G. Zabetakis. Flammability characteristics of combustible gases and vapours. *US Bureau of Mines, Bulletin 627*, 1965.
- [100] G. Pellmont. Minimum ignition energy of combustible dusts and explosion behaviour of hybrid mixtures. *In 3rd International Symposium on Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries, Basle, 851 - 862*, 1980.
- [101] L.G. Britton. Short communication : Estimating the minimum ignition energy of hybrid mixtures. *Process Safety Progress*, 17(2) :124 – 126, 1998.
- [102] M. Glor. Ignition hazard due to static electricity in particulate processes. *Powder Technology*, 135-136 :223 – 233, 2003.
- [103] J. Bouillard, A. Vignes, O. Dufaud, L. Perrin, and D. Thomas. Ignition and explosion risks of nanopowders. *Journal of Hazardous Materials*, 181 :873 – 880, 2010.
- [104] A. Di Benedetto, P. Russo, P. Amyotte, and N. Marchand. Modelling the effect of particle size on dust explosions. *Chemical Engineering Science*, 65(2) :772 – 779, 2010.
- [105] D.R. Ballal and A.H. Lefebvre. Ignition and flame quenching of flowing heterogeneous fuel-air mixtures. *Combustion and Flame*, 35 :155 – 168, 1979.
- [106] F.A Williams. *Combustion theory (second edition)*. Westview Press, 1994.
- [107] O. Levenspiel. *The chemical reactor omnibook*. Oregon State University Book Stores, 2002.
- [108] A. Di Benedetto and P. Russo. Thermo-kinetic modelling of dust explosions. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 20(4-6) :303 – 309, 2007.
- [109] C. Di Blasi. Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. *Progress Energy Combustion Science*, 34(1) :47 – 90, 2008.
- [110] C. Proust. A few fundamental aspects about ignition and flame propagation in dust clouds. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 19(2-3) :104 – 120, 2006.

-
- [111] D. Bjerketvedt, J.R Bakke, and K. Van Wingerden. Gas explosion handbook. *Journal of Hazardous Materials*, 52(1) :1 – 150, 1997.
- [112] S. Kondo, A. Takahashi, and K. Tokuhashi. Calculation of minimum ignition energy of premixed gases. *Journal of Hazardous Materials*, 103(1-2) :11 – 23, 2003.
- [113] S. Mannan and F.P. Lees. *Lee's loss prevention in the process industries : hazard identification, assessment, and control*. Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005.
- [114] I. Khalili, O. Dufaud, M. Poupeau, N. Cuervo-Rodriguez, and L. Perrin. Ignition sensitivity of gas-vapor/dust hybrid mixtures. *Powder Technology*, 217(0) :199 – 206, 2012.
- [115] R. W. Prugh. The relationship between flash point and lfl with application to hybrid mixtures. *Process Safety Progress*, 27 :156 – 163, 2008.
- [116] J.P.J. Van Lipzig, E.J.K. Nilsson, L.P.H. De Goey, and A.A. Konnov. Laminar burning velocities of n-heptane, iso-octane, ethanol and their binary and tertiary mixtures. *Fuel*, 90(8) :2773 – 2781, 2011.
- [117] G. Jaeckel. Die staubexplosionen. *Zeitschrift Für Technische Physik*, 67 - 78, 1924.
- [118] A. Di Benedetto, A. Garcia-Agreda, O. Dufaud, I. Khalili, R. Sanchirico, N. Cuervo, L. Perrin, and P. Russo. Flame propagation of dust and gas-air mixtures in a tube. *Proceedings of the 7th Mediterranean Combustion Symposium, Chia Laguna, Cagliari, Sardinia, Italy*, 2011.
- [119] H. Hanai, H. Kobayashi, and T. Niioka. A numerical study of pulsating flame propagation in mixtures of gas and particles. *Proceedings of the Combustion Institute*, 28(1) :815 – 822, 2000.
- [120] H. Hironao, M. Kaoru, K. Hideaki, and N. Takashi. Pulsating flame propagation of pmma particle cloud in microgravity. *Symposium (International) on Combustion*, 27(2) :2675 – 2681, 1998.
- [121] I. Khalili, O. Dufaud, L. Perrin, H. François, and F. Putier. Hybrid mixtures explosion : Case study of oil cakes and hexane mixtures in bio-fuels industries. *13th International Symposium on Loss Prevention in the Process Industries, Bruges*, 2010.
- [122] X. J. Gu, M. Z. Haq, M. Lawes, and R. Woolley. Laminar burning velocity and markstein lengths of methane-air mixtures. *Combustion and Flame*, 121(1-2) :41 – 58, 2000.
- [123] G. Yu, C.K. Law, and C.K. Wu. Laminar flame speeds of hydrocarbon + air mixtures with hydrogen addition. *Combustion and Flame*, 63(3) :339 – 347, 1986.
- [124] I. Yamaoka and H. Tsuji. Determination of burning velocity using counterflow flames. *Symposium (International) on Combustion*, 20(1) :1883 – 1892, 1985.

- [125] S.F. Wang, H. Zhang, J. Jarosinski, A. Gorczakowski, and J. Podfilipski. Laminar burning velocities and markstein lengths of premixed methane/air flames near the lean flammability limit in microgravity. *Combustion and Flame*, 157 :667 – 675, 2010.
- [126] A.E. Dahoe, K. Hanjalic, and B. Scarlett. Determination of the laminar burning velocity and the markstein length of powder-air flames. *Powder Technology*, 122(2-3) :222 – 238, 2002.
- [127] H. Takashi and T. Kimitoshi. Laminar flame speeds of ethanol, n-heptane, isoocane air mixtures paper f2006sc40. *Paper F2006SC40, International Federation of Automotive Engineering Societies*, 2006.
- [128] A. Clarke. Calculation and consideration of the lewis number for explosion studies. *Process Safety and Environmental Protection : Transactions of the Institution of Chemical Engineers, Part B*, 80(3) :135 – 140, 2002.
- [129] S. Wang, Y. Pu, F. Jia, and A. Gutkowski. Effect of turbulence on flame propagation in cornstarch dust-air mixtures. *Journal of Thermal Science*, 15(2) :186 – 192, 2006.
- [130] H.M. Heravi, A. Azarinfar, S.I. Kwon, P.J. Bowen, and N. Syred. Determination of laminar flame thickness and burning velocity of methane-air mixture. *3rd European combustion meeting, Chania*, 2007.
- [131] O.-S. Han, M. Yashima, T. Matsuda, H. Matsui, A. Miyake, and T. Ogawa. Behavior of flames propagating through lycopodium dust clouds in a vertical duct. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 13(6) :449 – 457, 2000.
- [132] S. Wang, Y. Pu, F. Jia, A. Gutkowski, and J. Jarosinski. An experimental study on flame propagation in cornstarch dust clouds. *Combustion Science and Technology*, 178(10-11) :1957 – 1975, 2006.
- [133] O.L. Gülder. Turbulent premixed flame propagation models for different combustion regimes. *23rd Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute*, (1) :743 – 750, 1990.
- [134] R. Borghi and M. Champion. *Modélisation et théorie des flammes*. Technip, 2000.
- [135] A.E. Dahoe, R.S. Cant, and B. Scarlett. On the decay of turbulence in the 20-liter explosion sphere. *Flow, Turbulence and Combustion*, 67(3) :159 – 184, 2002.
- [136] J. Sun, R. Dobashi, and T. Hirano. Concentration profile of particles across a flame propagating through an iron particle cloud. *Combustion and Flame*, 134(4) :381 – 387, 2003.
- [137] D. Bradley, Z. Chen, S. El-Sherif, S.E.-D. Habik, G. John, and G. Dixon-Lewis. Structure of laminar premixed carbon-methane-air flames and ultrafine coal combustion. *Combustion and Flame*, 96(1-2) :80 – 96, 1994.

-
- [138] J. Piskorz, D. Radlein, and D.S Scott. On the mechanism of the rapid pyrolysis of cellulose. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 9 :121 – 137, 1986.
- [139] O. Bozier. *Contribution à l'étude des caractéristiques de combustion isochore d'une suspension de particules solides réactives*. PhD thesis, Université de Poitiers, 2004.
- [140] F. Patisson. Coal pyrolysis in a rotary kiln : Part i. model of the pyrolysis of a single grain. *Metallurgical and Materials Transactions B : Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 31(2) :381 – 390, 2000.
- [141] J. Mazurkiewicz, J. Jarosinski, and P. Wolanski. Investigations of burning properties of cornstarch dust–air flame. *Archivum Combustionis*, 13(3-4) :189 – 201, 1993.
- [142] G. Varhegyi, E. Jakab, and M.J Antal. Is the broido-shafizadeh model for cellulose pyrolysis true? *Energy and Fuels*, 8 :1345 – 1352, 1994.
- [143] P. Rousset, I. Turner, A. Donnot, and P. Perré. Choix d'un modèle de pyrolyse ménagée du bois à l'échelle de la microparticule en vue de la modélisation macroscopique. *Annals of Forest Science*, 63 :213 – 229, 2006.
- [144] X. Déglise. Les conversions thermochimiques du bois. *Revue Forestière Française*, 34(4) :249 – 270, 1982.
- [145] O. Dufaud, M. Traoré, L. Perrin, S. Chazelet, and D. Thomas. Experimental investigation and modelling of aluminum dusts explosions in the 20 L sphere. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 23 :226 – 236, 2009.
- [146] J. Villermaux. *Génie de la réaction chimique - conception et fonctionnement des réacteurs (2e édition)*. Tec Doc Lavoisier, 1993.
- [147] J. Padet. Conversion thermique et massique - nombre de nusselt : partie 1. Techniques de l'ingénieur BE 8 206, 2005.
- [148] Mehdi Bidabadi. *An Experimental and Analytical Study of Laminar Dust Flame Propagation*. PhD thesis, McGill University, Montreal, Quebec, Canada, 1995.
- [149] I.M. Bews, A.N. Hayhurst, S.M. Richardson, and S.G. Taylor. The order, arrhenius parameters, and mechanism of the reaction between gaseous oxygen and solid carbon. *Combustion and Flame*, 124 :231 – 245, 2001.
- [150] C. Di Blasi. Linear pyrolysis of cellulosic and plastic waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 40-41 :463 – 479, 1997.
- [151] S.L. Madorsky. *Thermal degradation of organic polymers*. Interscience Publishers, 1964.
- [152] L.S. Kassel. The thermal decomposition of methane. *Journal of American Chemical Society*, 54 :3949 – 3961, 1932.

- [153] Gasification-guide. EIE-06-078. Guideline for Safe and Eco-friendly- Biomass Gasification. Intelligent Energy - Europe (IEE), 2007.
- [154] G. Antonini and M. Hazi. Pyrolyse - gazéification de déchets solides, état de l'art des procédés existants, faisabilité de traitement d'un déchet par pyrolyse ou gazéification. Etude ADEME/PROCEDIS, 2004.
- [155] Dow Chemical Company and American Institute of Chemical Engineers. *Fire and explosion index : hazard classification guide*. American Institute of Chemical Engineers, 1987.
- [156] R. Freeman. Using layer of protection analysis to define safety integrity level requirements. *Process Safety Progress*, 26 :185 – 194, 2007.
- [157] A comprehensive guideline to industrial explosion protection including scientific basics, case studies about incidents, prevention methods and constructive protection measures. REMBE's Booklet Of safety and Security (BOSS).
- [158] S. Fredsted and A.B. Jensen. Spray drying by rotary atomization of lithium-ion battery materials. *Chemical Machinery Magazine*, 2010.
- [159] Directive 1999/92/CE du Parlement européen et du Conseil, du 16 décembre 1999, concernant les prescriptions minimales visant à améliorer la protection en matière de sécurité et de santé des travailleurs susceptibles d'être exposés au risque d'atmosphères explosives, JO L 23 du 28.01.2000, page 57.
- [160] Guide de l'état de l'art de l'industrie meunière relatif à la prévention et à la protection des risques présentés par les installations de meunerie soumises à autorisation au titre de la rubrique 2260. Association nationale de la meunerie française, Juillet 2011.
- [161] NFPA 68. Standard on Explosion Protection by Deflagration Venting. National Fire Protection Association, 2007.
- [162] NF EN 14491. Systèmes de protection par évent contre les explosions de poussières, 2011.

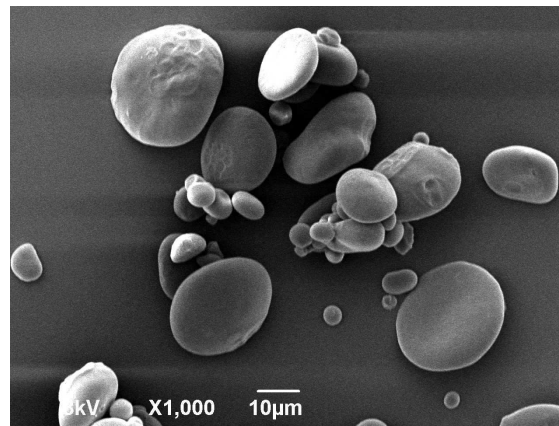
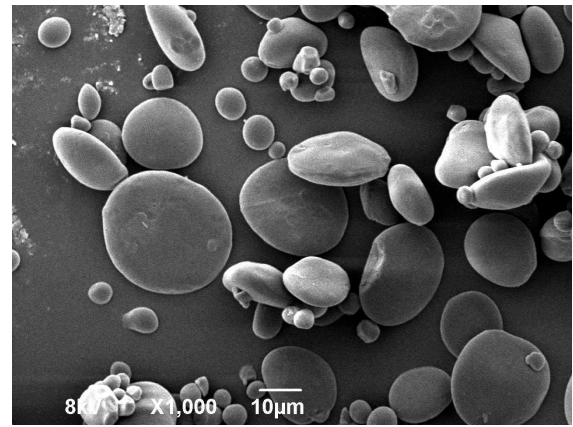
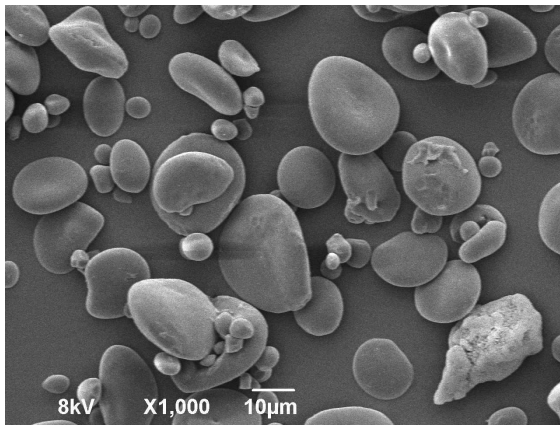
Annexe A

Microscopie Electronique à Balayage

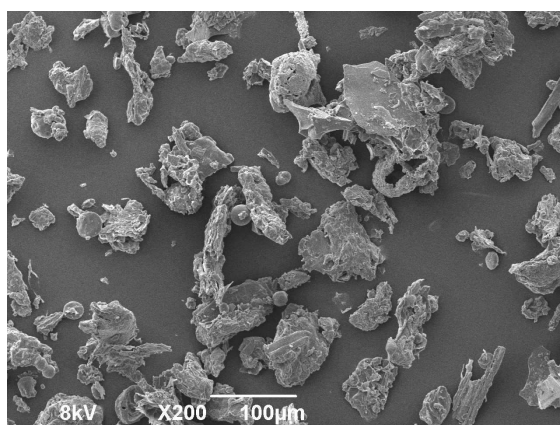
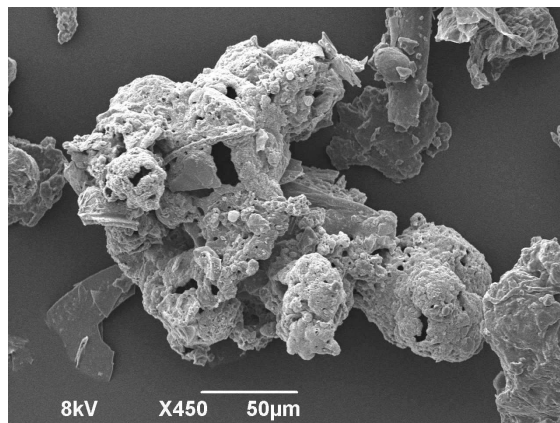
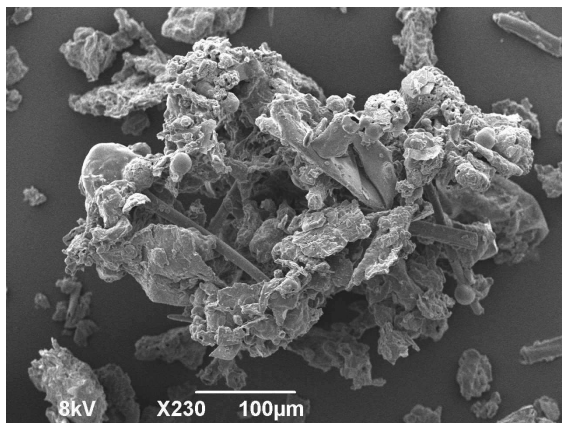
Sommaire

A.1	Amidon de blé	197
A.2	Tourteaux de tournesol	198
A.3	Stéarate de Magnésium	199

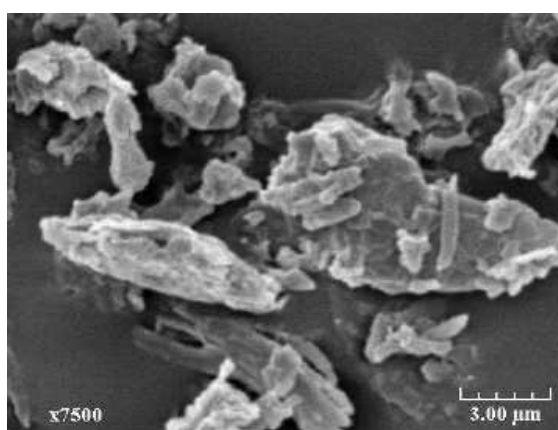
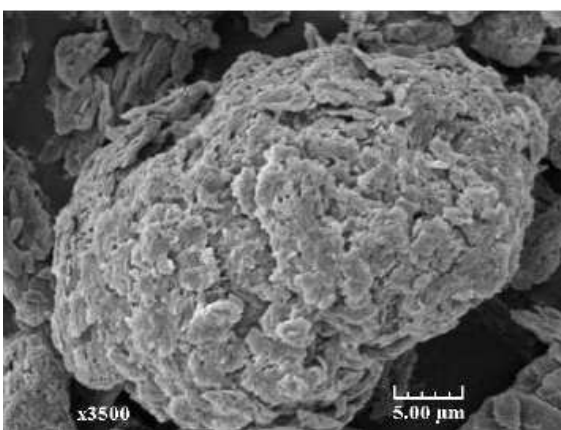
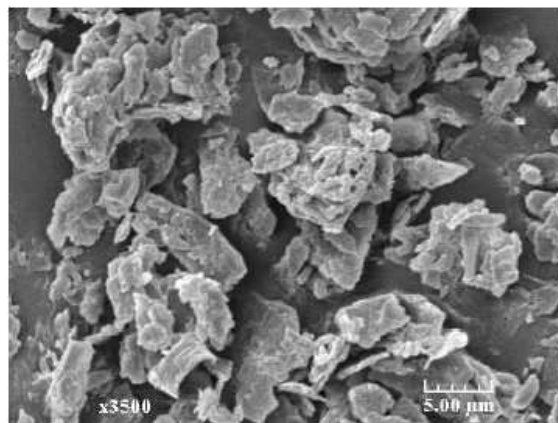
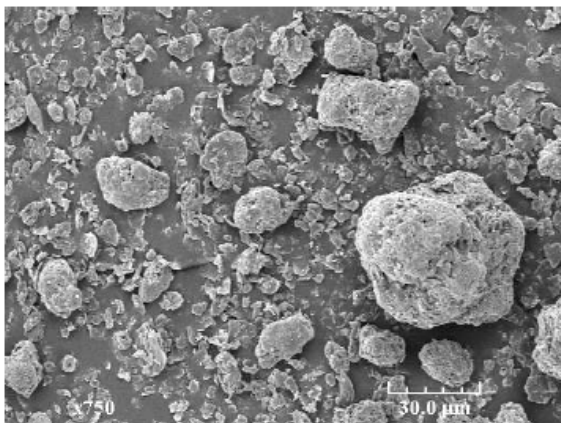
A.1 Amidon de blé



A.2 Tourteaux de tournesol



A.3 Stéarate de Magnésium



Annexe B

Distributions granulométriques

Sommaire

B.1	Tourteaux de colza	203
B.2	Tourteaux de tournesol	204
B.3	Tourteaux de palmiste	205
B.4	Amidon de blé	206
B.5	Stéarate de magnésium	207

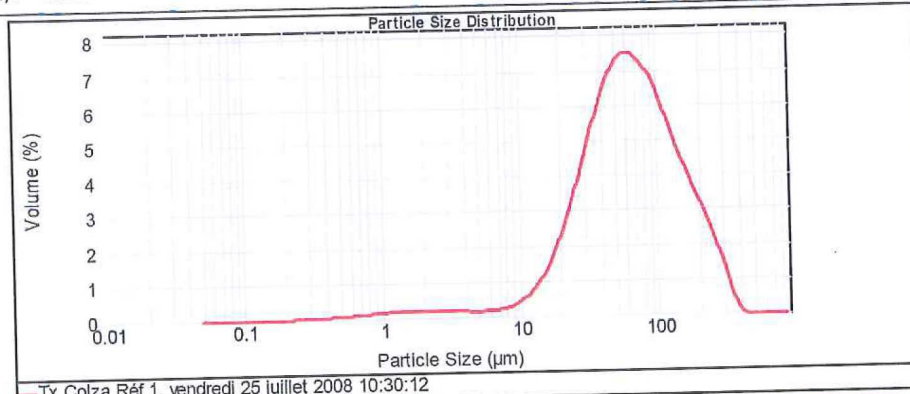
B.1 Tourteaux de colza



Result Analysis Report

Sample Name: Tx Colza Réf 1	SOP Name:	Measured: vendredi 25 juillet 2008 10:30:12	
Sample Source & type:	Measured by:	Analysed: vendredi 25 juillet 2008 10:30:15	
Sample bulk lot ref:	Result Source: Old Mastersizer result		
Particle Name: Fraunhofer	Accessory Name:	Analysis model: General purpose	Sensitivity: Enhanced
Particle RI: 1.530	Absorption: 0.1	Size range: 0.050 to 878.675 um	Obscuration: 15.49 %
Dispersant Name:	Dispersant RI: 1.330	Weighted Residual: 0.000 %	Result Emulation: Off
Concentration: 0.0586 %Vol	Span : 2.485	Uniformity: 0.755	Result units: Volume
Specific Surface Area: 0.239 m ² /g	Surface Weighted Mean D[3,2]: 25.098 um	Vol. Weighted Mean D[4,3]: 84.279 um	

d(0.1): 21.589 um d(0.5): 63.851 um d(0.9): 180.236 um



— Tx Colza Réf 1, vendredi 25 juillet 2008 10:30:12

Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %
0.010	0.00	0.105	0.00	1.098	0.18	11.482	0.65	120.226	4.65
0.011	0.00	0.120	0.00	1.259	0.17	13.183	0.93	138.038	4.07
0.013	0.00	0.138	0.00	1.445	0.18	15.136	1.31	158.469	3.54
0.015	0.00	0.158	0.00	1.650	0.18	17.378	1.79	181.970	3.03
0.017	0.00	0.182	0.00	1.905	0.18	19.853	2.39	208.930	2.53
0.020	0.00	0.209	0.00	2.188	0.18	22.599	3.07	239.883	1.97
0.023	0.00	0.240	0.01	2.512	0.18	26.303	3.83	275.423	1.38
0.028	0.00	0.275	0.01	2.884	0.17	30.200	4.60	316.228	0.72
0.030	0.00	0.316	0.01	3.311	0.16	34.674	5.35	363.078	0.14
0.035	0.00	0.363	0.02	3.802	0.15	39.811	5.99	416.899	0.00
0.040	0.00	0.417	0.03	4.365	0.15	45.709	6.47	478.630	0.00
0.046	0.00	0.479	0.04	5.012	0.15	52.481	6.73	549.541	0.00
0.052	0.00	0.550	0.05	5.754	0.15	60.258	6.77	630.957	0.00
0.060	0.00	0.631	0.07	6.607	0.16	69.163	6.59	724.436	0.00
0.069	0.00	0.724	0.10	7.586	0.18	79.433	6.29	831.762	0.00
0.079	0.00	0.832	0.12	8.710	0.23	91.201	5.89	954.993	0.00
0.091	0.00	0.955	0.14	10.000	0.32	104.713	5.89	1096.478	0.00
0.105	0.00	1.096	0.14	11.482	0.45	120.226	5.27	1259.925	0.00

Operator notes: Dans ethanol absolu

B.2 Tourteaux de tournesol



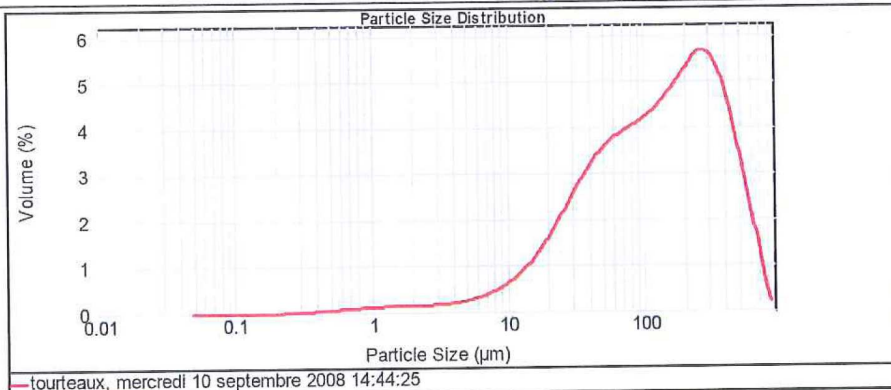
Result Analysis Report

Sample Name: tourteaux
Sample Source & type:
Sample bulk lot ref:
SOP Name:
Measured by:
Result Source: Old Mastersizer result
Measured: mercredi 10 septembre 2008 14:44:25
Analysed: mercredi 10 septembre 2008 14:44:27

Particle Name: Fraunhofer
Particle RI: 1.530
Dispersant Name:
Accessory Name:
Absorption: 0.1
Dispersant RI: 1.330
Analysis model: General purpose
Size range: 0.050 to 878.675 μm
Weighted Residual: 0.000 %
Sensitivity: Enhanced
Obscuration: 12.95 %
Result Emulation: Off

Concentration: 0.0613 %Vol
Specific Surface Area: 0.188 m^2/g
Span : 3.083
Surface Weighted Mean D[3,2]: 31.861 μm
Uniformity: 0.97
Vol. Weighted Mean D[4,3]: 185.299 μm
Result units: Volume

d(0.1): 22.623 μm **d(0.5):** 132.373 μm **d(0.9):** 430.683 μm



Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %
0.010	0.00	0.105	0.00	1.096	0.11	11.482	0.74	120.226	4.07
0.011	0.00	0.120	0.00	1.259	0.11	13.163	0.90	139.038	4.26
0.013	0.00	0.138	0.00	1.445	0.12	15.136	1.10	159.469	4.46
0.015	0.00	0.158	0.00	1.660	0.13	17.378	1.32	181.970	4.70
0.017	0.00	0.182	0.00	1.905	0.13	19.953	1.58	208.030	4.95
0.020	0.00	0.209	0.00	2.188	0.13	22.909	1.88	239.963	5.11
0.023	0.00	0.240	0.01	2.512	0.14	26.303	2.15	275.423	5.07
0.026	0.00	0.275	0.01	2.884	0.15	30.200	2.44	316.228	4.83
0.030	0.00	0.316	0.01	3.311	0.15	34.674	2.72	363.078	4.38
0.035	0.00	0.363	0.02	3.802	0.16	39.811	2.97	416.869	3.73
0.040	0.00	0.417	0.03	4.365	0.16	45.709	3.17	478.630	2.95
0.046	0.00	0.479	0.04	5.012	0.20	52.461	3.34	548.541	2.16
0.052	0.00	0.550	0.05	5.754	0.24	60.256	3.34	630.957	1.42
0.059	0.00	0.631	0.06	6.607	0.29	69.163	3.47	724.436	0.55
0.069	0.00	0.724	0.07	7.586	0.34	79.433	3.57	831.764	0.09
0.079	0.00	0.832	0.08	8.710	0.42	91.201	3.77	954.993	0.00
0.091	0.00	0.955	0.09	10.000	0.61	104.713	3.91	1095.478	0.00
0.105	0.00	1.096	0.10	11.482	0.61	120.226	3.91	1259.925	0.00

Operator notes: Dans ethanol absolu

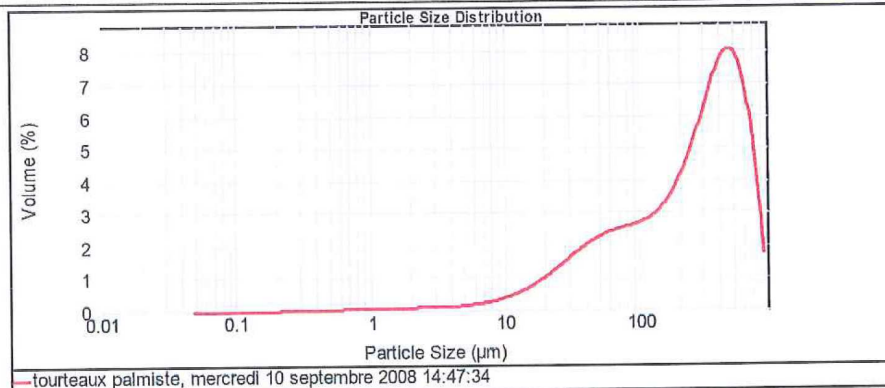
B.3 Tourteaux de palmiste



Result Analysis Report

Sample Name: tourteaux palmiste	SOP Name:	Measured: mercredi 10 septembre 2008 14:47:34	
Sample Source & type:	Measured by:	Analysed: mercredi 10 septembre 2008 14:47:36	
Sample bulk lot ref:	Result Source: Old Mastersizer result		
Particle Name: Fraunhofer	Accessory Name:	Analysis model: General purpose	Sensitivity: Enhanced
Particle RI: 1.530	Absorption: 0.1	Size range: 0.050 to 878.675 um	Obscuration: 16.76 %
Dispersant Name:	Dispersant RI: 1.330	Weighted Residual: 0.000 %	Result Emulation: Off
Concentration: 0.1225 %Vol	Span : 2.208	Uniformity: 0.706	Result units: Volume
Specific Surface Area: 0.125 m ² /g	Surface Weighted Mean D[3,2]: 48.172 um	Vol. Weighted Mean D[4,3]: 297.332 um	

d(0.1): 33.630 um d(0.5): 266.857 um d(0.9): 622.750 um



Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %
0.010	0.00	0.105	0.00	1.096	0.07	11.482	0.46	120.226	2.66	1258.925	0.00
0.011	0.00	0.120	0.00	1.259	0.07	13.183	0.57	136.038	2.86	1445.440	0.00
0.013	0.00	0.138	0.00	1.445	0.07	15.136	0.69	156.489	3.20	1659.587	0.00
0.015	0.00	0.158	0.00	1.660	0.08	17.378	0.84	181.970	3.62	1905.461	0.00
0.017	0.00	0.182	0.00	1.905	0.08	19.953	1.03	208.930	4.15	2187.762	0.00
0.020	0.00	0.209	0.00	2.188	0.08	22.909	1.17	239.863	4.77	2511.866	0.00
0.023	0.00	0.240	0.01	2.512	0.08	26.303	1.39	275.423	5.44	2884.032	0.00
0.026	0.00	0.275	0.01	2.884	0.09	30.200	1.54	316.228	6.19	3311.311	0.00
0.030	0.00	0.316	0.01	3.311	0.09	34.674	1.72	363.078	6.85	3801.894	0.00
0.035	0.00	0.363	0.01	3.802	0.10	39.811	1.88	416.869	7.25	4365.158	0.00
0.040	0.00	0.417	0.02	4.365	0.10	45.709	2.01	478.630	7.16	5011.572	0.00
0.046	0.00	0.479	0.03	5.012	0.12	52.481	2.13	549.541	6.50	5754.399	0.00
0.052	0.00	0.550	0.04	5.754	0.17	60.256	2.22	630.957	5.29	6606.934	0.00
0.060	0.00	0.631	0.04	6.607	0.20	69.183	2.29	724.436	3.24	7585.776	0.00
0.069	0.00	0.724	0.05	7.586	0.25	79.433	2.35	831.764	0.89	8709.636	0.00
0.079	0.00	0.832	0.06	8.710	0.31	91.201	2.42	954.993	0.00	10000.000	0.00
0.091	0.00	0.955	0.08	10.000	0.39	104.713	2.51	1096.478	0.00		
0.105	0.00	1.096	0.08	11.482	0.46	120.226	2.66	1258.925	0.00		

Operator notes: Dans ethanol absolu

B.4 Amidon de blé



MASTERSIZER



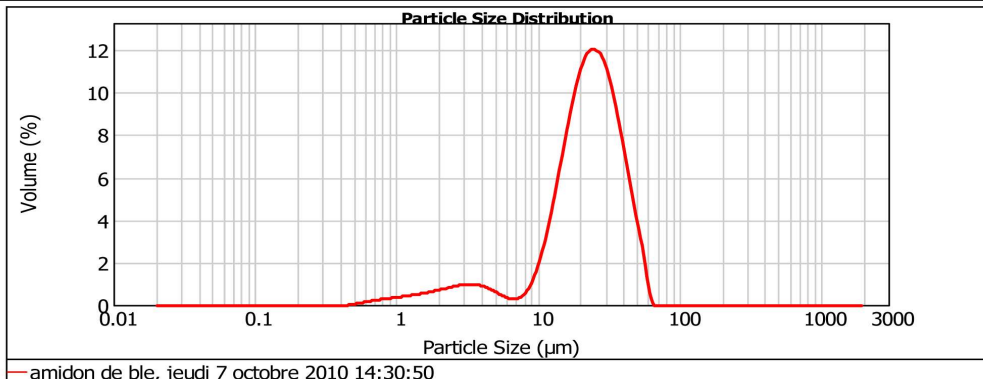
Result Analysis Report

Sample Name: amidon de blé	SOP Name:	Measured: jeudi 7 octobre 2010 14:30:50
Sample Source & type:	Measured by: Granulomètre	Analysed: jeudi 7 octobre 2010 14:30:51
Sample bulk lot ref:	Result Source: Measurement	

Particle Name: Fraunhofer	Accessory Name: Hydro 2000SM (A)	Analysis model: General purpose	Sensitivity: Normal
Particle RI: 0.000	Absorption: 0	Size range: 0.020 to 2000.000 um	Obscuration: 11.09 %
Dispersant Name: Ethanol	Dispersant RI: 1.360	Weighted Residual: 1.485 %	Result Emulation: Off

Concentration: 0.0187 %Vol	Span : 1.419	Uniformity: 0.427	Result units: Volume
Specific Surface Area: 0.535 m ² /g	Surface Weighted Mean D[3,2]: 11.217 um	Vol. Weighted Mean D[4,3]: 24.098 um	

d(0.1): 8.637 um d(0.5): 22.955 um d(0.9): 41.201 um



Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %
0.010	0.00	0.105	0.00	1.096	0.39	11.482	3.74	120.226	0.00	1258.925	0.00
0.011	0.00	0.120	0.00	1.259	0.44	13.183	5.58	138.038	0.00	1445.440	0.00
0.013	0.00	0.138	0.00	1.445	0.49	15.136	7.49	158.489	0.00	1659.587	0.00
0.015	0.00	0.158	0.00	1.660	0.56	17.378	9.21	181.970	0.00	1905.461	0.00
0.017	0.00	0.182	0.00	1.905	0.65	19.953	10.41	208.930	0.00	2187.762	0.00
0.020	0.00	0.209	0.00	2.188	0.74	22.909	10.88	239.883	0.00	2511.886	0.00
0.023	0.00	0.240	0.00	2.512	0.83	26.303	10.53	275.423	0.00	2884.032	0.00
0.026	0.00	0.275	0.00	2.884	0.88	30.200	9.40	316.228	0.00	3311.311	0.00
0.030	0.00	0.316	0.00	3.311	0.88	34.674	7.72	363.078	0.00	3801.894	0.00
0.035	0.00	0.363	0.00	3.802	0.80	39.811	5.76	416.869	0.00	4365.158	0.00
0.040	0.00	0.417	0.00	4.365	0.65	45.709	3.83	478.630	0.00	5011.872	0.00
0.046	0.00	0.479	0.06	5.012	0.45	52.481	1.96	549.541	0.00	5754.399	0.00
0.052	0.00	0.550	0.12	5.754	0.29	60.256	0.07	630.957	0.00	6606.934	0.00
0.060	0.00	0.631	0.18	6.607	0.26	69.183	0.00	724.436	0.00	7585.776	0.00
0.069	0.00	0.724	0.24	7.586	0.51	79.433	0.00	831.764	0.00	8709.636	0.00
0.079	0.00	0.832	0.29	8.710	1.13	91.201	0.00	954.993	0.00	10000.000	0.00
0.091	0.00	0.955	0.34	10.000	2.23	104.713	0.00	1096.478	0.00		
0.105	0.00	1.096		11.482		120.226	0.00	1258.925	0.00		

Operator notes: Dans iso-propanol

B.5 Stéarate de magnésium



Result: Histogram Report

Security Level: 0

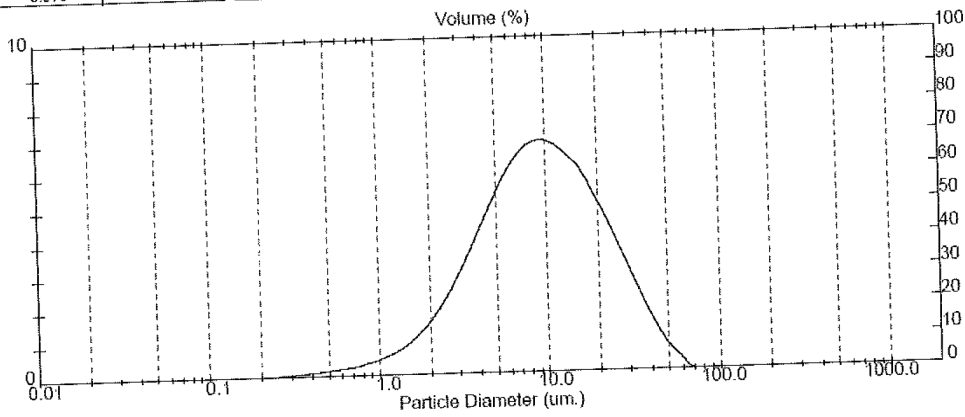
Measured by:

Sample Details		Measured: Fri 29 Feb 2008 09:11
Sample ID: Stéarate de Mg	Run Number: 6	Analysed: Fri 29 Feb 2008 09:11
Sample File: OLIVIER1	Record Number: 6	Result Source: Analysed
Sample Path: C:\SIZERS\DATA\		
Sample Notes: Dans ethanol absolu		

System Details			
Range Lens: 300RF mm	Beam Length: 2.40 mm	Sampler: MS1	Obscuration: 22.3 %
Presentation: 355D	[Fraunhofer]		Residual: 0.756 %
Analysis Model: Polydisperse			
Modifications: None			

Result Statistics			
Distribution Type: Volume	Conc. = 0.0196 %Vol	Density = 1.000 g/cm ³	Specific S.A. = 1.0718 m ² /g
Mean Diameters:	D [v, 0.1] = 2.78 um	D [v, 0.5] = 9.04 um	D [v, 0.9] = 25.88 um
D [4, 3] = 12.11 um	D [3, 2] = 5.60 um	Span = 2.555E+00	Uniformity = 7.921E-01

Size (um)	Volume In %	Size (um)	Volume In %	Size (um)	Volume In %	Size (um)	Volume In %
0.050	0.00	0.576	0.12	6.63	4.19	76.32	0.00
0.055	0.00	0.635	0.14	7.31	4.31	84.15	0.00
0.061	0.00	0.700	0.16	8.06	4.38	92.79	0.00
0.067	0.00	0.772	0.20	8.89	4.40	102.3	0.00
0.074	0.00	0.851	0.24	9.80	4.37	112.8	0.00
0.082	0.00	0.938	0.29	10.81	4.30	124.4	0.00
0.090	0.00	1.03	0.34	11.91	4.19	137.2	0.00
0.099	0.00	1.14	0.40	13.14	4.06	151.3	0.00
0.109	0.00	1.26	0.47	14.49	3.92	166.8	0.00
0.121	0.00	1.39	0.56	15.97	3.69	183.9	0.00
0.133	0.00	1.53	0.67	17.62	3.43	202.8	0.00
0.147	0.00	1.69	0.80	19.42	3.15	223.6	0.00
0.162	0.00	1.86	0.95	21.42	2.86	246.6	0.00
0.178	0.00	2.05	1.13	23.62	2.55	271.9	0.00
0.196	0.00	2.26	1.33	26.04	2.24	299.8	0.00
0.217	0.00	2.49	1.56	28.72	1.92	330.6	0.00
0.239	0.01	2.75	1.81	31.66	1.60	364.6	0.00
0.263	0.01	3.03	2.08	34.92	1.29	402.0	0.00
0.290	0.01	3.34	2.37	38.50	1.00	443.3	0.00
0.320	0.02	3.69	2.67	42.45	0.74	488.8	0.00
0.353	0.03	4.07	2.97	46.81	0.51	539.0	0.00
0.389	0.05	4.48	3.27	51.62	0.33	594.3	0.00
0.429	0.06	4.94	3.55	56.92	0.20	655.4	0.00
0.473	0.07	5.45	3.80	62.76	0.03	722.7	0.00
0.522	0.09	6.01	4.01	69.21	0.00	796.9	0.00
0.576	0.10	6.63		76.32		878.7	0.00



Malvern Instruments Ltd.
Malvern, UK
Operator: 'berrin' Level:0

Mastersizer S long bed Ver. 3.10
Serial Number:
21 CFR part 11 mode

p. 5
29 Feb 08 18:07

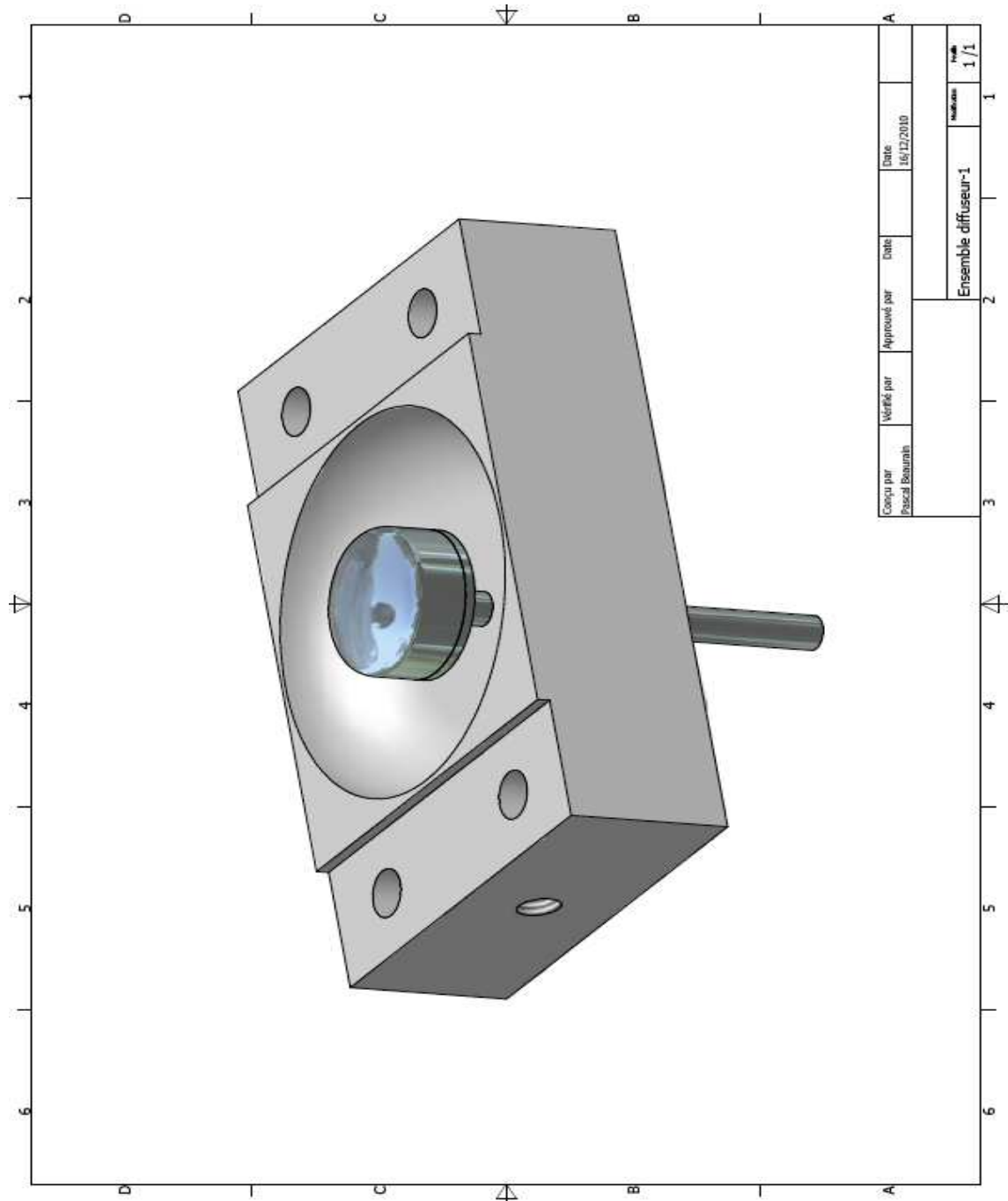
Annexe C

Tube

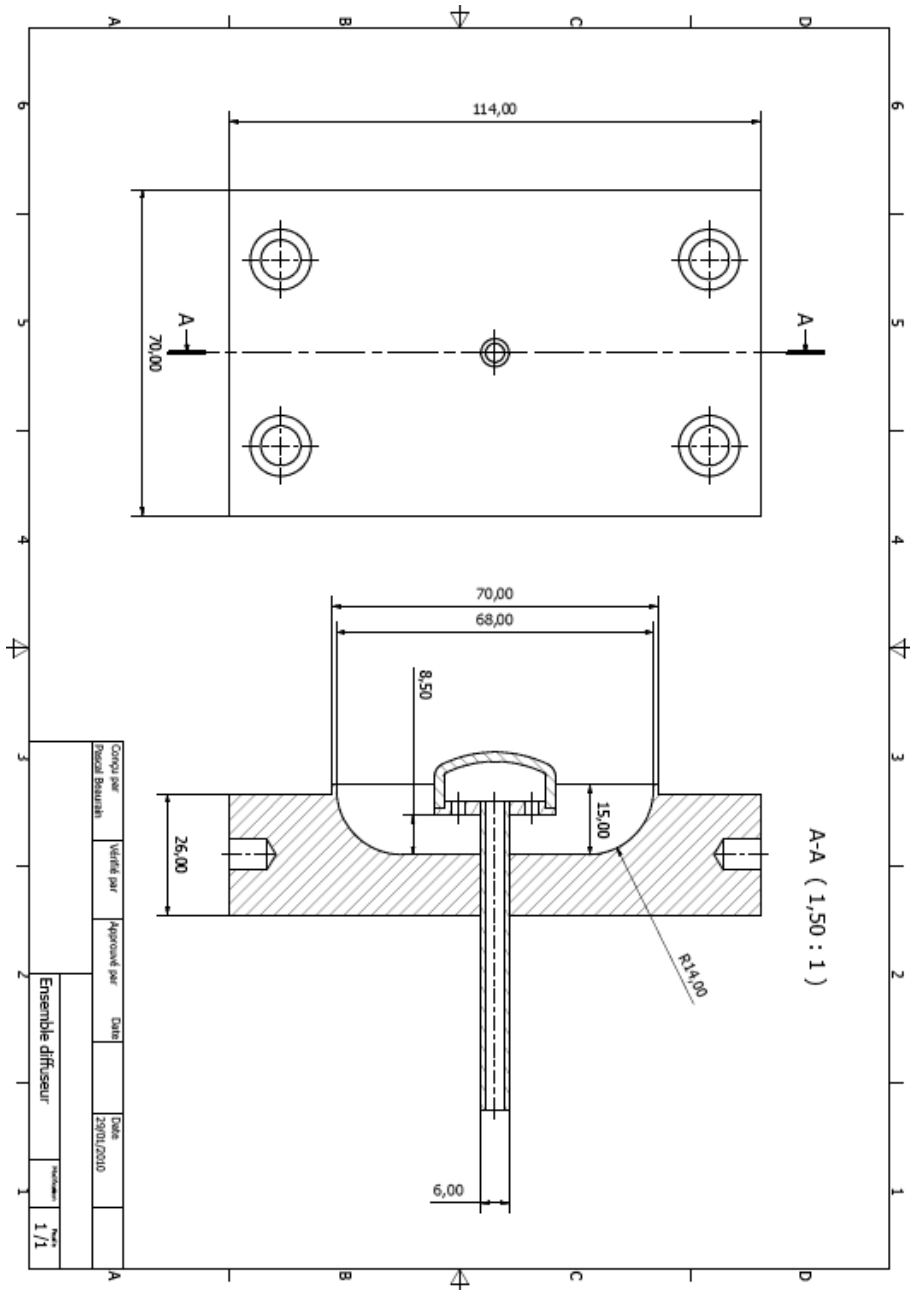
Sommaire

C.1	Schéma du disperseur	211
C.2	Schéma du disperseur	212
C.3	Côté inférieur du tube	213
C.4	Côté supérieur du tube	214
C.5	Soupape de sécurité	215
C.6	Tube	216

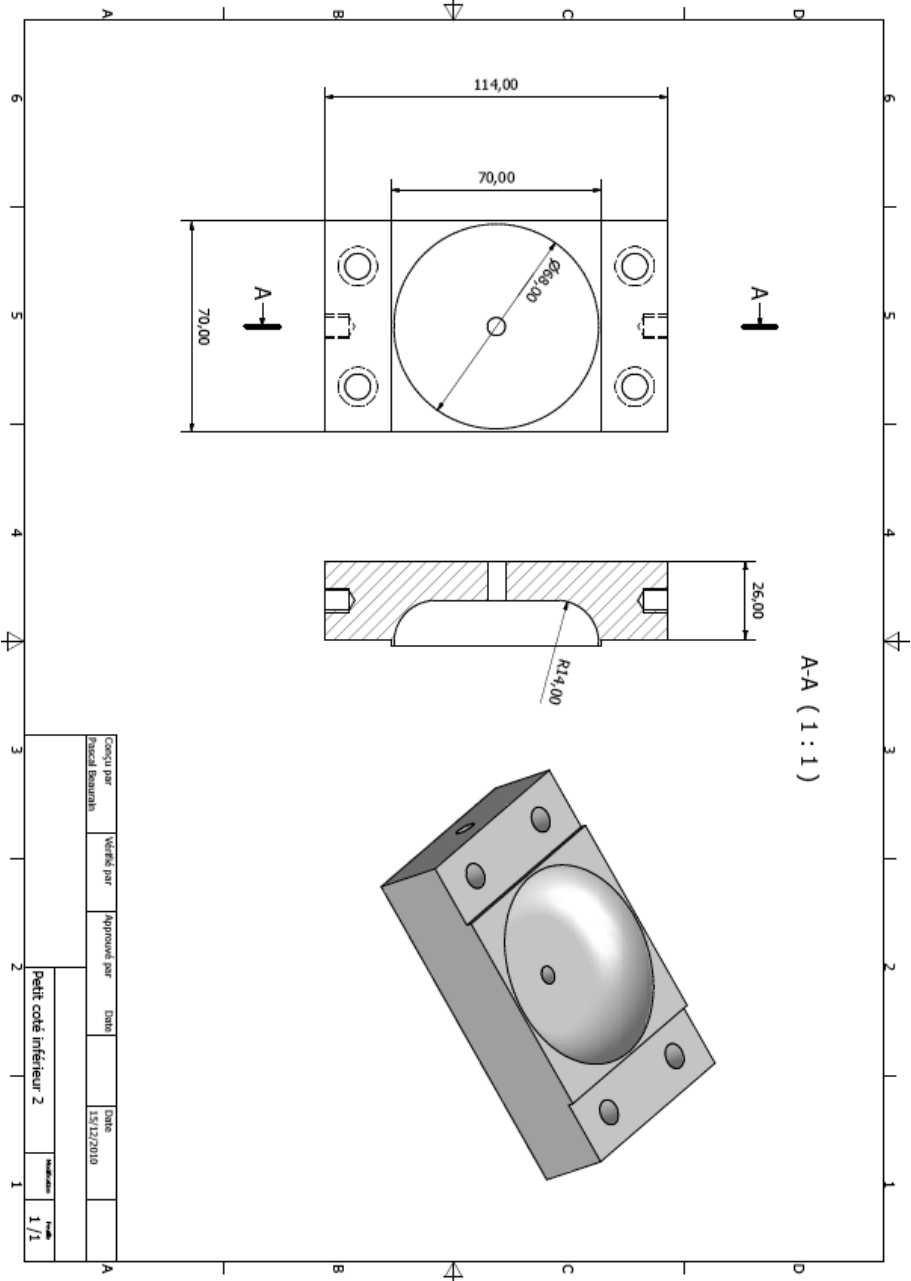
C.1 Schéma du disperseur



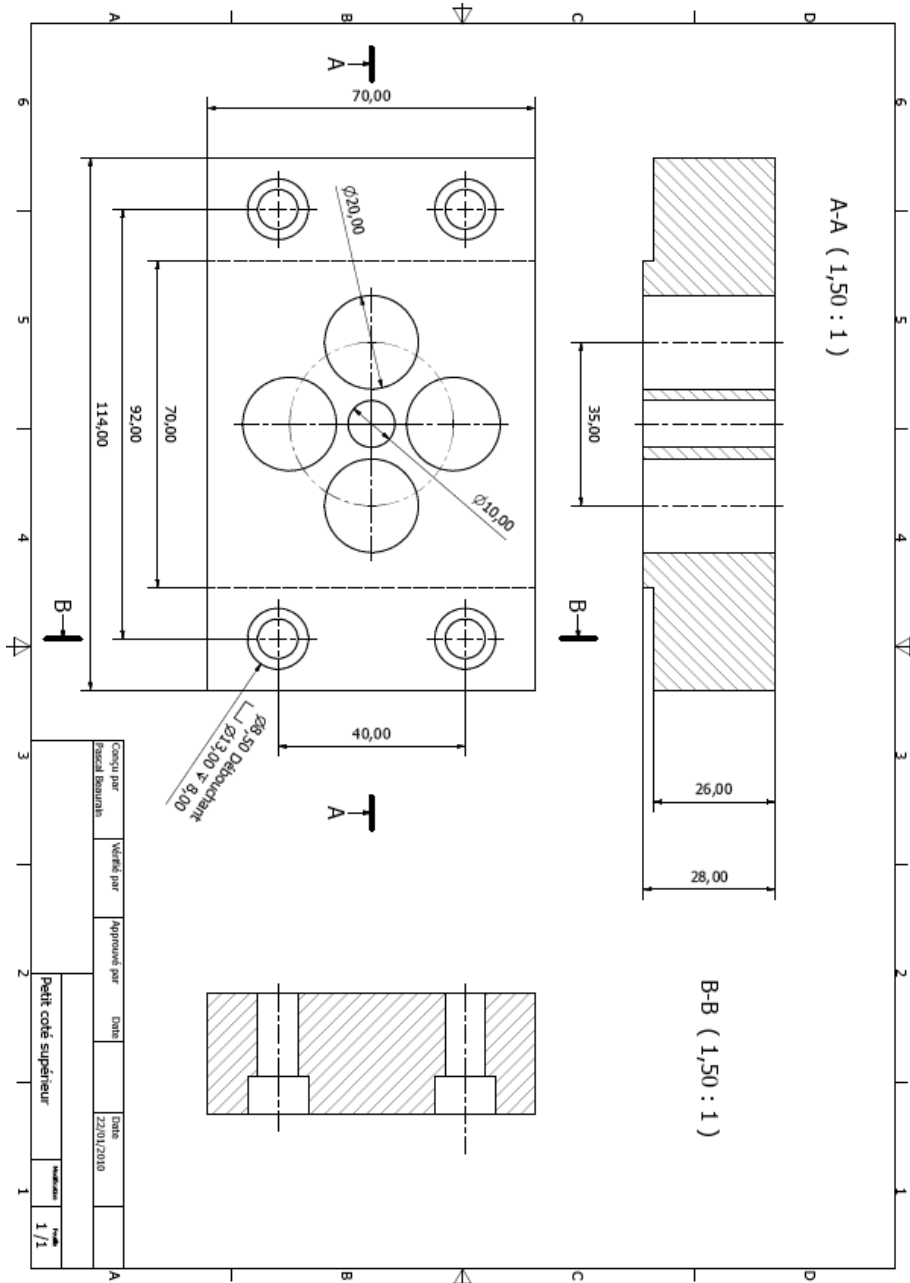
C.2 Schéma du disperseur



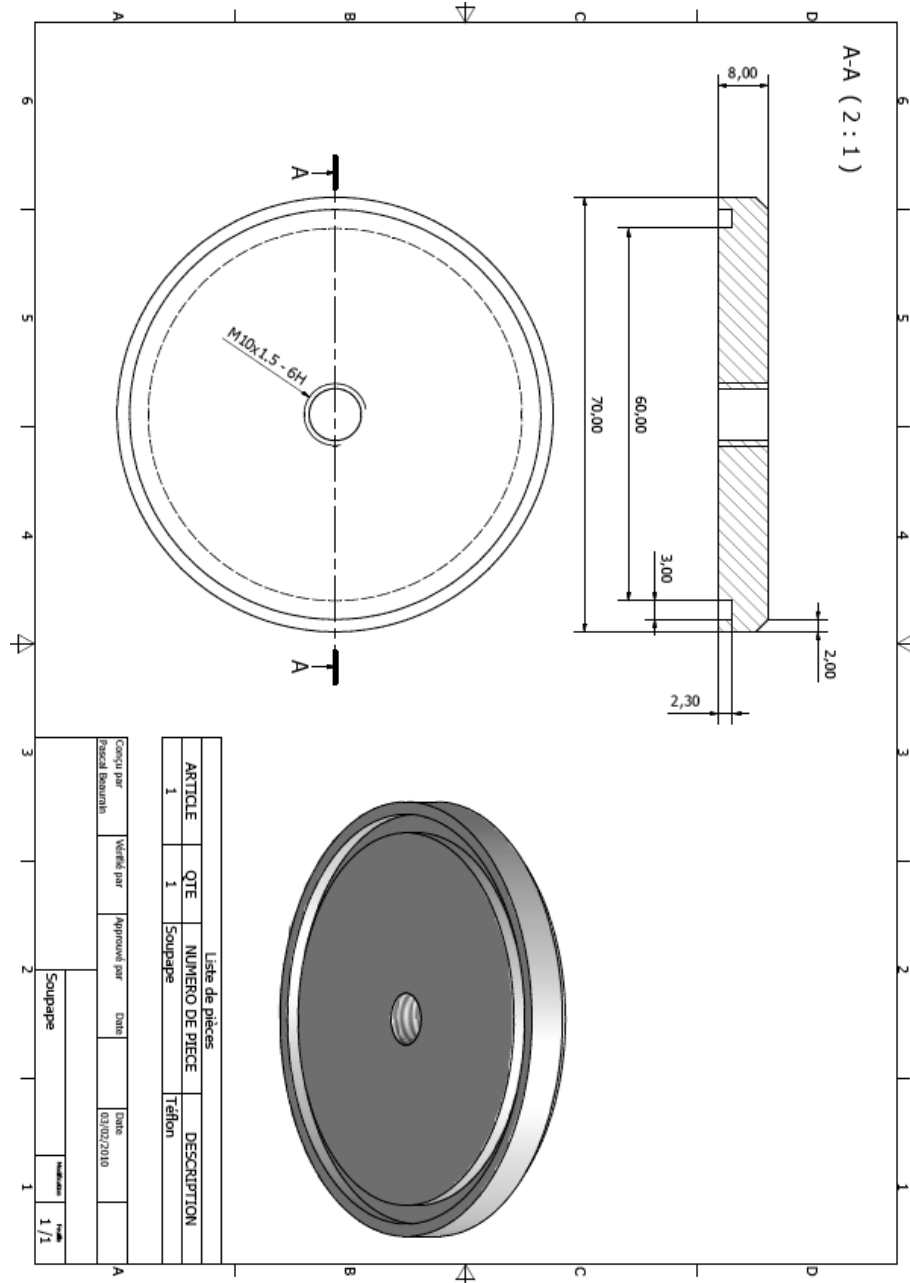
C.3 Côté inférieur du tube



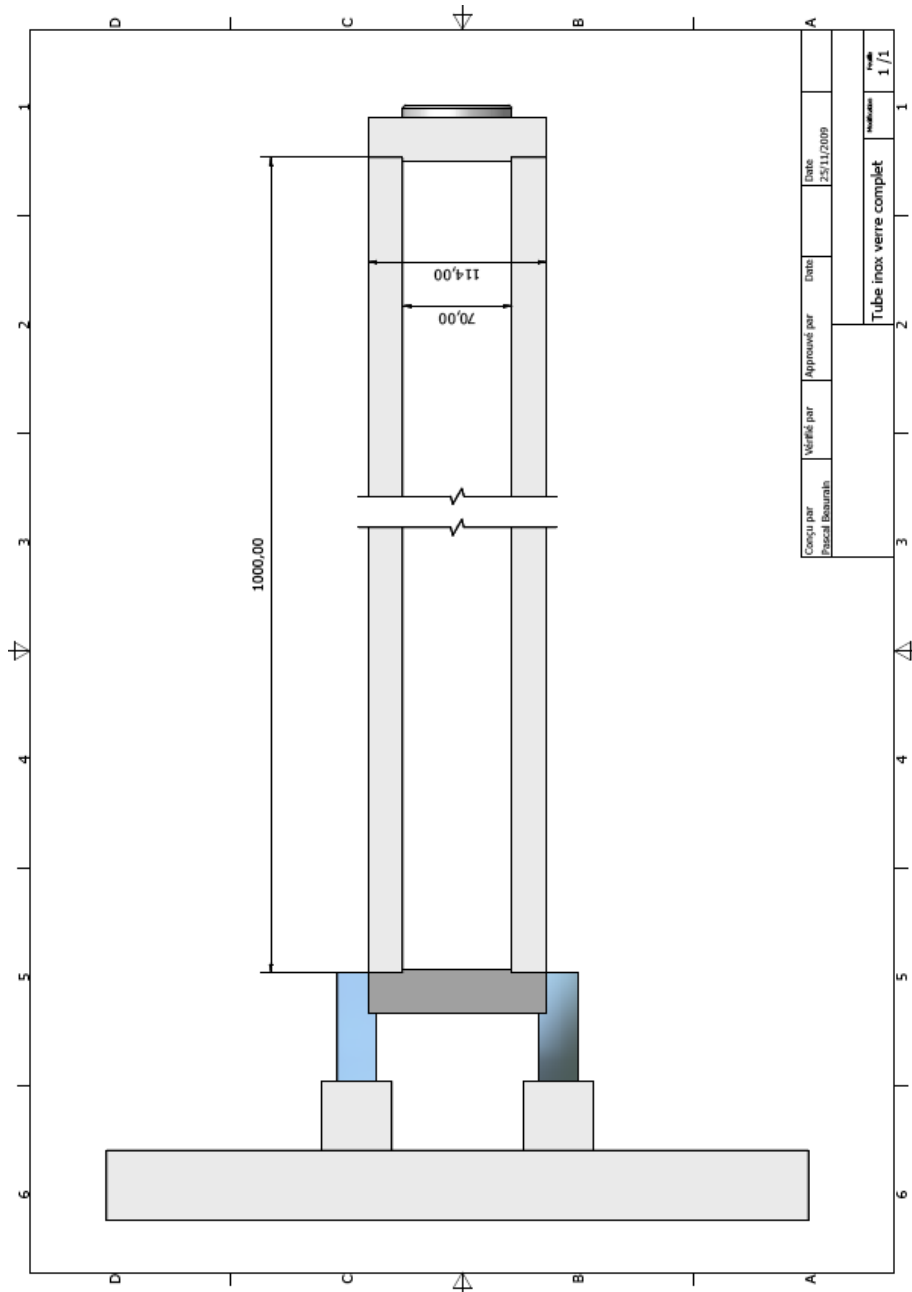
C.4 Côté supérieur du tube



C.5 Soupape de sécurité



C.6 Tube



Annexe D

Résultats des explosions

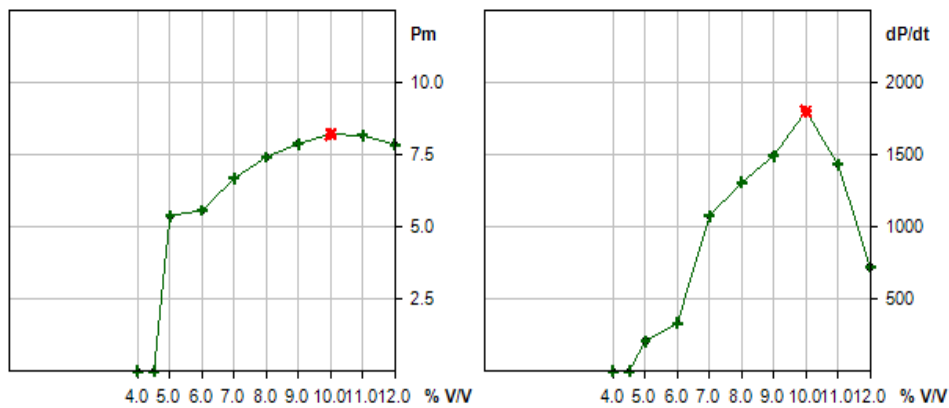
Sommaire

D.1	Méthane	221
D.2	Hexane	222
D.3	Tourteaux de palmiste	223
D.4	Tourteaux de tournesol	224
D.5	Tourteaux de colza	225
D.6	Amidon de blé	226
D.7	Amidon de blé - méthane	227
D.8	Tourteaux de palmiste - hexane	228
D.9	Tourteaux de tournesol - hexane	229
D.10	Tourteaux de colza - hexane	230

D.1 Méthane

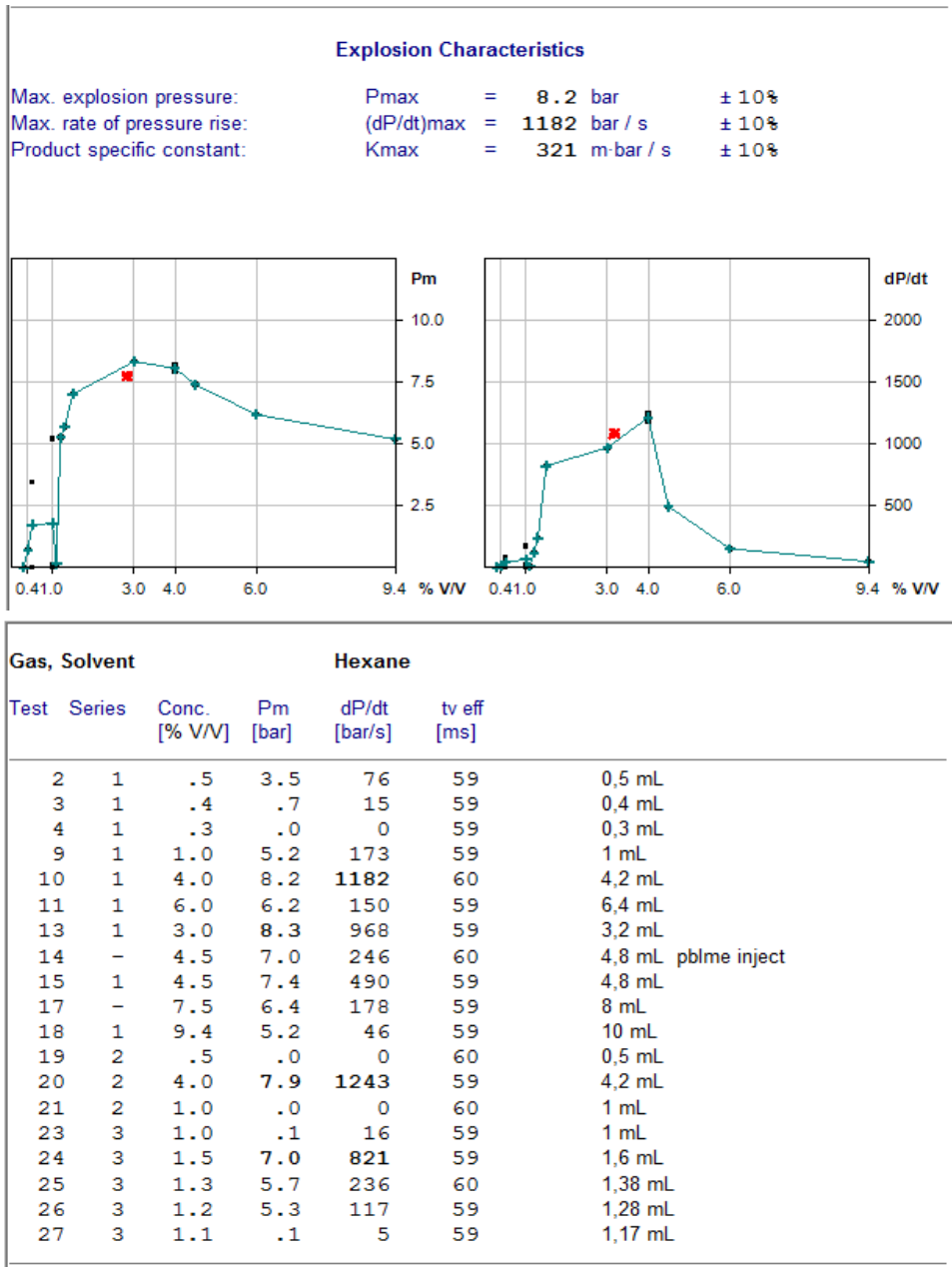
Explosion Characteristics

Max. explosion pressure:	Pmax	=	8.2 bar	± 10%
Max. rate of pressure rise:	(dP/dt)max	=	1802 bar / s	± 10%
Product specific constant:	Kmax	=	489 m·bar / s	± 10%
Lower explosion limit:	LEL	=	4.5 % V/V	± 10%



Gas: Pmax, Kmax, LEL			Methane		
Test	Series	Conc. [% V/V]	Pm [bar]	dP/dt [bar/s]	tv eff [ms]
2	1	4.0	.0	0	60
3	1	5.0	5.4	207	60
4	1	6.0	5.6	333	59
5	1	7.0	6.7	1074	60
6	1	8.0	7.4	1307	60
7	1	9.0	7.9	1492	60
8	1	10.0	8.2?	1802	60
9	1	11.0	8.2?	1431	60
10	1	12.0	7.8?	721	60
14	1	4.5	.0	0	60

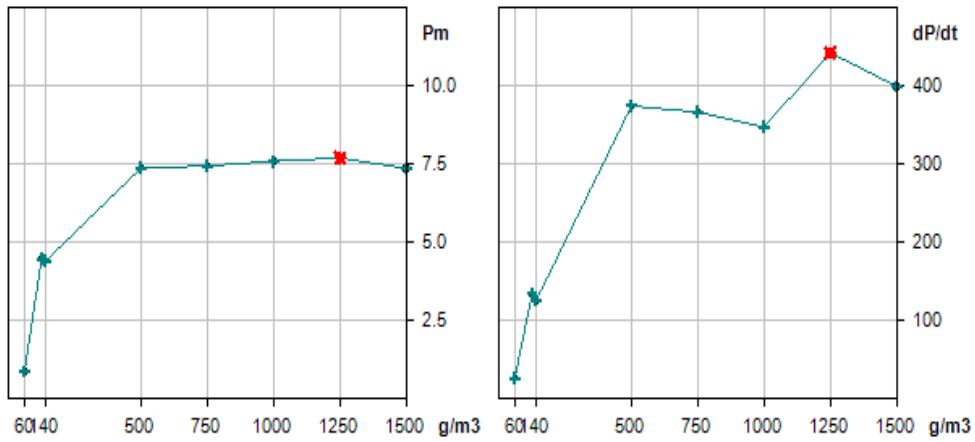
D.2 Hexane



D.3 Tourteaux de palmiste

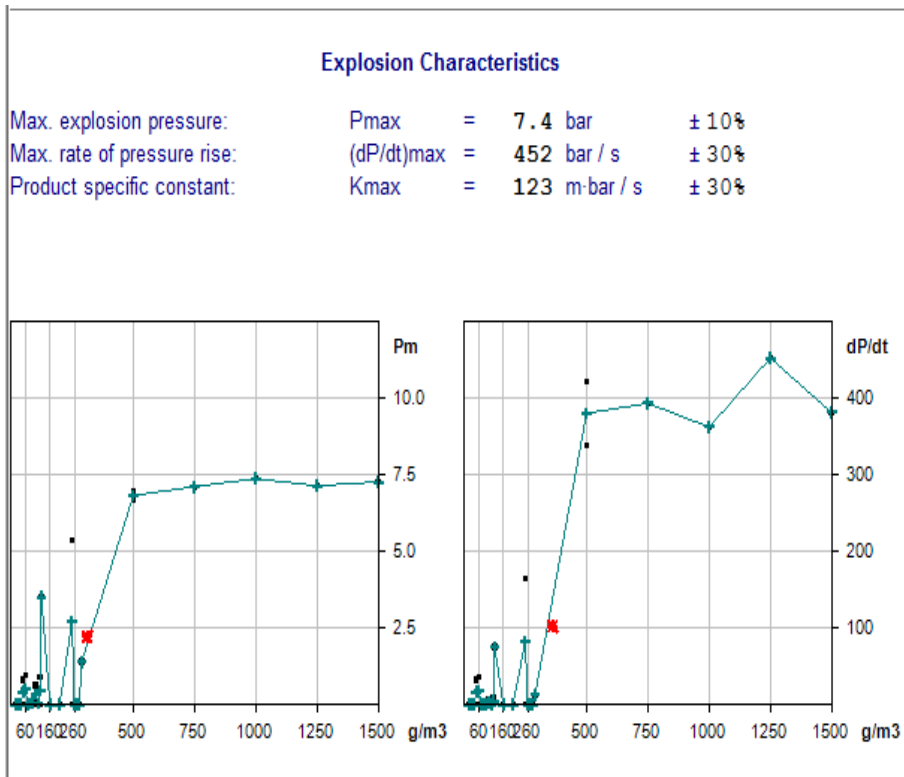
Explosion Characteristics

Max. explosion pressure: $P_{max} = 7.7 \text{ bar} \pm 10\%$
 Max. rate of pressure rise: $(dP/dt)_{max} = 442 \text{ bar / s} \pm 12\%$
 Product specific constant: $K_{max} = 120 \text{ m-bar / s} \pm 12\%$



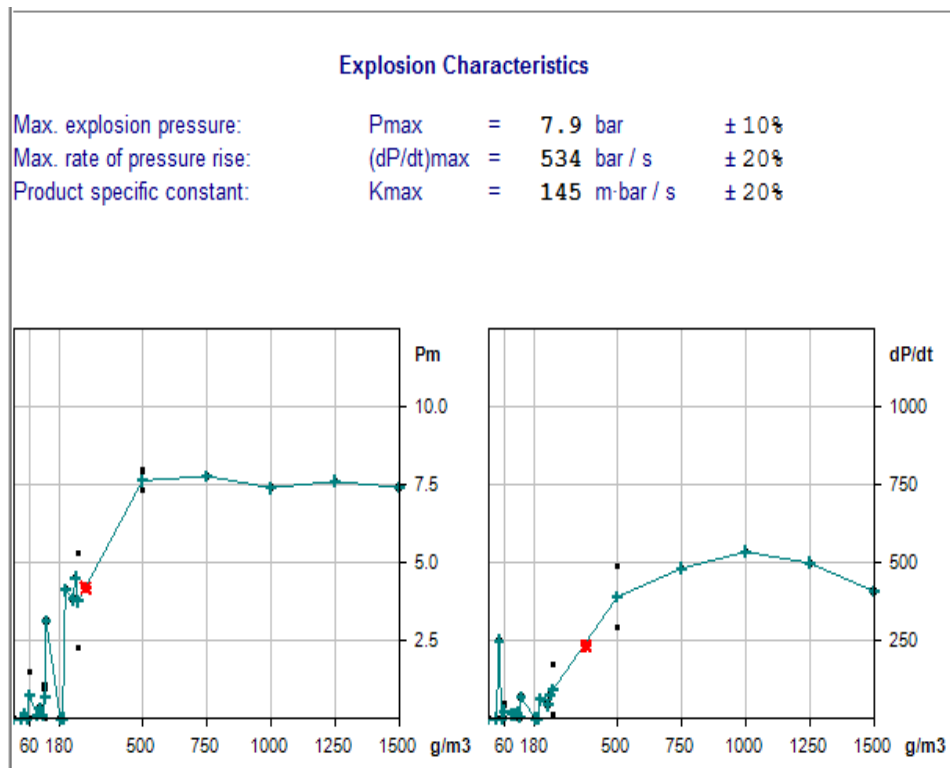
Explosion indices			Tourteaux de Palmiste tamisés			
Test	Series	Conc. [g/m3]	P_m [bar]	dP/dt [bar/s]	$t_v \text{ eff}$ [ms]	
2	1	60	.9	26	59	
4	1	125	4.5	134	59	
5	1	140	4.4	125	60	pb de tare
6	1	500	7.4	374	60	
7	1	750	7.4	366	60	
8	1	1000	7.6	347	59	
9	1	1250	7.7	442	60	Modif humidité
10	1	1500	7.4	399	59	

D.4 Tourteaux de tournesol



Explosion indices **Tourteaux de tournesol tamisés**

Test	Series	Conc. [g/m3]	Pm [bar]	dP/dt [bar/s]	tv eff [ms]
2	1	60	1.0	35	59
3	1	125	3.5	75	59
4	1	250	5.4	165	59
5	1	500	6.7	338	59
6	1	500	7.0	422	59
7	1	750	7.1	393	60
8	1	1000	7.4	362	59
9	1	1250	7.1	452	60
10	1	1500	7.3	381	59

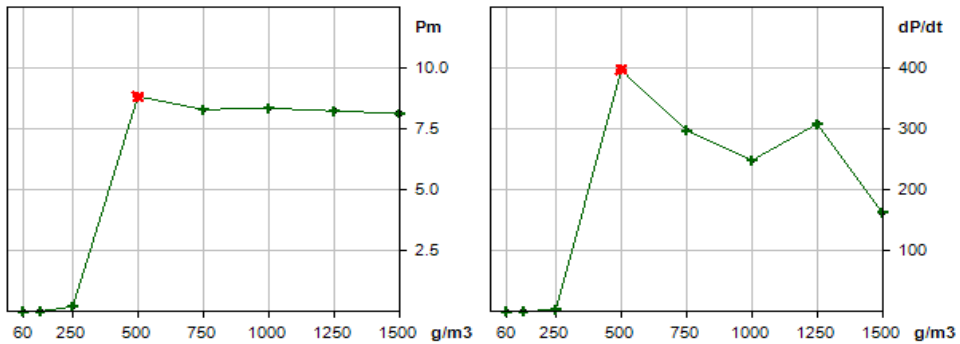
D.5 **Tourteaux de colza****Explosion indices** **Tourteaux de Colza tamisés**

Test	Series	Conc. [g/m3]	Pm [bar]	dP/dt [bar/s]	tv eff [ms]
1	1	0	.0	0	60
2	1	60	1.5	44	59
3	1	125	3.1	69	59
4	1	250	5.3	174	59
5	1	500	7.9	489	59
6	1	750	7.8	481	59
7	1	1000	7.4	534	59
8	1	1250	7.6	498	59
9	1	1500	7.4	408	59

D.6 Amidon de blé

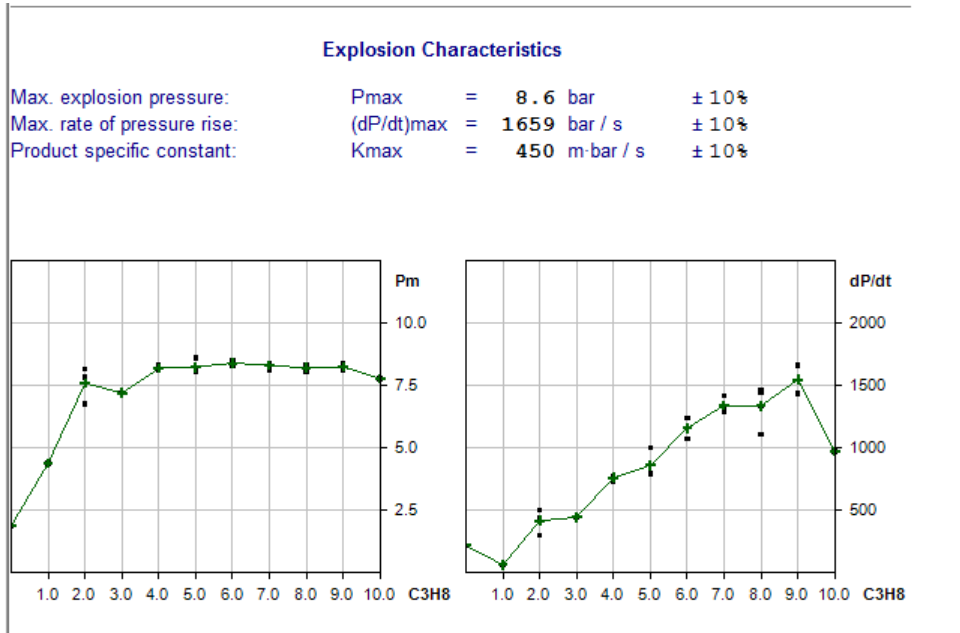
Explosion Characteristics

Max. explosion pressure: Pmax = 8.8 bar ± 10%
 Max. rate of pressure rise: (dP/dt)max = 397 bar / s ± 12%
 Product specific constant: Kmax = 108 m-bar / s ± 12%



Dust: Pmax, Kmax			Amidon de blé			
Test	Series	Conc. [g/m3]	Pm [bar]	dP/dt [bar/s]	tv eff [ms]	
1	1	60	.0	0	60	
3	1	60	.0	0	59	
4	1	125	.0	0	60	
5	1	250	.2	3	60	
6	1	500	8.8	397	60	
7	1	750	8.3	297	60	
8	1	1000	8.3?	248	60	
9	-	1250	.0	0	60	
10	1	1250	8.2	308	60	
11	1	1500	8.1	162	60	
12	-	0	8.0	440	60	blank test
13	-	200	.9	4	60	
14	-	400	7.6	263	60	
15	-	500	6.8	180	60	
18	-	500	8.5	355	60	
19	-	750	8.5	339	60	
20	-	1000	8.6	330	59	
21	-	150	.6	2	60	pas d'inflammation
22	-	300	6.5	242	60	

D.7 Amidon de blé - méthane



Hybrid: Pmax, Kmax		Amidon de blé & Methane				
Test	Series	Conc. [g/m3]	Pm [bar]	dP/dt [bar/s]	tv eff [ms]	C3H8 [% V/V]
2	1	50	8.4	1659	60	9.0
3	1	100	8.2	1460	60	8.0
4	1	150	8.1	1310	60	7.0
5	1	250	8.0	794	60	5.0
6	1	300	8.1	732	60	4.0
7	1	400	8.2	501	60	2.0
9	1	0	1.9	216	60	.0
10	2	200	4.4	61	60	1.0
11	2	200	6.8	300	60	2.0
12	2	200	7.2	443	60	3.0
13	2	200	8.1	773	59	4.0
14	2	200	8.1	785	60	5.0
15	2	200	8.3	1241	60	6.0
16	2	200	8.4	1416	60	7.0
17	2	200	8.3	1442	60	8.0
18	2	200	8.1	1433	60	9.0
19	2	200	7.8	972	60	10.0
20	3	300	8.3	773	60	4.0
21	3	300	8.6	999	60	5.0
22	3	300	8.5	1074	60	6.0
23	3	300	8.4?	1293	60	7.0
24	3	300	8.1	1110	60	8.0
25	3	300	8.2	1331	60	8.0
27	3	300	7.8?	442	60	2.0
28	-	300	6.9	397	60	3.0

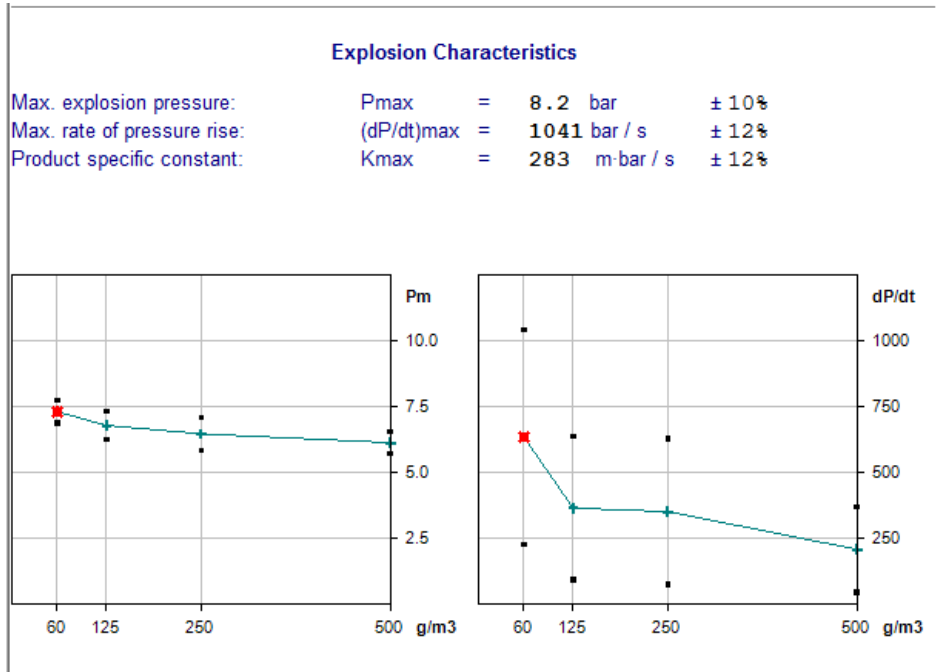
blank test

7.2% apparition poussière nn brulé sur paroi

8.5%

oublier la vanne ouverte

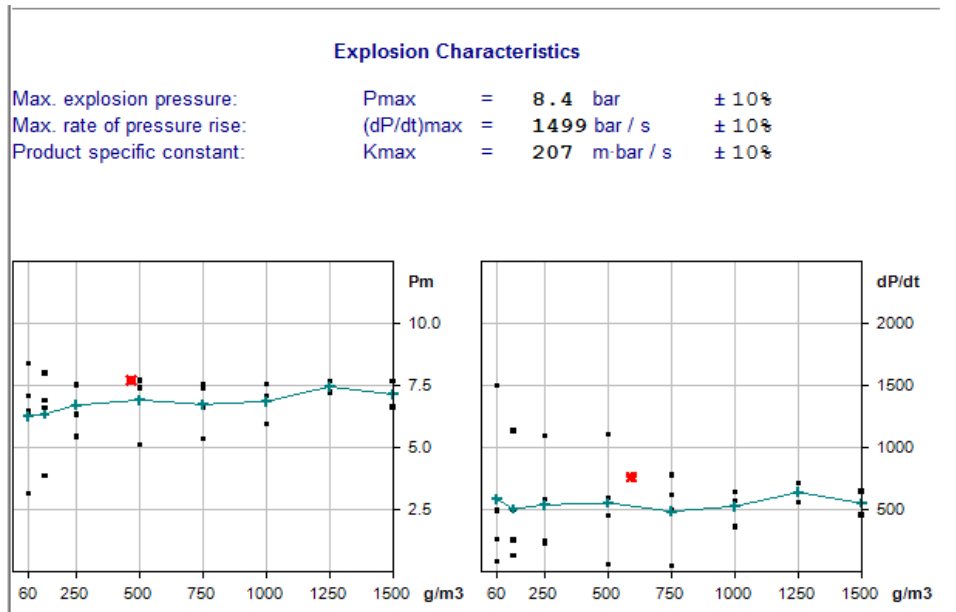
D.8 Tourteaux de palmiste - hexane



Explosion indices **Tourteux de palmiste tamisés plus hexane**

Test	Series	Conc. [g/m ³]	Pm [bar]	dP/dt [bar/s]	tv eff [ms]	
1	-	0	.0	0	-19?	
3	1	60	7.7	1041	59	+4.2mL hexane
4	1	125	7.3	635	59	+4.2 mL hexane - 4%v
5	1	250	7.1	628	59	+ 4.2 ml hexane
6	1	500	6.5	370	60	+4,2 ml hexane
8	-	60	7.3	515	60	+1 mL Hexane soit 1%
9	-	125	7.1	470	59	+1mL hexane
10	-	250	7.7	677	59	1 ml hexane
11	-	500	8.1	663	59	+ 1 mL hexane
12	-	750	8.2	671	59	1 mL hexane
13	-	1000	7.8	617	59	+1 mL hexane
14	-	1250	.0	0	-18?	+ 1 mL hexane
15	-	1250	.0	0	-18?	+ 1 mL hexane
16	-	0	.0	0	-17?	blank test nettoyage
17	-	0	5.4	143	59	blank test nettoyage
18	-	1250	7.4	716	59	+ 1 mL hexane
19	-	1500	7.3	690	60	+1 mL hexane
21	-	60	7.3	388	59	+ 6,4 mL hexane
22	3	60	6.9	226	59	+ 6,4 mL hexane
23	3	125	6.2	93	60	+ 6,4 mL hexane
24	3	250	5.8	74	59	+ 6,4 mL hexane
25	3	500	5.7	45	59	+ 6,4 mL hexane

D.9 Tourteaux de tournesol - hexane

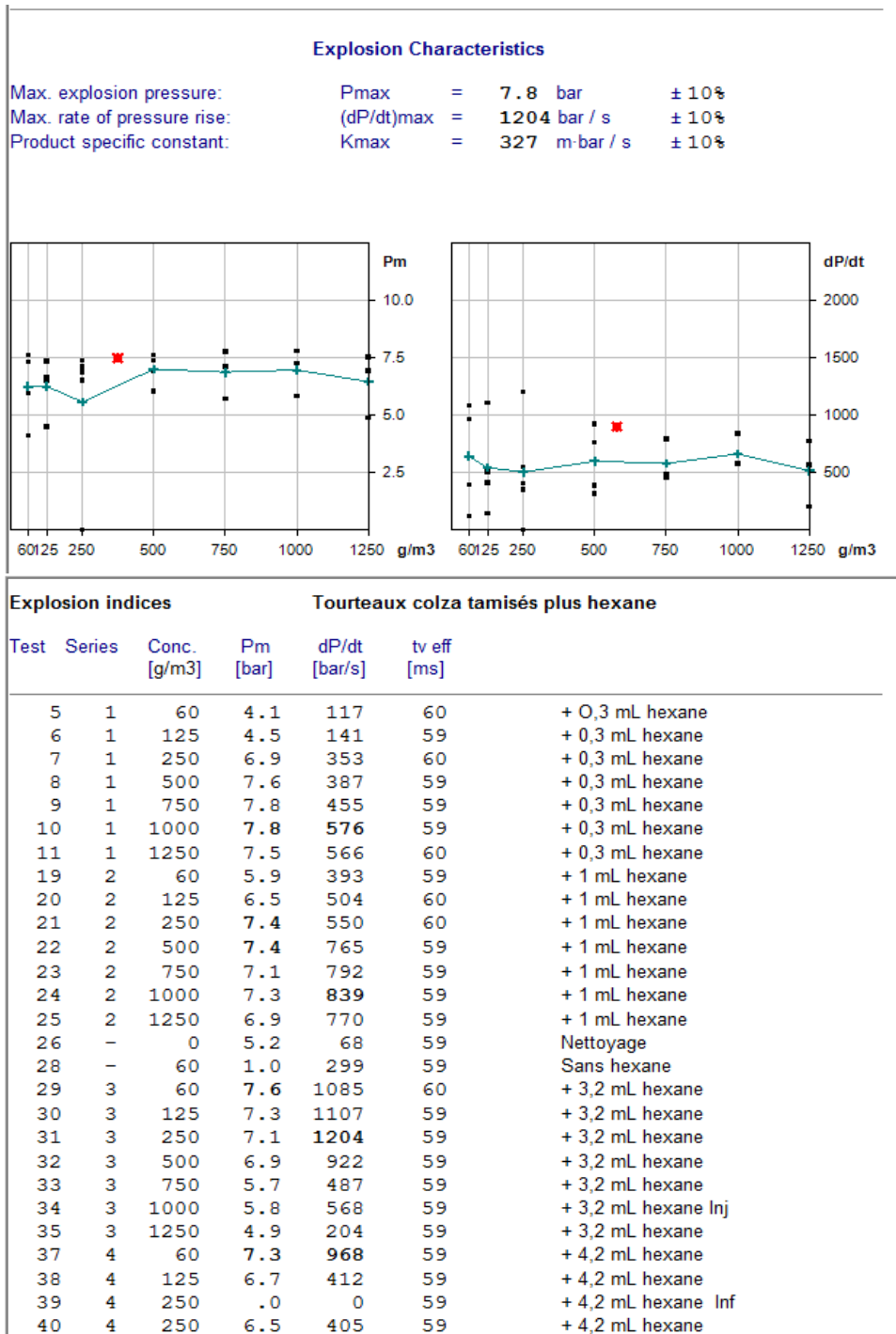


Explosion indices

Tourteaux de tournesol plus hexane

Test	Series	Conc. [g/m3]	Pm [bar]	dP/dt [bar/s]	tv eff [ms]	
1	1	60	3.2	84	59	+ 0,3 mL hexane
2	1	125	3.9	128	60	+ 0,3 mL hexane
3	1	250	5.4	248	59	+ 0,3 mL hexane
4	1	500	7.4?	456	60	+ 0,3 mL hexane
5	1	750	7.6	497	60	+ 0,3 mL hexane
6	1	1000	7.5?	571	59	+ 0,3 mL hexane
7	1	1250	7.7	561	59	+ 0,3 mL hexane
8	1	1500	7.7	459	60	+ 0,3 mL hexane
10	2	60	6.5	493	59	+ 1 mL hexane
11	2	125	6.9	500	60	+ 1 mL hexane
12	2	250	7.5	583	60	+ 1 mL hexane
13	2	500	7.7	599	60	+ 1 mL hexane
14	2	750	7.4	618	59	+ 1 mL hexane
15	2	1000	7.1	643	59	+ 1 mL hexane
16	2	1250	7.2	717	60	+ 1 mL hexane
17	-	1500	7.8	697	60	
20	2	1500	6.6	647	59	+ 1 mL hexane
24	3	60	8.4?	1499	59	+ 3,2 mL hexane
25	3	125	8.0	1137	59	+ 3,2 mL hexane
26	3	250	7.6	1092	60	+ 3,2 mL hexane
27	3	500	7.4	1108	59	+ 3,2 mL hexane
28	3	750	6.6	778	59	+ 3,2 mL hexane
29	3	1000	6.0	365	59	+ 3,2 mL hexane
30	-	1250	6.2	550	60	+ 3,2 mL hexane pblm
33	4	60	7.1	263	59	+ 4,8 mL hexane
34	-	125	7.0	550	59	+ 4,8 mL hexane

D.10 Tourteaux de colza - hexane



Annexe E

Code de calcul Matlab

Sommaire

E.1	Programme méthane	235
E.2	Programme amidon	240

E.1 Programme méthane

Programme principal méthane

```

1 %programme principal de modélisation de la combustion du methane
2 clear all
3 clc
4 %Déclaration des variables
5 global ngaz0 nce0 A E n deltaH methane7 M EI epsilon ho dgaz P0
6
7 dt=0.0004; %pas de temps pour l'intégration
8
9 %Données immuables methane
10 M=0.016; %kg/mol
11 V=0.02; %volume de la sphère
12 rs=0.168;
13 ds=2*rs;
14
15 dgaz=0;
16 %Données introduites par l'utilisateur
17
18 nce0=0.057; %7
19 %EI=input('Entrer l'energie liberee par les inflammateurs (J) =');
20 EI=100;
21
22 %Epsilon est l'emissivite. Elle peut être calculée en fonction de la particule
23 %Introduire un terme de transmissivité fonction de la concentration
24 epsilon=0.7;
25
26 %h=input('Entrer le coefficient de convection (W/m2/K) =');
27 %h=1000;
28
29
30 %n=input('Ordre n vis à vis de oxygene si régime chimique = ');
31 n=1;
32
33 %Chargement de la courbe de pression expérimentale;
34 load('methane7.txt') %load('name.txt')?
35 I=length(methane7(:,1));
36
37 %Données methane
38 %n gaz à T= 293 K
39 ngaz0=0.8179; %mol
40 %deltaH =890400; deltaH = 891000; Pmaxexp=max(methane7(:,2));
41 P0=methane7(1,2);
42
43 %Initialisation de ho
44 ho=600;
45 hol=ho;
46
47 %initialisation des paramètres cinétiques A et E methane
48 %param0=(0.000017;50000;0.00121);
49 param0=[10;20000];
50
51 %Calcul de dP/dt : vitesse de montée en pression vdP expérimentale
52 Q=I-1;
53 for i=1:Q
54     vdPexp(i)=(methane7(i+1,2)-methane7(i,2))/40;
55 end
56 dPdtmaxexp=max(vdPexp(:));
57

```

Annexe E. Code de calcul Matlab

```
58 %Détermination de A et E en minimisant la fonction erreur
59 %res=fminsearchbnd('erreur',param0,(0 4000 0),(10000 70000 10));
60 res=fminsearchbnd('erreur',param0,[0 9000],[50000 100000]);
61 A=res(1)
62 E=res(2)
63 %hb=res(3)
64
65 % Intégration
66 span1=[0:dt:0.03]; % pas et domaine d'intégration
67 % ajouter Tparoi y(4) dans les conditions initiales x0=(0.00001,290,101325,290)
68 x0=[0,290,P0,290]; % conditions initiales en conversion température et pression
69 [t,y]=ode45('methane',span1,x0); % ode15s pour une intégration "stiff" (explosion) ou ode23s
70
71 %calcul de dP/dt : vitesse de montée en pression vdP
72 % AJUSTER LE PAS
73 vdP(1)=0;
74 for i=2:I
75     vdP(i)=(y(i,3)-y(i-1,3))/40;
76 end
77 vdPP=vdP(:);
78 Pmax=max(y(:,3))
79 dPdtmax=max(vdP(:))
80 Pe = Pmax/100000;%Pression maximale en bar
81 P = y(:,3)/100000;
82 Pi=y(1,3)/100000;
83 yf=y(size(y,1),:);
84 [rhoair lambdaair Cpair vair Pr Su r_flame]=funcvitesse(yf,V,Pi,P,Pe,vdP);
85 Sul=Su(1:Q)';
86 dist=r_flame(1:Q)';
87 for i=1:I-1
88     if (dist(i)>0.168)
89         di(i)=0.336;
90         Dh(i)=0.001;
91     else
92         di(i)=2*dist(i);
93         Dh(i)=ds-2.*dist(i);
94     end
95 end
96
97 Dhh=Dh(:);
98 din=di(:);
99 % Nombre de Reynolds
100 for j = 1:20
101     ReDh(j) = (Sul(j).*Dhh(j))./vair;
102
103     % Nombre de Nusselt
104     Nu(j) = 0.023.*(ReDh(j).^0.8).*(Pr.^(1/3)).*((ds./din(j)).^0.14);
105
106     % Coefficient de transfert thermique -
107     hol(j)=Nu(j).*lambdaair./Dhh(j);
108 end
109 hh=hol;
110 h=hh(:);
111
112
113 % Extraction du maximum max(vdP) et max(P) puis calcul Kst théorique
114
115 % Tracé de la conversion, la pression, la vitesse de montée en pression et la température.
116 figure(1);
117 clf;
```

```

119 plot(methane7(:,1),methane7(:,2),'-xm',t,y(:,3),'-xb','MarkerSize',15);
120 legend('expérience','modèle',4);
121
122 title('Figure 1: courbes exp / modèle de montée en pression');
123
124 figure(3);
125 clf;
126 plot(t,y(:,2),'-xr');
127 title('Figure 2: courbe modèle de montée en température');
128
129 figure(4);
130 clf;
131 plot(t,y(:,1),'-x');
132 title('Figure 3: courbe modèle de conversion');
133
134
135 figure(5);
136 clf;
137 plot(t,y(:,4),'-x');
138 title('Figure 4: courbe modèle de température à la paroi');

```

Module méthane

```

1 %Module methane
2
3 function sd=methane(t,y)
4
5 %définition des variables
6 global ngaz0 nce0 A E deltaH EI epsilon ho dgaz
7
8 %definition des différents nombres de moles
9 %nal = nal0*(1-y(1));
10 if (((ngaz0-nce0)*0.21-2*nce0*y(1))<0);
11     nO2 = 0;
12 else
13     nO2 = (ngaz0-nce0)*0.21-2*nce0*y(1);
14 end
15
16 nCO2 = nce0*y(1);
17 neau = 2*nce0*y(1);
18 nN2 = (ngaz0-nce0)*0.79;
19 lamdaeau = 40617;
20 ngaz =nO2+nN2+nCO2+neau;
21
22 hol=ho;
23
24 %énergie des inflammateurs
25 if t<=0.03
26     deltat=1/0.03;
27 else
28     deltat=0;
29 end
30
31 %expression des capacités calorifiques
32 CvO2 = 4.18*(6.117+3.167e-3*y(2)-1.005e-6*y(2)^2)/1.4;
33 CvN2 = 4.18*(6.457+1.389e-3*y(2)-0.069e-6*y(2)^2)/1.4;
34 CvCO2 = 4.18*(6.339+10.14e-3*y(2)-3.415e-6*y(2)^2)/1.4;
35 Cveau = 4.18*(7.136+2.64e-3*y(2)+0.0459e-6*y(2)^2)/1.4;
36 Cv = (nO2*CvO2+nN2*CvN2+nCO2*CvCO2+neau*Cveau)/ngaz;
37
38 %création de la fonction sd
39 k =(A*exp(-E/(8.314*y(2))));

```

Annexe E. Code de calcul Matlab

```
40
41 % Régime chimique
42 dFdt(1) = k*(1-y(1));
43
44
45 ray=epsilon*5.67e-8*0.328*(y(2)^4-y(4)^4);
46
47 dFdt(2) = ((nce0*deltaH)*dFdt(1)-hol*0.328*(y(2)-y(4))-ray+EI*deltat -
48 (2*nce0*lamdaeau)*dFdt(1))/(ngaz*Cv);
49 %évolution de la température à la paroi
50 dFdt(4)= ((ray+(y(2)-y(4))*hol*0.328)/(11.4*460));
51
52 %macier = 11.4;
53 %Cpacier = 460;
54
55 % équation des gaz parfaits
56 dFdt(3) = (8.314/0.02)*(ngaz*dFdt(2)+dgaz*y(2)*nce0*dFdt(1));
57
58 for w=1:4
59     if isreal(y(w)) == 0
60         y(w)=real(y(w));
61     else
62         y(w);
63     end
64 end
65
66 for w=1:4
67     if isreal(dFdt(w)) == 0
68         dFdt(w)=real(dFdt(w));
69     else
70         dFdt(w);
71     end
72 end
73
74 % fonction sd qui est résolu par le programme principal
75 sd = dFdt(:);
```

Module erreur

```
1 % module erreur
2
3 function somme=erreur(param)
4 global A E methane7 P0
5
6 %param(1) = A, param(2)=E
7 A=param(1);
8 E=param(2);
9 %hb=param(3);
10
11 %la fonction erreur est calculée à partir de la pression
12 span2=methane7(:,1);
13 %y4
14 x0=[0,290,P0,290];
15 [t,y]=ode15s('methane',span2,x0);
16
17 Pgaz=y(:,3);
18
19 e=1-Pgaz./methane7(:,2);
20 er=e.^2;
21
22 %somme des carrés des erreurs
23 somme=sum(sum(er));
```

```
24 %somme=sum(er);
```

Module dehoe

```
1 function [Su0inf_dahoe r_flame] = dahoe(V,Pi,P,Pe,vdPexp)
2 gamma = 1.399;%dans le cas de l'air à 298 (Bouquin d'Andre)
3 nn = 1.6;%Bouzier dans sa thèse
4 beta = -0.42;%Bouzier dans sa thèse
5 R_sph = ((3*V)/(4*pi))^(1/3);
6 Q=size(vdPexp,2);
7 for i = 1:Q
8 Suinf(i) =(R_sph/(3*(Pe-Pi)))*((P(i)./Pi)^(-1/gamma))*(((1-(Pe-P(i))*(Pi/P(i)).^(1/gamma)/
9 (Pe-Pi)).^2)^(-1/3)).*vdPexp(i);
10 Su0inf_dahoe(i) =Suinf(i)/((1+beta*log10(P(i)/Pi))*((P(i)/Pi)^(gamma-(1/gamma)))^(nn));
11 r_flame(i)= R_sph *(((1-(Pe-P(i))*(Pi/P(i)).^(1/gamma)/(Pe-Pi)))^(1/3));
12 end
```

E.2 Programme amidon

Programme principal mainstarch

```
1 % Programme principal de modélisation de la combustion
2 clear all
3 clc
4
5 % Déclaration des variables
6 global ns0 r0 A E n deltaH rho M ms0 choix EI epsilon
7 global Tref ngaz0 dgaz ho Cpcel P0 Amidon300
8
9
10 % Pas de temps pour l'intégration
11 dt=0.001;
12 % Données des solides
13 M=0.162; % kg/mol
14 % Rayon moyen des particules
15 d50=23;% en micromètres
16 r0m=d50/2; % en micrometresr0m=35; r0=(r0m/1000000); rs = 0.168;
17 ds = 2*rs;
18 % Nombre de moles de gaz créées (nmoles ini - nmoles finales sur eq stoech)
19 dgaz=0;
20 R=8.314; %Constante des gaz parfaits (J/mol.K)
21 % Données introduites par l'utilisateur
22 %Cs0=input('Enter la concentration en g/m3 de solide 1 introduit dans la sphere =');
23 Cs0=300;%g/m3
24 ns0=(Cs0*20/1000)/(1000*M); % (Quantité de poudre insérée ds la sphère en mole)
25 ms0= ns0*M; % kg
26 Cs=300/(1000*M);%concentration en mol/m3
27 % Energie liberee par les inflammateurs - J
28 EI=100;
29 % Epsilon est l'émissivite
30 epsilon =0.5;
31 Tref=290;
32 % Ordre n vis à vis de oxygene
33 n=1;
34 % n gaz à T = 293 K
35 ngaz0=0.8179; % mol
36 rho=1500; % kg/m3
37 deltaHcomb=4533e3; % J/mol
38 deltaHpyro=1949e3; % J/mol
39 deltaH=deltaHcomb; % J/mol
40 %deltaH=deltaHcomb+deltaHpyro;
41 prompt='Choix 1 & 2 : Régime chimique avec/sans élimination de cendres___Choix 3 : Régime de transfe
42 dlg_title='Choix du régime pour l amidon';
43 num_lines=1;
44 answer=inputdlg(prompt,dlg_title,num_lines)
45 choix=str2num(answer{1});
46
47 % Chargement de la courbe de pression expérimentale;
48 load('Amidon300.txt')
49 I=length(Amidon300(:,1));
50
51 % Pression maximale prise à partir des données expérimentales - Pa
52 Pmaxexp=max(Amidon300(:,2));
53 P0=Amidon300(1,2);
54
55 % param0=(20;10000);
56
57 % Initialisation de ho
```

```

58 ho=1100;
59 hol=ho;
60
61 % Calcul de dP/dt : vitesse de montée en pression vdP expérimentale
62 Q=I-1;
63 for i=1:Q
64     vdPexp(i)=(Amidon300(i+1,2)-Amidon300(i,2))/100;
65 end
66 dPdtmaxexp=max(vdPexp(:));
67
68 res=fminsearchbnd('erreur_starch',param0,[0 9000],[100 300000]);
69 A=res(1)
70 E=res(2)
71
72
73 % Intégration
74 span1=[0:dt:0.095]; % pas et domaine d'intégration
75
76 x0=[0,290,P0,290]; % Conditions initiales en conversion température et pression
77
78 % Résoudre les équations diff
79 [t,y]=ode15s('starch',span1,x0);
80 vdP(1)=0;
81 for i=2:I
82     vdP(i)=(y(i,3)-y(i-1,3))/100;
83 end
84 vdPP=vdP(:);
85 Pmax=max(y(:,3))
86 dPdtmax=max(vdP(:))
87 Pe = Pmax/100000;%Pression maximale en bar
88 P = y(:,3)/100000;
89 Pi=y(1,3)/100000;
90
91 yf=y(size(y,1),:);
92 [rhoair lambdaair Cpair vair Pr Su r_flame]=funcvitesse(yf,V,Pi,P,Pe,vdP);
93 Sul=Su(1:Q)';
94 vitesse = Sul(1:70);
95 dist=r_flame(1:Q)';
96 distance=dist(1:70);
97 for i=1:I-1
98     if (dist(i)>0.168)
99         di(i)=0.336;
100        Dh(i)=0.001;
101     else
102         di(i)=2*dist(i);
103         Dh(i)=ds-2.*dist(i);
104     end
105 end
106
107 Dhh=Dh(:);
108 din=di(:);
109 % Nombre de Reynolds
110 for j = 1:70
111     ReDh(j) = (Sul(j).*Dhh(j))./vair;
112
113
114     % Nombre de Nusselt
115     Nu(j) = 0.023.*(ReDh(j).^0.8).*(Pr.^(1/3)).*((ds./din(j)).^0.14);
116
117     hol(j)=Nu(j).*lambdaair./Dhh(j);
118 end

```

Annexe E. Code de calcul Matlab

```
119 hh=hol;
120 % Calcul du nombre de Lewis
121     % On considère que la transformation de O2 en CO2 ne modifie pas significativement les valeurs
122     alpha = lambdaair ./ (rhoair .* Cpair); %m2/s
123     Dm = 2e-5; % m2/s valeur moyenne
124     Le = alpha ./ Dm;
125
126 % Coefficient de transfert thermique
127 h=hh(:);
128 %h(l)=10;
129
130 % Calcul Bi et Da
131     % Température de la particule = Température de pyrolyse K
132     Tp = 420+273;
133
134     % Constante de Stephan-Boltzman W/m2/K4
135     sigma = 5.670400e-8;
136
137     % Thermal conductivity W/m/K
138     lambda = 0.049;
139
140     % Nombre de Biot (publi. di Benedetto)
141     Bi = (2*r0*(h.*(abs(Tp-y(1:70,2))))+epsilon*sigma.*(abs(Tp^4-y(1:70,2).^4)))/
142     (lambda.*(abs(Tp-y(1:70,2))));
143
144     % Capacité calorifique en fonction de T(K)
145     % Cp J/kg/K
146     a = 4.2;
147     Cpcel = 1.23+a.*(y(1:70,2)-Tref);
148
149     % Calcul du nombre de Damköhler (publi. Di Benedetto)
150
151     Da = ((A*exp(-E./(8.314.*y(1:70,2))))*Cs*deltaH*2*r0)/(h.*(abs(Tp-y(1:70,2))));
152
153     Tf=max(y(:,2));
154
155     Tu=max(y(:,4));
156     Ze = E*(Tf-Tu)/(R*Tf^2)
157     Le
158 tps=t(1:70,:);
159
160 figure(1);
161 clf;
162
163 plot(Amidon300(:,1),Amidon300(:,2),'-xb',t,y(:,3),'-xr','MarkerSize',15);
164 legend('expérience','modèle',4);
165 %title('modèle de montée en pression');
166 xlabel('Temps (s)');
167 ylabel('Pression (Pa)');
168
169 figure(2);
170 clf;
171 plot(t,y(:,2),'-xr');
172 title('Figure 2: courbe modèle de montée en température');
173 xlabel('Temps (s)');
174 ylabel('Température (K)');
175
176 figure(3);
177 clf;
178 plot(t,y(:,1),'-x');
179 title('Figure 3: courbe modèle de conversion');
```



```

180 xlabel('Temps (s)');
181 ylabel('Taux de conversion');
182
183
184 figure(5);
185 clf;
186 plot(tps,Bi,'-x');
187 title('Figure 5: nombre de Biot');
188 xlabel('Temps (s)');
189 ylabel('nombre de Biot');
190 %
191 figure(6);
192 clf;
193 plot(tps,Da,'-x');
194 title('Figure 6: nombre de Damköhler');
195 xlabel('Temps (s)');
196 ylabel('nombre de Damköhler');
197
198 figure(7);
199 clf;
200 plot(tps,distance,'-x');
201 title('Figure 7: distance parcourue');
202 xlabel('Temps (s)');
203 ylabel('distance parcourue');
204
205 figure(8);
206 clf;
207 plot(tps,vitesse,'-x');
208 title('Figure 8: Vitesse de flamme');
209 xlabel('Temps (s)');
210 ylabel('Vitesse de flamme');

```

Module starch

```

1 % Module Equation différentielles
2
3 function sd=starch(t,y)
4
5 % Déclaration des variables
6 global ns0 r0 A E n deltaH rho M ms0 choix EI epsilon
7 global Tref ngaz0 dgaz Cpcel ho
8
9
10 % Définition des différents nombres de moles
11 if (ngaz0*0.21-6*ns0*y(1))<0;
12     nO2=0;
13 else
14     nO2=ngaz0*0.21-6*ns0*y(1);
15 end
16
17 nN2 = ngaz0*0.79;
18 nCO2 = 6*ns0*y(1);
19 neau = 5*ns0*y(1);
20 ngaz = nO2+nN2+nCO2+neau;
21
22 % Nombre de moles dans une particule
23 ns0p = (4*pi*rho*r0^3)/(3*M); % mol
24 ms0p = ns0p*M; % kg
25 hol = ho;
26 % Enthalpie de vaporisation de l'eau
27 Hvapeau = 40617; % J/mol
28

```

Annexe E. Code de calcul Matlab

```
29
30 if t <= 0.095
31     deltat = 1/0.095;
32 else
33     deltat = 0;
34 end
35
36 % Expression des capacités calorifiques - Cooper - J/mol/K
37 CvO2 = 4.18*(6.117+3.167e-3*y(2)-1.005e-6*y(2)^2)/1.4;
38 CvN2 = 4.18*(6.457+1.389e-3*y(2)-0.069e-6*y(2)^2)/1.404;
39 CvCO2 = 4.18*(6.339+10.14e-3*y(2)-3.415e-6*y(2)^2)/1.304;
40 Cveau = 4.18*(7.136+2.64e-3*y(2)+0.0459e-6*y(2)^2)/1.4;
41 Cv = (nO2*CvO2+nN2*CvN2+nCO2*CvCO2+neau*Cveau)/ngaz;
42
43 % Capacité calorifique molaire à volume constant de cellulose
44
45 a = 4.2;
46 Cpcel = 1.23+a*(y(2)-Tref); % J/kg/K
47
48 % Création de la fonction sd
49
50 k = (A*exp(-E/(8.314*y(2))));
51
52
53 % Equations de combustion (modèle à coeur rétrécissant)
54 %
55 if choix == 1
56     % Régime chimique avec/sans élimination des cendres
57     dFdt(1) = (4*pi*r0^2*k/ns0p)*((1-y(1))^(2/3))*(nO2/0.02)^n;
58 elseif choix == 2
59     % Régime chimique avec/sans élimination des cendres
60     dFdt(1) = (4*pi*r0^2*k/ns0p)*((1-y(1))^(2/3))*(nO2/0.02)^n;
61 elseif choix == 3
62     % Régime de transfert externe sans élimination des cendres
63     dFdt(1) = (4*pi*r0^2*k/ns0p)*(nO2/0.02)^n;
64 elseif choix == 4
65     % Régime de transfert externe avec élimination des cendres
66     dFdt(1) = (4*pi*r0^2*k/ns0p)*((1-y(1))^(1/3))*(nO2/0.02)^n;
67 elseif choix == 5
68     % Régime diffusionnel
69
70     dFdt(1) = (4*pi*r0*k/ns0p)*(((1-y(1))^(1/3))*(nO2/0.02))*(1+((1-y(1))^(1/3)));
71
72 else
73     % Modèle à conversion uniforme
74     dFdt(1) = k*(1-y(1))*(nO2/0.02)^n;
75 end
76
77
78 % Bilan de chaleur
79 %
80 % Surface interne sphère 0,328 m2
81
82 % Perte de chaleur par rayonnement
83 ray = epsilon * 5.67e-8 * 0.328 * (y(2)^4 - y(4)^4);
84
85 % dFdt(2) = ((ns0*deltaH)*dFdt(1) - hoi*0.328*(y(2)-y(4)) - ray + EI*deltat - (5*ns0*Hvapeau)*dFdt(1))/
86 (ngaz*Cv + Cpcel*ms0*(1-y(1)));
87
88
89 % Evolution de la température à la paroi
```

```

90 dFdt(4) = ((ray + (y(2) - y(4)) * hol * 0.328) / (11.4 * 460));
91 %acier = 11.4;
92 %Cacier = 460;
93
94
95 %Equation des gaz parfaits (Mesure de la pression dans la sphère)
96 dFdt(3) = (8.314/0.02) * (ngaz * dFdt(2) + y(2) * dgaz * 5 * ns0 * dFdt(1));
97 % + 5 moles de gaz par combustion de 1 mole de cellulose
98 for w=1:4
99     if isreal(y(w)) == 0
100         y(w) = real(y(w));
101     else
102         y(w);
103     end
104 end
105
106 for w=1:4
107     if isreal(dFdt(w)) == 0
108         dFdt(w) = real(dFdt(w));
109     else
110         dFdt(w);
111     end
112 end
113
114 sd = dFdt(:);

```

Module erreurstarch

```

1 %Module erreur
2
3 function somme=erreur_starch(param)
4
5 %Déclaration des variables
6 global A E Amidon300 P0
7
8 %param(1) = A, param(2)=E
9 A=param(1);
10 E=param(2);
11
12 %La fonction erreur est calculée à partir de la pression
13 span2=Amidon300(:,1);
14
15 %Température de la paroi - y4
16 x0=[0,290,P0,290];
17 [t,y]=ode15s('starch',span2,x0);
18
19 Pgaz=y(:,3);
20
21
22 e=1-Pgaz./Amidon300(:,2);
23 er=e.^2;
24
25 %Somme des carrés des erreurs
26 somme=sum(sum(er));

```


**AUTORISATION DE SOUTENANCE
DU DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE**

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :
Monsieur Alexis COPPALLE, Professeur, INSA de Rouen,
Monsieur Philippe GILLARD, Professeur, Université d'Orléans.

L'Administrateur Provisoire de l'Université de Lorraine, autorise :

Monsieur KHALILI Imad

à soutenir devant un jury de l'UNIVERSITE DE LORRAINE, une thèse intitulée :

**"Sensibilité, sévérité et spécificités des explosions de mélanges hybrides
gaz/vapeurs/poussières"**

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE

Intitulé du doctorat : **"Génie des Procédés et des Produits"**

Fait à Vandoeuvre, le **26 Mars 2012**
Pour l'Administrateur Provisoire par délégation,
Le Chargé de Mission,
François LAURENT



Sensibilité, sévérité et spécificités des explosions de mélanges hybrides gaz/vapeurs/poussières

Résumé

La sensibilité et la sévérité d'explosion des différents mélanges gaz/vapeur-poussière ont été étudiées grâce à des dispositifs standards (sphère de 20 L, tube de Hartmann).

Les spécificités des explosions de mélanges hybrides gaz/poussière ont été mises en évidence. En fait, même pour des concentrations de gaz inférieures à la limite inférieure d'explosivité (LIE), la probabilité d'inflammation et la gravité d'explosion peuvent être considérablement augmentées, ce qui permettra notamment de conduire à de grands changements dans la détermination des zones ATEX. Il a été, par exemple, démontré que ces mélanges peuvent être explosifs même lorsque la concentration en poudre et la concentration en vapeur sont respectivement en dessous de la concentration minimale explosive et de la LIE. En outre, des effets de synergie ont été observés et la vitesse de montée en pression de mélanges hybrides peut être supérieure à celles des gaz purs. Les origines de ces spécificités ne doivent pas être recherchées dans la modification d'un paramètre unique, mais peuvent probablement être attribuées aux effets combinés sur l'hydrodynamique (propagation de la flamme), le transfert thermique et la cinétique de combustion. Des expériences ont été menées afin de souligner l'importance de chaque contribution.

Basé sur des schémas cinétiques classiques à coeur rétrécissant prenant en compte des diverses contraintes lors d'une réaction non-catalytique de gaz/solide et sur des modèles de combustion homogène pour les gaz, un modèle a été développé pour représenter l'évolution temporelle de la pression d'explosion pour ces mélanges.

Mots-clés : Mélanges hybrides, explosion de poussière, effet de synergie, propagation de flamme

Sensibility, severity and specificities of gas/vapor-dust explosions

Abstract

The explosion sensitivity and severity of various gas/vapor-dust mixtures have been studied thanks to specifically modified apparatuses based on a 20 L sphere and a Hartmann tube.

The specificities of gas/dust hybrid mixtures explosions have been highlighted. In fact, even for gas concentrations lower than the lower explosivity limit (LEL), the ignition probability and the explosion severity can be greatly increased, which will notably lead to great changes in the Ex zones determination. For instance, it has been shown that such mixtures can be explosive when both the dust and gas concentrations are below their respective minimum explosive concentration and LEL. Moreover, synergistic effects have been observed and the rate of pressure rise of hybrid mixtures can be greater than those of the pure gases themselves. The origins of these specificities should not be sought in the modification of a single parameter, but could probably be attributed to combined impacts on hydrodynamics (flame propagation), thermal transfer and combustion kinetics. Experiments have been carried out in order to underline the significance of each contribution.

Based on classical shrinking core models taking into account the various limitations during a non-catalytic gas/solid reaction and on homogeneous combustion for gases, a model has been developed to represent the time evolution of the explosion pressure for such mixtures.

Key words : Hybrid mixtures, dust explosion, synergistic effect, flame propagation